

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1885 . Jan.-Juni.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

***Berichte der deutschen  
chemischen Gesellschaft***

**Tome 1**

**1885**



CPug

**BERICHTE**  
DER  
**DEUTSCHEN**  
**CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.**



(REDACTEUR: FERD. TIEMANN.)

ACHTZEHNTER JAHRGANG.

JANUAR — JUNI.

---

BERLIN

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1885.

Chem. techn. u. elektrochem. Institut  
der Grossh. Techn. Hochschule  
Darmstadt.



Sitzung vom 12. Januar 1885.

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

Der Vorsitzende begrüsst die in der ersten Sitzung des Jahres 1885 erschienenen Mitglieder und giebt dem Wunsche Ausdruck, dass das soeben begonnene Jahr sowohl für die Gesellschaft als auch für die einzelnen Mitglieder derselben ein gedeihliches werden möge.

Der Vorsitzende zeigt den schmerzlichen Verlust an, welchen die Gesellschaft noch kurz vor dem Schlusse des Jahres durch den Tod von

**DR. GOTTHOLD KÜHNEMANN**

in Dresden erlitten hat.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Vollendeten zu ehren, von ihren Sitzen.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr Ferd. Tiemann berichtet, dass der in der Generalversammlung vom 19. December 1884 zum Ehrenmitgliede erwählte Dr. W. H. Perkin, F. R. S. in Harrow, ebenso dass sämtliche in der Generalversammlung gewählte Mitglieder des Vorstandes die auf sie gefallene Wahl dankend angenommen haben.

Der Vorstand für das Jahr 1885 ist demnach in folgender Weise zusammengesetzt:

**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:**

G. Krämer.

A. Bannow.

A. Geyger.

H. Wichelhaus.

C. A. Martius.

C. Scheibler.

E. Salkowski.

H. Römer.

**Auswärtige:**

H. v. Pechmann.

A. Michaelis.

C. König.

P. W. Hofmann.

C. Hell.

H. Grüneberg.

A. Horstmann.

A. R. Hantzsch.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Carl Hermann, Zürich;

Dr. D. T. Day, }  
W. S. Bayley, } Baltimore;

Julius Raschen, London;

Hans Grüne,

Willy Hartmann,

Hendrik W. Salomonson, } Berlin;

Paul Kluge, Rostock;

Hermann Astié, }  
William Robert, } Lausanne;

Julius Giersbach, Tübingen;

Dr. Svante Arshésius,

Knut Erik Arnter,

Henrik Gustaf Söderbaum, } Upsala.

Karl August Vallroth,

Johann Adolph Bladin,

Albert Töhl, Rostock;

A. L. Guitermann, Wiesbaden;

Eugène Roux, Lyon;

Maximilian Moeller, Halle a./S.;

Alfred Dellsie,  
 Rudolph Rischelmann,  
 Hermann Spiegel,  
 Richard Schütte,  
 F. Schweisgut,  
 Jacob Kraencker,  
 Ed. Palmer,  
 Jos. Preusser,  
 H. Mehren, Napoli;  
 Dr. G. Vortmann, Aachen;  
 E. R. Escales, Freiburg i./Br.

} Strassburg i./E.;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Geh. Hofrath Prof. Dr. W. Schall, Carlsruhe i./Br. (durch  
 F. Tiemann und J. Biedermann);  
 Otto Philipp, Apotheker, Berlin (durch O. Liebreich  
 und B. Fischer);  
 Fritz Blau,  
 Gustav Jellinek, } Wien, I. chem. Laborat. der Univers.  
 Hugo Strache, } (durch L. Barth und H. Weidel);  
 Karl Berger,  
 L. Böhm,  
 A. Wayss,  
 Hugo Heuser, } Zürich (durch V. Merz und  
 Alfred Hochstetter, } H. Abeljanz);  
 Joseph Seissl, Laudongasse 17, Wien (durch F. Tiemann  
 und Ph. Zoeller);  
 Franz Koch, Arcisstr. 1, München (durch Th. Curtius  
 und W. Königs);  
 M. Locher,  
 R. Wail,  
 E. Leroy,  
 H. Stahel,  
 H. Loretan,  
 H. Welten,  
 H. Frankfeld,  
 P. Mathis,  
 S. Racine,  
 Dr. B. Schudel,  
 H. Low, in Wellow Bank, Man-  
 chester

} Genf, École  
de Chimie } (durch C. Graebe und  
F. Pfaff);

- P. Dumas, Genf, École de Chimie (durch C. Graebe und F. Pfaff);  
 Adolph Ziegler, Arcisstr. 1, München (durch Th. Curtius und C. F. Göhring);  
 Emil Miltz, Leverkusen bei Cöln (durch Ad. Driedger und A. Collin);  
 Dietrich Wiegmann, }  
 John Ubric Nef, jun., } Arcisstr. 1, München (durch W.  
 Marian Obremsky, } Koenigs und Th. Curtius);  
 Ferd. Koch, }  
 Cluss, }
- Hermann Herzog, jun., Wes Philadelphia, Pa. (durch H. J. Keller und F. A. Genth, jun.);  
 H. Glouddinning, Wilmington (durch K. Markel und A. Staub);  
 Dr. H. Lüddens, Höchst a./M. (durch Chr. Rudolph und Oskar Gürke);  
 Hugo Schöne, Sebastian-Bachstr. 11, II, Leipzig (durch E. Manuel und E. Beckmann);  
 Franz Walder, Crefeld (durch G. Lunge und K. Heumann);  
 A. Biedermann, Zürich (durch G. Lunge und K. Heumann);  
 Dr. Carl Hock, Aschaffenburg (durch M. Conrad und M. Guthzeit);  
 Sydney Roberts, Kersal Edge near Manchester (durch L. Claisen und W. Smith);  
 F. Fürstenberg, Augusstr. 5, Berlin (durch F. Kalckhoff und W. Will);  
 Prof. Dr. A. Fraenkel, Wilhelmstr. 57/58, Berlin (durch A. Pinner und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 8 Aargang, No. 12.  
 92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Redig. v. Nevole. IX, 3.  
 144. Rivista di chimica medica e farmaceutica etc. Diretta da P. Albertoni e J. Guareschi. Vol. II, No. 11 und 12.  
 140. Repertorium der Technischen Journal-Litteratur. Jahrg. 1888. Herausgeb. v. Rud. Biedermann. Berlin 1884.  
 395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 10 und 11 Lieferung. Breslau.  
 494. Winkler, Clemens. Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Freiburg 1885.

495. Norton, Sidney A. The elements of chemistry. Cincinnati, New York (1884).
1705. Biedermann, Rud. Die wichtigsten Bestimmungen der Patentgesetze aller Länder. 2. Aufl. Berlin 1885.
1706. Obach, Eugen. Sir William Siemens. London 1884.
1707. Schwalbe. Ueber die Bestrebungen für die Hebung des Unterrichts in den experimentellen Wissenschaften. Berlin 1885. Sep.-Abdr.
1708. Thoms, G. Vorschläge zur Verknüpfung einer Brauerei-Versuchsstation mit der bestehenden landw. chem. Versuchs- und Samen-Control-Station am Polytechnikum zu Riga.
1709. Andreazzi. Les eaux thermales acidules, salines, ferrugineuses, arsenicales avec lithine de Acquarossa.
1710. Guthrie, Frederick. On some thermal and volume changes attending mixture.
1711. Albrecht, Karl. Ueber einige Pyrogallussäure- und Phloroglucin-derivate und die Beziehungen derselben zu Daphnotin und Aesculetin. Inaug.-Diss. Berlin 1884.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 1. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss der Coniin-Gruppe.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXVIII; vorgetragen vom Verfasser.)

#### I. Spaltungsproducte des Conydrins.

Versuche<sup>1)</sup>, über welche bereits früher berichtet worden ist, hatten dargethan, dass Coniin und Conydrin keineswegs in dem Verhältnisse zu einander stehen, welches lange Zeit als wohlbegründet gegolten hatte. Auf Grund der allgemein als festgestellt betrachteten Formeln:



welche sich nur durch die Elemente eines Moleculs Wasser von einander unterscheiden, war man geneigt gewesen, die letztere Base als ein Hydrat der ersteren zu betrachten, und diese Betrachtung schien durch die Umwandlung des Conydrins in Coniin, welche Wertheim<sup>2)</sup>, wie er glaubte, mit Hilfe des Phosphorsäureanhydrids bewerkstelligt hatte, eine willkommene Bestätigung gefunden zu haben.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XVI, 2313.

<sup>2)</sup> Wertheim, Lieb. Ann. CXXVII, 75.

Allein unzweifelhafte Versuche<sup>1)</sup> hatten den Nachweis geführt, dass das Molecul des Coniins nicht 15, sondern 17 At. Wasserstoff enthalte, und man konnte daher die von Wertheim beobachtete Coniinbildung nur noch dann als durch den Austritt von Wasser aus dem Conydrin erfolgt betrachten, wenn man auch in der letztgenannten Base einen Mehrgehalt von 2 At. Wasserstoff annahm, für beide Körper also die wiederum nur durch die Elemente des Wassers von einander verschiedenen Formeln:



gelten liess. Eine solche Annahme schien nicht geradezu ausgeschlossen, da sich Wertheim bei Ermittlung der Formel des Conydrins mit der Analyse des Platinsalzes begnügt hat, welche die Zahl der in dem Molecul der Verbindung enthaltenen Wasserstoffatome kaum endgültig entscheiden konnte.

Eine erneute Untersuchung des Conydrins und zumal die Analyse der Base selbst, welche weit zuverlässigere Ergebnisse als diejenige des Platinsalzes liefern müsste, hatten jedoch die Richtigkeit der von Wertheim gegebenen Conydrinformel unangreifbar festgestellt, und es mussten daher ernste Zweifel auftauchen, ob die von dem genannten Forscher durch Wasserabspaltung aus dem Conydrin gewonnene Base wirklich Coniin gewesen sei, oder ob nicht vielmehr eine dem Coniin ähnliche, aber wasserstoffärmere Base vorgelegen habe.

Bei einer Wiederholung des Wertheim'schen Versuches, indem man zunächst seiner Angabe entsprechend Phosphorsäureanhydrid, später Salzsäure zur Spaltung des Conydrins in Anwendung brachte, hat es sich in der That herausgestellt, dass das in dieser Reaction auftretende basische Oel weit davon entfernt ist, ein einheitlicher Körper zu sein, dass es jedenfalls aber kein Coniin enthält.

Dies in Kürze das Ergebniss der Versuche, über welche ich der Gesellschaft in der oben citirten Notiz berichtet habe.

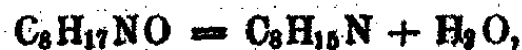
Diese Versuche konnten damals nicht weiter geführt werden, weil mein Vorrath an Conydrin erschöpft war. Seit jener Zeit hat mich aber eine neue Ausrüstung mit diesem kostbaren Materiale, welche ich auch diesmal wieder der nicht müde werdenden Theilnahme des Hrn. Wilh. Merck in Darmstadt verdanke, in den Stand gesetzt, die Untersuchung wieder aufzunehmen.

Diese Untersuchung, deren Einzelheiten auf den folgenden Blättern verzeichnet sind, lehrt, dass das durch Wasserabspaltung aus dem Conydrin entstehende Oel zum wenigsten zwei, vielleicht sogar drei, von einander verschiedene, coniinartige Basen enthält, welche durch die Formel



<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XIV, 703.

dargestellt werden, also die Zusammensetzung besitzen, die früher dem Coniin zugeschrieben wurde. Die Umbildung des Conydrins erfolgt also ganz im Sinne der Wertheim'schen Auffassung nach der Gleichung:



nur mit dem Unterschiede, dass das basische Product kein Coniin ist, wie Wertheim, durch die damals ganz allgemein als festgestellt betrachtete Formel des Coniins, sowie durch die täuschende Aehnlichkeit des bei der Entwässerung des Conydrins entstehenden basischen Oeles mit der flüssigen Schierlingbase verleitet, angenommen hatte, sondern im Wesentlichen aus zwei wasserstoffärmeren Basen besteht, welche mit einander isomer sind. Ich schlage für diese Basen die Bezeichnung Coniceine vor, welche sich an den in Frankreich üblichen Namen der Schierlingbase (*Conicine*) anschliesst, und unterscheidet die beiden Modificationen als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Conicein.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass Angesichts der Ergebnisse, welche in der vorliegenden Untersuchung erhalten worden sind, der Name *Conydrin* seine Bedeutung vollständig verloren hat, man könnte den Körper *Conoxin* oder *Oxyconiin* nennen; ich will aber den gebräuchlichen Namen bis auf Weiteres beibehalten. Wenn man die Coniingruppe vollständiger erforscht haben wird, als es bisher gelungen, wird man sich wohl ohnedies zu einer Umgestaltung ihrer Nomenclatur bequemen müssen.

#### Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Conydrin.

Die Spaltung des Conydrins mit Salzsäure nimmt etwa 4 Stunden lang eine Temperatur von 220° in Anspruch. Geeignete Verhältnisse sind 4 Th. rauchende Salzsäure auf 1 Th. Conydrin. Ein Rohr kann mit beiläufig 20 g der Lösung beschickt werden. Durch Uebersättigung der salzsäuren Flüssigkeit mit einem Alkali wurden die Basen in Freiheit gesetzt und konnten als ölige Schicht abgehoben werden. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit blieb aber stets eine kleine Menge salzsaurer Salze zurück, welche in dem Oel aufgelöst war. Man fand es daher zweckmässiger, die Basen zunächst mit Wasserdampf überzutreiben. Sie schwammen als farblos-durchsichtige Schicht von starkem Coniingeruch auf dem Wasser. Ein gegen Ende der Destillation mit Wasserdampf im Halse der Retorte sich ausbreitendes leichtes Krystallnetz zeigte, dass bei der Digestion mit Salzsäure meist ein wenig Conydrin unverändert bleibt. Etwas Conydrin wurde auch noch beobachtet, als die Basen im Scheidetrichter von dem Wasser getrennt und nach der Entwässerung mit Kalihydrat destillirt wurden. Die Flüssigkeit begann bei 150° zu sieden, bei Weitem der grössere Theil ging zwischen 155° und 175° über, der Siedepunkt



stieg dann schnell auf 226°, die Siedetemperatur des Conydrins. Kleine Mengen siedeten schliesslich bei noch viel höherer Temperatur.

Beim Sättigen der Hauptfraction (155—175°) mit Salzsäure liessen sich alsbald zwei krystallisirbare Salze, ein zerfliessliches und ein nicht zerfliessliches, unterscheiden; man erkannte aber auch gleichzeitig, dass sich auf die geringe Verschiedenheit der Löslichkeit beider hin eine Trennung nicht werde bewerkstelligen lassen.

*α*-Conicein. Diese Trennung gelang aber, als man das Basengemenge in Pikrate verwandelte. Es entstand ein weicher Krystallbrei, welcher sich bei der Behandlung mit Alkohol in ein schwer lösliches und in ein leicht lösliches Salz scheiden liess<sup>1)</sup>. Das in kaltem Alkohol schwer lösliche, in Wasser nahezu unlösliche Salz lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Aus letzterem setzt es sich beim Erkalten in Form gelber Nadeln ab, welche bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren ändert sich dieser Schmelzpunkt nicht mehr.

Statt der Pikrinsäure kann man sich auch mit Vortheil des Quecksilberchlorids zur Trennung des Gemisches bedienen. Versetzt man die salzsauren Salze mit einem Ueberschusse von Quecksilberchlorid, so entsteht eine reichliche krystallinische Fällung. Beim Kochen mit Wasser löst sich ein grosser Theil derselben auf; ein sehr erheblicher Theil bleibt ungelöst. Das schwerlösliche Salz enthält dieselbe Base, welche in dem krystallisirten Pikrate vorhanden ist.

Die Entstehungsweise der in diesem Pikrate und dem schwerlöslichen Quecksilbersalze vorhandenen Base deutete mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Formel



welche auch in der Analyse des Pikrates alsbald eine Bestätigung fand. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C <sub>14</sub>	168	47.45	47.03	—
H <sub>18</sub>	18	5.09	5.06	—
N <sub>4</sub>	56	15.82	—	15.75
O <sub>7</sub>	112	31.64	—	—
	354	100.00		

Für die Analyse war das Salz bei 100° getrocknet worden.

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit ist auch das Verhalten des Coniins zur Pikrinsäure geprüft worden. Das pikrinsaure Coniin fällt beim Vermischen der Bestandtheile als Oel, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich.

Die in dem Pikrate enthaltene Base will ich in weiterer Ausführung des bereits oben gemachten Vorschlags mit dem Namen  $\alpha$ -Conicein bezeichnen.

Das  $\alpha$ -Conicein lässt sich aus dem Pikrat mittelst Natronhydrat in Freiheit setzen. Man kann die Base mit Wasserdampf übertreiben; vorzuziehen ist es jedoch, dieselbe mit Aether auszuziehen, da die dieser Gruppe angehörigen Basen beim Kochen mit alkalischer Pikrinsäurelösung leicht eine Veränderung erleiden können. War die Base als Quecksilberverbindung gefällt worden, so hat man es nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff mit einem Chlorhydrate zu thun, welches ohne Weiteres mit Alkali zersetzt werden kann.

Die mittelst Kalihydrat und schliesslich mit Aetzbaryt entwässerte Base siedete bei 155–156°. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche unzweifelhaft auf die Zusammensetzung der in dem Pikrate angenommenen Base hindeuteten, aber auch zeigten, dass sich auf dem angegebenen Wege die Base nicht wasserfrei erhalten lässt. Es wurden Werthe gefunden, welche ungefähr eine Base mit 2 pCt. Wasser voraussetzen.

Erst nach fünfständigem Sieden über Aetzbaryt und schliesslich über Natrium liessen sich die letzten Spuren Wasser, doch immer nur mit Schwierigkeit, entfernen. Der Siedepunkt stieg hierbei noch um ein Weniges, nämlich auf 158°. Bei der Analyse wurden nunmehr Zahlen erhalten, welche der Formel  $C_8H_{15}N$  entsprechen.

	Theorie		Versuch	
C <sub>8</sub>	96	76.80	76.92	—
H <sub>15</sub>	15	12.00	12.03	—
N	14	11.20	—	11.65
	125	100.00		

Das  $\alpha$ -Conicein ist eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, welche sich an der Luft nicht verändert; Monate lang aufbewahrt, ist die Base vollkommen farblos geblieben. Im wasserfreien Zustande übt die Base auf Pflanzenfarben keine Wirkung; die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Der Geruch ist von dem des Coniins nicht zu unterscheiden.

Auch in seinen physiologischen Eigenschaften gleicht das  $\alpha$ -Conicein dem Coniin. Schon Wertheim hatte gefunden, dass das durch Entwässerung des Conydrins entstehende Product, welches er für Coniin hielt, auf den thierischen Organismus ähnlich wirke, wie das Coniin. Herr Prof. Hugo Kronecker hat die Güte gehabt, mit dem reinen  $\alpha$ -Conicein einige Versuche anzustellen, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde. Nach seinen Beobachtungen wirkt das  $\alpha$ -Conicein schon bei weit geringeren Dosen als das Coniin tödtlich.

In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure, welche die Temperatur  $-35^{\circ}$  zeigte, waren 10–15 g  $\alpha$ -Conicein krystallinisch erstarrt; beim Steigen der Temperatur hatten sich die letzten Krystalle bei  $-16^{\circ}$  wieder verflüssigt. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt des Coniins, welches bei derselben Gelegenheit geprüft wurde, scheinen bei  $-25^{\circ}$  zu liegen. Diese Zahlen sind aber nur Annäherungswerthe.

Das Volumgewicht der flüssigen Base ist 0.893 bei  $15^{\circ}$ . Im Anilindampf bestimmt ergab sich das Gasvolumgewicht zu 62 auf Wasserstoff oder zu 4.29 auf Luft bezogen. Die Theorie verlangt  $\frac{125}{2} = 62.5$  auf Wasserstoff oder 4.31 auf Luft bezogen.

Es schien erwünscht, die Zusammensetzung des  $\alpha$ -Coniceins durch die Analyse einiger Salze zu bestätigen.

Das salzsaure Salz krystallisirt in regelmässigen sechsseitigen Tafeln, welche aber mit Begierde Wasser aus der Luft anziehen und zerfliessen. Es ist daher zur Analyse nur wenig geeignet.

Auch das Platinsalz ist leicht löslich, scheidet sich aber aus concentrirter Flüssigkeit beim Erkalten in grossen, gelben rhombischen Säulen aus. Die Analyse des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salzes ergab 29.74 pCt. Platin; die Formel



verlangt 29.75 pCt.

Das Goldsalz bildet schwer lösliche gelbe Nadeln, welche sich bei  $100^{\circ}$  allmählich zersetzen und daher *in vacuo* getrocknet werden müssen. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
C <sub>8</sub>	96	20.65	20.53	—	—
H <sub>15</sub>	16	3.44	3.49	—	—
N	14	3.01	—	—	—
Au	197	42.36	—	42.27	42.51
Cl <sub>4</sub>	142	30.54	—	—	—
	465	100.00.			

Auch mit Zinnchlorid bildet das  $\alpha$ -Conicein eine krystallinische Verbindung, welche aber sehr löslich ist.

Bei der Behandlung mit Brom und Alkali entsteht ein schwerlösliches krystallinisches Product, das nicht weiter untersucht worden ist.

Das  $\alpha$ -Conicein ist eine tertiäre Base. Mit Jodmethyl zusammengebracht, erwärmt es sich, und beim Erkalten entstehen Krystalle, welche äusserst löslich in Wasser und in Alkohol sind. Aus absolutem Alkohol, dem man etwas wasserfreien Aether zugemischt hat,

lassen sie sich umkrystallisiren. Man erkannte unschwer, dass das Jodid einer Ammoniumbase



vorlag. Diese Formel verlangt 47.56 pCt. Jod; gefunden wurden nach der Carius'schen Methode 47.28 pCt. Durch Kochen mit Silberchlorid wurde aus dem Jodide das entsprechende Chlorid gewonnen, und aus diesem das Platinsalz als hellgelbes, ziemlich schwerlösliches Pulver erhalten. Die Analyse gab 28.48 pCt. Platin; der Formel



entsprechen 28.55 pCt.

Mit Silberoxyd behandelt lieferte das Jodid das stark alkalische Hydroxyd, welches alle Charaktere einer freien Ammoniumbase zeigte. Bei der Destillation wurden mehrere flüchtige Basen erhalten. Die Reaction scheint ähnlich zu verlaufen, wie ich es bei den dimethylirten Abkömmlingen des Piperidins<sup>1)</sup> und Coniins<sup>2)</sup> beobachtet habe. Die Operation wurde aber nicht in hinreichendem Maassstabe ausgeführt, um den Process ins Einzelne verfolgen zu können. Nur so viel wurde festgestellt, dass sich unter den bei der Destillation gebildeten Basen auch wieder  $\alpha$ -Conicein befindet, welches an der Bildung des charakteristischen Pikrates ohne Mühe erkannt wurde.

Das  $\alpha$ -Conicein lässt sich aus dem Conydrin noch auf einem anderen Wege gewinnen. Weiter unten wird des Jodhydrats einer jodhaltigen Base,



gedacht werden, welche sich bei der Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Conydrin bildet. Erhitzt man dieses Jodhydrat mit Natronlauge zum Sieden, so geht mit den Wasserdämpfen  $\alpha$ -Conicein über.



Die so gebildete Base wurde mit der bei der Einwirkung der Salzsäure entstehenden durch Darstellung des schwerlöslichen Pikrats vom Schmelzpunkte 225° identificirt.

#### Umwandlung des Coniins in $\alpha$ -Conicein.

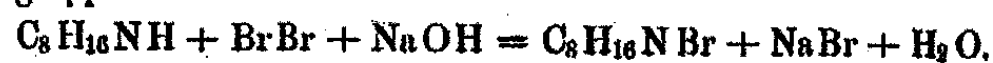
Das  $\alpha$ -Conicein kann auch, wie ich der Gesellschaft bereits in einer kurzen Notiz<sup>3)</sup> mitgetheilt habe, aus dem Coniin gewonnen werden. Mischt man 1 Mol. salzsaures Coniin und 1 Mol. Brom, so entsteht

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XIV, 659.

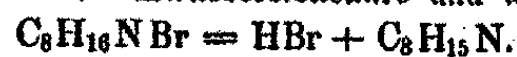
<sup>2)</sup> Hofmann, ibid. XIV, 705.

<sup>3)</sup> Hofmann, ibid. XVI, 358.

auf Zusatz von Alkali ein Bromderivat, welches 1 Atom Brom in der Imidgruppe enthält.



Durch geeignete Behandlung mit Schwefelsäure verwandelt sich dieses Bromderivat in Bromwasserstoffsäure und  $\alpha$ -Conicein.



Ich komme auf diese Umbildung weiter unten ausführlicher zurück.

#### Rückbildung des Coniins aus $\alpha$ -Conicein.

Angesichts der eben erwähnten Bildungsweise des  $\alpha$ -Coniceins lag der Gedanke nahe, letzteres wieder in Coniin zurückzuverwandeln. Das zum Versuch verwendete  $\alpha$ -Conicein war aus Conydrin gewonnen. In Berührung mit Wasser und Natriumamalgam wurde keine Wasserstoffaddition beobachtet. Als aber  $\alpha$ -Conicein mit einem grossen Ueberschusse von concentrirter Jodwasserstoffsäure (Vol. Gew. 1.96) und etwas gewöhnlichem Phosphor vier bis fünf Stunden lang im Einschlussrohr bei 200° digerirt wurde, liess sich die Umwandlung in Coniin mit Sicherheit constatiren, obwohl sich stets nur kleine Mengen bilden. Aus dem Jodide wurden die Basen mit Alkali in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und der ätherischen Lösung mit Salzsäure entzogen. Beim Eindampfen der Chloride wurden zerfliessliche Krystalle von salzsaurem  $\alpha$ -Conicein erhalten, welche nicht zerfliessliche Nadeln von salzsaurem Coniin umgaben. Durch Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols konnten sie isolirt werden. Indem man die Mutterlauge vom neuem mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelte und diesen Process noch zwei- bis dreimal wiederholte, gelang es schliesslich, eine hinreichende Menge ganz reinen, luftbeständigen salzsauren Coniins zu erhalten, welches der Analyse unterworfen werden konnte.

	$\alpha$ -Coniceinchlorhydrat $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{HCl}$	Coniinchlorhydrat $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl}$	Versuch
Kohlenstoff	59.44	58.71	58.77
Wasserstoff	9.90	11.00	11.04

#### Reduction des Coniins zu Octan.

Bei einigen der Digestionen des  $\alpha$ -Coniceins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, bei welchen die Temperatur eine besonders hohe gewesen war, hatte sich auf dem Digestionsproducto eine dünne Oelschicht angesammelt. Man durfte in diesen Fällen wohl annehmen, dass die Reduction über das Coniin hinausgegangen sei und die Bildung von Octan veranlasst habe. Um in dieser Beziehung klar zu sehen, wurde Coniin selbst mit concentrirter Jodwasserstoffsäure

8—10 Stunden lang auf eine Temperatur von nahezu 300° erhitzt. In der That schwamm nunmehr auf der dunkelgefärbten Jodwasserstoffsäure in der erkalteten Röhre eine hohe Schicht vollkommen farblosen Octans, während sich in der sauren Lösung eine reichliche Menge von Ammoniak, aber kein Coniin mehr nachweisen liess.

Die Reaction scheint fast quantitativ vor sich zu gehen:



Das Octan braucht man nur abzuheben und über Natrium zu destilliren, um es alsbald rein zu erhalten. Es riecht täuschend ähnlich wie Petroleum. Der Siedepunkt liegt bei 118—120°. Prüfung mit Brom ergab, dass es kein Octen enthielt.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C <sub>8</sub>	96	84.21	83.51	83.99
H <sub>18</sub>	18	15.79	15.57	15.42
	114	100.00	99.08	99.41

Das Gasvolumgewicht, im Wasserdampf genommen, wurde zu 57.51 auf Wasserstoff und zu 3.97 auf Luft bezogen gefunden. Die Theorie verlangt  $\frac{114}{2} = 57$  auf Wasserstoff und 3.94 auf Luft bezogen. Im flüssigen Zustande hat das Octan bei 11° das Volumgewicht 0.712.

Ist der bei der Reduction des Coniins auftretende Kohlenwasserstoff das normale Octan? Angesichts der abweichenden Angaben über den Siedepunkt dieses Octans lässt sich diese Frage kaum mit voller Sicherheit beantworten. Pelouze und Cahours<sup>1)</sup> gaben für das aus dem Petroleum isolirte Octan den Siedepunkt 115—118°, Schorlemmer<sup>2)</sup> fand für das derselben Quelle entstammende 119—125°, für das aus Wigan Cannel<sup>3)</sup> gewonnene 119—120°, Greville Williams<sup>4)</sup> endlich für das aus Boghead Cannel dargestellte 116 bis 121°. Das Mittel dieser Siedepunktangaben (119°) weicht von dem Siedepunkt des aus Coniin durch Reduction erzielten Octans kaum ab. Anders verhalten sich die Angaben über den Siedepunkt des synthetisch dargestellten Octans, denen man doch geneigt ist, grösseres Vertrauen zu schenken. Synthetisch ist das Octan von Zincke<sup>5)</sup> aus dem

<sup>1)</sup> Pelouze und Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [4] I. 5.

<sup>2)</sup> Schorlemmer, Lieb. Ann. CLII, 153.

<sup>3)</sup> Derselbe, Chem. Soc. J. XV, 425.

<sup>4)</sup> Greville Williams, Phil. Trans. 1857, 455.

<sup>5)</sup> Zincke, Lieb. Ann. CLII, 155.

normalen Octyljodid durch Behandlung mit Natriumamalgam, von Schorlemmer<sup>1)</sup> aus dem nämlichen Jodid (aus Petroleum durch Umwandlung in Chlorid und Alkohol bereitet) mit Zink und Salzsäure, von demselben Forscher<sup>2)</sup> endlich aus normalem Butyljodid (aus Buttersäure stammend) durch Einwirkung von Natrium gewonnen worden. Das so erhaltene Octan zeigte beziehungsweise die Siedepunkte 124—125°, 124°, 123—125°. Es bleibt hier im günstigsten Falle immer noch eine Differenz von 4°, welche nicht ohne Weiteres vernachlässigt werden kann, und da die Theorie nicht weniger als 18 verschiedene Octane in Aussicht stellt, so würde es vortheilhaft sein, diese Frage im Augenblick entscheiden zu wollen.

Zwischen dem Coniin und dem Octan lässt sich als Zwischenproduct noch ein primäres Amin, ein Octylamin, annehmen.



Man durfte wohl vermuthen, dass sich unter glücklich gewählten Verhältnissen die Reduction des Coniins auf halbem Wege würde aufhalten lassen. Es ist dies aber nur sehr unvollständig gelungen, und es bedurfte eines umständlichen Verfahrens, um die Anwesenheit eines primärenamins unter den Reductionsproducten festzustellen.

Wird das Coniin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor acht Stunden lang einer Temperatur von etwa 280° ausgesetzt, so ist die Base nicht vollständig in Octan übergegangen, und neben viel unangegriffenem Coniin ist in der Jodwasserstoffsäure eine sehr kleine Menge einer Base enthalten, welche sich als ein Octylamin erweisen dürfte. Ihre Gegenwart gab sich zu erkennen, als man nach Entfernung des Octans die saure Lösung mit Alkali neutralisirte und die mit Wasserdampf übergetriebenen Basen in Chlorhydrate verwandelte. Indem man das trockene Gemisch der salzsauren Salze mit Aether-Alkohol übergoss, löste sich das gesuchte Salz, während das Chlorhydrat des Coniins mit dem von der Octanbildung herührenden Salmiak zurückblieb. Durch Verdampfen der Lösung und wiederholte Behandlung mit Aether-Alkohol, erhielt man endlich einen Rückstand, welcher mit Platinchlorid ein schmutzig gelbes, schwer lösliches Platinsalz lieferte. Aus diesem wurde durch Schwefelwasserstoff eine kleine, zur Analyse leider nicht ausreichende Menge salzsauren Salzes gewonnen. Dass aber die in dem Chlorhydrat enthaltene Base eine primäre war, liess sich leicht mittelst der Chloroformreaction erkennen. Es bedarf weiterer Versuche, um diese primäre Base als Octylamin zu charakterisiren.

<sup>1)</sup> Schorlemmer, Lieb. Ann. CLII, 155.

<sup>2)</sup> Derselbe, Lieb. Ann. CLXI, 280.

Basen, welche bei der Zerlegung des Conydrins neben  $\alpha$ -Conicein gebildet werden.

Im Vorhergehenden (vergl. S. 7) ist erwähnt worden, dass die Spaltung des Conydrins mittelst Salzsäure ein Gemenge von Basen lieferte, aus welchem sich das  $\alpha$ -Conicein in der Form eines schwerlöslichen Pikrats abscheiden liess. Wird die alkoholische Mutterlauge des Pikrats, aus welcher man das schwerlösliche Salz nach Möglichkeit entfernt hat, abgedampft und mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein öliges Pikrat von braungelber Farbe ab, welches nicht mehr erstarrt. Durch Alkali werden die in dieser Verbindung vorhandenen Basen in Freiheit gesetzt. Es ist aus dem schon (vergl. S. 9) oben angegebenen Grunde nicht rathsam, sie mit Wasserdampf überzutreiben. Bei einem Versuche, sie auf diese Weise zu gewinnen, wurden sehr beträchtliche Verluste erlitten. Mit den überdestillirenden Basen gingen reichliche Mengen von Ammoniak über; die alkalische Flüssigkeit in der Retorte, auf welcher nicht unerhebliche Mengen eines braunen Harzes schwammen, lieferte bei der Uebersättigung mit Schwefelsäure höhere Glieder der Fettsäurereihe, während sich gleichzeitig salpetrige Säure entwickelte.

Weit vortheilhafter ist es, das mit einem Ueberschusse von Alkali zersetzte Pikrat mit Aether auszuschütteln.

Die bei der Verdunstung des Aethers zurückbleibenden und mit Kalihydrat entwässerten Basen stellen eine farblose Flüssigkeit von stark coninartigem Geruch dar, welche zwischen 165 und 170°, also erheblich höher als das  $\alpha$ -Conicein (Sdp. 158—159°) siedet.

Die aus dem öligen Pikrate abgeschiedene basische Flüssigkeit ist, wie schon der steigende Siedepunkt andeutet, kein einheitlicher Körper. Dies erhellt auch unzweideutig bei der weiteren Untersuchung derselben. Denn, löst man die Flüssigkeit in Salzsäure, so wird beim Abdampfen eine weisse krystallinische Masse erhalten, welche aus luftbeständigen und zerfliesslichen Salzen besteht.

Der Untersuchung dieses Salzgemisches haben sich recht erhebliche Schwierigkeiten in den Weg gestellt, und ich bin weit entfernt, behaupten zu wollen, dass sie vollständig überwunden worden seien.

Der Hauptbestandtheil des in dem öligen Pikrate vorhandenen Basengemenges ist eine bei gewöhnlicher Temperatur starre Base, welche ich, da sie mit dem  $\alpha$ -Conicein isomer ist, mit dem Namen  $\beta$ -Conicein bezeichnen will. Ihre Abscheidung im reinen Zustande wird durch die Gegenwart flüssiger Basen sehr erschwert. Diese flüssigen Basen bestehen zum Theil aus  $\alpha$ -Conicein, welches sich mittelst der angeführten Methoden, der Natur der Sache nach, nicht vollständig entfernen lässt. Aber neben dem  $\alpha$ -Conicein ist noch ein anderer flüssiger basischer Körper vorhanden. Möglich, dass dieses



dritte Spaltungsproduct des Conydrins dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Conicein. Neben dieser noch nicht hinreichend definirten Base scheinen auch noch kleine Mengen eines sauerstoffhaltigen basischen Körpers vorhanden zu sein.

$\beta$ -Conicein. Die Abscheidung dieser Base aus dem gemischten Oele schien sich am leichtesten durch Ueberführung desselben in das Chlorhydrat bewerkstelligen zu lassen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren, theilweise aus Wasser, theilweise aus Alkohol, liess sich in der That schnell ein vollkommen luftbeständiges Salz erhalten, welches einen einheitlichen Eindruck machte. Dieses Salz ist aus Gründen, welche ein Blick auf die Versuchszahlen erkennen lässt, des Oefteren analysirt worden. Für die Analysen I—IV war das Salz aus Wasser, für die Analysen V—VII aus Alkohol umkrystallisirt worden. Analyse VII wurde im Sauerstoffstrom ausgeführt. Die Salze, von verschiedener Darstellung, waren theilweise bei 100°, theilweise bei 120° getrocknet worden.

Bei diesen Versuchen wurden folgende Werthe <sup>1)</sup> erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	58.04	58.18	58.15	58.00	58.21	58.23	58.25
Wasserstoff	10.05	10.15	10.06	10.28	9.74	9.82	9.85

Diese Zahlen deuten unter Mitberücksichtigung der Bildungsweise der Basen aus dem Conydrin unzweideutig auf eine oder mehrere Basen von der Formel



hin, deren Chlorhydrat folgende Werthe verlangt:

C <sub>8</sub>	96	59.44
H <sub>15</sub>	16	9.90
N	14	8.68
Cl	35.5	21.98
	161.5	100.00

Allerdings lässt der constant auftretende Verlust von etwa 1 pCt. Kohlenstoff bei diesen Analysen die Gegenwart einer fremden Substanz

<sup>1)</sup> Aehnliche Zahlen sind von Wertheim (Lieb. Ann. C. 336) bei der Analyse des Salzes erhalten worden, welches er durch Sättigen der bei der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf das Conydrin entstehenden Basen mit Salzsäure gewonnen und aus Alkohol umkrystallisirt hatte. Die Analyse ergab:

Kohlenstoff	58.86
Wasserstoff	10.05
Chlor	21.52

Aus diesen Zahlen leitete Wertheim ganz naturgemäss die damals für das Coniin geltende Formel  $C_8 H_{15} N$  ab.

in dem Salze nicht verkennen. Man konnte einen Augenblick an Verunreinigung mit Salmiak denken, allein besonders angestellte Versuche schliessen die Anwesenheit jeder Spur von Ammoniak aus. Die Natur der fremden Beimischung, vielleicht einer sauerstoffhaltigen Base, muss vor der Hand dahingestellt bleiben.

Als die Lösung des analysirten Chlorhydrats mit Goldchlorid versetzt wurde, schied sich ein öliges Goldsalz aus, welches aber schnell zu tafelförmigen Krystallen erstarrte. Diese Krystalle schmelzen in heissem Wasser, in dem sie sich reichlich lösen. Wenn man die Lösungen verdünnt mit einander mischt, lässt sich das Goldsalz in gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

Die Analyse, für welche das Salz *in vacuo* getrocknet wurde, führte zu der durch die Untersuchung des Chlorhydrats angedeuteten Formel



welche folgende Werthe fordert:

	Theorie		Versuch		
C <sub>3</sub>	96	20.64	19.97	—	—
H <sub>16</sub>	16	3.45	3.45	—	—
N	14	3.01	—	—	—
Au	197	42.36	—	42.39	42.47
Cl <sub>3</sub>	142	30.54	—	—	—
	465	100.00			

Die Analyse auch des Goldsalzes zeigt einen Verlust an Kohlenstoff: man durfte gleichwohl hoffen, dass man aus diesem gut krystallisirten Salze die Base im Zustande der Reinheit gewinnen werde. Zu dem Ende wurde eine grössere Menge des Goldsalzes mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das beim Abdampfen der entgoldeten Lösung zurückbleibende, gut krystallisirte Salz wurde alsdann mit Alkali zerlegt, und die mit Wasserdampf übertriebene Base zunächst mit Kalihydrat entwässert und schliesslich noch etwa drei Stunden bei 200° mit Natrium in Berührung gelassen. Die klare, stark nach Coniin riechende Flüssigkeit siedete nunmehr bei 167—169°. Einer Temperatur von —5 bis —10°, wie man sie durch rasches Verdampfen von Aether leicht hervorbringt, ausgesetzt, erstarrte diese Flüssigkeit zu einer aus weissen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche aber bei 20° schon wieder zerfloss. Die in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle enthielten noch immer kleine Mengen einer flüssigen Materie, welche erst durch starkes Pressen bei möglichst niedriger Temperatur entfernt werden konnte. Die zurückbleibenden Krystalle zeigten nunmehr den Schmelzpunkt 41°, und dieser Schmelzpunkt änderte sich auch nicht mehr, als der ganze Vorrath geschmolzen und nach dem

Erstarren von Neuem zwischen Fließpapier gepresst wurde. Es ist diese starre, bei 41° schmelzende Base, welche ich mit dem Namen  $\beta$ -Conicein bezeichne.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass sowohl in dem analysirten Chlorhydrat als auch in dem daraus dargestellten Goldsalze dem krystallinischen  $\beta$ -Conicein noch eine basische Flüssigkeit beigelegt war, vielleicht von gleicher, jedenfalls von sehr ähnlicher Zusammensetzung. Das dem so sei, ergab sich auch aus weiteren Versuchen. Als man das salzsaure Salz direct, ohne dass es in Goldsalz übergeführt worden wäre, mit Alkali behandelte und die frei gewordene und mit Kalihydrat und Natrium getrocknete ölige Base einer Kältemischung aussetzte, schieden sich alsbald Krystalle der bei 41° schmelzenden starren Base ab, allein in verhältnissmässig geringer Menge, — aus 15 g des Gemenges wurde nicht mehr als 1,5 g reiner Krystalle erhalten, — ein Beweis, dass durch die Umwandlung des Chlorhydrats in Goldsalz eine erhebliche Anreicherung der starren Base stattgefunden hatte.

Ueber die Natur der neben der starren Base auftretenden flüssigen Base von wahrscheinlich gleicher Zusammensetzung kann ich im Augenblick nichts Bestimmteres mittheilen. An anderer Stelle wird eine dritte Base von der Zusammensetzung der Coniceine beschrieben werden, welche aus dem Coniin entsteht und den Namen  $\gamma$ -Conicein erhalten hat. Ich habe es längere Zeit für wahrscheinlich gehalten, dass die neben der pikratbildenden und starren Base unter den Spaltungsproducten des Conydrins auftretende flüssige Base mit dem  $\gamma$ -Conicein identisch sei, bin aber später, wie an derselben Stelle näher dargelegt werden soll, von dieser Ansicht wieder abgekommen.

Das  $\beta$ -Conicein lässt sich nicht nur durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Conydrin gewinnen; es entsteht auch bei der Behandlung desselben mit Jodwasserstoffsäure. In letztgenannter Reaction gebildete, sehr charakteristische und daher leicht fassbare Zwischenproducte werfen ein willkommenes Streiflicht auf die Natur der starren Base. Ich komme auf diesen Process weiter unten (vergl. S. 21) eingehend zurück. Hier soll nur noch bemerkt werden, dass für die zunächst zu beschreibenden weiteren Versuche das  $\beta$ -Conicein mit Hilfe theils der Salzsäure, theils der Jodwasserstoffsäure erhalten worden war.

Das  $\beta$ -Conicein, ob auf die eine, ob auf die andere Weise gewonnen, schießt in nadelförmigen, den eigenthümlichen Geruch des Coniins besitzenden Krystallen an, welche in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die wässrige Lösung besitzt eine stark alkalische Reaction.

Angesichts der nahen Beziehung, in welcher das  $\beta$ -Conicein zu dem Coniin, besonders aber zu dem  $\alpha$ -Conicein steht, war die Er-

forschung seiner physiologischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Einige Versuche, welche Hr. Prof. Hugo Kronecker über die Wirkungen desselben begonnen hat, sind noch nicht zum Abschlusse gelangt. Derselbe theilt mir jedoch schon heute mit, dass das  $\beta$ -Conicein jedenfalls weit schwächer wirkt als das  $\alpha$ -Conicein. Kaninchen erholten sich wieder, selbst wenn die Dose des  $\beta$ -Coniceins bis zum Vierfachen derjenigen Menge gesteigert ward, in welcher das  $\alpha$ -Conicein eine tödtliche Wirkung übt.

Die Krystalle des  $\beta$ -Coniceins, welche sich seit Monaten vollkommen unverändert erhalten haben, schmelzen bei  $41^\circ$ . Der Siedepunkt der krystallisirten Base liegt bei  $168^\circ$ , also fast genau bei derselben Temperatur, bei welcher das Coniin siedet. Trotz dieses hohen Siedepunktes ist sie ausserordentlich flüchtig. Bei einem Versuche, die Base für die Analyse *in vacuo* zu trocknen, verflüchtigten sich in zehn Minuten nicht weniger als 25 mg. Angesichts des geringen Vorraths von  $\beta$ -Conicein, welcher mir zur Verfügung stand, musste ich mich entschliessen, die zwischen Fliesspapier getrocknete Base zu verbrennen, obwohl ich nach den Erfahrungen, welche bei der Untersuchung des  $\alpha$ -Coniceins gesammelt worden waren, kaum erwarten durfte, dass die so erhaltene Base absolut wasserfrei sei.

In der That zeigte sich ein erheblicher Verlust an Kohlenstoff. Ich stelle die gefundenen mit den berechneten Werthen zusammen.

	$C_8H_{15}N$	Versuch	$C_8H_{15}N$ mit 1 pCt. Wasser
Kohlenstoff	76.80	75.71	76.03
Wasserstoff	12.00	11.67	11.99
Stickstoff	11.20	11.34	10.98
	100.00	98.72	99.00

Das salzsaure  $\beta$ -Conicein wird leicht erhalten durch Auflösen der krystallisirten Base in Chlorwasserstoffsäure; die Lösung erfolgt unter Erwärmung. Beim Abdampfen der neutralen Flüssigkeit werden farblose Prismen gewonnen, welche sehr löslich, aber vollkommen luftbeständig sind. Analysen eines Chlorhydrats, welches aber noch nicht ganz rein war, sind bereits im Vorstehenden angeführt worden (vergl. S. 16). Die Analyse des aus der starren Base dargestellten, bei  $100^\circ$  getrockneten salzsauren Salzes lieferte Werthe, welche der Formel



entsprechen.

	Theorie		Versuch	
$C_8$	96	59.44	58.79	59.42
$H_{15}$	16	9.90	10.04	10.27
N	14	8.68	—	—
Cl	35.5	21.98	—	—
	161.5	100.00		21.79

Das Goldsalz fällt als Oel, welches aber bald krystallinisch erstarrt. Seine Eigenschaften stimmen im wesentlichen mit denen des noch nicht ganz reinen Salzes überein, dessen Analyse bereits früher gegeben worden ist (vergl. S. 17). Das aus dem Chlorhydrat der starren Base gewonnene Goldsalz zeigte *in vacuo* getrocknet die Zusammensetzung



welcher 42.36 pCt. Gold entsprechen; gefunden wurden 42.40 pCt.

Das  $\beta$ -Conicein liefert auch ein krystallinisches Platinsalz, allein es ist so ausserordentlich löslich, dass es sich nur mit der grössten Schwierigkeit erhalten lässt; für die Analyse ist es daher nur wenig geeignet. Wenn sich die Base mit Zinnchlorid vereinigt, so ist die Verbindung jedenfalls eine äusserst lösliche; ich habe sie nicht krystallisirt erhalten.

Noch erschien es von Wichtigkeit, festzustellen, zu welcher Classe von Basen das  $\beta$ -Conicein gehöre. Dass dasselbe nicht wie das  $\alpha$ -Conicein eine tertiäre Base sei, liess sich alsbald durch die starke Wärmeentwicklung erkennen, welche beim Vermischen der Base mit Essigsäureanhydrid erfolgte; es war aber auch keine primäre, denn mit Alkali und Chloroform wurde kein Isonitril gebildet; das  $\beta$ -Conicein musste also eine secundäre sein. Diese Schlussfolgerung wurde überdies durch das Studium seines Verhaltens zum Jodmethyl bestätigt. Es bot kein Interesse, die in erster Linie zu erwartende tertiäre Methylbase zu isoliren. Man liess daher das Jodmethyl alsbald in Gegenwart eines kleinen Ueberschusses von Natron in alkoholischer Lösung auf die starre Base einwirken. Die Reaction war ziemlich heftig; die Lösung enthielt das Jodid der dimethylirten Ammoniumbase, welches, obschon sehr löslich in Wasser, gleichwohl in guten Krystallen erhalten werden konnte. Um die Ammoniumbase zu identificiren, wurde die Lösung mit Salzsäure und Chlorsilber behandelt, das Kochsalz zum grösseren Theile durch Behandlung des Abdampfrückstandes mit absolutem Alkohol entfernt, und das in demselben lösliche Chlorid nach Entfernung des Alkohols mit Platinchlorid gefällt. Das Platinsalz bildet leichtlösliche Prismen, welche sich umkrystallisiren lassen. Bei 200° getrocknet lieferte das Salz 27.45 pCt. Platin. Die Verbindung



verlangt 27.43 pCt.

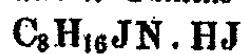
Das Goldsalz ist schwerer löslich, lässt sich aber gleichfalls umkrystallisiren. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu der Formel



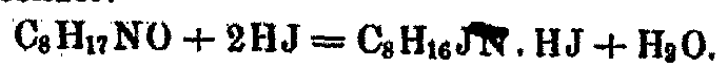
Theorie: 39.95 pCt. Gold. Versuch 40.11 pCt.

### Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Conydrin.

Wird das Conydrin mit dem vierfachen Gewicht Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor 3 bis 4 Stunden lang einer Temperatur ausgesetzt, welche 150° nicht übersteigt, so enthält die Digestionsröhre nach dem Erkalten eine Menge farbloser, prismatischer Krystalle. Wird die angegebene Temperatur erheblich überschritten, so vermindert sich die Ausbeute an Krystallen; bei 300° entsteht gerade wie bei dem Versuch mit Coniin (vergl. S. 13) fast nur Octan. Die Krystalle sind in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht löslich und lassen sich daher aus letzterem mit Vortheil umkrystallisiren; sie können unverändert bei 100° getrocknet werden. Die Analyse zeigte, dass hier das Jodhydrat eines jodirten Coniins



vorlag, aus dem Conydrin durch Substitution von 2 At. Jod für 1 At. Sauerstoff gebildet:



Es ist dieses das Salz, dessen schon im Vorhergehenden als einer Quelle für die Gewinnung von  $\alpha$ -Conicein (vergl. S. 11) gedacht worden ist.

Beim Kochen des Salzes mit Silbernitrat wird der ganze Jodgehalt desselben als Jodsilber ausgeschieden; auf diese Weise wurden 66.37 pCt. Jod gefunden. Die Theorie verlangt 66.71 pCt.

Wird die Lösung des Jodids in der Kälte mit Silberchlorid so lange digerirt, als sich letzteres noch in Jodsilber verwandelt, so wird nur die Hälfte des in den Krystallen enthaltenen Jods entfernt, indem sich ein Chlorhydrat von der Formel



bildet. Beim Abdampfen schießt dieses Chlorid in Krystallen an, die, obwohl immer noch schwerlöslich, sich doch viel leichter lösen, als das entsprechende Jodhydrat. Mit Platinchlorid versetzt liefert dieses Chlorhydrat ein schwerlösliches, krystallinisches Platinsalz von der Formel



welchem 21.46 pCt. Platin entsprechen. Gefunden wurden 22.05 und 21.83 pCt. Der etwas zu hoch gefundene Platinegehalt ist wahrscheinlich durch den Umstand bedingt, dass sich schon etwas von dem Platinsalze der gleich zu erwähnenden chlorhaltigen Base gebildet hatte.

Wird das Jodhydrat der jodirten Base eine viertel Stunde lang mit einem Ueberschusse von Chlorsilber gekocht, so wird auch das zweite Jodatome durch Chlor ersetzt, indem sich ein in blätterigen Krystallen anschliessendes Chlorhydrat einer chlorirten Base bildet, dessen Zusammensetzung



durch die Analyse des entsprechenden Platinsalzes festgestellt ward. Letzteres krystallisirt in schönen, gelben, ziemlich leichtlöslichen Nadeln, welche bei 100° getrocknet 26.95 pCt. Platin liefern. Der Formel



entsprechen 26.80 pCt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche lassen unzweifelhaft erkennen, dass in den durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Conydrin gebildeten Krystallen das Jodhydrat eines Jodconiins vorliegt. Ein weiterer Beweis für diese Auffassung ergab sich bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Lösung des Salzes. Wird dieselbe kurze Zeit mit Zinn und Salzsäure gekocht, so ist die jodirte Base glatt in Coniin übergegangen. Uebersättigt man nunmehr mit Alkali, so geht bei der Destillation mit Wasserdampf reines Coniin über, welches zumal durch das Studium des charakteristischen luftbeständigen Chlorhydrats identificirt wurde.

Die Ueberführung des Conydrins in Coniin, welche man früher durch Anwendung von Entwässerungsmitteln irrthümlich geglaubt hatte, bewerkstelligt zu haben, lässt sich also unter Zuhülfenahme von Jodwasserstoffsäure ohne Schwierigkeit verwirklichen.

Das Jodid des Jodconiins bietet nach verschiedenen Richtungen hin Interesse. Versetzt man die Lösung desselben in der Kälte vorsichtig mit Alkali, so scheidet sich die freie Base



als schweres Oel aus, welches von dem gleichzeitig gebildeten Jodkalium durch Aether getrennt werden kann. Verdampft man den Aether, — durch Abblasen auf einem Uhrglase z. B., — so bleibt die Base zurück. Bei gewöhnlicher Temperatur hält sie sich längere Zeit unverändert; erhitzt man sie aber auf eine Temperatur, die nur wenige Grade über dem Siedepunkt des Wassers liegt, so erfolgt eine Umbildung, indem sie nach der Gleichung



in ein Jodhydrat übergeht.

Das Bemerkenswerthe dieser Umbildung ist jedenfalls, dass sich in einigen Fällen das flüssige  $\alpha$ -Coniceïn, in anderen das starre  $\beta$ -Coniceïn bildet. Vielleicht ist es richtiger, zu sagen, dass stets beide Basen neben einander entstehen, dass aber in einigen Fällen vorzugsweise die flüssige, in anderen vorwaltend die starre Base auftritt. Jedenfalls war das starre  $\beta$ -Coniceïn stets von flüssigem  $\alpha$ -Coniceïn begleitet, welches sich durch Bildung des charakteristischen Pikrates leicht nachweisen liess. Es muss dahingestellt bleiben, ob nicht das in anderen Fällen beobachtete flüssige  $\alpha$ -Coniceïn, welches selbst in einer starken Kältemischung keine Krystalle mehr absetzte, gleichwohl noch erhebliche Mengen der starren Base enthalten habe,

da schon die Gegenwart kleiner Mengen flüssiger Base die Ausscheidung des starren Coniceins zu hindern vermag. Es hat begreiflich nicht an Versuchen gefehlt, die Bedingungen festzustellen, unter denen sich die aus dem Jodhydrat ausgeschiedene Jodbasse geradezu, sei es in  $\alpha$ -Conicein, sei es in  $\beta$ -Conicein, verwandele: diese Versuche sind jedoch alle gescheitert. Dagegen ist es einigermaßen gelungen, die directe Zerlegung des Jodhydrats so zu leiten, dass nach Wunsch vorwaltend die eine oder die andere der beiden Coniceinbasen gebildet wird.

Versetzt man das Jodhydrat mit einem Ueberschusse von Natronlauge und leitet durch die Mischung einen Strom von Wasserdampf, so geht eine basische Flüssigkeit über, welche entweder ganz oder vorwiegend aus  $\alpha$ -Conicein besteht, wenigstens setzt sie auch bei starker Abkühlung keine Krystalle ab.

Wird dagegen das trockene Jodhydrat, mit wasserfreiem Kalk gemischt, der Destillation unterworfen, so ist das Destillat ebenfalls flüssig und enthält stets erhebliche Mengen von  $\alpha$ -Conicein, allein bei der Abkühlung zeigen sich alsbald Krystalle von  $\beta$ -Conicein.

Angesichts der Beständigkeit, welche das im freien Zustande so veränderliche Jodconiin in seinen Verbindungen mit Säuren zeigt, — das jodwasserstoffsäure Salz lässt sich wochenlang ohne Zersetzung aufbewahren, — lag der Gedanke nahe, dass sich die durch Jodwasserstoffabspaltung aus demselben entstehenden Basen,  $C_8H_{15}N$ , unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure wieder in das Jodhydrat des Jodconiins würden zurück verwandeln lassen. Der Versuch ist zumal mit dem  $\alpha$ -Conicein wiederholt angestellt worden, ohne dass etwas anderes als jodwasserstoffsäures Conicein gebildet worden wäre.

Schliesslich verdient hier noch bemerkt zu werden, dass Phosphortribromid bei hoher Temperatur in ganz ähnlicher Weise auf das Conydrin einwirkt wie Jodwasserstoffsäure. Es entsteht ein schön krystallisiertes, ziemlich schwer lösliches Salz, welches nicht analysirt worden ist, welches aber, ich zweifle nicht daran, die dem beschriebenen Jodkörper entsprechende Bromverbindung



darstellt. Die durch Alkali aus der Verbindung in Freiheit gesetzte Base liefert beim Sättigen mit Bromwasserstoffsäure das ursprüngliche, schön krystallisierte Salz nicht mehr.

Es wäre von Interesse, zu versuchen, ob sich bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf das Conydrin nicht auch ein analoges chlorwasserstoffsäures Chlorconiin bildet.



## 2. H. Forster Morley und Arthur Green: Ueber das Propylenchlorhydrin.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1884; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl das Propylenchlorhydrin von verschiedener Herkunft immer bei 127—128° siedet, ist es doch noch nicht festgestellt, ob es immer dieselbe Constitution besitzt oder zuweilen ein primärer ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ), zuweilen ein secundärer ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ) Körper ist; auch könnte es aus einem Gemisch beider Körper bestehen.

Man nimmt gewöhnlich an, dass das Chlorhydrin, welches durch die Einwirkung des Wassers auf  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_4\text{H}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  (aus Chlorallyl und Schwefelsäure) gebildet wird, ein secundäres Chlorhydrin sei. Durch die Beobachtung von Henry, dass beim Behandeln dieses Chlorhydrins mit Phosphorsäureanhydrid Chlorallyl (nebst einem nicht näher untersuchten Chlorpropylen) gebildet wird, sowie dass beim Oxydiren mittelst Salpetersäure Chloressigsäure entsteht, gewinnt diese Ansicht an Wahrscheinlichkeit.

Auch das durch Vereinigung der Unterchlorigesäure mit Propylengas entstandene Chlorhydrin wird von Markownikoff (Zeitschr. f. pr. Chem. 1870, 423) als secundär angesehen; er behauptet, dass er beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch Chloraceton erhielt. Er liess Cyankalium auf das Chlorhydrin einwirken und, nach Verseifung des Produkts, erhielt er eine  $\beta$ -Oxybuttersäure, die er für identisch mit dem Reduktionsprodukt der Acetessigsäure hält.

Doch wird dieses Chlorhydrin von Henry (diese Berichte VII, 1790) als primär angesehen, da es beim Oxydiren mittelst Salpetersäure  $\alpha$ -Chlorpropionsäure liefere. Er meint, dass Markownikoff nicht Chloraceton, sondern  $\alpha$ -Chlorpropionsäurealdehyd unter den Händen gehabt hätte.

Wir haben das Oxydationsprodukt des Chlorhydrins, welches durch Einwirkung des Chlorschwefels auf Propylenglycol entsteht, näher untersucht, und glauben, dass das Chlorhydrin ein Gemisch ist, dass es aber hauptsächlich aus secundärem, zum kleineren Theile jedoch aus primärem Chlorhydrin besteht.

Man löst 40 g Chlorhydrin in 60 ccm Wasser, setzt eine Lösung von 44 g Kaliumdichromat in 100 ccm Wasser hinzu und kühlt stark; nun lässt man ein kaltes Gemisch von 60 g Schwefelsäure mit 40 ccm Wasser langsam zutropfen. Es scheidet sich ein ziemlich stechendes Oel aus, auch lässt sich eine weitere Menge dieses Oeles durch Destilliren der wässerigen Schicht erhalten. Das Oel ist ein Gemisch von unverändertem Chlorhydrin mit Chloraceton. Die Anwesenheit des Chloracetons wird durch die charakteristische Rothfärbung, die es mit festem Kali zeigt, leicht erkannt. Das Oel wurde mit Zink und

Salzsäure reducirt und nachher destillirt. Aus dem Destillate wurde das Aceton durch Kali ausgeschieden und seine Anwesenheit durch Analysiren der krystallinischen Natriumbisulfid-Verbindung festgestellt:

22 g der Verbindung ergaben 0.99 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet	Gefunden
Na	14.57	14.2 pCt.

Chloraceton wird auch gebildet, wenn man sich anderer Oxydationsmittel bedient, z. B. Chromsäure und Eisessig oder Salpetersäure. Im letzten Falle (durch Salpetersäure) ist die Menge des gebildeten Chloracetons gering.

Durch diese Versuche ist es also festgestellt, dass das Propylenchlorhydrin zum Theil, wenn auch nicht gänzlich, secundär ist.

Primäres Propylenchlorhydrin soll durch Oxydation entweder Chlorpropionsäurealdehyd oder die Chlorpropionsäure erzeugen, und in der That gelang es uns die Gegenwart kleiner Mengen sowohl eines Aldehyds, als auch einer chlorirten Säure nachzuweisen; wir könnten aber keine Hoffnung hegen, dass es uns gelingen würde, diese Verbindungen zu isoliren, ohne ein allzu grosses Opfer an Chlorhydrin.

Die Gegenwart eines Aldehyds wird dadurch angedeutet, dass das Oel, mit ammoniakalischer Silberlösung, mit grösster Leichtigkeit einen Spiegel erzeugt, selbst wenn das Chloraceton vorher zu Aceton reducirt worden; auch zeigt das Oel vor und nach Reduktion die Schiff'sche Rosanilinprobe. Nach der Reduktion giebt die Flüssigkeit beim Erwärmen mit Kalilauge einen Geruch von sich, welcher dem des Aldehydharzes ähnelt.

Einen weiteren Beweis für die Constitution des Chlorhydrins hofften wir dadurch zu bringen, dass wir sein Chlor gegen Wasserstoff vertauschten; wir finden aber, dass diese Ersetzung in sauren Flüssigkeiten sich nicht bewerkstelligen lässt, weder mit dem Chlorhydrin, noch mit dessen Acetat oder Benzoat; während in alkalischen Flüssigkeiten die Bildung des Propylenoxyds nicht ausgeschlossen bleibt und dieser Körper zu Isopropylalkohol reducirt wird.

**8. B. Tollens: Ueber Raffinose (Melitose?), eine hoch polarisierende Zuckerart aus der Melasse.**

(Eingegangen am 30. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit hat mir Herr Dr. Cunze, Director der Zuckerfabrik Waghäusel, eine Quantität Syrup gütigst zugeschickt, welche von dem Rohzucker stammt, der in jener Fabrik mittelst Strontiumhydroxyd aus Melasse gefällt worden war.

Diese Melasse war im Laufe von circa 2 Jahren trübe geworden, und das Mikroskop zeigte, dass sie sich mit zahllosen hübschen Nadelchen erfüllt hatte, welche keine Aehnlichkeit mit gewöhnlichem Rohrzucker besaßen.

Um die Krystalle zu gewinnen, wurden 3.7 kg Melasse mit 1750 g Alkohol von 95 pCt. und soviel Wasser (400 g), dass die Flüssigkeiten sich mischten, verrührt, wodurch ermöglicht wurde, die Masse zu filtriren, ohne dass die Krystalle sich erheblich lösten.

Der so erhaltene Krystallbrei lieferte nach starkem Auspressen und nach vielfachem Umkrystallisiren gegen 60 g weisse Nadelchen. Diese an der Luft getrockneten Krystalle schmolzen bei raschem Erhitzen auf 100°, jedoch nicht bei 100° und sogar nicht bei 130°, wenn sie vorher längere Zeit bei 60—80° getrocknet worden waren. Ueber Schwefelsäure verloren sie 3.2—3.4 pCt. Wasser, worauf das Gewicht constant blieb, und bei nachher erfolgendem Erhitzen auf 100° noch so viel Wasser fortging, dass der Gesamtverlust 14.7—15 pCt. war<sup>1)</sup>.

Die bei den Verbrennungen erhaltenen Zahlen (36.08 pCt. C und 7.06 pCt. H für die wasserhaltige und 42.46 pCt. C und 6.50 pCt. H für die getrocknete Substanz) sowie annähernd obiger Wassergehalt stimmen auf die Formel  $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ . Leider gelang es mir noch nicht, die Substanz ganz aschenfrei zu erhalten, da sie beim Verbrennen 1 pCt. eines stark alkalisch reagirenden, Kali und Schwefelsäure haltenden Rückstandes liess.

Die Polarisation ergab für eine 9.5986 procentige Lösung im Landolt-Laurent'schen Apparate, sowie eine solche von 5 g zu 50 ccm im Schmidt und Haensch'schen Halbschattenapparate eine spezifische Drehung  $(\alpha)_D = 102.5—103^\circ$ , wobei sich Birotation nicht zeigte. Durch Erhitzen der obigen 9.6 procentigen Lösung mit etwas Schwefelsäure wurde die Polarisation auf weniger als die Hälfte herabgedrückt, nämlich auf 45°.

<sup>1)</sup> Die genauen Zahlenangaben der Analysen, Polarisationen u. a. w. werde ich in einer späteren Abhandlung mittheilen.

Gegen Fehling'sche Lösung ist die Substanz indifferent; nach dem Erhitzen mit Säure reducirt sie jedoch sehr stark Kupferoxydul aus jener Lösung.

Mit verdünnter Salpetersäure liefert der beschriebene Körper eine schwer, jedoch wie es scheint, etwas leichter als Schleimsäure in der sauren Flüssigkeit lösliche, übrigens bei  $210-214^{\circ}$  schmelzende, Substanz in ungefähr halb so grosser Menge als aus Milchzucker bei gleicher Behandlung sich Schleimsäure bildet.

Die beschriebenen Eigenschaften stimmen auf kein einziges der älteren allgemein bekannten Kohlenhydrate der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  befriedigend (s. u. Melitose), gut jedoch zu denjenigen eines, von Loiseau<sup>1)</sup> aus Melasse hergestellten Zuckers, der Raffinose (in welcher Loiseau u. A. 15.1 pCt. Krystallwasser fand), und ferner zu denen eines Zuckers aus Baumwollsamenskuchen, welchen Ritthausen<sup>2)</sup> und Böhm<sup>3)</sup> hergestellt haben, denn die spezifische Drehung  $(\alpha)_D$ , welche ich =  $102.5-103^{\circ}$  fand, ist nach Loiseau  $159/100$  derjenigen des Rohrzuckers, also  $1.59.66.5$  oder  $105^{\circ}$ , nach Ritthausen  $104.5^{\circ}$ , nach Böhm circa  $104^{\circ 4)}$ .

Böhm hat diesen Zucker Gossypose genannt, Ritthausen dagegen hält ihn für Melitose, welche bekanntlich Johnston sowie Berthelot aus Eucalyptus-Manna hergestellt haben, und deren Eigenschaften fast alle die grösste Aehnlichkeit mit denen des obigen Zuckers aus Strontium-Melasse zeigen.

Mit dieser Ansicht von Ritthausen könnte man sofort einverstanden sein, wenn nicht für Melitose eine spec. Drehung  $(\alpha)_D = 88.2^{\circ}$ , was bei Voraussetzung von Lampenlicht für Berthelot's Beobachtungen circa  $85^{\circ}$ , bei Voraussetzung von Tageslicht circa  $78.2^{\circ}$  für  $(\alpha)_D$  entspricht,<sup>5)</sup> also fast  $20-25^{\circ}$  weniger als  $103-105^{\circ}$  angegeben wäre, eine Differenz, welche, wie u. a. die Discussion über die Nichtidentität von Arabinose und Galactose bewiesen hat, nicht wohl zu ignoriren ist. Somit ziehe ich einstweilen und bis Melitose von neuem aus Eucalyptusmanna hergestellt und untersucht ist, vor, mich an das tatsächliche zu halten, und für die von Ritthausen und von Böhm aus Baumwollsamensamen und von mir aus Strontian-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 82, S. 1058, 1876; diese Berichte IX, S. 732, 1876.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. N. F. Bd. 29, S. 351, 1884.

<sup>3)</sup> Journ. pr. Chem. N. F. Bd. 30, S. 37, 1884. Sitzungsber. d. Gesellsch. z. Beförd. d. ges. Naturwissensch. zu Marburg 1883, No. 1, S. 24.

<sup>4)</sup> Ich habe die spezifische Drehung für Natriumlicht aus den Zahlen der Verfasser für  $(\alpha)_D$  berechnet; Ritthausen giebt  $(\alpha)_D = 117.4^{\circ}$ , Böhm  $(\alpha)_D = 116.8^{\circ}$ .

<sup>5)</sup> Hölzer, diese Berichte XV, S. 1937, 1882.

Melasse erhaltene Zuckerart den von Loiseau 1876 gewählten Namen Raffinose zu bewahren <sup>1)</sup>.

Die Existenz der Raffinose besitzt augenblicklich besonderes Interesse, denn sie erklärt den höchst auffälligen Umstand, dass bei der Untersuchung einiger in neuester Zeit hergestellten Zuckerproducte letztere stärker polarisiren, als ihrem Gehalte an Rohrzucker entspricht.

Zu diesen Producten gehört besonders ein ungewöhnlich krystallisirt auftretender Rohrzucker, welcher aus Rübenmelasse mit Hilfe von Strontiumhydroxyd gefällt und nach Trennung von der genannten Base krystallisirt worden ist, denn es berechnen sich zuweilen nach der Polarisation, obgleich er augenscheinlich nicht ganz rein ist, 100 pCt. oder gar mehr als 100 pCt. reiner Zucker.

Diese Eigenschaft, höher zu polarisiren, ist nun den Melassen, welche von den oben genannten Zuckern resultiren, in noch höherem Maasse zu eigen, ohne dass bisher der Grund der hohen Polarisation bekannt gewesen ist, so dass der Name »Pluszucker« für die hypothetische Ursache des genannten Umstandes gebräuchlich ist.

Da nun die oben beschriebene Raffinose stärker dreht als Rohrzucker, da sie aus hochpolarisirender Melasse gewonnen ist, und da voraussichtlich ausser der von mir gewonnenen Quantität noch eine viel grössere in der braunen Syrup-Mutterlauge geblieben ist, so ist klar, dass die Raffinose ganz oder zum grossen Theil der gesuchte »Pluszucker« ist.

Es scheint mir, dass die Raffinose ebenfalls die merkwürdige Eigenschaften zeigt, die Krystallisation des Rohrzuckers so zu beeinflussen, dass die Krystalle sich auf andere Weise, als es gewöhnlich geschieht, ausbilden, so dass sie mehr in die Länge gezogen, säulenartig erscheinen und die Form annehmen, welche sich an dem mittelst Strontian gewonnenen Zucker bemerklich gemacht hat, und welche von Tenue <sup>2)</sup> und von Schaaf <sup>3)</sup> kürzlich näher studirt worden ist.

Ich bin mit Versuchen beschäftigt, die Raffinose noch reiner als bisher, besonders ganz aschenfrei und in grösserer Menge aus Strontianmelasse, ferner aber vielleicht auch aus gewöhnlicher Melasse, eventuell direct aus Rüben, darzustellen und ihre Eigenschaften möglichst genau zu präcisiren, dann aber ihre Umwandlungsproducte mit Säuren zu untersuchen, welche interessante Resultate versprechen.

Göttingen, 26. December 1884.

<sup>1)</sup> Vielleicht hat Berthelot's Melitose bei der geringen zur Disposition stehenden Menge nicht völlig von Beimengungen befreit werden können.

<sup>2)</sup> Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. d. d. R. 1881, S. 795.

<sup>3)</sup> Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. d. d. R. 1883, S. 699.

**4. August Bernthsen und Wilhelm Hess: Zur Kenntniss der vom Chinolin ableitbaren Ammoniumbasen.**

[Mitgetheilt von A. Bernthsen.]

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 3. Januar 1885; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

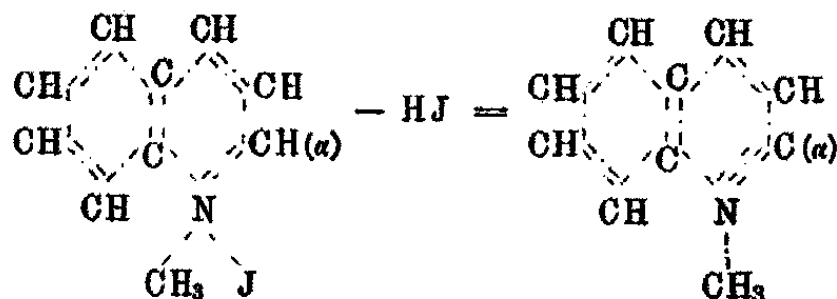
Vor mehreren Monaten habe ich in diesen Berichten <sup>1)</sup> ausführlicher die Gründe dargelegt, welche mich bestimmen, den aus Chinolin-halogenalkyladditionsprodukten, z. B.  $C_9H_7N \cdot CH_2J$ , durch Alkalien wie durch Silberoxyd entstehenden, leicht veränderlichen, ätherlöslichen Basen, deren genauere Kenntniss man Hrn. Claus verdankt, nicht mit Letzterem als alkylirte Chinoline, z. B.  $C_9H_5(CH_2)N$ , sondern als wirkliche Ammoniumbasen, z. B.  $C_9H_7N \cdot CH_3 \cdot OH$ , zu betrachten. Ich habe damals besonders darauf hingewiesen, dass die Ansicht des Hrn. Claus, sie könnten keine Ammoniumbasen sein, weil sie sonst nicht durch Alkali in Freiheit gesetzt werden, nicht in Aether löslich sein könnten u. s. w., durch die Auffindung einer vom Acridin sich ableitenden Ammoniumbase, des Methylphenylacridiniumhydroxyds,  $C_{19}H_{13}N \cdot CH_3 \cdot OH^2$  (welches aus seinen Salzen auch durch Alkalien abscheidbar, und in Wasser unlöslich, dagegen in Aether u. s. w. leicht löslich ist, das aber krystallisirt und daher der analytischen Untersuchung zugänglich ist), unhaltbar geworden sei.

Ich habe damals angekündigt, dass ich in eine weitere experimentelle Prüfung der Frage einzutreten gedenke. Diese Prüfung habe ich seitdem gemeinsam mit Hrn. Dr. Wilhelm Hess ausgeführt; sie hat in erwünschter Weise neues Material zu Gunsten meiner Ansicht geliefert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1947 ff.

<sup>2)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass das Methylphenylacridiniumhydroxyd von einer früheren Darstellung her von Hrn. Dr. F. Bender und von mir neuerdings mehrfach wieder — auch nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther, aus dem es in schönen weissen Tafelchen anschießt — analysirt worden ist. Wir haben dabei wieder ähnliche Zahlen, wie früher, gefunden (z. B. C 84.17, 88.81 pCt.); den Wasserstoffgehalt fanden wir etwas niedriger (z. B. 6.50, 6.51 pCt.), aber doch höher als die Theorie fordert. Obschon dies wahrscheinlich daher rührt, dass man die Base nicht bei höherer Temperatur (z. B. 60—70°) trocknen kann, ohne dass sie Spuren von Zersetzung zeigt, werden wir doch den Grund genannter Abweichung weiter aufzuklären bemüht sein.

Die Bildung des »Methylchinolins« aus Chinolinjodmethyl stellt sich Hr. Claus in folgender Art vor:



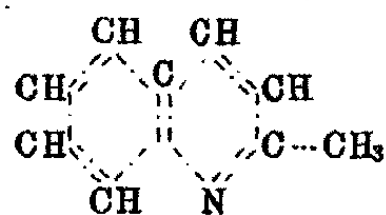
Die Methylgruppe sei demnach an das Stickstoffatom gebunden, welches als fünfwerthig fungire und mit dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom durch drei Affinitäten verbunden sei<sup>1)</sup>.

Hr. Claus verfügt also über das  $\alpha$ -Wasserstoffatom des Chinolins, sodass das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom in der neuen Base keinen Wasserstoff mehr gebunden hält.

Wäre diese Anschauungsweise richtig, so müsste eine analoge Basenbildung bei allen denjenigen Chinolinderivaten unmöglich sein, deren  $\alpha$ -Wasserstoffatom durch Alkoholradikale (wie im Chinaldin), Halogene (wie im  $\alpha$ -Chlorchinolin) u. s. w ersetzt ist.

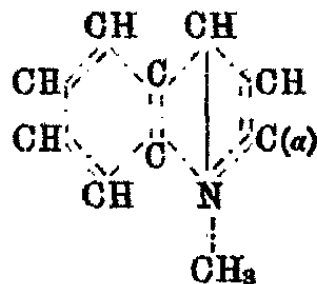
Tritt also dennoch in solchen Fällen die Bildung der betreffenden Basen aus den Halogenalkyladditionsprodukten genannter Chinolinderivate ein, so ist die Claus'sche Annahme auch experimentell als unzutreffend erwiesen.

Die unten beschriebenen Versuche zeigen nun, dass thatsächlich die in Frage stehenden, ätherlöslichen, schon durch Alkali absehbaren Basen ebenso wohl aus dem Chinaldin,



als wie aus Chinolin entstehen. Die von Claus gegebenen

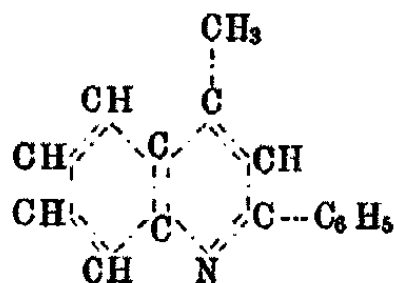
<sup>1)</sup> Die von Claus auch in Betracht gezogene Formel:



lasse ich der Kürze wegen hier ausser Betracht, da sie denselben Grundgedanken wie die im Text benutzte Formel ausdrückt.

Constitutionsformeln können mithin nicht richtig sein, vielmehr ist die aus Chinaldinjodmethyl,  $C_9H_6(CH_3)_2N, CH_3J$ , durch Alkali gebildete Base als Methylchinaldiniumhydroxyd,  $C_9H_6(CH_3)_2N, CH_3.OH$ , also als Ammoniumbase zu betrachten.

Ausser dem Verhalten des Chinaldins habe ich mit Hrn. Hess auch das des Flavolins,



also des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -Methylchinaldins, gegen Jodmethyl und Alkali untersucht. Die unten mitgetheilten Thatsachen ergeben, dass auch aus dieser Verbindung auf genanntem Weg eine Base von den Eigenschaften der obigen Ammoniumbasen entsteht. Daraus ergibt sich, dass auch das  $\gamma$ -Wasserstoffatom keine Rolle bei der Basenbildung spielt, sowie dass letztere beim Chinaldin nicht etwa auf die grosse Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome einer in der  $\alpha$ -Stellung befindlichen Methylgruppe zurückgeführt werden kann. Die ursprüngliche Hoffnung, die erhaltene Ammoniumbase werde krystallisirbar und zur Analyse rein darstellbar sein, hat sich hingegen nicht verwirklicht; auch sie zeigt die leichte Zersetzlichkeit, die dieser ganzen Klasse von Verbindungen eigenthümlich ist.

War somit die Claus'sche Ansicht als widerlegt zu betrachten, so war doch zu versuchen, ob sich nicht auch ein direkter, experimenteller Beweis für die Richtigkeit der meinigen finden lasse. Ein solcher würde z. B. vorliegen, wenn die Chinolinalkylammoniumbasen durch Hitze nach Analogie des Tetramethylammoniumhydroxyds, (welches dabei Trimethylamin zurückbildet, nach der Gleichung:



sich unter Regenerirung des tertiären Chinolins zersetzen würden.

Analoge Spaltungen quaternärer Basen sind neuerdings wiederholt beobachtet worden, z. B. bei der interessanten Bildung des Piperylens und Conylens. Auch das von F. Bender und mir beschriebene Methylphenylacridiniumhydroxyd (s. o.) zerfällt beim Erhitzen unter Rückbildung von Phenylacridin.

Dass aber nun alle Ammoniumbasen eine analoge Zersetzung zeigen müssen, kann man darum noch nicht als feststehend betrachten. Vielmehr wird man eine solche nicht beobachten können, wenn die betreffenden Basen sehr leicht veränderlich sind schon bei Temperaturen, bei denen die genannte Reaktion noch nicht erfolgt. Demgemäss hat



A. W. Hofmann beobachtet, dass die Pyridinammoniumbasen (auch er bezeichnet sie als »Ammoniumbasen«) in der Hitze eine complicirtere Zersetzung erleiden, welche partiell zu alkylirten Hydropyridinen, z. B. zu Methylhydropyridin,  $C_5H_6(CH_3)N$ , führt.

Man konnte folglich darauf gefasst sein, dass auch die Ammoniumbasen des Chinolins keine glatte Spaltung unter Rückbildung von Chinolin zeigen würden. In der That geht die Zersetzung leicht einen anderen Weg; so entstehen ja bekanntlich durch Behandeln der Jodide alkylirter Chinolinammoniumbasen mit Alkalien leicht complicirtere Verbindungen von Farbstoffcharakter, wie z. B. das Cyanin. Die aus Chinolinjodmethyl durch Kali abgeschiedene Base ist auch der direkten Destillation schon unterworfen worden; es soll dabei ausser anderen Substanzen eine Base von der Zusammensetzung eines Methylchinolins,  $C_9H_6(CH_3)N$ , entstehen (s. u.).

Eine Wiederholung dieses Versuches hat ergeben, dass als Produkte der trockenen Destillation des Methylchinoliniumhydroxyds Chinolin (oder ein Methylchinolin), wenn überhaupt, so jedenfalls nur untergeordnet, sich bilden, wohingegen das Auftreten grösserer Mengen von Hydroprodukten (Hydromethylchinolin?) beobachtet wird<sup>1)</sup>.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass eher als bei den leicht veränderliche Alkoholradikale der Fettreihe enthaltenden Chinoliniumbasen solche die normale Zersetzung der Ammoniumbasen zeigen würden, welche einen grösseren und stabileren Atomcomplex, z. B. Benzyl,  $C_7H_7$ , enthalten, wurde auch das Benzylchinoliniumhydroxyd der trockenen Destillation unterworfen. Obige Erwartung fand sich bestätigt: unter den Destillationsprodukten war Chinolin in nicht unerheblicher Menge nachzuweisen, obschon auch hier die Zersetzung zum Theil in anderer Richtung erfolgt.

Diese Rückbildung von Chinolin aus dem Benzylchinoliniumhydroxyd ist ein direkter Beweis dafür, dass es thatsächlich eine Ammoniumbase ist: ein Grund mehr anzunehmen, dass die ganze Klasse von Verbindungen quaternäre Basen darstellt.

Die experimentellen Details sind im Folgenden enthalten:

Methylchinaldiniumhydroxyd,  $C_9H_6(CH_3)_2N$ ,  $CH_3.OH$ .

Das Chinaldinjodmethyl wurde nach den Angaben von O. Döbner und W. v. Miller<sup>2)</sup> aus Chinaldin und Jodmethyl durch kurzes Er-

<sup>1)</sup> Der Versuch mit der Benzylverbindung überhob uns der Mühe, neben den genannten Hydroprodukten etwaiges, in geringer Menge gebildetes Chinolin aufzusuchen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2468. Ich bin den HHrn. Döbner und v. Miller für ihre bereitwillige Zustimmung zur Ausführung obiger Versuche mit Chinaldinjodmethyl zu bestem Dank verpflichtet.

wärmen auf 100° dargestellt (die Reaktion beginnt schon in der Kälte) und durch Krystallisation aus heissem Alkohol in schönen, gelben, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 195° erhalten.

Ueberschichtet man die wässrige Lösung des Jodmethylats mit Aether und setzt unter öfterem Schütteln überschüssiges Alkali zu, so entsteht eine sich in Aether leicht mit nur schwach gelblicher Farbe lösende Base. Dieselbe ist der aus Chinolinjodmethyl in analoger Weise entstehenden sehr ähnlich, besitzt stark alkalische Reaktion u. s. w. Verdunstet man eine Probe der ätherischen Lösung, so bleibt die Base als harziger, gelblicher Körper zurück, der schon nach kurzer Berührung mit Luft sich nicht mehr oder nur theilweise wieder in Aether löst<sup>1)</sup>, also schon theilweise zersetzt ist. Die Base ist überhaupt sehr veränderlich und geneigt zur Bildung von harzigen Produkten wie von Farbstoffen. So färbt sich eine (jodwasserstoffsäure) Lösung des Jodmethylats in Alkohol bei Wasserbadtemperatur bald tief purpurroth.

Es wurde wegen dieser leichten Zersetzlichkeit auf eine Darstellung der Base in möglichst analysenreiner Form verzichtet, vielmehr der Nachweis ihrer Existenz folgendermaassen geführt:

1. Ein Theil der ätherischen Lösung der Base wurde mit Salzsäure ausgeschüttelt, und das gebildete salzsaure Salz durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz übergeführt. Dasselbe war in heissem Wasser ziemlich leicht, auch in kaltem nicht unbeträchtlich löslich und krystallisirt daraus in schief abgeschnittenen, anscheinend rhombischen Tafeln. Das mit Alkoholäther gewaschene und bei 100° getrocknete Produkt wurde analysirt.

0.4284 g gaben 0.1158 g Pt.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_9N, CH_3Cl)_2, PtCl_4$		
Pt	26.88	27.03 pCt.

Schüttelt man die wässrige Lösung des Chinaldinjodmethyls mit Chlorsilber und stellt dann durch Zusatz von Platinchlorid zum Filtrat das Platinsalz dar, so erweist dies sich als völlig identisch mit dem auf obigem Wege dargestellten.

2. Die ätherische Lösung der Ammoniumbase, frisch bereitet, wurde mit kleinen Mengen einer mässig concentrirten, farblosen Jodwasserstofflösung durchgeschüttelt, bis die Reaktion schwach sauer blieb. Die dickliche untere Schicht wurde (da direktes Eindampfen

<sup>1)</sup> Einige Anzeichen deuten darauf hin, dass sie vielleicht zunächst in eine anhydridartige Verbindung von der Natur des von La Coste beschriebenen Oxyds,  $(C_9H_7N \cdot CH_3)_2O$ , übergeht; doch wurde auf diesen Punkt kein weiteres Gewicht gelegt.

beträchtliche Farbstoffbildung ergab) mit absolutem Alkoholäther versetzt, der gebildete Niederschlag mit Aether gewaschen, dann in Wasser gelöst. Die verdünnte Lösung liess sich durch Thierkohle schon in der Kälte entfärben; das Filtrat wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. So wurde ein Salz erhalten, welches dem ursprünglichen Chinaldinjodmethyl in Aussehen, Löslichkeit und Krystallform durchaus gleich und auch denselben Schmelzpunkt (195°) besass. Bei der Analyse (bei 80—90° getrocknet) zeigte es demgemäss auch den richtigen Jodgehalt:

0.4485 g Substanz gaben 0.3666 g AgJ.

Ber. für $C_{10}H_9N, CH_3J$	Gefunden
J 44.56	44.17 pCt.

#### Methylflavoliniumhydroxyd, $C_{16}H_{13}N, CH_3OH$ .

Das Flavolin,  $C_9H_5N(C_6H_5)_\alpha(CH_3)_\gamma$ , wurde aus dem von O. Fischer und Ch. Rudolph<sup>1)</sup> beschriebenen Flavanilin,  $C_{16}H_{14}N_2$ , das uns durch die Liebenswürdigkeit der Leiter der Höchster Farbwerte in grösserer Menge zu Gebot stand, nach der von jenen Forschern gegebenen Vorschrift (durch Ueberführung in Flavenol,  $C_{16}H_{12}N(OH)$  und Destillation desselben mit Zinkstaub u. s. w., schliesslich Krystallisiren aus Petroläther) dargestellt. Es krystallisirte sehr schön in blendend weissen spitzen Krystallen, und siedete (an einem Geissler'schen unter Druck mit Stickstoff gefüllten Thermometer beobachtet, welches für Thiodiphenylamin den Siedepunkt etwa 371° zeigte) etwa zwischen 373 und 375°.

Als es mit überschüssigem Jodmethyl eingeschmolzen, mehrere Stunden im Wasserbad auf 100° erwärmt worden war, war es in ein grosskrystallinisches einheitliches Produkt verwandelt, welches aus heissem Alkohol in schönen glänzenden, dunkelgelben, schief abgeschnittenen, vierseitigen Prismen von rhombischem Querschnitt erhalten wurde.

Dies Flavolinjodmethyl,  $C_{16}H_{13}N, CH_3J$ , ist in Alkohol, besonders heissem, ziemlich leicht, auch in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber verhältnissmässig schwer löslich (bei schnellem Abkühlen der Lösung scheidet es sich leicht anfangs ölig ab). Es schmilzt bei 185° unter starker Gasentwicklung und Rothfärbung.

Aus diesem Salz wird wieder, wie aus den betreffenden Chinolin- und Chinaldinverbindungen, schon durch Alkali eine Base abgeschieden, welche indessen trotz complexeren Moleküls mindestens eben so veränderlich ist als die vorhin besprochenen Ammoniumbasen. Aus der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1500.

wässrigen Lösung des Jodmethylats fällt sie durch Alkali z. B. als braunrother beim Reiben zusammenbackender Niederschlag, der sich (nach dem Auswaschen und Abpressen) in heissem Alkohol mit dunkelgrüner, in Aether, heissem Ligroin und Benzol theilweise mit prächtig purpurrother Farbe löst.<sup>1)</sup> Ueberschichtet man die wässrige Lösung des Jodids mit Aether und übersättigt unter Schütteln mit Alkali, so geht, wie oben, die Base fast unverändert in den sich nur schwach gelblich färbenden Aether; eine Probe der ätherischen Lösung hinterliess sie beim Verdunsten in halbweichem Zustand mit schmutzig gelblicher Färbung, die wie oben durch Erwärmen mit Alkohol in eine grüne, mit Ligroin u. s. w. in eine rothe umschlug. Auch hier wurde daher auf eine Darstellung der Base selbst in annähernd reinem Zustand verzichtet, und dieselbe durch Ueberführung in ihr Platinsalz charakterisirt. Aus der ätherischen Lösung durch Salzsäure u. s. w. erhalten, und aus Wasser umkrystallisirt, bildete es derbe, gelbliche Kryställchen, gelegentlich auch längere Nadeln. Es ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Bei 100° getrocknet, entsprach seine Zusammensetzung der Formel  $(C_{16}H_{13}N, CH_3Cl)_2, PtCl_4$ :

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.96	22.18 pCt.

Wie zu erwarten, erwies sich als hiermit völlig identisch ein Platinsalz, welches aus dem Flavolinjodmethyl direkt mittelst Chlorsilber und Platinchlorid dargestellt worden war:

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.96	22.20 pCt.

#### Benzylchinoliniumhydroxyd, $C_9H_7N, C_7H_7.OH$ .

Das nach den Angaben von Claus und Himmelmann aus krystallisirtem Chinolinbenzylchlorid dargestellte »Benzylchinolin« — welches nicht mehr analysirt wurde, da man in Anbetracht seiner leichten Veränderlichkeit gar keine besser zur Formel  $C_9H_7N, C_7H_7.OH$  stimmenden Analysen als die von Claus selbst mitgetheilten erwarten konnte —, wurde theils nach Abdestilliren des Aethers aus der ätherischen mit Kali getrockneten Lösung im Wasserstoffstrom, theils in der direkt durch Zersetzung des Chlorids mit concentrirtem Kali und Waschen mit etwas Wasser resultirenden weissen zäheigigen

<sup>1)</sup> Eigenthümlicher Weise lösten sich selbst diese gefärbten Produkte in Salzsäure fast farblos und ohne Rückstand auf. Wurde diese Lösung erneut mit Aether und Alkali (siehe Text) behandelt, so ging wieder eine kaum gefärbte Base in den Aether, aber wohl nicht mehr die unveränderte Ammoniumbase, da die ätherische Lösung an der Luft sich rasch wieder grün färbte. Das daraus dargestellte Platinsalz färbte sich schnell dunkel.

Form in kleinen Fraktionirkölbchen vorsichtig erhitzt. Es ging bei regelmässigem Sieden ein fast ungefärbtes Oel innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen, hauptsächlich bis gegen 250°, über, und es hinterblieb alsdann eine braune Schmelze (die bei verstärkter Flamme ebenfalls [über 360°] als dickes Oel zum Theil übergetrieben werden konnte).

Das erwähnte helle, unter 250° übergegangene Oel, spaltete sich bei der Behandlung mit Salzsäure in einen kleineren ungelöst bleibenden Theil (vielleicht Benzylalkohol oder ein Umwandlungsprodukt desselben), und einen grösseren in Lösung gehenden Theil. Die salzsaure Lösung, mit Aether gereinigt und mit Alkali versetzt, schied eine schwach röthlich gefärbte flüssige Base ab, welche nach dem Trocknen ihrer ätherischen Lösung mit Kali u. s. w. beim Rektificiren fast bis zum letzten Tropfen bei 230—232° (uncorr.) farblos überging und sich als völlig reines Chinolin erwies (das Ausgangsmaterial, synthetisch dargestelltes Chinolin, zeigte unter denselben Bedingungen ganz denselben Siedepunkt). Es bildete in salzsaurer Lösung mit Chlorzink das charakteristische Chlorzinkdoppelsalz des Chinolins und lieferte ein prächtig krystallisirendes Chromat und ein nicht minder schönes Plätindoppelsalz, welche Salze ebenfalls von den aus synthetisch gewonnenem Chinolin dargestellten nicht zu unterscheiden waren.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Platinsalzes stimmen zur Formel  $(C_9H_7N, HCl)_2, PtCl_4$ :

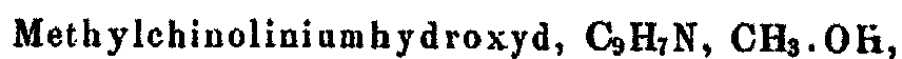
	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Pt	29.14	29.32	29.22 pCt.

Die Zersetzung ist mithin wohl in erster Phase nach der Gleichung verlaufen:



Auf Benzylalkohol wurde indess in den Destillaten nicht geprüft, da derselbe vermuthlich unter Wasserabspaltung und Kohlenwasserstoffbildung weiter zerfallen war (ähnlich wie schon Tetraäthylammoniumhydroxyd keinen Aethylalkohol, sondern Aethylen liefert).

Hingegen wurde noch das



auf sein Verhalten gegen Hitze mit besonderer Rücksichtnahme auf bei der Zersetzung eventuell entstehenden Methylalkohol geprüft. Die betreffende Reaktion ist auch schon von anderen Forschern<sup>1)</sup> studirt

<sup>1)</sup> Beilstein, Organ. Chemie, 1. Aufl., S. 2007. Die Originalabhandlung von Körner (Gaz. chim. 11, 548, 551) war mir z. Z. nicht zugänglich.

worden. Skraup<sup>1)</sup> giebt kurz an, dass das aus Jodmethylchinolin und Kali entstehende Oel über 240° zu sieden beginne und hauptsächlich über 300° siedende Fraktionen enthalte; die niedrigst siedende gebe ein Platinsalz, dessen Zusammensetzung der eines Methylchinolins,  $C_9H_8(CH_3)N$ , entspreche.

Chinolinjodmethyl, wie es durch Vereinigung beider Componenten schon ohne äussere Wärmezufuhr bald unter heftiger Reaction und starker Erwärmung entsteht (man operirt am besten in Glasröhren, welche vor der Füllung schon oben verengt sind, so dass sie nach demselben schnell zugeschmolzen werden können), wird durch Kali in wässriger Lösung in ein dunkles sich in Aether lösendes Oel (die Löslichkeit ist übrigens keine unbegrenzte) oder auch in eine teigige dunkel gefärbte Masse übergeführt. Erhitzt man dies rohe Methylchinoliniumhydroxyd, z. B. 21 g, im Kölbchen, so beginnt es bald über 230° zu sieden, und der Siedepunkt erhöht sich ständig, anscheinend ohne Neigung, constant zu werden. Bei 300° wurde die Operation unterbrochen, der Rückstand wog etwa 5 g; das Destillat etwa 15 g. Methylalkohol war im letzteren nicht nachweisbar. Zur weiteren Reinigung wurde es mit Wasserdämpfen destillirt, wobei es langsam als helles, schwach gelbliches Oel überging, das mit Aether aufgenommen wurde, bei erneuter Destillation aber wieder zwischen 215—280° ohne bemerkenswerthes Stationärwerden des Siedepunkts überging. Die Fraktionen besaßen eigenthümlichen, wenig an Chinolin erinnernden, mehr stechenden Geruch. Chinolin oder ein Methylchinolin war in ihnen nicht, oder nur in nicht bemerkenswerther Menge, vorhanden. Die um 240° siedenden Fraktionen, farblose Oele, lösten sich in Salzsäure unter Erwärmung; die Lösung wurde durch Platinchlorid dunkelroth, der Niederschlag verharzte beim Kochen. Eisenchlorid färbte die schwefelsaure Lösung des Oels hellroth. Chromsaures Kali und Schwefelsäure wirkten lebhaft ein unter Bildung dunklen Harzes; übersättigte man nach kurzem Kochen mit Natron, so trat lebhafter Geruch nach Chinolinbasen hervor. Salpetrinsaures Natron brachte in der salzsauren Lösung eine Ausscheidung rothen Oels hervor, welches in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaction zeigt, also eine Nitrosoverbindung ist. Auf Grund dieses Verhaltens kann es als nachgewiesen betrachtet werden, dass bei der trockenen Destillation des Methylchinoliniumhydroxyds Hydrokörper, vielleicht ein Hydromethylchinolin (Tetrahydromethylchinolin?) entstehen, welchen bekanntlich obige Reactionen eigenthümlich sind. Die Skraup'sche Angabe dürfte sich daher wohl auf ein solches beziehen. Eine ge-

<sup>1)</sup> Wiener Sitzungsberichte 1880, p. 593.

nauere Untersuchung der gebildeten Produkte lag zur Zeit nicht im Programm unserer Untersuchung.<sup>1)</sup>

Immerhin ist durch dieselbe schon eine grössere Analogie im Verhalten des Methylpyridiniumhydroxyds und Methylchinoliniumhydroxyds constatirt, sowie ein bemerkenswerther Unterschied zwischen letzterem und der Benzylbase.

Bei dieser Gelegenheit sei es gestattet, einer hierhin gehörigen beiläufigen Beobachtung Erwähnung zu thun. Bei einem im Kleinen (mit 10 g Chinolinjodmethyl) ausgeführten Vorversuch der trockenen Destillation der Ammoniumbase erstarrte die relativ beträchtliche zwischen etwa 300 und 360°, wesentlich gegen 334°, siedende Fraktion über Nacht zum Theil krystallinisch; sie wurde auf Thon von anhaftendem Oel befreit und die Substanz schoss alsdann aus warmem Petroläther in prächtigen langen, weissen, seidenglänzenden Prismen oder Nadeln an. Sie ist in Säuren löslich, also basischen Charakters, ist in Alkohol und Aether ungemein leicht löslich, und verflüssigt sich, wenn sie mit Wasser übergossen wird, unter vorübergehender lebhafter Molekularbewegung. Ihr Schmelzpunkt lag bei etwa 73°. Das salzsaure Salz krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in prachtvollen weissen, sehr langen, haarfeinen Nadeln, ebenso ist das Platinsalz ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit aus wenig heissem Wasser, wobei es sich ebenfalls in sehr langen feinen (gelben) Nadeln abscheidet.

Vielleicht liegt hier ein noch unbekanntes

Dimethyldichinolylin,  $C_{20}H_{16}N_2$ , gleich  $C_{18}H_{10}(CH_3)_2N_2$ ,

vor, wenigstens stimmt eine vorläufige Analyse des Platinsalzes zur Formel  $(C_{20}H_{16}N_2, HCl)_2, PtCl_4$  (ber. Pt 19.9 pCt., gef. 19.65 pCt.). Wegen Mangels an Material können indess zur Zeit keine bestimmteren Angaben gemacht werden.

<sup>1)</sup> Aus diesem Grunde haben wir auch nicht specieller geprüft, ob, wie Körner (Gaz. chim. it. XI) will, nebenher Dimethylanilin wirklich entsteht. In der niedrigst siedenden Fraktion (215—235°) haben wir es weder durch Chloranil, noch durch Behandlung mit salpetriger Säure, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid (durch welche Dimethylanilin in Methylenblau übergeht) nachweisen können.

**5. S. M. Losanitsch: Ueber die direkte Vertretung der Amidogruppe in den aromatischen Aminen durch die Halogene.**

[Mitgetheilt in der Sitzung der Serb. gelehr. Gesellschaft.]

(Eingegangen am 3. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von besonderer Wichtigkeit ist die Bildung aromatischer Halogen-derivate aus den Aminen, durch die Vertretung der Amidogruppe durch die Halogene. Diese Reaktion wird bekanntlich in complicirter Weise mittelst der Diazverbindungen ausgeführt. Ich erlaube mir eine Methode mitzutheilen, nach welcher man direkt die Amidogruppe in den aromatischen Aminen durch die Halogene substituieren kann. Diese direkte Substitution geschieht durch die Einwirkung eines Gemisches von Halogenwasserstoff und Salpetersäure auf die aromatischen Amine. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei dieser Reaktion zuerst die Produkte aus dem Halogenwasserstoff und Salpetersäure (Halogene, Nitrosihalogene, Stickstoffoxyde) entstehen und diese auf das Amin einwirken. Deswegen könnte man von vornherein erwarten, dass bei dieser Reaktion verschiedene Verbindungen entstehen werden. In der That habe ich aus diesem Reaktionsgemisch ausser dem Halogen-derivat noch Halogenphenole abscheiden können, ausserdem verwandelt sich ein beträchtlicher Theil des Amins in eine theerige Masse. Es ist auch möglich, dass die Bildung dieser Produkte aus vorübergehend entstandenen Diazverbindungen stattfindet.

In Folgendem werde ich das Verhalten einiger Amine jener Reaktion gegenüber angeben.

1. Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Anilin. Die Salzsäurelösung des Anilins wurde in einer geräumigen Flasche erhitzt, welche mit einem Kühler in Verbindung war, und zu dieser Lösung concentrirte Salpetersäure in kleinen Portionen zugegeben. Nach jedem Zusatz von Salpetersäure tritt eine heftige Reaktion ein und dabei destillirt ein gelbes Oel über. Von der Salpetersäure habe ich so viel zugesetzt, bis sich das angewendete Anilin als theerige Masse ausgeschieden hat. Die Reaktionsmasse wurde zuletzt im Wasserdampfstrom destillirt, wobei der grösste Theil des gelben Oels überdestillirte. Die Hälfte ungefähr von dem angewendeten Anilin bekommt man im Destillate als gelbes Oel, und die andere Hälfte bleibt im Destillationsapparate als theerige Masse zurück, welche nicht weiter untersucht wurde. Dieser Ther geht beim Kochen mit Königswasser in Chloranil über. Da das gelbe Oel ein Gemisch von Chlorbenzol und Chlorphenol war, wurde es mit Kaliumhydrat behandelt, worin sich Chlorphenol löste und Chlorbenzol ungelöst blieb. Das ursprüngliche Oel enthielt ungefähr 75 pCt. Chlorbenzol und 25 pCt. Chlorphenol. Die ganze Menge des Chlorbenzols destil-



lirt zwischen 131—136°. Die Zusammensetzung des Chlorphenols wurde durch die Analyse bestätigt; es stellt eine gelbe dicke ölige Flüssigkeit von unangenehmem, anhaftendem Geruch dar und siedet bei 185°. Nach Kramer's <sup>1)</sup> soll es bei 175—176° sieden.

2. Einwirkung von Bromwasserstoff und Salpetersäure auf Anilin. Zu der heissen Bromwasserstoffsäurelösung des Anilins wurde concentrirte Salpetersäure zugegeben und das Kochen fortgesetzt, wobei ein gelbes Oel destillirte. Aus diesem Oel habe ich abgetrennt: Brombenzol, Dibrombenzol (para) und Bromphenol (ortho).

3. Einwirkung von Jodwasserstoff und Salpetersäure auf Anilin. Einer heissen Eisessiglösung des Anilins wurde Jodwasserstoff und Salpetersäure zugesetzt, und das Gemisch so lange erhitzt, bis sich Joddampf zeigte. Das Reaktionsgemisch wurde im Wasserdampfstrom destillirt, wobei ein Oel destillirte, aus welchem ich Jodbenzol, ein Jodphenol (in geringerer Menge) abgetrennt habe.

4. Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Toluidine (ortho- und para-). Bei analoger Einwirkung von Königswasser auf diese zwei Toluidine entstehen zwei Chlortoluole (ortho- und para-), Chlorkresole habe ich nicht erhalten können.

5. Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf *p*-Nitranilin. Zu der heissen Eisessiglösung des *p*-Nitranilins wurde das Königswasser zugegeben und das Kochen fortgesetzt; das aus Alkohol umkrystallisirte Reaktionsprodukt zeigte sich durch seinen Schmelzpunkt als *p*-Chlornitrobenzol.

6. Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Tribromanilin (Schmp. 119°). In die heisse Eisessiglösung des Tribromanilins habe ich so viel Königswasser zugesetzt, bis sich Chlor in reichlicher Menge zeigte, und dann das Gemisch im Wasserdampfstrom destillirt. Das weisse krystallinische Destillat ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in langen biegsamen Nadeln von dem Schmelzpunkte 65°. Die Analyse zeigte diese Verbindung als Bromtrichlorbenzol  $C_6H_2BrCl_3$ .

7. Einwirkung von Bromwasserstoff und Salpetersäure auf Tribromanilin (Schmp. 119°). Wenn man Tribromanilin in angegebener Weise mit Bromwasserstoffkönigswasser behandelt, so bildet sich Tetrabrombenzol vom Schmelzpunkt 95°.

8. Einwirkung von Jodwasserstoff und Salpetersäure auf Tribromanilin (Schmp. 119°). Zu der kochenden Eisessiglösung des Tribromanilins habe ich nacheinander Jodwasserstoff und Salpetersäure zugegeben; das Kochen habe ich länger fortgesetzt, wo-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 173, 331.

bei sich ziemlich viel Joddampf entwickelte. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkte  $103^{\circ}$  aus. Die Analyse zeigte es als Dibromdijodbenzol  $C_6H_2Br_2J_2$ .

Hier will ich nur noch erwähnen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe und viele anderen Verbindungen auf diese Weise durch die Halogene im Status nascendi sehr leicht halogenesirt werden können. Es ist vielleicht möglich, auf diese Weise die erschöpfende Halogenisirung auszuführen.

Die Arbeit von Brunner und Krämer<sup>1)</sup> steht in Verbindung mit dieser meiner Arbeit.

Chem. Laboratorium an der Königl. Hochschule zu Belgrad.

#### 6. A. Michaelis und U. Paetow: Ueber Benzylarsenverbindungen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen hat der Eine von uns in Verbindung mit Gleichmann,<sup>2)</sup> Reese,<sup>3)</sup> Gentzken<sup>4)</sup> und v. Soden<sup>5)</sup> gezeigt, dass durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Brom- oder Chlorbenzol resp. -toluol und Phosphor-, Arsen- oder Antimontrichlorid die Triphenyl- oder Tritolylverbindungen obiger Elemente der Stickstoffgruppe in glatter Weise erhalten werden. Wir haben nun untersucht wie diese Reaktion verläuft, wenn man das Chlorbenzol durch Benzylchlorid ersetzt und zwar indem wir als Trichlorid zunächst Arsenchlorür anwandten. Da in dem Benzylchlorid das Chlor im Allgemeinen loser gebunden ist, wie im Chlorbenzol, so war zu vermuthen, dass hier die Reaktion noch schneller und glatter verlief; es ist jedoch gerade das Umgekehrte der Fall. Gemische

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1872.

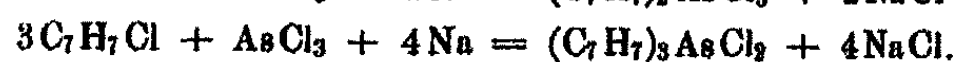
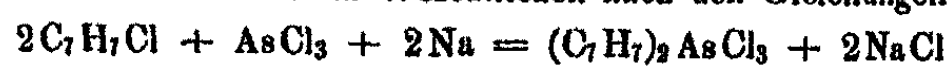
<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 802.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2876.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 924.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVII, 921.

von Arsenchlorür, Benzylchlorid und Aether werden von Natrium nur sehr langsam angegriffen; ist das Arsenchlorür vorwaltend, so findet so gut wie gar keine Einwirkung statt, ist das Benzylchlorid im Ueberschuss vorhanden, so wird zwar das Natrium angegriffen, es entsteht aber viel Dibenzyl. Bei einem Gemisch im Verhältniss von 1 Mol. Arsenchlorür und 2 Mol. Benzylchlorid (das mit dem 4fachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt ist) und der entsprechenden Menge von Natrium tritt nach einiger Zeit Reaktion ein, die sich nach mehreren Tagen bis zum Sieden des Aethers steigern kann und es bilden sich dann Dibenzylarsintrichlorid  $(C_7H_7)_2AsCl_3$  und Tribenzylarsindichlorid  $(C_7H_7)_3AsCl_2$  neben arsenhaltigen, harzartigen Substanzen. Die Reaktion verläuft daher im Wesentlichen nach den Gleichungen:



Der ersteren Gleichung zufolge addiren sich also die durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid frei gewordenen Benzylreste  $C_6H_5CH_2$  einfach zu dem Arsenintrichlorid hinzu.

Es ist bekannt, dass viele langsam verlaufende chemische Reaktionen durch Zusatz geringer Mengen von Essigester wesentlich befördert werden. Das gleiche ist auch bei dieser Reaktion der Fall. Setzt man zu dem obigen Gemisch von Arsenchlorür (1 Mol.), Benzylchlorid (2 Mol.) und Aether nach dem Eintragen des Natriums etwas reinen Essigester, so findet momentan oder nach kurzer Zeit eine äusserst heftige Reaktion statt, so dass man für unausgesetzte Abkühlung des am Rückflusskühler befindlichen Gefässes Sorge tragen muss. Unter diesen Bedingungen entsteht keine Spur Dibenzyl und es bildet sich neben den oben genannten Benzylarsenchloriden noch Tribenzylarsin  $(C_6H_5CH_2)_3As$ , und zwar in um so grösserer Menge, je weniger stürmisch die Reaktion verlaufen ist.<sup>1)</sup> Wir beschreiben im Folgenden kurz die genannten bis jetzt erhaltenen Verbindungen.

#### Dibenzylarsinsäure, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2AsO \cdot OH$ .

100 g Benzylchlorid und 72 g Arsenchlorür wurden mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt, 60 g in feine Scheiben geschnittenen Natriums hinzugefügt und das Ganze längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach etwa sieben-tägigem Stehen wurde das Gemisch von selbst warm, so dass der Aether längere Zeit im Sieden erhalten wurde. Nach Beendigung der

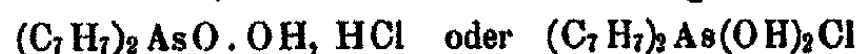
<sup>1)</sup> Es ist also die diese Berichte XVII, 921, Anmerkung, gemachte ganz vorläufige Angabe dahin zu berichtigen, dass unter den bei dieser Reaktion gebildeten Produkten Tetrabenzylarsoniumchlorid sich nicht befindet.

Reaktion wurde filtrirt, abdestillirt und der dickflüssige Rückstand mit gewöhnlichen (nicht trockenen) Aether behandelt. Dadurch werden die oben genannten Benzylarsenchloride in Oxychloride verwandelt, die in Aether nicht mehr löslich sind und daher als pulvrige Niederschläge ausgeschieden werden, während alle harzartigen Substanzen in Lösung gehen. Das Filtrat, nochmals abdestillirt und der Rückstand in der eben angegebenen Weise behandelt, liefert noch weitere Mengen von Oxychlorid. Diese nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen ein gelblich weisses Pulver darstellend, werden mit verdünnter Natronlauge gekocht, wodurch Dibenzylarsinsäure in Lösung geht, während das Oxychlorid des Tribenzylarsins in Tribenzylarsin-oxyd  $(C_7H_7)_3AsO$  übergeführt wird, das in der kalten Flüssigkeit sehr schwer löslich ist. Es wird daher nach völligem Erkalten filtrirt und aus dem Filtrat durch Neutralisation mit Salzsäure die Dibenzylarsinsäure ausgefällt, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht völlig rein erhalten wird. Das auf dem Filter zurückbleibende unlösliche Tribenzylarsin-oxyd wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von 2 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol gereinigt. Nicht unbedeutende Mengen von Dibenzylarsinsäure lassen sich noch erhalten, indem man die Natriumrückstände absiebt, das feine Pulver unter sehr gut ziehendem Abzug in Wasser wirft und die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt.

Die Dibenzylarsinsäure bildet feine weisse Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich sind. Auch in kaltem Alkohol löst sie sich schwer, wird jedoch von siedendem leicht aufgenommen. In Aether und Benzol ist sie schwer löslich. Sie schmilzt bei  $210.5^\circ$ . Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	57.96	57.89	57.78 pCt.
H	5.17	5.24	5.36 »
As	25.86	25.62	25.70 »

Löst man die Säure in heisser verdünnter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung mit Salzsäure oder ein Oxychlorid in feinen Nadeln aus, welche die Zusammensetzung

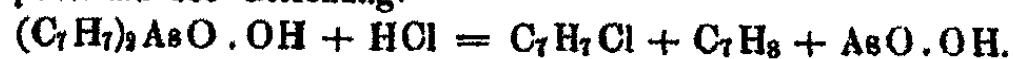


besitzen:

	Berechnet	Gefunden
C	51.45	51.35 pCt.
H	4.90	4.90 »
Cl	10.87	10.84 »

Das Oxychlorid schmilzt bei  $128^\circ$  und geht beim Behandeln mit Wasser wieder in die Säure über. Aehnliche Verbindungen liefern

Brom- und Jodwasserstoffsäure, auch Salpetersäure. Von concentrirter Salzsäure wird die Dibenzylarsinsäure zersetzt unter Bildung von arseniger Säure (quantitativ), Benzylchlorid und wahrscheinlich Toluol, entsprechend der Gleichung:



Die Dibenzylarsinsäure verhält sich also ganz entsprechend der Kakodylsäure, die auch die Salzsäureverbindung  $(CH_3)_2AsO.OH, HCl$  liefert und sich in ähnlicher Weise mit concentrirter Salzsäure zersetzt. Sie ist das Phenylderivat der Kakodylsäure, verhält sich also zu dieser wie die Phenylessigsäure zur Essigsäure. Man könnte sie daher auch als Phenylkakodylsäure bezeichnen, ein Name der jedoch schon von dem einen von uns der Diphenylarsinsäure  $(C_6H_5)_2AsO.OH$  gegeben worden ist, da diese eine Kakodylsäure darstellt in der die beiden Methylene durch Phenyle ersetzt sind. Sie ist ferner isomer mit der bei  $167^\circ$  schmelzenden von La Coste dargestellten *p*-Ditolyarsinsäure  $(CH_3.C_6H_4)_2AsO.OH$ , die in ihren Eigenschaften von der Benzylverbindung gänzlich verschieden ist.

Von den Salzen der Dibenzylarsinsäure sind die Alkalisalze in Wasser und Alkohol leicht löslich. Auch die Erdalkalisalze sind löslich in Alkohol und krystallisiren aus diesem Lösungsmittel sehr schön. Das Silbersalz durch Fällen des Kaliumsalzes mit Silbernitrat erhalten ist ein weisses in Wasser nicht lösliches Pulver. Es ergab 27.02 pCt. Silber, während die Formel  $(C_7H_7)_2AsO.OAg$  27.20 pCt. Silber verlangt.

#### Tribenzylarsinoxyd, $(C_6H_5CH_2)_3AsO$ .

Diese wie oben angegeben dargestellte Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser oder besser aus einem Gemisch von 2 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol in glänzenden Nadeln, die bei  $219.5^\circ$  schmelzen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	69.23	69.23	69.29 pCt.
H	5.76	5.73	5.79 „

Es ist in kaltem Wasser etwas, leichter in heissem löslich, ganz unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser. In Alkohol auch in kaltem ist es sehr leicht löslich, nicht löslich in wässerigen Alkalilösungen. Versetzt man die wässerige Lösung mit Salzsäure, oder erwärmt man die feste Substanz mit salzsäurehaltigem Wasser, so erhält man wie bei der Dibenzylarsinsäure ein Oxychlorid,  $(C_7H_7)_3AsO, HCl$  oder  $(C_7H_7)_3As(OH)Cl$ , das bei  $162-163^\circ$  schmilzt, in Alkohol leicht löslich ist und durch Alkalien in das Oxyd zurückverwandelt wird. Von concentrirter Salzsäure wird es nicht zersetzt.

Tribenzylarsin,  $(C_6H_5CH_2)_3As$ .

Diese Verbindung wird wie oben angegeben erhalten, wenn man ein Gemisch von 2 Molekülen Benzylchlorid und 1 Molekül Arsenchlorür, das mit Aether verdünnt ist, mit Natrium versetzt und dann etwas Essigäther hinzufügt. Nach beendeter Reaktion wird filtrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand mit gewöhnlichem Aether ausgezogen. Es bleiben dann die beschriebenen Oxychloride zurück, während Tribenzylarsin in Lösung geht. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, die beim Stehen allmählich mehr oder weniger krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse mit der Pumpe abgesogen, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, liefert sogleich reines Arsin, wie folgende Analysen zeigen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	72.42	72.37	72.25 pCt.
H	6.04	6.25	6.23 »

Das Tribenzylarsin ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt aus letzterer Lösung in sehr schönen, langen, breiten, farblosen Nadeln. In Aether ist es leicht löslich. Es schmilzt bei  $104^{\circ}$ . Das Tribenzylarsin hat noch wie die Arsine der Fettreihe die Eigenschaft sich mit Alkyljodiden, wie wohl schwieriger, zu verbinden. Es ist in Jodäthyl leicht löslich; die Lösung in zugeschmolzenem Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt, scheidet noch nichts festes aus. Verdünnt man jedoch mit Aether, so fällt ein dickes röthlich gefärbtes Oel nieder, das nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisirt erhält man hieraus reines Tribenzyläthylarsoniumjodid,  $(C_7H_7)_3C_2H_5AsJ$ , in weissen Blättchen, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Mit Benzylchlorid vereinigt sich das Tribenzylarsin nur sehr langsam, selbst bei längerem Erhitzen auf  $200^{\circ}$ .

Das Tribenzylarsin ist isomer mit dem von La Coste und dem Einen von uns dargestellten *p*-Tritolylarsin, das bei  $145^{\circ}$  schmilzt und sich ebenso wie das Triphenylarsin nicht mehr mit Alkyljodiden zu vereinigen vermag.

Aachen, im Januar 1885.

**7. Otto Hoffmann: Ueber die Verbindungen der Nitroso-naphtole und Nitrosonaphtolsulfosäuren mit Eisen und Kobalt.**  
(Eingegangen am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anlässlich der Mittheilung von M. Ilinski<sup>1)</sup> über die aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ - und  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol mittels Kobaltchlorür entstehenden kobalthaltigen Verbindungen sehe ich mich zu nachstehenden Bemerkungen veranlasst.

Bereits im Jahre 1883 hatte ich gefunden, dass gewisse Nitrosonaphtolsulfosäuren, z. B. die aus der sogenannten Schaffer'schen  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure und die aus der, der Naphtionsäure entsprechenden  $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure erhältliche, mit Eisen- und Kobaltsalzen grüne, resp. braunrothe Farbstoffe liefern, auf deren Darstellung die Frankfurter Anilinfabrik Gans & Co. ein Patent<sup>2)</sup> erhalten hat.

Da die betreffenden Metalle in diesen Farbstoffen nicht durch Alkalien und kohlensaure Alkalien fällbar sind, so können sie sich mit den Nitrosonaphtolsulfosäuren nicht einfach zu Salzen vereinigt haben, sondern müssen in eigenthümlicher festerer Form gebunden sein. Eine Eisenbestimmung des Grüns aus Nitroso- $\alpha$ -naphtolsulfosäure hatte 7.7 pCt. Eisen ergeben.

Ich hoffe jetzt, nach Wiederaufnahme der Versuche, bald im Stande zu sein, eine vollständige Analyse liefern zu können.

Während des weiteren Studiums der beschriebenen Reaktion hatte ich ferner gefunden, dass das  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ - und  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol ein ähnliches Verhalten zeigten, wie die erwähnten Nitrosonaphtolsulfosäuren. Die wässerig-alkoholischen Lösungen der Ersteren ergaben auf Zusatz von Eisenvitriol- und Kobaltnitratlösung unlösliche dunkelgrüne, bezüglich rothbraune Niederschläge. Da diese Körper sich technisch nicht verwerthbar zeigten, so wurde kein Patentanspruch auf deren Herstellung erhoben.

Der Umstand, dass nur die Orthonitrosonaphtole sich in der erwähnten Weise gegen Eisen- und Kobaltsalze verhalten, macht es wahrscheinlich, dass zum Eintritt der Reaktion die Orthostellung der Nitroso- zur Hydroxylgruppe erforderlich ist.

In wie weit diese Vermuthung richtig ist, wird hoffentlich die Untersuchung weiterer Nitrosokörper in Bezug auf ihr Verhalten gegen Metalle zeigen, welche ich mir durch diese Mittheilung reserviren möchte.

Halle a. S., im December 1884.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2592.

<sup>2)</sup> D. R.-P. No. 28065 vom 19. Januar 1884. Siehe das Referat darüber: diese Berichte XVII, 393.

8. A. Ladenburg und O. F. Roth: Studien über das käufliche Picolin.

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

Der Eine von uns hat schon früher (diese Berichte XVII, p. 388) über die Reduktionsprodukte des käuflichen Picolins eine vorläufige Mittheilung gemacht und damals namentlich das  $\alpha$ -Methylpiperidin charakterisirt; doch ist auch dieses nicht rein erhalten worden, da von einem nicht einheitlichen Produkte ausgegangen war.

Der Zweck der im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen ist, die beiden in dem käuflichen Picolin nach Weidel vorkommenden Methylpyridine ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylpyridin) von einander zu trennen und nach der schon früher angegebenen Methode in die entsprechenden Piperidinbasen zu verwandeln.

Picolin aus der Fabrik von Kahlbaum, Sdp. 125—145°, wurde sehr häufigen Fraktionirungen unterworfen, wodurch es gelang, zwei Hauptfraktionen zu isoliren, deren Siedepunkte bei 132—135° resp. 139—142° liegen. Diese betrachteten wir nach Weidel's Angabe a priori als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolin, wenigstens der Hauptmenge nach, und benutzten sie zur Reduktion.

I.  $\alpha$ -Picolin. Fraktion 132—135°.

Auf dem Wasserbade bei Siedetemperatur des Wassers wird Natrium in eine Lösung des Picolins in absolutem Alkohol eingetragen und damit so lange fortgeföhren, bis das in grossem Ueberschuss angewendete Natrium verbraucht ist.

Nach Zusatz von Wasser wird bis zur neutralen Reaktion destillirt, das alkalische Destillat mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt und nach Destillation des Alkohols bis zur Trockne eingedampft.

Der Rückstand besteht in einem wenig gelblich gefärbten, fast trockenen Chlorhydrat, welches durch Abpressen rein farblos erhalten wurde. Die Ausbeute an Chlorhydrat war beinahe eine quantitative.

Dasselbe wird mit Kalihydrat zerlegt. Auf der kalischen Lösung scheidet sich die Base als farbloses Oel ab, welches abdestillirt und über festem Kalihydrat getrocknet, beim Fraktioniren eine Hauptfraktion vom Siedepunkt 119—122° lieferte. Nebenbei erhielten wir eine geringe Menge wenige Grade niedriger und eine etwas grössere Menge wenige Grade höher siedender Base.

Die Base (Sdp. 119—122°) besitzt den der Piperidinreihe eigenthümlichen ekelhaften Geruch und ist in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich.

Die Elementaranalyse ergab keine gut stimmenden Zahlen, weshalb wir ein Derivat zu finden suchten, mit Hülfe dessen wir die Base voll-

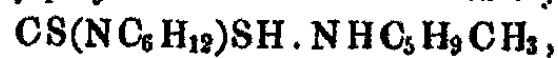


kommen rein gewinnen konnten. In der Thiocarbaminsäureverbindung der Base gelang es uns, ein geeignetes Mittel zur Reindarstellung zu erlangen.

Am Rückflusskühler wird zu der in Wasser abgekühlten Base tropfenweise Schwefelkohlenstoff im Ueberschuss hinzugefügt. Fast momentan erstarrt der Kolbeninhalt zu einer gelblichen Krystallmasse, die von einer zähen, dickfließenden, gelb gefärbten Mutterlauge eingeschlossen ist. Diese wird durch Aether, dem wenige Tropfen Alkohol hinzugefügt wurden, vollständig entfernt. Die Krystallmasse erscheint nun fast farblos; es bedarf jedoch noch eines weiteren Umkrystallisirens, bevor sie zur Analyse tauglich wird. Wasser, Alkohol, Aetheralkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Amylalkohol, Aceton sind zum Umkrystallisiren nicht tauglich, da die Verbindung in ihnen zu leicht löslich ist. Am geeignetsten erscheinen trockener Aether oder Schwefelkohlenstoff; aus beiden Lösungsmitteln scheidet sich das Derivat in schönen, derben Nadeln ab. Da die aus Schwefelkohlenstoff ausfallenden Nadeln jedoch gelblich gefärbt sind und ein Abwaschen mit Aetheralkohol nöthig wird, wodurch grosser Verlust eintritt, so zogen wir Aether zum Umkrystallisiren vor.

In kaltem Aether ist das Derivat sehr schwer löslich, leichter in warmem. Aus diesem fallen die Krystalle bei langsamem Verdunsten des Aethers in schön ausgebildeten, farblosen Krystallen aus.

Das  $\alpha$ -Methylpiperylthiocarbaminsäure- $\alpha$ -methylpiperidin,



verflüchtigt sich bereits bei  $100^\circ$  und sublimirt ohne sich zu zersetzen (Schmp.  $118^\circ$ ).

Die Schwefelbestimmung ergab 23.56 pCt. Schwefel.

Für  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CS}_2$  berechnet 23.36 pCt. Schwefel.

Mässig verdünnte Salzsäure zersetzt den Körper unter Abscheidung von Schwefel bereits in der Kälte, energischer in der Hitze. Wird das entstehende Chlorhydrat mittelst Kalihydrat zerlegt, so scheidet sich die freie Base auf der kalischen Lösung ab und kann durch Abdestilliren gewonnen werden. Jetzt siedet die Base nach dem Trocknen über trockenem Kalihydrat glatt zwischen  $118$ — $119^\circ$ .

Die Elementaranalyse lieferte:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}$	Gefunden
C	72.72	72.87 pCt.
H	13.13	13.58 »

Die Base ist in Wasser leicht löslich und wird durch Kali aus dieser Lösung abgeschieden. Sie besitzt einen durchdringenden Piperidingeruch. Ihr specifisches Gewicht = 0.8601 auf Wasser von  $0^\circ$  bezogen.

Das Chlorhydrat derselben bildet ziemlich leicht lösliche, farblose, zarte Nadeln. Schmelzpunkt  $189^\circ$ .

Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_6H_{13}NHCl$		Gefunden
C	53.18	53.54 pCt.
H	10.34	10.50 »

Mit Platinchlorid bildet das Chlorhydrat ein sehr leicht lösliches Doppelsalz, mit Quecksilberchlorid ein schwer lösliches, erst nach einiger Zeit in glänzenden, zarten Blättchen ausfallendes Salz; mit Jod in Jodkalium ein öliges Perjodid. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in der wässrigen Lösung der Base einen farblosen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Das Bromhydrat der Base bildet farblose, sich verfilzende, seidenglänzende Nadeln, die in Wasser schwerer löslich sind als die des Chlorhydrats. Schmp.  $182^{\circ}$ .

Brombestimmung:

Ber. für $C_6H_{13}NHBr$		Gefunden
Br	44.44	44.62 pCt.

## II. Fraktion $139-142^{\circ}$ .

In der vorbeschriebenen Weise reducirt, lieferte diese Fraktion keine so guten Ausbeuten an reducirter Base, wie jene von  $132-135^{\circ}$ , obgleich die Methode verschieden variirt wurde.

Aus dem durch Kalihydrat zerlegten Chlorhydrat wurde eine Base gewonnen, welche keinen constanten Siedepunkt besass. Der grösste Theil derselben ging zwar zwischen  $125-128^{\circ}$  über, aber ein namhafter Theil sott zwischen  $123-125^{\circ}$ . Die Elementaranalysen der Fraktion  $125-128^{\circ}$  ergaben im Mittel: Kohlenstoff 73.14 pCt., Wasserstoff 13.46 pCt., Zahlen, die in der Mitte zwischen denen für  $C_6H_{13}N$ , Kohlenstoff 72.72 pCt., Wasserstoff 13.13 pCt., und für  $C_7H_{15}N$ , Kohlenstoff 74.33 pCt., Wasserstoff 13.26 pCt. berechneten liegen.

Daraus geht hervor, dass neben Methylpiperidin noch ein höheres Homologes des Piperidins vorlag, ein Schluss, der durch die Untersuchung der Salze dieses Basengemenges bestätigt ward. Aus diesen konnten durch Abpressen, Umkrystallisiren u. s. w. leicht wohl charakterisirte Körper erhalten werden, welche durch die Analyse als Salze der Base  $C_7H_{15}N$  erschienen.

Das Chlorhydrat bildet in Wasser verhältnissmässig schwer lösliche Nadeln. Die Chlorbestimmung ergab:

Ber. für $C_7H_{15}NHCl$		Gefunden
Cl	24.07	23.93 pCt.

während die Formel  $C_6H_{13}NHCl$  26.14 pCt. Chlor verlangt.

Das Bromhydrat bildet zarte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Ber. für $C_7H_{15}NHBBr$	Gefunden
Br 41.23	41.51 pCt.

Für  $C_6H_{13}NHBBr$  44.44 pCt. Brom berechnet.

Das Platindoppelsalz bildet grosse, messbare, dem Titanit ähnlich krystallisierende, orangerothe Krystalle, die bei  $212^\circ$  schmelzen und bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

Berechnet für $(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C 26.46	26.46 pCt.
H 5.03	5.05 »

Nach allen diesen Untersuchungen enthält die zur Reduktion benutzte Fraktion  $139-142^\circ$  offenbar neben Picolin ein Lutidin, was nun auch durch die Analyse dieser Flüssigkeit bestätigt werden konnte.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_9N$	$C_6H_7N$
C	78.22	78.58	78.50	77.42 pCt.
H	8.13	8.35	8.41	7.52 »
N	13.00	—	13.08	15.05 »

Die Dampfdichtebestimmung ergab:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_9N$	$C_6H_7N$
Auf H = 2 berechnet	104	103	107	193 pCt.

Hiernach musste sogar angenommen werden, dass die Fraktion  $139-142^\circ$  hauptsächlich das höhere Homologe  $C_7H_9N$  und nur verhältnissmässig wenig  $\beta$ -Picolin enthielt. Dass dieses übrigens darin enthalten war, geht unzweifelhaft aus einem Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat hervor. Dieser, in bekannter Weise ausgeführt, lieferte ein auch in heissem Wasser sehr schwer lösliches, gelbgrünes Kupfersalz, von dem Aussehen des nicotinsauren Kupfers.

Durch Schwefelwasserstoff zerlegt erhielten wir eine in farblosen Drusen krystallisierende, in kaltem Wasser mässig schwer, in Alkohol leicht lösliche Säure. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bestand sie in farblosen, mikroskopisch feinen Nadelchen. Schmp.  $228^\circ$ .

Die Elementaranalyse lieferte:

Ber. für $C_6H_5NO_2$	Gefunden
C 58.52	58.56 pCt.
H 4.06	3.91 »

Es ist demnach kein Zweifel, dass Nicotinsäure erhalten worden war.

Die nächste Aufgabe bestand in der Isolirung jener fraglichen Base  $C_7H_9N$  und der Bestimmung ihrer Constitution.

Nach vielfachen Bemühungen gelang es, durch partielle Fällung mit Quecksilberchlorid ein Quecksilberdoppelsalz von bestimmtem Schmelzpunkt zu erhalten.

Zwar geben auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolin charakteristische Quecksilbersalze. Allein je nachdem man in saurer oder weniger saurer, in verdünnter oder concentrirter Lösung arbeitet, gewinnt man das Quecksilbersalz der einen oder anderen Base.<sup>1)</sup>

Das Quecksilbersalz der fraglichen Base besitzt, aus dem Basengemische gefällt, sofort einen fast glatten Schmelzpunkt 183°. Nochmals umkrystallisirt liegt der Schmelzpunkt bei 186°. Es bildet zarte, stark lichtbrechende, leichte Schuppen und ist in kaltem Wasser mässig leicht löslich. Dieses Salz konnten wir nicht allein aus der Fraktion 139—142° erhalten, sondern es gelang auch, eine, natürlich weit geringere Menge aus den Fraktionen 135—137°, 137—139° herauszufällen.

Die Elementaranalyse lieferte:

	Berechnet für $C_7H_9NHClHgCl_2$	Gefunden
C	20.41	20.22 pCt.
H	2.43	2.65 »
Hg	48.40	48.56 »

Zunächst wurde das Quecksilbersalz zur Gewinnung der freien Base mit Schwefelwasserstoff zerlegt; später lernten wir diese Manipulation umgehen, indem wir das Quecksilbersalz sofort mit Kalilauge zerlegten. Das abgeschiedene voluminöse Quecksilberoxyd verblieb im Destillationskolben und erwies sich als ein gutes Mittel, das Stossen der Flüssigkeit zu verhindern.

Die übergende Base wird über Kalihydrat getrocknet. Sie ist mit Wasser schwerer mischbar als das Picolin, mit Wasserdämpfen in gleichem Grade flüchtig. Wesentlich verschieden vom Picolin ist ihr

<sup>1)</sup> Wir bemerken an dieser Stelle, dass wir für  $\alpha$ -Picolin bereits das Quecksilbersalz rein erhalten haben und behalten uns die nähere Untersuchung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolins nach dieser Richtung hin — die mögliche Trennung beider — für später vor. Das Quecksilbersalz des  $\alpha$ -Picolins schmilzt bei 150°. Nach dem Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff gelingt es, das  $\alpha$ -Picolin, Sdp. 133—34°, abzuscheiden.

Ferner bemerken wir noch, dass das Basengemisch »Picolin« noch eine bemerkenswerthe Menge Pyridin enthält; selbst in den höchsten Fraktionen finden sich noch Spuren desselben nach ungemein häufigem Fraktioniren. Dieses Pyridin lässt sich aus den Basen ausfällen, wenn man sie in geeigneter Weise mit Pikrinsäure behandelt.

Das Pyridinpicrat schmilzt bei 162°. Die Stickstoffbestimmung ergab 18.38 pCt. Stickstoff. Für die Formel  $C_5H_5NC_6H_2(NO_2)_3OH$  berechnet 18.18 pCt. Stickstoff.

Verhalten warmem Wasser gegenüber. Selbst in verhältnismässiger Verdünnung trübt sich eine wässrige Lösung der Base beim Erwärmen, aus einer concentrirten Lösung scheidet sie sich beim Erwärmen als Oelschicht ab. Sie besitzt einen durchdringenden Geruch, welcher an den des Pfeffermünzöles erinnert. Ihr specifisches Gewicht ist 0.9545 auf Wasser von 0° bezogen.

Bei der Destillation ging die Base vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 142—143° über. Die Elementaranalyse ergab:

	Ber. für $C_7H_9N$	Gefunden
C	78.50	78.69 pCt.
H	8.41	8.16 »

Es blieb jetzt noch zu entscheiden übrig, ob wir es hier mit einem Aethylpyridin oder einem Dimethylpyridin zu thun hatten.

Zur Lösung dieser Frage oxydirten wir die aus dem Quecksilbersalze gewonnene Base mit übermangansaurem Kali. Das Kaliumsalz der entstandenen Säure gab kein schwerlösliches Kupfersalz; es war also keine Pyridinmonocarbonsäure gebildet worden. Auch das Bleisalz war leicht löslich, dagegen war das Silbersalz schwer löslich und wurde zur Isolirung der Säure benutzt. Die Lösung des Kaliumsalzes wurde daher mit Silbernitrat ausgefällt, wodurch ein schleimiger, wenig lichtempfindlicher, farbloser Niederschlag entstand. Dieser wurde nach sorgfältigem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit war farblos. Nach starker Concentration schied sich eine Säure in äusserst zarten, langen Nadeln ab, welche das ganze Volumen der Flüssigkeit ausfüllten. Abfiltrirt und ausgewaschen, wurde die Säure aus heissem Wasser, worin sie sich leicht löst, umkrystallisirt. Aus dieser Lösung schied sie sich beim Erkalten in stark lichtbrechenden, sehr harten, schiefen, farblosen Prismen oder glänzenden Blättern ab, welche nun in kaltem Wasser sehr schwer löslich und selbst in heissem Wasser nicht leicht löslich sind. In kaltem Alkohol ist die Säure schwer löslich, ebenso in warmem; erst in kochendem löst sie sich leicht. In kaltem und warmem Aether ist sie schwer löslich. Die Säure schmilzt bei 226°, bräunt sich bei 225° und zerlegt sich beim Schmelzen unter Aufschäumen in Kohlensäure und Pyridin. Den Beweis hierfür lieferte einerseits der entstehende Niederschlag von kohlensaurem Baryt, wenn man das sich bei der Zerlegung entwickelnde Gas in eine Lösung von Barythydrat leitet, anderseits das Pikrat der zurückbleibenden Base, welches annähernd bei 162°, dem Schmelzpunkt des Pyridinpikrats, schmilzt.

Die Elementaranalyse der Säure ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_5N(COOH)_2$
	I.	II.	
C	50.50	50.21	50.29 pCt.
H	2.96	3.12	2.99 »

Die Darstellung von Derivaten der Säure machte Schwierigkeiten.

Mit kohlensaurem Kupfer gekocht, erhielten wir wohl ein Kupfersalz, welches in stark glänzenden, feinen Nadeln nach Einengen der Mutterlauge auskrystallisirte. Allein es scheint sich dieses Kupfersalz nicht so leicht zu bilden, denn es schied sich neben demselben noch unveränderte Säure aus. Und da wir durch anhaltendes Kochen diese Säure an Kupfer binden wollten, wurde das Kupfersalz reducirt. Mit Baryum und Strontium liefert die Säure keine schönen Salze. Das Calciumsalz aber kann leicht in schönen, mikrokrystallinischen Prismen mit schräg abgestumpfter Basis erhalten werden, wenn man die Säure mit kohlensaurem Kalk kocht. Sie treibt die Kohlensäure sichtlich beim Erwärmen aus, und aus der abfiltrirten Lösung krystallisirt das ziemlich leicht lösliche Calciumsalz beim Erkalten aus. Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Krystallwasser. Die Bestimmung desselben lieferte:

0.1550 Substanz enthielt 0.0200 Wasser, welches 14.81 pCt. Krystallwasser entspricht. Für  $C_7H_5NO_4Ca + 2H_2O$  werden 14.93 pCt. Wasser gefordert.

Die Calciumbestimmung lieferte 0.0360 CaO; angewandte Substanz 0.1340; das gefundene CaO entspricht 19.17 pCt. Ca. Für  $C_7H_5NO_4Ca$  berechnet 19.46 pCt. Ca.

Die Säure bildet in stark chlorwasserstoffsaurer Lösung und bei grossem Ueberschuss von Platinchlorid ein leicht lösliches, in derben Prismen anschliessendes Doppelsalz. Versucht man das überschüssige Platinchlorid zu entfernen, so zersetzt sich das Doppelsalz momentan und es entstehen Pseudomorphosen, indem die farblose Säure (oder deren Chlorhydrat) genau dieselben Formen beibehält, welche das orangegelb gefärbte Platindoppelsalz inne hatte. Wasser, ob mit oder ohne Säurezusatz, bewirkt die Zerlegung am schnellsten. Unsere Säure hat also den basischen Charakter, der den Pyridincarbonensäuren sonst eigen ist, nahezu verloren.

Nach dem Vorstehenden unterliegt es keinem Zweifel, dass bei der Oxydation eine Pyridindicarbonensäure entstanden war, welche, wie es scheint, mit einer von Dewar (Zeitschr. f. Chem. 1871, 116) erhaltenen Säure identisch ist. Daraus folgt ohne weiteres, dass das im käuflichen Picolin vorkommende Lutidin ein Dimethylpyridin ist. Was nun die Stellung der Methylgruppen anbelangt, so halten wir es für wahrscheinlich, dass sie sich beide in der  $\alpha$ -Stellung befinden und

leiten diese Annahme aus dem leichten und glatten Zerfall der Säure in Pyridin und Kohlensäure und aus dem niedrigen Siedepunkt ab.

Das von uns benutzte, aus Thieröl gewonnene, sogenannte Picolin besteht demnach aus 3 Basen: aus  $\alpha$ -Methylpyridin,  $\beta$ -Methylpyridin und (wahrscheinlich  $\alpha\alpha'$ ) Dimethylpyridin. Die Menge des  $\beta$ -Methylpyridins tritt gegen die der beiden anderen wesentlich zurück. In einer Sendung Picolin waren sogar kaum nennenswerthe Spuren desselben zu finden. Andererseits scheint das Picolin von Weidel (diese Berichte XII, 1989) nur aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylpyridin bestanden zu haben.

#### Reduktion des Lutidins.

Das in der vorbeschriebenen Weise gereinigte Lutidin vom Siedepunkt 142—143° wurde der Reduktion mittelst Natrium in alkoholischer Lösung unterworfen.

Wir erhielten eine Piperidinbase, welche den eigenthümlichen ekelhaften Geruch der Piperidine besitzt. Nach einmaligem Fraktionieren ging die Base fast vollständig zwischen 127—130° über.

Sie bildet eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit und ist in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich; bei Gegenwart von Salzsäuregas entwickeln sich starke, weisse Nebel. Ihr spezifisches Gewicht ist = 0.8492 auf Wasser von 4° bezogen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N$
C	74.45	74.33 pCt.
H	12.97	13.26 >
N	12.56	12.38 >

Bezüglich der Derivate dieser Base verweisen wir auf das, was wir oben von dem Chlorhydrat, Bromhydrat und Platindoppelsalz mitgetheilt haben.

Wir beabsichtigen sowohl die Trennungsmethoden, wie die Reduktion der höheren Homologen des Pyridins zu studiren, und behalten uns die Mittheilung der von uns bereits gemachten Erfahrungen für eine folgende Veröffentlichung vor.

Kiel. Neues chemisches Institut.

9. A. Ladenburg: Ueber Derivate des Dimethylpiperidins.

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

«Unter dem Titel »Ueber Bromsubstitutionsprodukte des Dimethylpiperidins und einige sich von diesen ableitende Verbindungen« beschreibt G. Merling einige Versuche, die im Wesentlichen eine Wiederholung dessen sind, was ich vor einigen Jahren veröffentlicht habe (vergl. diese Berichte XIV, 1346 und XV, 1024). Allerdings hat Merling mit Brom und ich mit Jod gearbeitet, was aber in dem Endresultat keinen Unterschied bewirkt. Dieses besteht nämlich in beiden Fällen in der Herstellung einer Base  $C_7H_{13}N$ , die von mir Dimethylpiperidin genannt und viel eingehender untersucht wurde als dies bisher von Merling geschah.

Ich glaube daher auch nicht, dass Merling durch diese Versuche seine Absicht erreichen wird, »die Beziehungen zwischen dem Tropin und dem Piperidin allmählich in ein klareres Licht zu stellen, als dies nach den Untersuchungen von Ladenburg und ihm der Fall ist«. Merling's Untersuchungen haben überhaupt eine solche Beziehung noch nicht aufgedeckt. Aus seinen ersten Versuchen über die Methyl-derivate des Tropins hat Merling im Gegentheil geschlossen, dass die Ansicht, das Tropin sei ein Derivat des Pyridins, irrig ist (diese Berichte XIV, 1833). Später, nachdem ich die diesem Schluss zu Grunde liegenden Thatsachen und dadurch auch den Schluss selbst als unrichtig erkannt hatte, hat Merling durch die Darstellung der Tropinsäure geglaubt, einen Zusammenhang zwischen Tropin und Piperidin gefunden zu haben. Allein bei genauerer Untersuchung hat er auch nicht eine einzige Thatsache zu Gunsten seiner Vermuthungen beibringen können, und man darf wohl jetzt mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Tropinsäure kein Pyridinabkömmling ist. So beruht denn die Auffassung des Tropins als eines Pyridinderivats lediglich auf den von mir gefundenen Thatsachen.



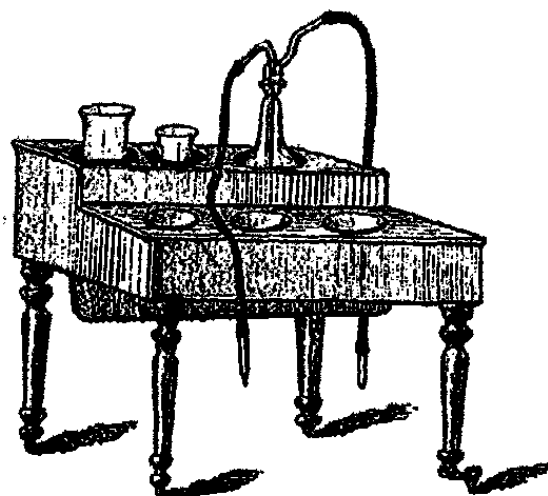
### 10. H. Landolt: Einige Laboratoriumsapparate.

[Mitgetheilt in der Sitzung vom 24. November 1884 vom Verfasser.]

(Eingegangen am 6. Januar.)

1. Eine Combination von Wasserbad mit Heisswassertrichter, welche bei quantitativen Analysen gute Dienste leisten kann, hat nach mehrfachen Abänderungen folgende Gestalt erhalten: Ein aus Kupferblech angefertigter, viereckiger Kasten, dessen ebener Boden 38 cm lang und 25 cm breit ist, zerfällt in einen hintern Theil

Fig. 1.



von 11 cm und einen vordern von 9 cm Höhe, und schliesst oben mit einer treppenförmig gebogenen starken Messingplatte ab. In die als Wasserbad dienende höhere Abtheilung lassen sich durch drei Oeffnungen Bechergläser u. s. w. einsetzen, und es kommen diese auf eine durchlöchernte Blechplatte zu stehen, welche im Innern des Kastens 1 cm hoch über dem Boden sich befindet. Die vordere niedrigere Abtheilung ist von drei, oben mit vorstehendem Rande versehenen Blechtrichtern durchsetzt, in welche

die Glastrichter gesteckt werden. Der Apparat steht auf vier 20 cm hohen Füßen, von denen einer mit Stellschraube versehen ist. Um die Flamme des Gasbrenners, mit welcher man den hintern Theil erhitzt, von den unter den Trichtern stehenden Gläsern abzuhalten, ist am Boden des Kastens ein senkrecht angebrachtes Schutzblech angebracht. Zum Auswaschen der Niederschläge dient eine stets im Wasserbad stehende Spritzflasche, welche auf die in der Zeichnung ersichtliche Weise mit Kautschukröhren versehen ist. Sowohl das Filtriren wie das nachherige Trocknen geht auf den heissen Trichtern sehr rasch von statten.

2. Apparat zum Concentriren sehr verdünnter Lösungen. Derselbe ist dem bekannten Berieselungskühler nachgebildet und besteht aus einem auf drei Füßen schief gestellten Kasten aus Kupferblech, welcher oben eine wellenförmig gebogene, ringsum mit Rand versehene Decke besitzt. Letztere wird an der Aussenseite stark versilbert oder auch aus dünnem Platinblech hergestellt. An den abwechselnden Enden der Rinnen fehlt ein Stück der Erhöhungen, so dass Flüssigkeit, die man von oben herunterlaufen lässt, einen hin-

und hergehenden Weg nimmt. Zur Horizontalrichtung der Rinnen muss eine der beiden niedrigen Säulen mit Stellschraube versehen sein; ebenso ist in dem höhern Fuss eine lange Schraube angebracht, um die Neigung des Apparates ändern zu können. Der Kasten wird durch ein am untern Ende angebrachtes Ueberlaufrohr theilweise mit Wasser gefüllt und hier durch eine kräftige Lampe erhitzt; der Dampf entweicht aus einer am obern Theile befindlichen Oeffnung. Das Gefäss

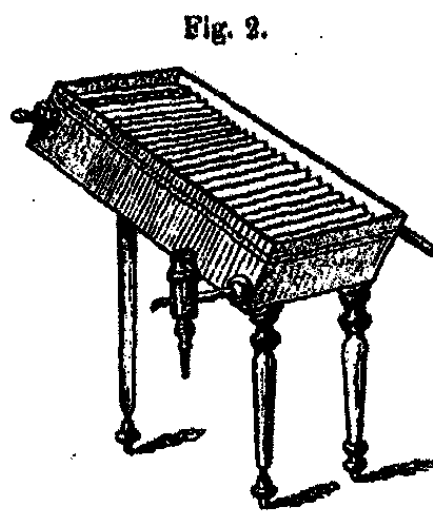


Fig. 2.

mit der zu verdunstenden Lösung stellt man hoch auf, lässt diese mittelst eines mit Quetschhahn versehenen Hebers auf die oberste Rinne fließen und regulirt den Zufluss so, dass nicht etwa vollständige Verdunstung, sondern blos Concentration der Flüssigkeit stattfindet. Es muss daher stets ein Theil derselben durch das am Ende der untersten Rinne befindliche Ablaufröhrchen abtropfen. Ein Apparat mit Kasten von 38 cm Länge, 20 cm Breite und 10 cm Höhe, dessen wellenförmige Oberfläche ca. 850 qcm betrug, verdampfte pro Stunde etwas über 1 Liter Wasser<sup>1)</sup>.

3. Sublimationsvorrichtung. Diese besteht aus einer ca. 150 mm langen und 18 mm weiten, unten geschlossenen Röhre aus dünnem Platinblech, welche oben einen von zwei Glasröhren durchsetzten Stopfen trägt. Durch die längere, tief hineinragende wird kaltes Wasser ein- und durch die andere ausfließen gelassen. Beim Eintauchen des Apparates in einen weithalsigen Kolben, in welchem die zu sublimirende Substanz erhitzt wird, setzt sich diese an das Platinrohr an und kann nach dem Herausziehen mit Leichtigkeit von der Oberfläche abgelöst werden. Bei der Sublimation schwer flüchtiger Körper, welche in einem Platin- oder Porzellantiegel erhitzt werden, ist es nöthig, den herausragenden Theil der Röhre durch einen Schirm aus Blech oder Asbestpappe vor den aufsteigenden Flammgasen zu schützen, indem sich sonst beträchtliche Mengen von Wasser an demselben condensiren. Die Herstellung des beschriebenen Kühlrohres aus Glas, wie solche bereits bei den Destillationsapparaten von Winssinger und von Kreuzler Anwendung gefunden haben, hat sich beim Sublimiren nicht bewährt, indem in Folge der starken Temperaturdifferenz leicht Springen eintritt. Ausserdem haften manche Sublimate, wie z. B. Jod, sehr fest am Glase.

<sup>1)</sup> Die beiden oben beschriebenen Metallapparate sind in der Werkstatt von E. A. Lentz in Berlin, Spandauerstr. 36/37 ausgeführt worden.

## 11. C. Paal: Ueber das Acetonylaceton.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

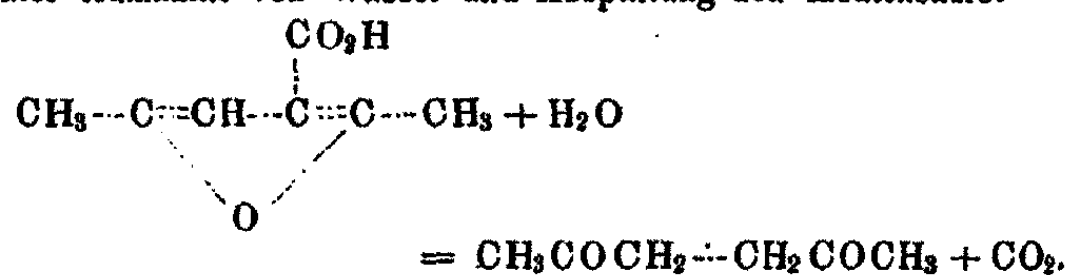
(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner letzten Mittheilung<sup>1)</sup> erwähnte ich eines Körpers  $C_9H_{10}O_2$ , welcher sich aus der Pyrotitarsäure beim Erhitzen mit Wasser bildet und den ich für das dem Acetophenonaceton analog constituirte Acetonylaceton,  $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$ , hielt. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde bestätigt durch das Verhalten des Körpers gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, mit welchen derselbe eine Diisodinitroso- und eine Diphenylhydrazin-Verbindung liefert. Der Diacet-

bernsteinsäureester,  $CH_3COCH---CH---COCH_3$ , welcher den Di-

carbonsäureester des Acetonylacetons darstellt, verhält sich wie letzteres; er verbindet sich mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zum Diphenylzindiacetbernsteinsäureester (Knorr und Bülow)<sup>2)</sup>. Der Satz, dass nur jene Diketone, deren Carbonyle benachbart stehen, mit zwei Molekülen Hydroxylamin oder Phenylhydrazin reagiren, besitzt demnach keine allgemeine Giltigkeit.

Die Bildung des Acetonylacetons aus der Pyrotitarsäure erfolgt unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure:



## Acetonylaceton.

Zur Darstellung dieses Körpers wird Pyrotitarsäure mit dem 5—6fachen Gewichte Wasser im zugeschmolzenen Rohr ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf  $150-160^\circ$  erhitzt. Im Rohre herrscht in Folge der abgespaltenen Kohlensäure ziemlich starker Druck. Nach dem Erhitzen ist die Pyrotitarsäure vollständig verschwunden. Der Röhreninhalt stellt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, welche nur sehr geringe Mengen harziger Produkte enthält. Derselbe wird mit Kaliumcarbonat versetzt, worauf sich das Doppelketon als dunkelgefärbte

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2756.<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2057.

Flüssigkeit über der Kaliumcarbonatlösung abscheidet. Durch zweimalige fraktionirte Destillation erhält man das Acetonylaceton in vollkommen reinem Zustande. Die Ausbeute ist bei Anwendung reiner Säure fast quantitativ.

Während es Waltner<sup>1)</sup> nicht gelang, aus dem Acetonylacetessigester,  $\text{CH}_3\text{COCHCH}_2\text{COCH}_3$ , das Diketon zu erhalten, fand ich,



dass sich dasselbe auch direkt aus dem Ester durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf ungefähr  $160^\circ$  im Einschmelzrohr bildet. Der grösste Theil des Esters verharzt, aus der wässerigen Lösung wird das Acetonylaceton neben Alkohol und wahrscheinlich auch Aceton durch Kaliumcarbonat abgeschieden und durch fraktionirte Destillation von den Beimengungen getrennt. Die Ausbeute ist gering.

Das neue Doppelketon stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche dar, welche unzersetzt bei  $187-188^\circ$  (uncorr.) siedet. Es ist in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, dagegen unlöslich in concentrirter Kalilauge und Kaliumcarbonatlösung. Durch Schwefelsäure wird es schon in der Kälte bei längerer Einwirkung verharzt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$
C	63.04	63.15 pCt.
H	8.98	8.77 >

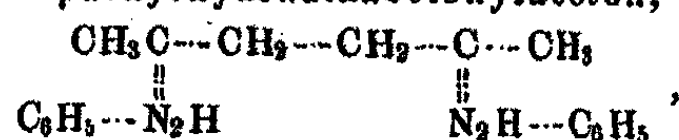
**Diisonitrosoacetonylaceton,**  
 $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}(\text{OH})\text{CH}_3$ .

Die Verbindung scheidet sich beim Vermischen einer concentrirten, wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Acetonylaceton und Kaliumcarbonat in berechneten Mengen nach kurzem Stehen in weissen zu Büscheln vereinigten, prismatischen Krystallen aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig Wasser erhält man die Substanz in reinem Zustande. Sie ist leicht löslich in Mineralsäuren, freiem Alkali, heissem Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heissem Benzol, aus welchem sie in weissen, atlasglänzenden Blättern krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $134-135^\circ$ , höher erhitzt, zersetzt sich die Verbindung unter Schwärzung und Gasentwicklung.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
C	49.70	50.00 pCt.
H	8.74	8.33 >
N	19.42	19.44 >

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 66.

## Diphenylhydrazinacetonylaceton,



bildet sich bei kurzem Erhitzen von Acetonylaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin. Beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man das Doppelketon mit einer wässrigen Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin zusammenbringt. Die neue Substanz scheidet sich ölförmig ab, wird aber nach einiger Zeit fest. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man dieselbe in reinem Zustande in Form fast weisser, glänzender Blätter vom Schmelzpunkt 120°, welche in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Ligroin fast unlöslich sind. Auch in Mineralsäuren löst sich die Verbindung, wobei jedoch Zersetzung eintritt. Sie ist ziemlich unbeständig, schon nach kurzer Zeit färbt sie sich gelb und verharzt allmählich.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$
C	73.08	73.47 pCt.
H	7.44	7.48 »
N	18.78	19.05 »

## 12. M. Senff: Ueber die trockene Destillation des Holzes.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Meine praktische Thätigkeit auf dem Gebiete der trockenen Destillation des Holzes liess es mir wünschenswerth erscheinen, umfassendere sorgfältige Ausbeutebestimmungen durchzuführen. Wenn gleich durch die von mir erhaltenen Zahlen im Grunde nichts neues constatirt wird, so sind dieselben doch sehr wohl geeignet, mehrere dem Praktiker bekannte Thatsachen übersichtlich zu illustriren und zahlenmässig zu belegen.

Die Versuche wurden in kleinem Maassstabe im Laboratorium ausgeführt. Wenn gleich somit keine direkten Betriebsversuche, so wurden dieselben doch dem Grossbetriebe durchaus analog ausgeführt, so dass kein Zweifel obwaltet, dass die erlangten Ausbeuten unter Voraussetzung desselben Materials in einem rationell eingerichteten

und gut geleiteten Betriebe mindestens ebenso hohe sein müssen. Jedenfalls haben Laboratoriumsversuche den Vortheil grösserer Präcision und Sicherheit und bilden eine zuverlässigere Basis für Vergleichung der einzelnen Resultate unter einander, worauf es mir vor Allen ankam.

Zu den Versuchen diente eine gusseiserne, liegende, cylindrische Retorte von 60 cm Länge und 20 cm Durchmesser, welche in einen kleinen Heerd eingemauert war. Dieselbe konnte vermittelst Deckel und Schraubenbügel bequem hermetisch verschlossen werden. Die die Destillationsprodukte condensirende Kühlschlange war so lang und der Kühlwasserzuluß so reichlich, dass selbst bei schnellstem Operiren eine völlige Kühlung immer zu bewirken war. Das uncondensirte Gas wurde vom flüssigen Destillat vermittelst eines kleinen Winkelsyphons getrennt, durch ein Rohr abgeleitet und entzündet. Färbung und Grösse der Gasflamme geben neben den übrigen Merkmalen eine sichere Beurtheilung des jeweiligen Ganges der Operation.

Ich fasste zunächst zwei Gesichtspunkte ins Auge:

1. Die Vergleichung der Ausbeuten verschiedener Holzarten (verschiedene Baumspecies — verschiedene Theile desselben Baumes — dasselbe Holz in gesundem oder kranken Zustande) bei gleich geleiteter Destillation.
2. Die Vergleichung der Ausbeuten ein und derselben Holzart bei langsam und bei schnell geleiteter Destillation.

Zu beiden Versuchsreihen wurde lufttrockenes Holz verwandt. Die Durchführung analoger Versuche mit frischem Holz hoffe ich demnächst beendigen zu können.

Auf die Auswahl des Holzmaterials wurde die grösste Sorgfalt verwandt. Als gesundes Holz wurde nur allerbeste Qualität ausgesucht; unter anbrüchigem Holz wird stark zersetztes verstanden, welches in feuchtem Zustande schwammig, im trockenen mehr oder weniger leicht zerbröckelnd ist. Brand tritt bei Astholz von Laubbäumen ein, wenn dasselbe unter intakter Rinde im Freien zum Zwecke des Trocknens aufgestapelt wird. Dasselbe büsst dabei seine zähe faserige Struktur völlig ein und wird spröde und brüchig. Als Astholz wurden Zweige gewählt, welche höchstens 6 cm Durchmesser hatten. Wo nicht das Gegentheil angegeben, wurden sämtliche Hölzer mit der ihnen anhaftenden Rinde — dem Betriebe im Grossen entsprechend — verkohlt.

Das Holzmaterial war in Stücken von 20 cm Länge und 2—3 cm Dicke sehr lange Zeit in gewöhnlicher Zimmerluft abgelagert; künstliches Trocknen wurde gänzlich vermieden.

Um den Gegensatz zwischen langsamer und schneller Verkohlungsart möglichst zu verschärfen, wurde folgendermassen operirt:

Im ersten Falle wurde die Retorte erst nach dem Beschicken und Schliessen angeheizt und während des ganzen Verlaufes der Destillation ein regelmässiges kleines Feuer unterhalten, während im zweiten Falle die leere Retorte zuvörderst zu lebhaftem Rothglühen gebracht wurde und hierauf das mit Hilfe eines Drahtes in passende Bündel vereinigte Holz schnell in die Retorte geschoben und letztere sofort geschlossen wurde. Durch kräftiges Feuer wurde die Retorte während der ganzen Destillationsdauer in Rothgluth erhalten. Je nach dem Holzsortiment fasste die Retorte etwa 4—6 kg Holz und dauerte eine langsame Verkohlungsart etwa 6 Stunden, während eine schnelle in circa der Hälfte dieser Zeit beendet war.

Erwähnt sei noch, dass die jeder langsamen Verkohlungsart correspondirende schnelle nicht nur mit genau gleichwerthigem Materiale ausgeführt wurde, sondern auch zur selben Zeit, um etwaige kleine Abweichungen im Feuchtigkeitsgehalt des Holzes möglichst auszu-schliessen.

Nach beendigter Destillation blieb die Retorte bis zu völligem Erkalten geschlossen. Sofort nach dem Oeffnen wurde die rückständige Holzkohle gewogen. Nach mehrwöchentlichem Lagern in gewöhnlicher Zimmerluft wurde ihre Gewichtszunahme constatirt.

Das Gesamtdestillat setzt sich zusammen aus Rohessig und Theer. Beide wurden mittelst des Scheidetrichters getrennt. Das uncondensirte Gas wurde als Differenz ermittelt: Holz — (Gesamtdestillat + Holzkohle) = Uncondensirtes Gas.

Eine Ermittlung des neben der Essigsäure wichtigsten Destillationsproduktes, des Holzgeistes, wurde als in kleinem Maassstabe schwierig und unzuverlässig nicht angestrebt. Es ist bekannt, dass die Ausbeute daran mit der an Essigsäure annähernd proportional zu- oder abnimmt, weshalb die unten angegebenen Zahlen auch allein genügen, den Verlauf des Processes zu erkennen und ein Urtheil über den Ausbeutewerth zu gewinnen.

Dieselben sind nach der Ausbeute an wasserfreier Essigsäure bei langsamer Verkohlungsart geordnet:

## 100 kg lufttrockenes Holz ergaben:

	Holz-Sortiment	Gesamt- desillat kg	Theer kg	Rohessig		Wasser- freie Säure kg	Holzkohle		Uncon- densirte Gase kg
				kg	Säure pCt.		kg	Gewichts- zunahme pCt.	
1.	Carpinus Betulus L. Stamm, gesund.	a.	4.75	47.65	13.50	6.43	25.37	6.09	22.93
		b.	5.55	42.97	12.18	5.23	20.47	10.03	31.01
2.	Rhamnus Frangula L. Ge- schälte Stämmchen, gesund. 1)	a.	7.58	45.21	13.38	6.05	26.50	5.09	20.71
		b.	5.15	40.23	11.16	4.49	22.53	6.85	32.09
3.	Alnus glutinosa Gaertn. Stamm, geschält, gesund. 1)	a.	6.39	44.14	13.08	5.77	31.56	6.29	17.91
		b.	7.06	40.70	10.14	4.13	21.11	9.52	31.13
4.	Betula alba L. Stamm, gesund.	a.	5.46	45.59	12.36	5.63	29.24	1.29	19.71
		b.	3.24	39.74	11.16	4.43	21.46	7.37	35.56
5.	Sorbus aucuparia L. Stamm, gesund.	a.	7.43	44.11	12.60	5.56	27.84	4.62	20.62
		b.	6.41	39.99	10.41	4.16	20.20	8.72	33.40
6.	Fagus sylvatica L. Stamm, gesund.	a.	5.85	45.80	11.37	5.21	26.69	4.61	21.66
		b.	4.90	39.45	9.78	3.86	21.90	8.45	33.75
7.	Fagus sylvatica L. Ast, gesund.	a.	4.81	45.08	11.40	5.14	26.19	5.95	23.92
		b.	2.90	40.24	10.89	4.38	21.30	8.99	35.56
8.	Populus tremula L. Stamm, gesund.	a.	6.90	40.54	12.57	5.10	25.47	—	27.09
		b.	6.91	39.45	11.04	4.36	21.33	—	32.31

1) Pulverholz.



Holz-Sortiment	Gesamtdestillat kg	Theer kg	Rohessig		Wasser- freie Säure kg	Holzkohle		Uncon- densirte Gase kg
			kg	Säure pCt.		kg	Gewichtszunahme pCt.	
9. Fagus silvatica L. Ast, brandig.	a. 51.31	3.56	47.75	10.08	4.81	23.23	7.56	25.46
	b. 47.32	5.99	41.33	8.88	3.67	20.98	—	31.70
10. Quercus Robur L. Stamm, gesund.	a. 48.15	3.70	44.45	9.18	4.08	34.68	4.67	17.17
	b. 45.24	3.20	42.04	8.19	3.44	27.73	6.36	27.03
11. Pinus Abies L. Stamm, gesund.	a. <sup>1)</sup> 45.37	4.42	40.95	6.66	2.73	30.27	4.35	24.36
	b. 51.75	9.77	41.98	5.70	2.39	24.18	6.98	24.07
12. Pinus Larix L. Stamm, gesund.	a. 51.61	9.30	42.31	6.36	2.69	26.74	8.08	21.65
	b. 43.77	5.58	38.19	5.40	2.06	24.06	8.72	32.17
13. Pinus Abies L. Stamm, An- bruch.	a. <sup>1)</sup> 46.92	5.93	40.99	5.61	2.30	34.30	4.82	18.78
	b. 46.35	6.20	40.15	4.44	1.78	24.24	9.63	29.41
14. Pinus Abies L. Ast, gesund.	a. 46.34	8.13	38.21	5.82	2.22	25.55	9.33	28.11
	b. 43.85	5.44	38.41	4.20	1.61	23.35	9.93	32.80
15. Pinus Abies L. Borke.	a. 40.53	6.99	33.54	3.34	1.12	30.24	—	29.23
	b. 37.80	5.36	32.44	2.64	0.86	31.59	—	30.61

<sup>1)</sup> Nicht vollständig durchgekohlt.

Die Zahlen der Reihen a repräsentiren die Resultate langsamer, die unter b schneller Verkohlung.

Aus den Versuchen geht hervor:

I. Hinsichtlich der Vergleichung der verschiedenen Holzsortimente unter einander bei gleicher Verkohlungsart:

1. Die gewichtlichen Ausbeuten an Rohessig, Theer, Holzkohle und Gas sind bei den verschiedensten Hölzern nicht wesentlich verschieden.
2. Sehr verschieden hingegen ist der procentische Säuregehalt des gewonnenen Rohessigs und damit der Gewinn an wasserfreier Säure.
3. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Laubhölzer höchst vortheilhaft von den Nadelhölzern.
4. Stammholz ergiebt mehr Säure als Astholz.
5. Holz ergiebt mehr Säure als Rinde.
6. Gesundes Holz ergiebt mehr Säure als krankes.

II. Hinsichtlich der Vergleichung langsamer mit schneller Verkohlung:

1. Schnelle Verkohlung ergiebt mehr uncondensirtes Gas auf Kosten der Ausbeute an Gesamtdestillat wie an Holzkohle.
2. Die schnelle Zersetzung ergiebt ein bedeutend säureärmeres Destillat.
3. Die von schneller Verkohlung resultirende Holzkohle ist viel hygroskopischer als die durch langsame Destillation erzeugte.

Halle a/S. im Januar 1885.

### 13. Ira Remsen: Ueber die Einwirkung von Alkohol auf Diazoverbindungen.

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

Die Beobachtungen von A. W. Hofmann<sup>1)</sup>, Hallen<sup>2)</sup> und Wroblewsky<sup>3)</sup> über diesen Gegenstand veranlassen mich, auf eine frühere Beobachtung aufmerksam zu machen, welche im hiesigen Laboratorium gemacht und in dem American Chemical Journal<sup>4)</sup> und auch im Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1917.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1887.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2703.

<sup>4)</sup> P. H. Brown, American Chemical Journal, Vol. 4, p. 374.

zug in diesen Berichten<sup>1)</sup> beschrieben wurde. Gelegentlich einer Untersuchung über die Oxydation des Nitrometaxylois,  $C_6H_3 \cdot NO_2(1) \cdot CH_3(2) \cdot CH_3(4)$ , haben Kuhara und ich<sup>2)</sup> die Nitrotoluylsäure,  $C_6H_3 \cdot NO_2(1) \cdot CH_3(2) \cdot CO_2H(4)$ , erhalten. Beim Versuche, diese Säure mittelst der Griess'schen Reaktionen in die entsprechende Toluylsäure überzuführen, haben wir eine neue Säure erhalten, welche von der Metatoluylsäure durchaus verschieden war. Später hat P. H. Broun auf meine Veranlassung die Untersuchung dieser Säure aufgenommen und

gezeigt, dass sie Aethoxymetatoluylsäure,  $C_6H_3 \begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ CH_3 & (2) \\ CO_2H & (4) \end{cases}$ , ist.

Aehnliche Beobachtungen sind übrigens von Hayduck<sup>3)</sup> und später von Zander<sup>4)</sup> gemacht worden.

Ganz neulich hat Hr. A. G. Palmer im hiesigen Laboratorium gefunden, dass, wenn man die Diazoverbindung aus Amidotoluolsulfon-

säure,  $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ SO_3H & (2) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$ , mit Alkohol kocht, sie theilweise in die Toluol-

sulfonsäure und theilweise in die Aethoxytoluolsulfonsäure übergeführt wird. Wie bekannt, lässt sich diese Diazoverbindung unter gewöhnlichem Druck ohne Veränderung mit Alkohol kochen, während unter einem Druck, welcher einer Quecksilbersäule von ungefähr 300 mm entspricht, Reaktion stattfindet. Nach unseren Versuchen nun scheint der Charakter der Reaktion von dem Druck abhängig zu sein und Versuche sind augenblicklich im Gange zu entscheiden, ob hoher Druck die Bildung der Aethoxyverbindung befördert oder nicht. Wir hoffen, dass es uns gelingen wird, die relativen Mengen der Toluolsulfonsäure und der Aethoxyverbindung zu bestimmen, welche bei verschiedenen Drucken entstehen.

Johns Hopkins University, Baltimore, 29. Dec. 1884.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 570.

<sup>2)</sup> American Chemical Journal Vol. 3, p. 426.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 215.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 198, 25.

14. Jacques Perl: Ueber einige Thiosulfonsäuren und Sulfonsäuren des Toluols.

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

Im Jahre 1877 veröffentlichte Schwanert<sup>1)</sup> eine ausführliche Arbeit über zwei Dinitrotoluolsulfonsäuren, welche vorher zwar schon von Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> beobachtet, aber wenig studirt worden waren.

Ersterer hatte dieselben durch abermalige Nitrirung der Reaktionsprodukte aus Toluol, Schwefelsäure und Salpetersäure — *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure und *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfonsäure — erhalten.

Die Salze der ersteren sind in Wasser schwer löslich:

100 g Lösung enthielten nach 8 Tagen:

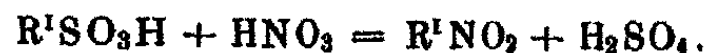
- I) bei 12° C. = 1.117 g trocknes *o*-nitrotoluol-*p*-sulfonsaures Blei;
- II) bei 11.5° C. = 1.12 g trocknes *o*-nitrotoluol-*p*-sulfonsaures Blei.

Die Salze der letzteren sind in Wasser leicht löslich:

100 g Lösung enthielten nach 9 Tagen:

- I) bei 16.5° C. = 11.2 g trocknes *p*-nitrotoluol-*o*-sulfonsaures Calcium;
- II) bei 10.75° C. = 10.9 g trocknes *p*-nitrotoluol-*o*-sulfonsaures Calcium.

Beim Nitriren sowohl der *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure als auch der Isomeren fiel mir der Umstand auf, dass beide Male ein und dasselbe Dinitrotoluol, Schmelzpunkt 71° C., CH<sub>3</sub>:NO<sub>2</sub>:NO<sub>2</sub> = 1:2:4, als Nebenprodukt auftritt. Dies gestattet die Schlussfolgerung, dass bei beiden Nitirungen die neu hinzutretende Nitrogruppe die Sulfo-Gruppe substituirt:



Das von Schwanert<sup>3)</sup> wohlcharakterisirte Dinitrotoluol-*p*-sulfonchlorür war auf Veranlassung des Hrn. Prof. Limpricht der Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit.

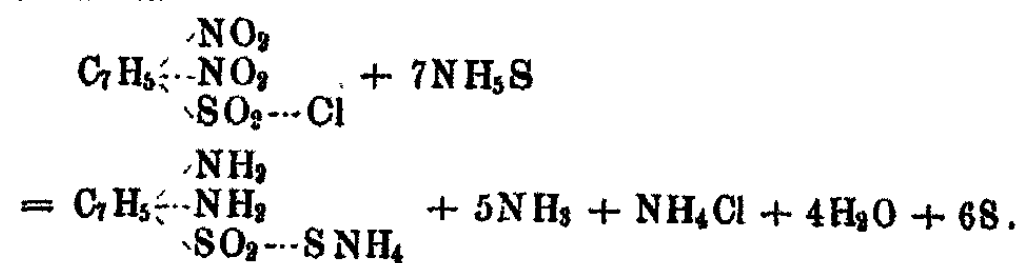
Es wurde in kleinen Portionen in concentrirtes Ammoniumhydro-sulfid eingetragen, in welchem es sich unter stürmischer Gasentwicklung auflöste. Wie vorauszusehen war, wurden durch die energische

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 186, 342.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 21.

<sup>3)</sup> loc. cit.

Reaktion alle drei Seitenketten des Chlorürs alterirt, und zwar folgendermaassen:



Das entstandene thiosulfonsaure Ammonsalz wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade vom überschüssigen Schwefelammonium befreit, wobei die Vorsichtsmaassregel, dass die Lösung alkalisch bleibe, wohl zu beachten ist.

Aus der vom reichlich abgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Lösung fällt ein Ueberschuss von Eisessig ein feines, glänzendes Krystallpulver, bestehend aus:

#### Diamidotoluol-*p*-thiosulfonsäure.

Diese krystallisirt aus Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, in kleinen, seidglänzenden, graden Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und sich bei 152° C. dunkel färben. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich.

Analysenergebnisse:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2)_2\text{SO}_2\text{SH}$
	I.	II.	
S	29.23	—	29.35 pCt.
N	13.0	13.13	12.84 »
C	38.3	—	38.5 »
H	4.75	—	4.6 »

Löslichkeitsbestimmung:

100 g wässriger Lösung enthielten nach 10 Tagen:

- I) bei 13° C. = 0.084 g Säure;
- II) bei 13½° C. = 0.098 g Säure.

Wird die Thiosulfonsäure in siedendem Wasser gelöst und mit Bleicarbonat versetzt, so entwickelt sich Kohlensäure, und aus der filtrirten Lösung krystallisirt nach längerem Stehen über Schwefelsäure in kleinen, halbkugligen Drusen ein leicht lösliches, bräunliches Bleisalz,  $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2)_2\text{SO}_2\text{S}]_2\text{Pb}$ .

	Gefunden	Berechnet
Pb	32.09	32.29 pCt.

Behandelt man die Säure ebenso mit Natriumcarbonat, so resultirt ein in bräunlichen, treppenartig aufgebauten, grossen Tafeln krystallisirendes, zerfliessliches, aber in Alkohol unlösliches Natriumsalz.

Auf dem Platinblech werden die sechseckigen Tafeln beim Erhitzen milchweiss, dann verbrennen sie unter lebhaftem Nachglühen.

Die mit Alkohol erhaltene weisse Fällung wurde bei 120° getrocknet und analysirt:

	Gefunden	Berechnet
S	26.75	26.66 pCt.

Der mit Silbernitrat aus der Ammonsalzlösung erhaltene, unlösliche Niederschlag wurde unter Lichtabschluss getrocknet und analysirt; er stellte sich als regulär zusammengesetztes Silbersalz,



heraus:

	Gefunden	Berechnet
Ag	33.39	33.23 pCt.

#### Reaktion der Thiosulfonsäure.

Die wässrige Lösung des neutralen, thiosulfonsauren Ammons giebt mit folgenden Salzen schwerer Metalle charakteristische Niederschläge:

Basisches Bleiacetat . . .	weiss, voluminös,
Zinnchlorür . . . . .	weiss, pulverig,
Quecksilberchlorid . . .	gelblich,
Quecksilberoxydulnitrat .	mausgrau,
Kupfersulfat . . . . .	schmutzigbraun,
Eisenchlorid . . . . .	graubraun,
Silbernitrat . . . . .	käsigt, wenig nachdunkelnd, in Ammoniak sehr schwerlöslich.

Sämmtliche Niederschläge sind in Wasser unlöslich. Wird die Thiosulfonsäure in Wasser suspendirt und mit conc. Salzsäure gekocht, so scheidet sich Schwefel ab, und das Filtrat giebt, mit einem Alkali übersättigt, einen äusserst voluminösen, aus grauweissen Flocken bestehenden Niederschlag von

#### Toluolparasulfindiamin.

Einen analogen Körper mit basischen Eigenschaften stellten Heffter<sup>1)</sup> und Paysan<sup>2)</sup> aus *p*-Nitrotoluol-*o*-thiosulfonsäure, bezw. *o*-Nitrotoluol-*p*-thiosulfonsäure dar. Beiden Chemikern gelang es, die entsprechende Verbindung krystallisirt zu erhalten, so dass sie durch die Analyse feststellen konnten, dass die Base genau dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie die gleichzeitig entstehende Sulfin-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 221, 355.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 221, 364.

säure. Den Namen Toluolsulfindiamin gebe ich der Substanz nach dem Vorgang von Heffter und Paysan, welche die entsprechenden Monoamine unter denselben Bedingungen erhalten haben. Analysiren konnte ich sie nicht, weil es nicht gelang, sie rein zu erhalten; auch ist die Ausbeute sehr gering.

Die Base ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. In Säuren löst sie sich, doch sind die Salze zerfliesslich und zersetzen sich beim Einengen.

Das Amin verbrennt, ohne vorher zu schmelzen, unter starkem Aufblähen und hinterlässt eine sehr schwer verbrennliche Kohle.

Die vom Amin abfiltrirte alkalische Mutterlauge giebt, mit Eisessig übersättigt, einen beträchtlichen Niederschlag von

#### Diamidotoluol-*p*-sulfinsäure.

Diese krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weichen, seideglänzenden, beiderseitig zugespitzten Nadeln, die sehr langsam über Schwefelsäure verwittern und ihren Glanz verlieren. Nach einmaligem Umkrystallisiren mit Hilfe von wenig Thierkohle vollständig weiss, wird sie bei längerem Stehen am Licht etwas grau. Sie ist in heissem Wasser äusserst schwer, in kaltem fast unlöslich; unlöslich ist sie auch in Alkohol, Aether und Essigsäure; löslich in Mineralsäuren, sehr leicht auch in Alkalien.

#### Analysenergebnisse:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_5(NH_2)_2SO_2H + 1 aq.$
	I.	II.	
S	17.2	17.23	17.25 pCt.
C	44.97	—	45.16 »
H	5.62	—	5.37 »
H <sub>2</sub> O	8.53	8.7	8.8 »

#### Löslichkeitsbestimmung:

100 g wässrige Lösung enthielten nach 12 Tagen:  
bei 20<sup>1</sup>/<sub>2</sub>° C. = 0.0474 g trockene Säure.

Durch Kochen der in Wasser suspendirten Säure mit Bleicarbonat entsteht unter Kohlensäureentwicklung das Bleisalz; es krystallisirt in leichtlöslichen, bräunlichen, mikroskopischen Nadeln, die sich zu dünnen, glänzenden Schuppen vereinigen. Bei 120° C. verliert es 2 Mol. Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
Pb	35.4	35.8 pCt.
H <sub>2</sub> O	6.01	5.87 »

Die übrigen Salze wurden für unkristallisirbar und alkohollöslich befunden.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Sulfinssäure reichlich; jedoch beim Eindampfen zersetzen sich die Lösungen, und beim langsamem Verdunsten derselben krystallisirt die Sulfinssäure unverändert wieder heraus.

Durch Digestion mit Schwefelammonium geht sie leicht wieder in die homologe Thiosulfonsäure über.

Da aus dem Dinitrotoluolsulfonchlorür mit Ammoniumhydrosulfid eine Diamidoverbindung erhalten worden war, so schien es lohnend zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, vermittelst schwächerer Reduktionsmittel im Chlorür die Sulfogruppe direkt in die Sulfingruppe zu verwandeln, ohne dass gleichzeitig die Nitrogruppen mit angegriffen würden. Diese Aussicht war um so verlockender, da eine Dinitrotoluolsulfinsäure von der Eigenschaft der leichten Zersetzbarkeit, die bei den Amidosulfinsäuren von der Neigung Aminbasen zu bilden herrührt, frei sein müsste.

Nach der von Schiller und Otto<sup>1)</sup> angegebenen Methode wurde eine alkoholische Lösung des Chlorürs mit Zinkstaub behandelt. Es erfolgte schwache Erwärmung, im Uebrigen ging die Reaktion sehr ruhig vor sich. Nachdem eine Probe sich vollständig in Wasser gelöst, wurde die Operation für beendet angesehen. Durch Ueberführung in das gut krystallisirbare Baryumsalz wurde das Produkt isolirt und ergab, mit Schwefelsäure genau zersetzt, die

#### Dinitrotoluol-(p)-sulfinsäure.

Dieselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und zum Festwerden erst durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure zu bringen. Auf dem Platinblech schmilzt sie und verbrennt dann mit leuchtender Flamme.

Das Baryumsalz ist ziemlich leicht löslich und wird bei sehr vorsichtiger Krystallisation in schönen, glasglänzenden, durchsichtigen Täfelchen erhalten, die an der Luft schon verwittern, ihr Krystallwasser aber erst bei 210° vollständig verlieren. Auf dem Platinblech verpufft es unter lebhaftem Aufsprühen.

Die Baryumbestimmung ergab 21.43 und 21.55 pCt.

Berechnet für  $[C_7H_5(NO_2)_2SO_2]_2Ba = 21.85$  pCt. Ba.

Das Kaliumsalz ist in Wasser etwas schwerer löslich, als das Baryumsalz. Es krystallisirt in harten, gelblichen Krusten ohne Krystallwasser und verpufft heftig schon am glimmenden Span.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1585.



Die Kaliumbestimmung lieferte 13.9 pCt. Kalium; die Theorie verlangt für  $C_7H_5(NO_2)_2SO_2K = 13.7$  pCt.

Die Schwefelbestimmungen lieferten 10.8 und 10.9 pCt. S; berechnet 11.26 pCt. Schwefel.

Das Bleisalz krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, die bei  $140^\circ$  entweichen, in gelblichen Krusten, die aus mikroskopischen Prismen bestehen. Es ist noch leichter in Wasser löslich, als das Baryumsalz.

Die Analyse ergab 29.4 pCt. Blei und 7 pCt. aq.

Die Formel  $[C_7H_5(NO_2)_2SO_2]_2Pb + 3aq$  verlangt 29.7 pCt. Blei und 7.19 pCt. Krystallwasser.

Eine concentrirte wässrige Lösung des Dinitrotoluol-(*p*)-sulfinsäuren Baryts reagirt folgendermaassen auf die nachstehenden Salze schwerer Metalle:

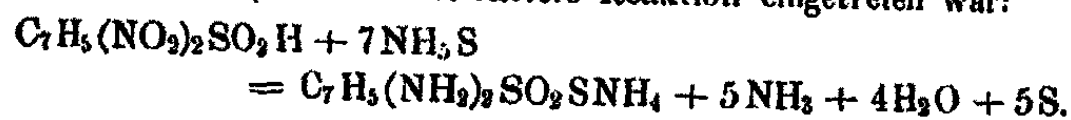
Bas. Bleiacetat — weisse Flocken, unlöslich in Wasser, löslich im Ueberschuss.

Neutr. Bleiacetat	. . . .	keine Fällung.
Quecksilberchlorid	. . . .	» »
Silbernitrat	. . . .	» »

Quecksilberoxydulnitrat — gelbliche, voluminöse Flocken, unlöslich in Wasser, löslich im Ueberschuss.

Der innige Zusammenhang dieser Sulfinsäure mit den oben beschriebenen Amidverbindungen als gemeinschaftliche Derivate des Dinitrotoluol-(*p*)-sulfonchlorürs trat durch folgende Reaktion deutlich hervor:

Dinitrotoluolsulfinsäure wurde in concentrirtes Ammoniumhydro-sulfid eingetragen; es fand heftige Reaction statt, und die vom Schwefelwasserstoff befreite Lösung gab mit Salzsäure den krystallinischen Niederschlag der oben beschriebenen Diamidotoluolthiosulfonsäure. Krystallisation, Löslichkeitsverhältniss in Wasser und die bekannten Niederschläge mit den Salzlösungen der schweren Metalle versicherten mich, dass die erwartete Reaction eingetreten war:



Die vorstehenden Versuche sind unter dem werthvollen Beistande des Hrn. Professor Limpricht im Jahre 1883 in dem Greifswalder Universitätslaboratorium ausgeführt worden.

15. A. E. Ekstrand: Ueber Mononitro- $\alpha$ -naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ uren.

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

Im Besitze einer grösseren Menge  $\alpha$ -Naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure habe ich jetzt meine früheren Versuche<sup>1)</sup> über die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf eine Eisessiglösung der  $\alpha$ -Naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure in etwas grösserem Massstabe wiederholen können. Es hat sich dabei herausgestellt, dass, wie ich früher gefunden, zwei Mononitrosäuren gebildet werden. Diese sind das Hauptprodukt der Einwirkung; ausserdem bildet sich auch ein indifferentes Körper, der mit Wasserdämpfen flüchtig und wahrscheinlich das schon bekannte Mononitronaphtalin vom Schmp. 61° ist, weil er nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 60° schmolz; übrigens treten auch schmierige Nebenprodukte saurer Natur auf, sind aber nicht näher untersucht worden. Die ziemlich concentrirte Essigsäurelösung der Naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure wird mit einem Ueberschuss an rauchender Salpetersäure versetzt, einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und nachher erkalten gelassen. Dabei füllt sich die Lösung allmählich mit feinen Krystallnadeln, welche fast reine Mononitro- $\alpha$ -naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure vom Schmp. 239° sind. Die Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, so lange ein Niederschlag noch entsteht, der Niederschlag mit Sodalösung digerirt, das Gelöste mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der jetzt entstehende Niederschlag von Nitrosäuren wird in warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich zuerst in feinen weichen Nadeln die Säure vom Schmp. 239° heraus. Beim Concentriren der Lösung und Stehenlassen scheidet sich nachher in harten Prismen die Säure vom Schmp. 215° aus.

Mononitro- $\alpha$ -naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure vom Schmp. 215° C.

Krystallisirt aus Alkohol in harten, ziemlich grossen, gelblich weissen Prismen, löst sich leicht in warmem, wenig in kaltem Alkohol und Eisessig. Löst sich auch obwohl weniger in Aether und Benzol. Die Reindarstellung gelingt daher leicht durch Lösen in warmem Alkohol und Krystallisiren-lassen.

Die Säure löst sich auch in kochendem Wasser, sehr wenig dagegen in kaltem, indem 1 Theil ungefähr 259 Theile Wasser zur Lösung braucht. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in kleinen Nadeln. Die Säure scheint sehr wenig sublimirbar zu sein. Der Schmelzpunkt lag auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 215° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> COOH
N	6.8	6.5 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1393.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in harten, gelblichen, oktaëdrischen Krystallen, die bei 68—69° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2COOC_2H_5$
C	63.5	63.6 pCt.
H	5.1	4.5 »

Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt nach Verdampfen bis fast zur Trockniss in gelben Tafeln.

Das Calciumsalz,  $(C_{10}H_6NO_2COO)_2Ca + 3H_2O$ , erhalten durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat in Wasser, krystallisirt in gelben langgestreckten Tafeln, die zur Lösung gegen 160 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur erfordern. Das lufttrockne Salz verlor beim Erhitzen auf 130° 10.4 pCt. Wasser (ber. 10.2 pCt.); der wasserfreie Rückstand gab 8.2 pCt. Calcium (ber. 8.4 pCt.).

Das Baryumsalz,  $(C_{10}H_6NO_2COO)Ba + 6H_2O$ , wie das vorige dargestellt, bildet feine, gelbe Nadeln, die in Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr leichtlöslich sind; das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor bei 140° 15.9 pCt. Wasser (ber. 15.9 pCt.); der Rückstand gab 24.1 pCt. Baryum (ber. 24.1 pCt.).

Das Bleisalz,  $(C_{10}H_6NO_2COO)_2Pb + H_2O$ , bereitet wie die vorigen, bildet gelbe prismatische Krystalle, die in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz sind. Das lufttrockne Salz verlor bei 130° 3.4 pCt. Wasser (ber. 2.7 pCt.). Der Rückstand gab 31.7 pCt. Blei (ber. 32.4 pCt.).

Bei meinen früheren Versuchen<sup>1)</sup> habe ich eine Mononitro- $\alpha$ -naphtoesäure vom Schmp. 195—196° gefunden, die ich für identisch mit der von Küchenmeister<sup>2)</sup> erhaltenen vom Schmp. 194° hielt. Der Aethyläther dieser Säure schmolz bei 63°. Die Vermuthung lag jetzt nahe, dass die bei 195—196° schmelzende Säure der Hauptsache nach die Säure vom Schmp. 215° enthielt, obwohl verunreinigt mit Nitrosäuren von niedrigerem Schmelzpunkt; aber trotz mehrfacher Versuche und wiederholtem Umkrystallisiren des in den Mutterlaugen von den beiden Säuren bleibenden Antheiles, ist es mir nicht gelungen eine solche Säure zu erhalten. Doch scheint mir besonders der Umstand, dass die Schmelzpunkte der beiden Aethyläther nur um 5—6° differiren, für die Identität der beiden Säuren zu sprechen, wobei irgend eine Verunreinigung den Schmelzpunkt der früher dargestellten Säure herabgedrückt haben muss.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1393.

<sup>2)</sup> Bull. de la société chim. [2] 14, 413; diese Berichte III, 739.

Amido- $\alpha$ -naphthoid.

Die vorige Mononitro- $\alpha$ -naphthoësäure wurde in Ammoniak gelöst und die ziemlich concentrirte Lösung mit der berechneten Menge Ferrosulfat versetzt. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Ferrihydrat wurde mit Essigsäure sauer gemacht und eine Weile stehen gelassen. Die Lösung nahm allmählich eine dunklere Farbe an und aus derselben schieden sich kleine violett-gefärbte Nadeln. Diese wurden in Aether gelöst, worin sie jedoch ziemlich schwerlöslich sind, und blieben nach dem Abdestilliren des Aethers als krystallinische Masse zurück, die gegen 178° schmolz.

	Gefunden			Ber. für $C_{22}H_{14}N_2O_2$
	I.	II.	III.	
C	77.6	—	77.8	78.1 pCt.
H	4.5	—	4.4	4.1 »
N	—	8.5	—	8.3 »

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl's Methode ausgeführt. Zur Analyse III wurde aus Weingeist umkrystallisirtes Material angewandt.

Der Körper war indifferenten Natur und auch bei mässiger Erhitzung unlöslich in Alkalicarbonaten. Beim Kochen mit Natronlauge löste er sich aber, und Essigsäure fällte aus der Lösung einen weissen krystallinischen Niederschlag, dessen Schmelzpunkt fast mit dem des Amidonaphthoids zusammenfiel.

Das Amidonaphthoid löste sich beim Kochen etwas in Wasser ziemlich leicht in Weingeist, woraus es beim Erkalten in feinen bräunlichen Nadeln vom Schmp. 178—179° anschoss. Es sublimirt in gelben Nadeln gleichfalls vom Schmp. 178—179°.

Rakowsky<sup>1)</sup> hat aus einer Mononitro- $\beta$ -naphthoësäure durch Reduktion einen Körper mit dem Schmp. 174° erhalten, dem er die Formel  $C_{10}H_6NH_2CO---CONH_2C_{10}H_6$  beilegt, der offenbar das dem Amido- $\alpha$ -naphthoid entsprechende  $\beta$ -Derivat darstellt. Was die Bildung und Zusammensetzung der Verbindung betrifft, scheint sie eine gewisse Aehnlichkeit mit einem von Piutti<sup>2)</sup> erhaltenen und mit dem Namen Amidobenzoid bezeichneten Körper darzubieten, wesshalb ich auch einen entsprechenden Namen gewählt habe. Ihre Formel würde man dann folgendermaassen schreiben können:



welche vor der Formel Rakowsky's den Vorzug gewährt, dass darin

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 1020.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1321.

die Amidogruppe eine Rolle spielt, was insofern nothwendig scheint, als die Neigung für derartige Anhydridbildungen von der gegenseitigen Stellung der Nitro- und Carboxylgruppe abhängen muss. Wie ich weiter unten dargethan habe, erhält man nämlich aus der Mononitro- $\alpha$ -naphtoësäure vom Schmp. 239° ganz leicht eine Amidosäure. Dass auch im vorliegenden Falle zuerst eine Amidosäure gebildet wird, dafür spricht die Löslichkeit in Ammoniak, welche erst nach dem Ausfällen verloren geht. Es scheint somit am einfachsten die Entstehung des Körpers auf Rechnung einer gleich oder bald nach dem Ausfällen eingetretenen Wasserabspaltung in der schon gebildeten Amidosäure zu schreiben.

Es wäre natürlich von Interesse, die Stellung der Nitrogruppe in der Nitrosäure angeben zu können, und ich habe für diesen Zweck mehrere Versuche gemacht, von denen einige hier Erwähnung finden mögen.

Die Nitronaphtoësäure wurde mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung oxydirt, nach bleibender Rothfärbung mit ein wenig Ferrosulfat entfärbt und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt. In der sauren Lösung bildete sich jetzt ein krystallinischer Niederschlag; dieser wurde in heissem Wasser gelöst und schied sich beim Erkalten fast vollständig in hübschen, röthlich-weissen Krystallschuppen aus. Es zeigte sich bald, dass diese Krystalle das saure Natriumsalz einer organischen Säure enthielten. Weil ausserdem die Asche des Salzes manganhaltig war, steht es zu vermuthen, dass die Farbe durch einen geringen Mangangehalt bedingt war. Uebrigens hatte es den Anschein der Reinheit und war stickstofffrei.

Die Analyse der Verbindung gab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5NaO_5$
C	46.9	47.1 pCt.
H	2.8	2.5 »
Na	10.3	11.3 »

Ein Paar Analysen gaben mit den oben verzeichneten übereinstimmende Zahlen. Obwohl nun das Natrium zu gering ausgefallen ist, scheint doch der analytische Befund annähernd für das saure Natriumsalz einer Oxyptalsäure zu passen, was für die betreffende Mononitro- $\alpha$ -naphtoësäure beweist, dass die Nitrogruppe in demselben Benzolkern wie die Carboxylgruppe steht. Leider reichte das Material nicht hin, um auch die Säure selbst näher zu studiren, und es ist mir bei anderen Oxydationsversuchen nicht gelungen, dasselbe Salz wieder zu erhalten. Wahrscheinlich treten in Folge der Reaktion mehrere Produkte auf, und man erhält daher je nach den Versuchsbedingungen bald mehr, bald weniger von denselben. So erhielt ich bei einem

Versuche mit Kaliumpermanganat nach Extrahiren mit Aether und dessen Abdestilliren eine Masse gelblicher Krystallnadelchen, die in Eisessig, Wasser und Alkohol sehr leicht löslich waren. Die stark eingeeengte wässrige Lösung setzte, obwohl schwierig, wieder Krystalle ab. Weil diese nicht einheitlich und zudem sehr zähe waren, wurden sie mit Aether gewaschen und der Rückstand in Eisessig gelöst. Die jetzt erhaltenen Krystalle waren noch ein Gemengsel, aber einzelne wohl ausgebildete Nadeln schmolzen bei 190—192°. Aus diesem Verhalten lässt sich natürlich noch kein Schluss auf die Natur der Säure ziehen. Nur will ich hinzufügen, dass bei einem anderen scheinbar gleich verlaufenden Versuche beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein starker Geruch nach Salpetersäure hervortrat, was darauf hindeutet, dass der die Nitrogruppe enthaltende Benzolkern völlig oxydirt wurde.

Wenn die Nitronaphtoösäure mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. einige Zeit erhitzt wurde, bildete sich ein gegen Alkalien indifferenten Körper, der aus Alkohol, worin er schwer löslich war, in Blättern vom Schmp. 168—170° krystallisirte. Nach Umkrystallisiren aus Benzol wurde er in dicken Tafeln vom Schmp. 169° erhalten. Nach diesem Verhalten zu schliessen, war der Körper das sogenannte  $\beta$ -Dinitronaphtalin, welches nach Beilstein und Kurbatow<sup>1)</sup> die beiden Nitrogruppen in demselben Benzolring hat. Wenn nun durch Salpetersäure aus einer Mononitronaphtoösäure ein Dinitronaphtalin entsteht, liegt die Vorstellung am nächsten, dass die Nitrogruppe an die Stelle der Carbonylgruppe tritt. Die Bildung des Dinitronaphtalins wäre also eine Stütze für die oben aus der Oxyphthalsäurebildung hergeleitete Annahme. Ueber diese hinaus fehlen bis jetzt Anhaltspunkte für eine genauere Angabe über die gegenseitige Stellung der Nitro- und Carboxylgruppen.

#### Mononitro- $\alpha$ -naphtoösäure vom Schmelzpunkt 239° C.

Weil Graeff in seiner letzten Abhandlung<sup>2)</sup> für diese Säure den Schmelzpunkt 241—242° gefunden, habe ich die Säure durch mehrmaliges Umkrystallisiren zu reinigen gesucht, wobei der von mir früher angegebene Schmelzpunkt 233° zu niedrig befunden ist. Es ist mir jedoch nicht gelungen, denselben höher als 239° (uncorr.) zu bringen. Da Graeff wahrscheinlich den corrigirten Schmelzpunkt angiebt, würde dies den Unterschied bedingen. Uebrigens will ich den Angaben Graeff's nur hinzufügen, dass die Säure gegen 4820 Theile Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung braucht.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 224.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2250.

Das Calciumsalz wurde zum Vergleich mit dem der isomeren Säure neu dargestellt, um ausgebildete Krystalle zu erhalten. Es war ein Gemenge von grösseren und feineren gelben Nadeln von der Zusammensetzung  $(C_{10}H_6NO_2COO)_2Ca + 2H_2O$ . Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor bei  $130^\circ$  7.1 pCt. Wasser (berechnet 7.1 pCt.). Der wasserfreie Rückstand gab 8.4 pCt. Calcium (berechnet 8.4 pCt.).

#### Amido- $\alpha$ -Naphthoesäure.

Die obige Mononitronaphthoesäure wurde in Ammoniak gelöst und die Lösung wie für das Amido- $\alpha$ -naphthoid angegeben, mit der berechneten Menge Ferrosulfat versetzt und das Filtrat vom Ferrihydrat mit Essigsäure angesäuert. Die Lösung füllte sich bald mit feinen Krystallnadeln, anfangs farblos, aber nach und nach ins Violett übergehend. Um die Reduktion vollständig durchzuführen, ist es rathsam, die erhaltene Amidosäure nochmals in Ammoniak zu lösen und mit ein wenig Ferrosulfat zu versetzen. Durch erneute Fällung mit Essigsäure erhält man jetzt die Säure rein. Der Schmelzpunkt lag nach Umkrystallisiren des so erhaltenen Produktes aus Alkohol bei  $211-212^\circ C$ . (uncorr.).

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_6NH_2COOH$
	I.	II.	III.	
C	70.1	—	—	70.6 pCt.
H	5.1	—	—	4.8 »
N	—	7.4	7.5	7.5 »

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl's Methode ausgeführt.

Die Amidosäure löst sich sehr wenig in Aether, mehr in Alkohol. Die Säure löst sich auch etwas in siedendem Wasser, aber der Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisiren bei  $198-199^\circ$ .

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sublimirte die Säure in gelben Nadeln, die gegen  $196^\circ$  schmolzen, weshalb die Säure jetzt wahrscheinlich in eine andere Verbindung übergegangen war; diese und andere Verhältnisse der Säure sind noch nicht untersucht worden.

Upsala. Universitätslaboratorium, Januar 1885.

**16. A. G. Menozzi: Zur Nachricht.**

(Eingegangen am 13. Januar.)

In Betreff der in dieser Zeitschrift, XVII. Jahrgang, Seite 2504, erschienenen Abhandlung von Wilh. Juslin »Ueber normale  $\alpha$ -Oxyvaleriansäure« mache ich darauf aufmerksam, dass ich schon in Bd. XIV, 1884, p. 16 der »Gazetta chimica italiana« diese Oxyssäure und einige Derivate beschrieben habe und dass ein Auszug meiner Veröffentlichung in den Referaten dieser Berichte, XVII. Jahrgang, Seite 215 sich befindet.

Mailand, 10. Januar 1885.

**17. A. Kossel: Ueber eine neue Base aus dem Thierkörper.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts der Universität Berlin.]

Bei der Zersetzung des Nucleins durch verdünnte Säuren entstehen, wie ich früher gezeigt habe<sup>1)</sup>, Körper, die bei der Spaltung der echten Eiweissstoffe nicht erhalten werden, nämlich: Xanthin, Guanin und Hypoxanthin. Da das Nuclein ein nothwendiger Bestandtheil aller entwicklungsfähigen Gewebe ist, so kommt den genannten stickstoffreichen Basen ebenfalls eine allgemeine Verbreitung in den Geweben der Thiere und Pflanzen zu. Ich habe diesen Schluss durch zahlreiche Analysen<sup>2)</sup> bestätigt. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen habe ich eine neue Base von allgemeiner Verbreitung aufgefunden, welche wahrscheinlich ebenfalls durch Zersetzung des Nucleins entsteht und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung eine Beziehung zur Gruppe der Cyanverbindungen vermuthen lässt.

Diese Base, für welche ich den Namen Adenin vorschlage, wurde zunächst aus Pankreasdrüsen vom Rind dargestellt. Die Verarbeitung der Organe geschah im Wesentlichen nach dem Gang, welchen ich früher für die Isolirung und quantitative Bestimmung des

<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Nucleine und deren Spaltungsprodukte. Strassburg bei Trübner. 1881. Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. V, S. 152; Bd. VII, S. 7.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. V, S. 167; Bd. VIII, S. 404.



Guanins und Hypoxanthins angegeben habe. Herr Dr. Bannow hatte die Freundlichkeit in der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum eine grössere Menge von Pankreasdrüsen für diese und ähnliche Untersuchungen verarbeiten zu lassen; für diese werthvolle Hülfe statue ich demselben meinen verbindlichen Dank ab. Die grösste Menge der Base wurde neben dem Guanin durch Ammoniak gefällt und vom Guanin durch Krystallisation des salzsauren Salzes getrennt. Zur weiteren Reinigung ist das schwer lösliche, gut krystallisirende schwefelsaure Salz zu verwenden. Wird das reine Salz in verdünnter heisser Ammoniakflüssigkeit gelöst, so krystallisirt nach dem Erkalten und dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks die Base in Nadeln von 2 Centimeter Länge.

Eine genauere Beschreibung des Ganges der Darstellung folgt in der ausführlichen Mittheilung, welche demnächst in der Zeitschrift für physiologische Chemie erscheinen wird.

Die Krystalle verwittern an der Luft. Bei 110° getrocknet, zeigen sie folgende Zusammensetzung:

	Gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	44.14	43.62	43.82	44.15	43.70	—	—	—
H	4.01	4.10	4.40	4.08	4.03	—	—	—
N	—	—	—	—	—	51.62	51.65	51.75

pCt.

Berechnet für  $C_5H_5N_5$

C	44.44
H	3.71
N	51.85

pCt.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt mit 2 Molekulan Krystallwasser, welche es bei 105° langsam, bei 110° schnell und vollständig verliert.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O	9.14	8.9 pCt.

Die Analyse der bei 115° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4$
C	32.26	32.61 pCt.
H	3.48	3.26
N	38.14	38.04
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26.60	26.63

Das Adenin liefert gut krystallisirende Salze mit Salzsäure und Salpetersäure, ebenso ein schwer lösliches, gut krystallisirendes Platindoppelsalz. Sein Verhalten gegen Silbernitrat in ammoniakalischer, wie in salpetersaurer Lösung ist dem des Hypoxanthin ähnlich.

Das Adenin ist in Ammoniak leichter löslich als das Guanin schwerer löslich als das Hypoxanthin, in kohlensaurem Natron ist es wenig löslich oder unlöslich, in Natronlauge leicht löslich. Von heissem Wasser wird es leicht aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten aus. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Es ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar, bei höherer Temperatur verkohlt es theilweise unter Bildung eines krystallischen Sublimats, zugleich tritt intensiver Geruch nach Blausäure auf.

Ich konnte diese Substanz ferner in der Milz des Rindes und in der Presshefe nachweisen und schliesse aus diesem Befund auf eine allgemeine Verbreitung im Thier- und Pflanzenreich.

Die Untersuchung des Adenins wird fortgesetzt.

Berlin, am 12. Januar 1885.

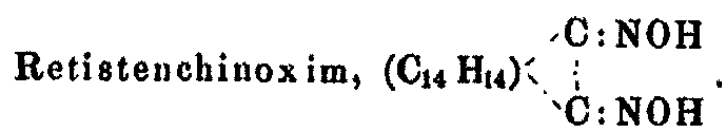
### 18. Eug. Bamberger: Ueber Reten (II).

[Mith. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Hr. Ekstrand hat neuerdings einige Beobachtungen über das Retistenchinon (Dioxyretisten) veröffentlicht, welche ihm als Bestätigung einer schon vor mehreren Jahren ausgesprochenen Ansicht dienen, dass die Molekulargrösse dieses Körpers nicht durch die einfache Formel  $C_{16}H_{14}O_2$ , für welche sich Wahlfors und ich entschieden, sondern durch ein Multiplum derselben auszudrücken sei. Seine neuesten Untersuchungen führen zu den Formeln  $C_{32}H_{28}O_4$  oder  $C_{32}H_{26}O_4$ ; er ist geneigt, der letzteren den Vorzug zu geben.

Es sei mir gestattet, einige kürzlich gemachte Beobachtungen als Ergänzung meiner früheren Argumente anzuführen.



Dieser Körper, der bereits in meiner ersten Notiz<sup>1)</sup> erwähnt wurde, bildet sich beim Digeriren der alkoholischen Lösung von 1 Molekül Retistenchinon und der wässrigen Lösung von 2 Molekülen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 692.

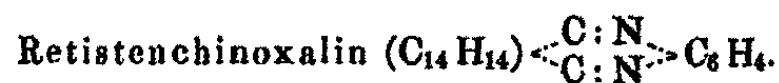
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 453.

salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Soda. Erhält man die Temperatur auf 30—40°, so erfüllt sich die Flüssigkeit nach 1—2 Tagen mit hellgelben krystallinischen Flocken, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form goldgelber, glänzender Nadeln (bisweilen auch musivgoldähnliche Blättchen) vom Schmelzpunkt 128.5° bis 129° erhalten werden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{18}H_{16}N_2O_2$ .

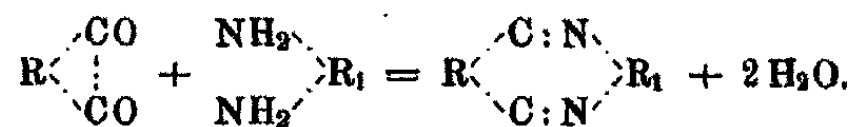
	Berechnet	Gefunden
N	10.44	10.25 pCt.

Alkoholische Salzsäure spaltet das Chinoxim leicht in seine Generatoren; versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure, wobei sie sich durch Bildung von Retistenchinon roth färbt, erwärmt dann und giesst in Wasser, so scheiden sich rothgelbe Flocken aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in orangefarbigen stickstofffreien Prismen vom Schmelzpunkt des Retistenchinons 191° bis 192° verwandeln, in der wässrigen Mutterlauge ist leicht Hydroxylamin nachweisbar.

Der leichte Ersatz beider Sauerstoffatome durch den Hydroxylaminrest (N—OH) ist nach den Untersuchungen von Ceresole<sup>1)</sup> und Goldschmidt<sup>2)</sup> als ein Beweis für die direkte Bindung der beiden Carbonylgruppen im Retistenchinon zu betrachten.



Hinsberg<sup>3)</sup> [und gleichzeitig Körner<sup>4)</sup>] zeigte vor kurzem, dass Orthodiketone unter Bildung sogenannter Chinoxaline im Sinne folgender Gleichung gegen Orthodiamine reagieren:



Um die Anwendbarkeit der Reaktion auf das Retistenchinon zu prüfen, wurde 1 Molekül desselben in Eisessiglösung mit der alkoholischen Lösung von *o*-Phenylendiamin vermischt; nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade erfüllt sich die Flüssigkeit mit weissen glänzenden Kryställchen, deren Chloroformlösung auf Zusatz von wenig Alkohol allmählich lange seideglänzende Nadeln vom Schmp. 164° ausscheidet. Die Analyse ergab die Formel  $C_{22}H_{18}N_2$ :

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 313.

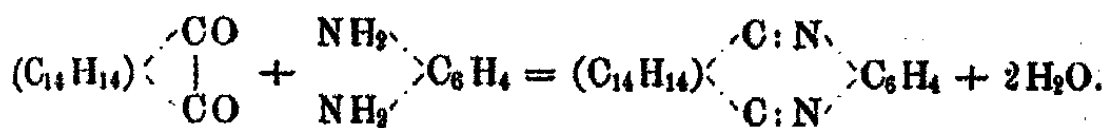
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2065.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 319.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, Ref. 519.

	Berechnet	Gefunden
N	9.03	8.8 pCt.

Die Entstehung des Körpers ist im Sinne folgender Gleichung aufzufassen:



Ein solcher Körper ist bisher nicht erhalten worden, obwohl die Einwirkung der schwefligen Säure auf Retistenchinon von Ekstrand studirt worden ist; er leitete Schwefeldioxyd in eine heisse Weingeistlösung desselben, ohne eine Veränderung beobachten zu können und schliesst daraus, dass es nicht unter denselben Umständen wie z. B. Phenantrenchinon in ein Hydrochinon übergeführt werden kann. Ekstrand's Angaben — ich wiederholte seinen Versuch — sind richtig; gleichwohl lässt sich Retistenhydrochinon isoliren und zwar auf folgende Weise: Man erwärmt  $\frac{1}{2}$  g Retistenchinon, 60 ccm Alkohol und etwas einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von schwefliger Säure einige Stunden im geschlossenen Rohre auf 60—70°.

Der hellgelbe Röhreninhalt wird in einer Kohlensäureatmosphäre in einen luftfreien Kolben filtrirt und wenig Wasser hinzugegeben; nach einiger Zeit scheidet sich das Retistenhydrochinon in silberweissen, atlasglänzenden Tafeln aus, deren Analyse zur Formel  $C_{16}H_{16}O_2$  führte:

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.03 pCt.
H	6.66	6.56 »

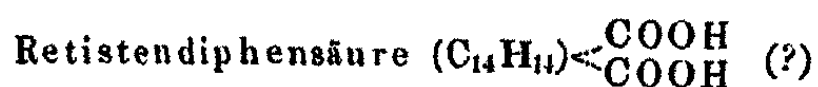
Der Schmelzpunkt wurde wegen der leichten Oxydirbarkeit der Substanz nicht bestimmt; Luft, Eisenchlorid, Salpetersäure u. s. w. führen das Hydrochinon schnell in das Chinon zurück.

Die intermediäre Bildung eines Chinhydrons lässt sich beobachten, wenn man das Hydrochinon unter Wasser suspendirt, so dass die Luft nur auf dem Wege langsamer Diffusion hinzutreten kann; das weisse Hydrochinon verwandelt sich dann allmählich in tabackbraunes Chinhydrin, welches durch fortschreitende Oxydation langsam zu Chinon wird. Das Chinhydrin zeigt ein charakteristisches Verhalten gegen Alkalien; es färbt sich damit grün, ohne gelöst zu werden, indem sich grüne, in Wasser unlösliche Alkalisalze bilden. Uebergiesst man dieselben mit Säuren, so behalten sie ihre Farbe einige Zeit,

beim Erwärmen dagegen schlägt dieselbe in Braun um, indem sich freies Chinhydron bildet.

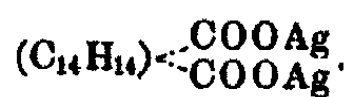
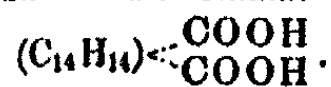
Das Retistenhydrochinon lässt sich auch durch Kochen von Retistenchinon mit Zink und Kalilauge bereiten; beim Filtriren der alkalischen Lösung in luftfreie Säure scheidet es sich in weissen, durch Oxydation schnell gelb werdenden Flocken ab. Ekstrand's Angabe, dass sich hierbei ein grüner Niederschlag bilde, erklärt sich daraus, dass er bei seinem Versuch die Luft nicht sorgfältig genug fernhielt; der grüne Niederschlag, den er erhielt, war nichts weiter als das durch freiwillige Oxydation gebildete Kaliumchinhydron, welches — wie schon oben erwähnt wurde — seine grüne Farbe auch bei Gegenwart von Säure einige Zeit beibehält. Man kann die Alkalisalze des Chinhydrons sehr leicht und in einer gegen Luft merkwürdig resistenten Form darstellen, wenn man Retistenchinon mit Zinkstaub und verdünnter Kalilauge kocht und in eine Porzellanschale filtrirt, in welcher sich so viel siedende Kalilauge befindet, dass die Lösung nach dem Filtriren 25procentig ist; kocht man nun unter häufigem, der Luft Zutritt ermöglichendem Umrühren, so scheidet sich das Kaliumchinhydron als voluminöser, grüner Niederschlag aus, welcher sich einige Zeit unverändert in einer Sauerstoffatmosphäre hält.

Das Retistenhydrochinon und seine Derivate erinnern bis in's kleinste an die analogen Abkömmlinge des Phenantrenchinons, welche wir aus Gräbe's Untersuchungen kennen.



Um den Chemismus der in meiner ersten Mittheilung angeführten Reaktion des Retistenchinons gegen alkoholisches Kali kennen zu lernen, wurde zu der unter Rückfluss gekochten alkoholischen Chinonlösung, durch welche ein langsamer Luftstrom aspirirt wurde, einige Tropfen alkoholisches Kali gegeben. Nach dem Verschwinden der anfangs auftretenden Bordeauxfärbung wurde neues Kali hinzugefügt und diese Operation so oft wiederholt, bis schliesslich auf Zusatz von Kali keine Farbenänderung mehr eintritt. Aus der schwach gelbbraun gefärbten Flüssigkeit liess sich ausser Spuren einer leicht verharzenden Säure, von der gleich die Rede sein wird, nur Retistenchinon und zwar beinahe die ganze Menge des Ausgangsmaterials isoliren, so dass also die Reaktion im Wesentlichen so verläuft, dass sich ein mit bordeauxrother Farbe in Alkohol lösliches Reduktionsprodukt bildet, welches durch Luft in Retistenchinon zurückverwandelt wird. Dass die Reduktion (und daher die rothe Färbung) schliesslich auf Zusatz neuer Kalimengen nicht mehr eintritt, liegt wohl an der zunehmenden Verdünnung der Flüssigkeit.

Eine mit der oben erwähnten, in allen Eigenschaften übereinstimmende und daher wahrscheinlich identische Säure bildet sich reichlicher beim Kochen alkoholischer Lösungen von Retistenchinon mit 5procentigem Natriumamalgam. Die Säure verharzt aber so leicht, dass eine gründliche Reinigung unmöglich war. Die Analyse des Silbersalzes stimmt annähernd zur Formel einer Retistendiphensäure



	Berechnet	Gefunden
C	39,5	40,64 pCt.
H	2,88	3,12 »
Ag	44,44	43,35 »

Das Kupfersalz scheidet sich beim Versetzen der Lösung des Ammonsalzes mit Kupfervitriol als himmelblauer Niederschlag aus; Das Baryumsalz ist schwerlöslich und wird als schwerer, weisser Niederschlag abgeschieden.

Entspricht die Formel  $C_{16}H_{16}O_4$  der wahren Zusammensetzung der Säure und liegt in derselben in der That das Analogon der Diphensäure, die Retistendiphensäure vor, so wäre hier auch in genetischer Beziehung die auffällige Analogie der Phenantren- und Retisten-derivate constatirt, denn die Diphensäure bildet sich durch Einwirkung sowohl von alkoholischem Kali als auch von Natriumamalgam auf Phenantrenchinon.

Das von mir früher erwähnte Retistenketon, welches ich durch Oxydation von Retistenglycolsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhielt, bildet sich auch, wenn man Retistenchinon mit Kaliumpermanganat und sehr starker Kalilauge oxydirt. Während es aber hierbei nur in kleiner Menge entsteht, wird es reichlich durch Destillation von Retistenchinon mit gelbem Bleioxyd erhalten, wie ich in Gemeinschaft mit Herrn Hooker gefunden habe. Wir werden in Kurzem darüber berichten.

19. O. Bocklisch: Ueber Fäulnisbasen (Ptomaine) aus Fischen.

[Aus dem Laboratorium der I. med. Universitätsklinik zu Berlin.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

In seiner Abhandlung »Ueber Ptomaine«<sup>1)</sup> beschreibt Brieger unter Anderem auch eine Reihe von Basen, welche er aus gefaultem Seedorf isolirte; nämlich das Neuridin,  $C_5H_{14}N_2$ , Aethylendiamin, Muscarin und das Gadinin,  $C_7H_{16}NO_2$ . Die Bedeutung dieser Befunde für die Pathologie und forensische Chemie lässt es wünschenswerth erscheinen, weiterhin zu ermitteln, ob auch andere Fischgattungen bei der Fäulnis die gleichen oder gar differente basische Produkte liefern. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Brieger habe ich diese Untersuchungen übernommen. Ich begann zunächst Süßwasserfische und zwar Barsche zu verarbeiten.

15 kg frischer Barsche wurden zerkleinert und bei Zimmertemperatur der Fäulnis überlassen. Nach sechs Tagen wurde der alkalisch reagirende Fäulnisbrei mit Wasser verrührt, Salzsäure zugesetzt bis zur schwach sauren Reaktion und einmal aufgekocht. Sobald die dünnflüssige Masse warm wurde, trat eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung auf, in der Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Es wurde filtrirt und das Filtrat, das stets schwach sauer gehalten wurde, alsdann zur Syrupconsistenz eingedampft. Den Rückstand nahm ich mit Alkohol auf, filtrirte vom Unlöslichen ab und fällte das Filtrat mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung. Vom zum Theil harzig ausgefallenen Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat durch Eindampfen vom Alkohol befreit und Quecksilberniederschlag sowie Filtrat durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat des zerlegten Quecksilberniederschlags wurde zum Syrup eingedampft und derselbe mit absolutem Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung gab mit Platinchlorid einen ziemlich reichlichen voluminösen Niederschlag, der getrocknet und mit heissem Wasser ausgezogen wurde. Beim Erkalten der Lösung fiel ein in schönen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz aus. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser schwer löslich. Die wiederholt umkrystallisirte Platindoppelverbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
Pt	37.81	37.71	37.66	—	—	pCt.
N	—	—	—	5.48	—	»
C	—	—	—	—	12.10	»
H	—	—	—	—	3.89	»

<sup>1)</sup> Verlag von Aug. Hirschwald. Berlin 1885.

Diese Zusammensetzung kommt der Trimethylaminplatinverbindung sehr nahe, ist jedoch mit derselben wegen obiger Eigenschaft des Platinsalzes und des noch zu erörternden anderweitigen Verhaltens nicht identisch.

Der Rest des Platinsalzes, welches mir noch von der Analyse verblieb, wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das salzsaure Salz der Base daraus dargestellt. Dasselbe stellt lange farblose Nadeln dar, welche an der Luft nicht zerfliessen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich dagegen in absolutem Alkohol.

Versetzt man die wässrige, nicht allzu konzentrierte Lösung mit Platinchloridlösung, so fallen nach einiger Zeit wieder schöne lange orangerothe Nadeln der Platindoppelverbindung aus. Mit Goldchlorid giebt das salzsaure Salz ein sehr leicht lösliches Doppelsalz. Phosphorwolframsäure und Phosphorantimonsäure geben weisse Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind. Phosphormolybdänsäure erzeugt ein weisses Präcipitat. Charakteristisch ist das Pikrat der Base, welches in schönen gelben Blättchen ausfällt und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Die Base ist ein starkes Gift von Muscarin ähnlicher Wirkung und ist wahrscheinlich identisch mit einem Ptomain, das Prof. Brieger aus faulenden Leichentheilen gewonnen hat.

In der Mutterlauge jenes Körpers fand sich noch ein Gemenge von verschiedenen Platinsalzen, die sich trotz aller Sorgfalt durch Umkrystallisiren nicht von einander trennen liessen. Deshalb wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das eingedampfte Filtrat mit Goldchlorid versetzt. Der Niederschlag wurde mehrmals umkrystallisirt und erwies sich derselbe bei der Analyse als die Golddoppelverbindung des Neuridins:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$
Au	50.72	50.23	—	50.38 pCt.
C	—	—	7.63	7.67 »
H	—	—	2.08	2.04 »

Das Golddoppelsalz des Neuridins, welches bisher noch nicht beschrieben wurde, ist im kalten Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen gesättigten Lösung in hellgelben, büschelförmig vereinigten kurzen Nadeln. Da die Mutterlauge des Neuridins beim weiteren Eindampfen ein schlecht krystallisirendes Goldsalz ausfallen liess, so zerlegte ich dieselbe wiederum mit Schwefelwasserstoff, dampfte ein und nahm den Syrup mehrmals mit absolutem Alkohol auf. Das in Alkohol unlösliche salzsaure Salz krystallisirte in Nadeln und gab mit Platinchlorid eine in heissen Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger leicht lösliche Doppelverbindung. Dieselbe



krystallisirte in orangegelben Blättchen und gab nachstehende Zahlen:

	Gefunden					Berechnet für [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH.HCl] <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Pt	39.32	39.31	39.34	—	—	39.36 pCt.
N	—	—	—	5.63	—	5.56 »
C	—	—	—	—	9.76	9.54 »
H	—	—	—	—	3.18	3.18 »

Auch das Verhalten der salzsauren Base gegenüber den Alkaloidreagentien bewies die Identität des vorliegenden Ptomain's mit dem Dimethylamin.

Die nach Entfernung des Dimethylaminplatinchlorür restirenden Laugen enthielten noch ein Gemenge verschiedener Körper, allerdings in nur sehr geringer Menge. Beim Stehen der wässrigen Lösung unter dem Exsiccator schieden sich nach längerer Zeit unter Anderen orangerothe glänzende Octaëder aus. Dieselben wurden einzeln aus der Lauge herausgesucht und nochmals umkrystallisirt. Die Krystalle verwitterten beim Stehen über Schwefelsäure. Die pulverisirte über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor beim Erhitzen auf 100—110° kein Wasser und ergab einen Platingehalt von 37.58 pCt., berechnet für Trimethylamin 37.28 pCt.

Die nunmehr vom Platin befreite Lauge zeigte noch exquisite giftige Wirkung, doch gelang es mir nicht das giftige Princip zu fassen. Der Quecksilberniederschlag enthielt somit eine Reihe basischer Produkte, während hingegen aus dem Filtrate desselben keine Base darstellbar war.

Wenn auch diese Untersuchungen nicht völlig erschöpfend sind, so geht daraus doch hervor, dass die Fäulniss des Süßwasserfisches, des Barsches, grösstentheils andere basische Produkte setzt als die des Seedorches, denn mit Ausnahme von Neuridin finden sich weder das kaum zu übersehende Aethylendiamin noch Muscarin, noch Gadinin darin vor. Ausdrücklich möchte ich hervorheben, dass die Fäulniss des Barsches unter ganz denselben äusseren Bedingungen und während derselben Zeitdauer wie die des Seedorches vor sich ging. Beschränkt man die Zeitdauer der Fäulniss, so erhält man ganz erheblich geringere Mengen von basischen Produkten, dehnt man dieselbe zu lange aus, so verschwinden die Ptomaine ganz und gar und man findet nur noch Salmiak wie Brieger schon früher angab. So habe ich z. B. 5 kg frische Barben drei Tage der Fäulniss bei Zimmertemperatur überlassen und daraus nach dem obigen Verfahren aus dem Quecksilberchloridniederschlage eine geringe Menge eines giftigen Extractes erhalten, der aber zur weiteren Verarbeitung auf Basen nicht genügte.

Ich beabsichtige obige Versuche nochmals zu wiederholen und die Untersuchung auch auf andere Fischarten und zwar sowohl auf Süßwasserfische als auf Seefische auszudehnen.

Schliesslich sage ich Herrn Prof. Dr. Brieger, der mich bei Ausführung dieser Arbeit auf das Liebenswertigste unterstützte und mir das Material bereitwilligst zur Verfügung stellte, meinen besten Dank.

#### 20. S. Haller: Ueber Pseudocumidin.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1884 von Hrn. Liebermann.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

Für ein aus der Fabrik der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation stammendes, krystallisirtes Cumidin<sup>1)</sup> hatten schon A. W. Hofmann<sup>2)</sup> und dann Liebermann und v. Kostanecki<sup>3)</sup> angenommen, dass es mit Schaper's Pseudocumidin<sup>4)</sup> identisch sei und die Stellung der Substituenten  $\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4 : 5$  besitze. Da aber einerseits das fabrikmässig dargestellte Cumidin technisch nicht aus Pseudocumol, sondern aus den Dimethylxylydinen gewonnen wird, und da andererseits sich durch die Arbeiten von Liebermann und Kostanecki<sup>5)</sup> für die Constitution der Azofarbstoffe wichtige Folgerungen an diestellungsfrage des aus dem technischen Cumidin entstehenden Cumenols knüpften, so hatte mich Hr. Professor Liebermann veranlasst, der Sicherheit wegen die Constitution der technischen Base von Neuem und zwar zunächst durch Zurückführung derselben in den ihr zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu untersuchen.

Als ich zu dem Behufe Diazocumidinsulfat mit Alkohol behandelte, hatte ich indess nicht das erhoffte Pseudocumol, sondern indem die Reaktion einen anderen Verlauf nahm, den Aether des Pseudocumenols<sup>6)</sup> erhalten. Dieselbe Thatsache ist gleichzeitig auch von

<sup>1)</sup> Für die freundliche Ueberlassung grösserer Mengen dieses Cumidins bin ich Hrn. Dr. C. A. Martius zu besonderem Danke verpflichtet. L.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2895.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 832.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für Chemie 1867, 13.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVII, 885.

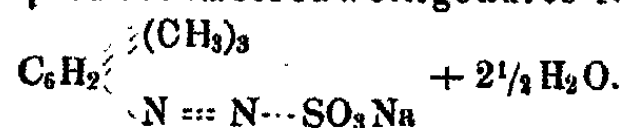
<sup>6)</sup> Diese Berichte XVII, 1887.

A. W. Hofmann<sup>1)</sup> beobachtet worden und entspricht einer bisher zu wenig beachteten allgemeineren Reaktion des Alkohols gegen Diazoverbindungen, von welcher bereits vor längerer Zeit Wröblewsky<sup>2)</sup> einige Beispiele aufgefunden hatte, die mir bei Abfassung der früheren Abhandlung entgangen waren.

Obwohl nun unterdessen Fröhlich<sup>3)</sup> von anderen Betrachtungen aus für dasselbe feste Cumidin gleichfalls zu derselben Stellungnahme 1:2:4:5 gelangt war, so schien es mir immerhin doch noch nöthig, andere Wege der Darstellung des Kohlenwasserstoffs aus dieser Base zu prüfen. Zum Kohlenwasserstoff bin ich nun leicht gelangt, indem ich mich eines von Hrn. Professor Baeyer privatim Hrn. Liebermann mitgetheilten Verfahrens bediente, welches Kohlenwasserstoffe durch Behandeln der Hydrazine mit Kupfersulfatlösung zu gewinnen gestattet.

Das hier zunächst erforderliche Cumylhydrazin konnte aus dem krystallisirten-Cumidin unter Benutzung des schönen, von V. Meyer und Lecco<sup>4)</sup> angegebenen, abgekürzten Verfahrens zur Darstellung von Phenylhydrazin nicht gut erhalten werden, mit Leichtigkeit dagegen nach dem älteren von E. Fischer<sup>5)</sup>. Bei dieser Darstellung des Cumylhydrazins wurden einige schön krystallisirende Zwischenprodukte erhalten.

#### Diazopseudocumolschwefligsaures Natron



Dieses Salz scheidet sich beim Vermischen von Diazopseudocumolchloridlösung mit einer gesättigten Natriumsulfatlösung in reichlicher Menge als gelbe krystallinische Masse aus. Die in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz wird zur Reinigung aus der alkoholischen Lösung mit Aether gefällt, wobei sie in glänzenden, gelben Schüppchen sich ausscheidet. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt sie beim langsamen Verdunsten in wohl ausgebildeten, durchsichtigen, luftbeständigen Prismen, welche Krystallwasser enthalten. Beim Kochen mit Wasser, schneller mit Säuren, zersetzt sie sich unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Cumenol. Mit Chlorbaryum und Silbernitrat entstehen die entsprechenden, in Wasser löslichen, nadelartig krystallisirenden Baryum- und Silbersalze. Das Diazopseudo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1917.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für Chemie (N. F.) 6, 164.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2673.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVI, 2976.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 67.

cumolschweflige Natron ist nicht explosiv und lässt sich bei 120–140° trocknen. In dem bei 140° getrockneten Natriumsalz wurde der Stickstoffgehalt durch Kochen der Substanz mit Säure bestimmt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_2 \cdot SO_3Na + 2\frac{1}{2}H_2O$
H <sub>2</sub> O	14.85	15.25 pCt.
	Im entwässerten Salz:	
N	10.93	11.20 »

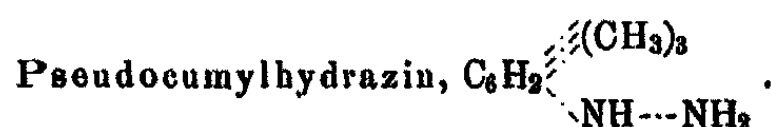
#### Pseudocumylhydrazinschweflige Natron



Sobald sich aus der rothen Flüssigkeit das gelbe diazopseudocumolschweflige Natron abgeschieden hat und bei einem Vorversuch in der darüberstehenden Flüssigkeit beim Erwärmen klar und ohne Gasentwicklung löslich ist, wird die ganze Masse auf dem Wasserbade bis zu erfolgter Lösung erwärmt, die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt, mit Essigsäure angesäuert und so lange unter beständigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Zinkstaub versetzt, bis Entfärbung eingetreten ist. Filtrirt man nun, so scheidet sich aus dem Filtrat das pseudocumylhydrazinschweflige Natron in weissen, glänzenden, naphtalinartigen Blättchen aus, welche Krystallwasser enthalten. Für die Natriumbestimmung wurde das Salz bei 110° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N_2 \cdot SO_3Na + 1\frac{1}{2}aq$
H <sub>2</sub> O	10.10	9.68 pCt.
	Im entwässerten Salz:	
Na	9.31	9.19 »

Das pseudocumylhydrazinschweflige Natron ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht dagegen in heissem Wasser. Mit Chlorbaryum erhält man das in Nadeln krystallisirende und in heissem Wasser leicht lösliche Baryumsalz. Ueber 110° erhitzt, zersetzt sich das pseudocumylhydrazinschweflige Natron unter Bräunung. Es reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.



Erhitzt man das pseudocumylhydrazinschweflige Natron mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser zum Sieden, setzt etwa  $\frac{1}{3}$  Vol. starke Salzsäure hinzu und kühlt unter tüchtigem Umschütteln ab, so scheidet sich allmählig das salzsaure Pseudocumylhydrazin in



Zur weiteren Identificirung des so erhaltenen Pseudocumols wurde es in sein charakteristisches Trinitroderivat sowie in Monobrompseudocumol übergeführt. Beide Verbindungen besaßen genau die von den früheren Beobachtern für dieselben angegebenen Eigenschaften.

Derselbe Kohlenwasserstoff wurde auch nach einer von Merz (diese Berichte XVII, 2329 und 2341) angegebenen Methode durch Einwirkung von überschüssigem Zinnchlorür auf Diazopseudocumolchloridlösung erhalten, doch war hierbei die Ausbeute mangelhaft.

Um zur Kenntniss der Stellung der Amidgruppe im vorliegenden Pseudocumidin zu gelangen, wurde zunächst der Austausch der Amidgruppe durch Brom versucht und hierzu die neue, von Sandmeyer<sup>1)</sup> angegebene, schöne Methode benutzt. Es wurde hierdurch leicht das:

Monobrompseudocumol erhalten, welches aus Alkohol in weissen, glänzenden, in der Flüssigkeit irisirenden Schuppen krystallisirte und bei 73° schmolz. Eine Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Br
Br	39.99	40.20 pCt.

Diese Verbindung ist demnach identisch mit dem Monobrompseudocumol von Beilstein und Kögler<sup>2)</sup>.

Monochlorpseudocumol, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl, analog dargestellt, bildet weisse, bei 70—71° schmelzende und der Bromverbindung sehr ähnliche Blätter.

	Gefunden	Berechnet
Cl	22.64	22.97 pCt.

Ferner wurde nach Sandmeyer's Angabe<sup>3)</sup> das:

Durylnitril, C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.CN, durch Einwirkung einer Lösung von Kupfervitriol und Cyankalium auf Diazopseudocumolchloridlösung dargestellt; doch liess die Ausbeute an Nitril sehr viel zu wünschen übrig. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, farblosen, bei 57.5° schmelzenden Nadeln; es siedet bei 250°. In Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol ist es leicht löslich, unlöslich in Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N
N	9.76	9.66 pCt.

Durylsäure, C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.COOH. Durch achtstündiges Kochen mit concentrirtem alkoholischem Kali unter Rückfluss wurde das Nitril verseift, die gebildete Säure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Die Durylsäure krystallisirte aus sehr verdünntem Alkohol beim langsamen Verdunsten in weissen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1633 und 2650.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 323.

<sup>3)</sup> loc. cit.

Nadeln, welche den von Jannasch <sup>1)</sup> für die Durylsäure angegebenen Schmelzpunkt (149—150°) besaßen, in Alkohol und Aether leicht, in siedendem Wasser aber sehr schwer löslich waren.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub>
C	72.75	73.17 pCt.
H	7.61	7.32 »

Nach diesen Versuchen ist das in Rede stehende technische Cumidin zweifellos mit dem von Schaper aus Pseudocumol dargestellten Pseudocumidin identisch. Auch für die bisher angenommene Stellung der Substituenten desselben (NH<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub> = 1:2:4:5) ist durch die direkte Verknüpfung der Aminbase mit dem Brompseudocumol und der Durylsäure neues bestätigendes Material gewonnen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

21. F. Urech: Ueber die Bedeutung von Verdünnungsmittel und die Wirkung von Ingredienzüberschuss auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit im Hinblick auf die Theorie der chemischen Massenwirkung.

(Eingegangen am 15. Januar.)

I. In der von Guldberg und Waage aufgestellten statischen Gleichung für den Gleichgewichtszustand zwischen zwei entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen ist als einer der Faktoren auch die Grösse des Raumes, innerhalb welchem die Ingredientien vertheilt sind, enthalten, wodurch also ausgesagt ist, dass dieselbe neben Temperatur, Stärke der Affinität, Quantitätsverhältnissen der reagierenden Massen u. a. m. ebenfalls die Geschwindigkeit der Umsetzung mit bedinge, und wenn nicht gerade die Natur der abgeleiteten dynamischen Geschwindigkeitsgleichung, so doch den numerischen Werth von deren Geschwindigkeitsconstante ändere. Bei Anwendung von wässrigen Lösungen kann es sich betreffend des Raumes zunächst um die durch die Quantität Lösungswasser bedingte Grösse des Raumes handeln, und demgemäss wäre durch die Guldberg-Waage'sche Gleichung postulirt, dass es nicht einerlei sei für die Reaktionsgeschwindigkeit, ob man mehr oder weniger verdünnte Lösungen anwende, selbstverständ-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chemie 1870, 449.

lich hier diejenigen Fälle gemeint, wo das Wasser keine chemische Einwirkung auf die Ingredientien ausübt und auch keine dynamische (unter letzterer z. B. solche verstanden, welche, wie bei der prädisponirenden Wirkung der Säuren auf die Inversion des Rohrzuckers oder auf die Zersetzung von Estern, die Intensität der Säurewirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit abschwächt), sondern nur die Ingredienz-moleküle weiter von einander entfernt. Diese Annahme war geboten durch die Vorstellung, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit proportional der Anzahl Umsetzung hervorbringender Zusammenstösse sei, und dass diese Zusammenstösse um so weniger oft stattfinden, je weniger aktive Moleküle in der Raumeinheit enthalten sind. Der damit in Widerspruch stehenden, auch von Guldberg und Waage selbst nachgewiesenen Thatsache, dass die in successiven Zeiteinheiten umgesetzten Mengen proportional der noch vorhandenen Ingredienzmenge sind, obachon also der Raum verhältnissmässig immer grösser wird in Bezug auf die immer abnehmende Anzahl Ingredienz-moleküle, begegnen die Forscher<sup>1)</sup> nicht, vielmehr suchen sie nur die Frage, warum sich die chemische Aktion nicht gleichzeitig in der ganzen Lösung, also auf 1 Mal, sei es gleich beim Mischen oder erst nach einiger Zeit vollziehe, sondern thatsächlich successive, mit der Hypothese von Gruppenbildung zu lösen, indem dann die Wechselwirkung der Körper A und B nicht in allen Punkten statt haben kann, sondern, da eine Gruppe von Molekülen A auf eine Gruppe von Molekülen B wirkt, immer nur eines oder einige wenige Moleküle auf 1 Mal transformirt werden. Für Ingredienzmischungen von verschiedener Concentration wirkt das Wasser der Guldberg-Waage'schen Formel gemäss auch schon durch die hervorgebrachte Raumvergrösserung allein, und diese Voraussetzung wurde allgemein angenommen, wenn auch nicht gerade mit einer solchen Ueberzeugung wie die von dem Einfluss der Temperatur ist. Es sind auch erst in neuerer Zeit Bestimmungen ausgeführt worden, die keine oder nur sehr geringe Aenderungen der Geschwindigkeitsconstante für mehrfache Wasserzusätze von gewissen Verdünnungen an auf das Bestimmteste nachweisen, nachdem eben auch erst beobachtet worden, dass der zeitliche Verlauf der Reaktion erst für verdünnte Lösungen sich durch eine einfache Formel ausdrücken lässt; in letzterer Zeit hat dies Schwab<sup>2)</sup> für die Einwirkung von Natronhydrat auf chloressigsäures Natron nachgewiesen und spricht sich darüber wie folgt aus: Die Versuchsergebnisse stimmen mit der Theorie, dass die chemische Kraft, mit welcher zwei Stoffe auf einander wirken, gleich sei dem Produkt aus dieser Menge und einem bestimmten Coefficienten nur dann überein, wenn die Gesamt-

<sup>1)</sup> Études sur les affinités chimiques. I. Th., § 9, Jahr 1867.

<sup>2)</sup> Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas 2, pag. 46, Jahrg. 1883.



menge des Systems so gross ist, dass der durch die auf einander wirkenden Substanzen eingenommene Raum vernachlässigt werden kann, also z. B. bei sehr viel Lösungswasser. Van't Hoff<sup>1)</sup> nennt diesen Verdünnungsgrad gasige Concentration, weil das Verhältniss von Ingredienz zu Raum etwa dasselbe ist, wie wenn erstere in Gasform wären. Für die Zersetzung von Ester durch die prädisponirende Verwandtschaft von Säuren zeigte Ostwald<sup>2)</sup>, dass Zusatz von Aceton als ein indifferentes, nur die Zwischenräume vergrösserndes Mittel keinen erheblichen Einfluss hat. In Uebereinstimmung damit stehen meine Bestimmung<sup>3)</sup> über die Retrorationsgeschwindigkeit von Milchsücker- und Glucoselösungen verschiedener Concentration, sowie weiter unten mitgetheilte Bestimmungen über die Reduktion der Fehling'schen Lösung durch Traubenzucker. Van't Hoff weist für unimolekulare Reaktionen, das sind solche, wo nicht zwischen zwei oder mehreren Molekülen eine Wechselwirkung stattfindet, die Wirkungslosigkeit des Raumes theoretisch nach, während nach derselben Theorie für bi- und multimolekulare Reaktionen derselbe von Einfluss sein soll. Doch auch letzterem widersprechen schon oben citirte neuere Thatsachen und folgende: Früher<sup>4)</sup> glaubte ich aus Versuchsergebnissen der Reduktion von Fehling'scher Lösung durch Traubenzucker, die sich bis auf dreifache Verdünnung der Lösung erstreckten, entnehmen zu müssen, dass mit zunehmender Wassermenge die Reaktionsgeschwindigkeit stark abnehme, und dass sich diese Abnahme mit weiterer Verdünnung fortsetze, schien mir fast selbstverständlich; wie hier nachfolgende, weiter ausgedehnte neuere Versuchsergebnisse aber zeigen, trifft dies im Ganzen nicht zu.

Es ist zwar für diese Reaction zu beachten, dass eine Vergleichung der Versuchsergebnisse verschiedener weit auseinanderliegender Concentrationen nur dann zulässig ist, wenn die chemische Umsetzung dieselbe bleibt, fänden bedeutende Veränderungen betreffend die Quantitätsverhältnisse statt, so würde sich dies leicht daran beobachten lassen, dass das eine und andere Ingredienz (Kupfersalz oder Zucker), obschon sie für Normalmischung in reaktionsäquivalentem Verhältniss genommen waren, es bei den verschiedenen Verdünnungen nicht mehr sein würden, (hierbei lässt sich ein Ueberschuss von Kupfer zwar leicht wahrnehmen und bestimmen, weniger sicher aber ein Zuckerüberschuss, weil derselbe durch Alkali allein schon allmählich zersetzt wird). Ich habe aber beobachtet, dass selbst bei sehr grosser Verdünnung nur wenig Kupfersalz unreducirt bleibt; nach meinem

<sup>1)</sup> Études de dynamique chimique, p. 25, Jahr 1884.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. Bd. 28, S. 461.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1544.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVI, 2827.

Dafürhalten sind daher quantitative Unterschiede im Reaktionsäquivalent für verschiedene Concentrationen bei gewöhnlicher Temperatur nicht so beträchtlich, dass sie eine direkte Vergleichung der Reduktionsgeschwindigkeit unmöglich machten. Für die Zusammenstellung nachfolgender Serien wurde auf die sich ausscheidende Gesamtkupferoxydulmenge berechnet, die in allen Fällen nahezu gleich gross war. Die in der Fehling'schen Lösung enthaltene Wassermenge ist als »einfach« bezeichnet und darauf sind die weiteren Verdünnungen bezogen.

Reduktion mittelst Dextrose (Temp. 12.5°).

Stunden	Einfach (normal)	Dreifach	Vierfach	Fünffach	Sechsfach
13	11.24	11.18	11.29	9.67	8.63
28	28.65	27.93	23.50	21.83	20.70
51	48.37	50.68	45.11	40.67	37.94
79	68.73	70.09	63.90	62.39	57.30
123	79.88	82.56	79.28	80.13	78.84
171	89.42	91.77	90.27	89.89	88.94
291	96.39	98.20	97.11	97.77	99.42
411	100	100	99.97	99.18	100

Reduktion mittelst Dextrose  
(Temp. 17°).

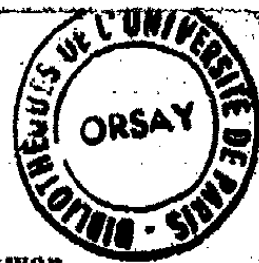
Mittelst Invert-  
zucker (Temp. 17°).

Stunden	Reduktion mittelst Dextrose (Temp. 17°)			Mittelst Invert- zucker (Temp. 17°)			
	Einfach	Dreifach	Fünffach	Einfach	Dreifach	Fünffach	
6	11.12	8.24	6.08	2.88	24.61	13.59	9.47
13	23.38	19.77	19.40	14.19	47.27	32.13	22.76
23	37.90	34.72	35.05	27.83	64.37	53.45	40.68
45	57.47	57.88	59.69	43.30	78.55	78.17	67.13
79	73.15	75.08	76.40	62.68	87.32	89.62	82.13
129	85.55	85.96	87.32	75.05	94.67	95.37	88.64

II. Nach der Guldberg-Waage'schen Massentheorie ist für die Reaktionsgeschwindigkeit die Quantität der Masse auch ein Faktor, eine Vermehrung der Masse des einen Ingredienz über das reaktionsäquivalente Verhältniss vermehrt die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne also an der chemischen Reaktion theilzunehmen, sondern die Wirkung ist nach der Vorstellung der beiden Forscher entsprechend der von ihnen als allgemein gültig angenommenen Wirkung der Raumvermin-

derung, in Folge deren die Zusammenstöße häufiger sind und deshalb auch mehr Zusammenstöße mit darauffolgender Umsetzung in der Zeiteinheit stattfinden. Von van 't Hoff ist diese Anschauung und Folgerung für unimolekulare Reaktionen algebraisch als theoretisch ausgeschlossen<sup>1)</sup> und durch seine und Anderer Versuche auch experimentell als nicht statthabend nachgewiesen worden, anders ist es aber für bi- und multimolekulare Reaktionen, wie bereits oben dargelegt wurde. In van 't Hoff's Études de dynamique chimique sind ausser der Gleichung für das reagirende Zusammentreffen zweier gleicher oder verschiedener Moleküle, nämlich  $\log_n\left(\frac{1}{c}\right) = kt + \text{const.}$ , auch noch die für das reagirende Zusammentreffen von 3 und n gleichen oder verschiedenen Molekülen gegeben,  $\frac{1}{c} = kt + \text{const.}$  und  $\frac{1}{c^{n-1}} = kt + \text{const.}$ , nicht aber Gleichungen für Ueberschüsse des einen oder anderen Ingredienzes, wohl deshalb nicht, weil der Autor diesen Fall, wo nur die Menge des einen Ingredienzes über das reaktionsäquivalente Verhältniss vermehrt wird, dem Fall für reaktionsäquivalente Verhältnisse unterordnet, d. h. derselben Formel unterworfen betrachtet, und nur eine Aenderung bezw. Vermehrung des numerischen Betrages der Constante voraussetzt, was conform der Guldberg-Waage'schen Auffassung und Formulirung ist. Es ist dies übereinstimmend mit dem Fall einer Wirkung durch Vermehrung der prädisponirenden Substanz, z. B. von Säure zur Inversion von Zucker oder zur Zersetzung von Ester, Säureamiden u. s. w. Nun aber sind nach den Entwicklungen der Differentialgeschwindigkeitsformeln für reaktionsäquivalente Ueberschüsse bimolekularer Reaktionen durch Hood die theoretischen Gleichungen schon nicht mehr einander conform, d. h. sie sind nicht nur durch den Werth des Parameters (Geschwindigkeitsconstante) verschieden, sondern die Gleichungen selbst sind auch anderer Art, und auch die experimentellen Versuchswerthe erfordern modificirte Gleichungen. Solche modificirte Formeln befolgende Abweichungen von der einfachen Normalformel fasst van 't Hoff als Folgen von Perturbationen des normalen Verlaufes auf, so wäre z. B. für die Reduktion von Fehling'scher Lösung durch reducirende Zuckerarten die Bedeckung der Wände durch das sich ausscheidende Reduktionsprodukt Kupferoxydul die störende Wirkung eines normalen Geschwindigkeitsverlaufes. Ich habe nun aber durch den Calcul nachgewiesen, dass z. B. bei reaktionsäquivalenter Mischung von Kupferlösung und Zucker der Verlauf ein normaler ist, nämlich gleich dem arithmetischen Mittel von nach mono- und bimolekularer Geschwindigkeitsgleichung berechneten Werthen; die monomolekulare Formel ist hier mitbetheiligt in

<sup>1)</sup> Études de dynamique chimique pag. 18.



Folge der Einwirkung von Alkaliüberschuss auf Zucker und zwar einem enorm grossen Alkaliüberschuss, was eben eine Uebereinstimmung mit monomolekularer Reaktion verursacht. Meine Versuche<sup>1)</sup> mit Ueberschüssen des einen oder andern Ingredienz- bzw. Ingredienz-complexes, besonders des Zuckers, zeigen nicht nur eine starke Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch überhaupt eine Aenderung der Geschwindigkeitsgleichung. Die Curve bei graphischer Darstellung des Zeit- und Umsatzverhältnisses wird nahezu zu einer geraden statt der hyperbolischen Curve bei reduktionsäquivalenter Mischung, und hier bleibt sich doch die Bildung des Niederschlages, der meistens nur den Boden des Gefässes bedeckt, ganz gleich wie bei reaktionsäquivalenter Mischung. Ein Ueberschuss des andern Ingredienz-complexes exclusive Wasser vermehrt ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit, doch nicht in dem Maasse wie Zucker. (Entsprechende Unterschiede habe ich auch schon früher bei der Bromirung des Acetyl-bromids<sup>2)</sup> gefunden, wo ein Ueberschuss des letztern auf die Substitutionsgeschwindigkeit anders influencirt als ein nach Aequivalenten gleicher von Brom.) Bei gleichzeitiger Vermehrung des Lösungswassers hat eine Vermehrung des alkalischen Kupfer- und Seignettesalzes hingegen nur sehr geringen, die Geschwindigkeitsconstante vergrössernden Einfluss, während anderseits eine Vermehrung des Zuckers auch bei gleichzeitiger Vermehrung des Lösungswassers die Geschwindigkeit beschleunigt. Wir haben also hier mit der Theorie, betreffend die gleichartige Massenwirkung, in Widerspruch stehende Erscheinungen, nämlich die ungleich stark beschleunigende Wirkung eines Zuckerüberschusses und des andern Ingredienzcomplexüberschusses, welche Ungleichheit auch bei Wasserzusätzen abgeschwächt noch auftritt. Dies betreffend führe ich hier aus Serien, die später in anderer Beziehung ausführlicher mitgetheilt und besprochen werden sollen, Folgendes an:

Von drei mit siebenfachen Wassermenge verdünnten Fehling'schen Lösungen enthielt Serie I reduktionsäquivalente Menge Dextrose und alkalisches Kupfersulfat-Seignettesalz. Serie II enthielt die dreifache Dextrosemenge von I und Serie III enthielt die dreifache alkalische Kupfersulfat-Seignettesalzmengung von I. Die bei 11° ausgeschiedenen Kupferoxydulmengen betragen:

Stunden	I.	II.	III.
12	3.55	11.25	5.65
30	11.97	36.58	16.47
54	23.52	78.45	30.66

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2685 und XVI, 2867.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1689.

Es differiren hier die Reaktionsgeschwindigkeiten für äquivalente Ueberschüsse der einen oder andern entgegengesetzten Ingredientien ganz enorm unter sich.

Die Ungleichheit ist nicht etwa eine Folge von Unterschieden in der Grösse der Zerstreung im Raum. Wie durchschnittlich gering die Wirkung der letztern, ebenfalls im Widerspruch mit besagter Theorie, ist, geht aus vorstehenden Versuchen mit 6fach verdünnter Fehling'scher Lösung hervor. Zwei Parallelversuche über die Inversion von Saccharose mit wässriger Schwefelsäurelösung von ein und derselben Concentration, aber in einem Fall in 100mal grösserer Menge als im andern, ergaben in einwandsloserer Weise wie die Quantität des einen Ingredientes, hier gesäuertes Wasser, ohne alle Einwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit sein kann, denn trotz dieses enormen Ueberschusses in den Quantitäten — auf 500 g Wasser und 250 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 0.112 wurde in einem Fall 163.5 g Zucker, im andern 1.635 g Zucker angewendet — waren die Geschwindigkeitsconstanten für beide Fälle gleich gross.

Um auch noch grössere Gewissheit darüber zu erlangen, ob Bedeckung der Wände mit Kupferoxydul einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit habe, wurde bei einem von zwei Parallelversuchen ein Gefäss angewendet, dessen Wände dicht mit Kupferoxydul belegt waren (unter besondern Umständen entstehen manchmal solche anhaftende Ausscheidungen), es ergab sich aber kein erheblicher Unterschied gegenüber dem Versuche mit dem Gefäss, dessen Wandung blank war und blieb. Es sei hier beiläufig auch noch ein Ergebniss eines andern Versuches darüber, ob die geringe Menge von Terpentinöl, die sich mit Fehling'scher Lösung mischen lässt, auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirke (bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Terpentinöl nicht reducirend), erwähnt, es zeigte sich aber keine erhebliche Beeinflussung.

Unbestreitbar kann die chemische Masse, genauer gesagt, ein Ueberschuss des einen oder andern Ingredientes einen beschleunigenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, die Wirkung ist aber nur ausnahmsweise und zufällig eine so einfache, wie sie in der Gleichung von Guldberg-Waage und späterer Forscher zum Ausdruck kommt, es ist deshalb auch nur in Ausnahmefällen einerlei betreffend des Effectes, welches der beiden in Wechselwirkung stehenden Ingredientien vermehrt wird. Die Gleichheit der Wirkung wurde in der That nur für einen oder wenige Fälle und zwar nicht einmal aus der Geschwindigkeit, sondern aus dem Grenzwert der Umsetzung abgeleitet, so für die Esterbildung aus Essigsäure und Aethylalkohol. Die Gewichtsquantität bezw. Anzahl Äquivalente ist nicht das specifisch Wirksame, vielmehr ist es das eigenthümliche Verhalten und die innere Beschaffenheit der Materie, man muss also bis auf die Molekular-

eigenschaften zurückgehen, auf die Geschwindigkeit und Weglänge der Moleküle, womit die Häufigkeit der Zusammenstöße somit auch der Umsetzung in engem Zusammenhange steht. Die Untersuchungen über Reibung der Dämpfe, welche durch Dichte, Weglänge und Geschwindigkeit der Moleküle, sowie durch Temperatur hauptsächlich bedingt ist, haben ergeben, wie leicht die Reibungsconstante durch äussere Umstände z. B. Form der Gefässe, Beschaffenheit der Wände beeinflusst wird, und die bisher von van't Hoff (l. c. pag. 46—53) beobachtete Unmöglichkeit sogar für einfache Reaktionen von Gasen und Dämpfen z. B. der Wasserbildung, der Polymerisation von Oxy-methylen, Cyansäure aus den Versuchswerthen eine Reaktionsgeschwindigkeitsconstante nach einfacher Formel zu erhalten, während es für flüssige Reaktionssysteme leicht gelingt, scheint mir auch eine Bestätigung dessen zu sein, worauf die Theorie weist, nämlich auf eine Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und innerer Reibung<sup>1)</sup>; stehen mit letzterer auch Wärmeleitung und electricisches Leitungsvermögen in einem Zusammenhang, so ist derjenige mit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit um so mehr zu vermuthen; derjenige mit dem electricischen Leitungsvermögen ist auch wirklich in neuester Zeit bestimmt worden (Ostwald) und betreffend Wärmeleitung hat schon Berthollet<sup>2)</sup> einen Zusammenhang angedeutet und es ist vielleicht nicht reiner Zufall, dass Wärmeleitungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten derselben logarithmischen Formel gehorcht, wie der zeitliche Verlauf unimolekularer Reaktionen.

In einem Reaktionssystem, dessen Zusammensetzung sich im Verlaufe der Reaction ändert, somit auch die meisten Factoren der inneren Reibung, muss ein Ueberschuss des einen oder andern Ingredienz ein viel complicirteren und ungleicheren Einfluss haben, als wie er in der Guldberg-Waage'schen Gleichung seinen Ausdruck findet. Da die Reibungsgrösse besonders auch von den molekularen Dimensionen<sup>3)</sup> abhängig ist, so kann es nur dann für eine bestimmte Geschwindigkeitsvermehrung einerlei sein, welches der beiden Ingredienzen vermehrt wird, wenn beide in besagten Eigenschaften nahe übereinstimmen, dies ist eher annähernd möglich für Alkohol und Essigsäure also bei der Esterbildung als z. B. für Brom einerseits und organische Säuren<sup>4)</sup> andererseits, oder für alkalische Kupferlösung gegen reducirende Zuckerarten.

<sup>1)</sup> Hierüber hat im vorigen Decennium schon Kajander eingehende Untersuchungen mitgetheilt.

<sup>2)</sup> Essai de statique chimique I., sect. V, chap. IV, Jahr 1803.

<sup>3)</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, pg. 190, Jahr 1884.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 536.

Vorstehende anlässlich meiner experimentellen Bestimmungen gemachten theoretischen Bemerkungen mögen erforderliche genauere Unterscheidungen besagter Punkte der chemischen Massentheorie andeuten, um so einseitigen Auffassungen vorbeugend einer richtigen Weiterentwicklung ihrer Grundgleichungen zu dienen.

Tübingen, im Januar 1885.

---

**Berichtigung:**

Jahrg. XVII, No. 18, S. 2811, Z. 9 v. u. lies: »Erwartungen übertroffen hat, zur Verwendung.« statt »Erwartungen übertroffen hat«.

---

Nächste Sitzung: Montag, 26. Januar 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr, im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

**Sitzung vom 26. Januar 1885.**

**Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.**

**Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.**

**Herr Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 18. Januar 1885.**

**Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:**

**Prof. Dr. B. Brunner, Dorpat;**  
**Alessander Sella, Biella;**  
**Dr. Cesare Belloni, } Milano;**  
**Dr. Feruccio Truffi, }**  
**Dr. A. Hansen, Kiel;**  
**Alexander Naar, }**  
**Conrad Gerland, } Marburg;**  
**Otto Sachs, }**  
**Friedrich Rathgen, }**  
**Karl Fröhlich, }**  
**Dr. Théodor Chandelon, Lüttich;**  
**Paul Lehnkering, München;**  
**Georg Polko, Halle a./S.;**  
**S. Forel, }**  
**Th. Stricker, } Mülhausen i./E.;**  
**W. Nassarow, }**  
**S. Winckler, }**  
**L. Seidemann, }**  
**Prof. Pasquale Freda, Rom;**  
**Dr. Arthur Heffter, Rostock;**  
**J. Münch, }**  
**H. de Coninck, } Mülhausen i./E.;**  
**E. Rolffs, }**  
**J. Kiener, }**  
**A. Abt, }**  
**M. Königsberg, }**



Dr. Daccami Gerolamo, Turin;  
 Director Trachsler, Passing bei München;  
 F. Lehmann, Bonn;  
 Fritz Schönfeld, }  
 Felix Klingemann, } Bonn;  
 George Moove, }  
 Quirin Wirtz, }  
 John Leather, }  
 Dr. R. Klopsch, Assistent, }  
 Joh. Sänger, }  
 Michael Wohmann, }  
 Eduard Hasselbach, }  
 Bruno Werner, }  
 Paul Kircheisen, }  
 Otto Kuckert, } Würzburg;  
 Oscar Lipschütz, }  
 Max Scheidt, }  
 Carl Immerheiser, }  
 Ignaz Fränkel, }  
 Herrmann Haupt, }  
 Jacob Mayer, }  
 Joseph Hirschberger, }  
 Dr. Bomanji-Sorabji, Khan-Bahadur, Poona (Indien);  
 Dr. Otto Bökmann, }  
 Ernst Oppenheimer, }  
 Alexander Nieme, }  
 Eduard Rock, }  
 Aug. Pfälf, }  
 Bernhard Heymann, } München.  
 Oscar Nastvogel, }  
 Wilhelm Lodter, }  
 Joseph Degen, }  
 Anton Franzen, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

P. Riehm, } techn.-chem. Laboratorium d. Polytechnikums  
 Wenk, } Karlsruhe i./Br. (durch C. Engler und  
 Lehmann, } Herm. Kast);  
 Richard Otto, Berlin, Sophienstr. 34, I (durch F. Tiemann  
 und W. Will);  
 Iwan Bewad, Docent a. d. Landwirthsch. und Forst-Institut  
 Nowaja Alexandrya (Russl.), Gouv. Lublin (durch St.  
 Przybytek und D. Konowalow);

- Dr. J. A. de los Rios, Prof. à la Faculté de Médecine de Lima, 81 Calle de Moquehua, Lima (Peru) } (durch O. Stüber und C. Hell);  
 Hugo Nördlinger, Chemiker, Ober-türkheim bei Stuttgart, }
- Johann Schmieder, Assist., } pharm. Institut Breslau (durch Th. Friedrich Staats, Poleck und V. von Richter);  
 Hugh Binney, } Fluntern-Zürich (durch F. P. Tread-Oskar Lowmann, well und Ferd. Tiemann);  
 R. L. Chase, Albany, N. Z. Mass. U. S. A. (durch L. M. Norton und W. S. Allen);
- Dr. Herm. Bauer, } chem. Laboratorium der techn. Hoch-Dr. Joseph Klein, schule Darmstadt (durch A. Ein-Philipp Reichardt, horn und W. Staedel);  
 Jonas Reiss, }  
 Ludwig Diehl, }  
 Eduard Ristert, }
- E. Richter, Eichendorfstr. 17, II } Berlin (durch F. Tie-F. Gross, Königgrätzerstr. 9, III } mann u. J. Biedermann);  
 Paul Challaud, Chemiker der Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Neuville s./Saône (durch C. Glaser und Ed. Knecht);  
 Apotheker Lehmann, Görbersdorf i./Schl. (durch F. Tiemann und E. Reichard);  
 Alfred Coehn, Analyt. Laboratorium Zürich (durch F. P. Treadwell und Ferd. Tiemann);  
 Ad. Kaiser, kurze Geismarstr., Göttingen (durch R. Leuckart und K. Buchka);
- Johannes Kunz, } Basel, Gesellschaft für chem. In-Joseph Rohner, dustrie in Basel (durch R. GnehmAdolf Lindemann, und R. Bindschedler);  
 Richard Siegmund, }  
 Jakob Brack, }  
 Joseph Fischer, }
- Dr. Guido Bellizzari, Assist. am chem. Labor. Florenz, 3 via gino Capponi (durch H. Schiff und G. Roster);  
 Ambrogio Binda, Plattenstr. 27, }  
 Robert Schmidt, Assist., Bahnhof, } Zürich  
 Oberstrass, } (durch G. Lunge  
 Robert Lepetit, Seefeldstr. 37, } und K. Heumann);  
 Conrad Früh, Westendterrasse, }  
 Selnau, }  
 Jakob Schmid, NeuhoF, Oberstr., }

- Alexander Meixner, Frankfurt a./M., Neue Taubenstr. 9  
(durch R. Lepsius und J. Ziegler);
- Chas. E. Barmm, Leipzig, Liebigstr. 29 (durch Th. Bellmann und E. Beckmann);
- Prof. A. Guntz, } Nancy (durch A. W. Hofmann und  
Dr. Alfred Perot, } Alb. Haller);  
Dr. med. Lamblin;
- Franz Koch, } Assistent am chemischen } chem. Labor.  
Joh. Gáspár, } Universitäts-Laboratorium } Klausenburg,  
Karl Jahn, } Klausenburg, } (durch A.  
Maurus Hássák, Minoritenordens-Priester, } Baeyer und  
Dr. Graf Joseph Csáky, } R. Tabiny);
- Prof. Dr. W. H. Wilson, Normal School of Science, South-  
kensington, London, S. W. (durch F. R. Japp und N. H. G.  
Miller);
- Prof. Dr. Wilhelm Ostwald, Riga (durch H. Landolt  
und Ferd. Tiemann);
- H. A. Huston, Purdue University, Lafayette, Ind. U. S. A.  
(durch R. B. Warder und T. H. Norton);
- Moritz Gläser, Assistent a. d. K. K. Staatsgewerbeschule  
Bielitz, Oesterr.-Schl. (durch Ferd. Tiemann und W.  
Kalmann);
- Samuel C. Schmuckler, S. B., Reading, Penns. (durch  
S. P. Sadtler und J. M. Maisch);
- Albert Weltner, Wiesbaden, Karlstr. 28 (durch R. und H.  
Fresenius);
- E. Mertens, Schöneberg, Colonnenstr. 19, I. (durch R. Haar-  
mann und A. Kees);
- C. Heydrich, cand. chem., Charlotten- } (durch C. Lie-  
burg, Kirchplatz 4, } bermann und  
Otto Manasse, cand. chem., Berlin, } L. Kleemann);  
Potsdamerstr. 106e,
- Dr. William Frear, Bureau of Chemistry, Departement of  
Agriculture, Washington, D. C. U. S. A. (durch Clifford  
Richardson und A. E. Knorr);
- Dr. Imanuel Munk, Docent a. d. Universität Berlin (durch  
A. Pinner und H. Munk).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen. 9. Aargang, No. 1.  
124. Mittheilungen der K. K. chemisch-physiologischen Versuchstation  
für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien. Heft 4.  
Wien 1885.

490. Zängerle, M. *Kemian alkest.* 2. Heft. Porvoosa 1884.  
 496. Monsolise, M. *L'ambra primaticcia o sorgo zuccherino del Minnesota.* Seconda edizione. Mantova 1884.  
 1712. Seelig, Eduard. *Zur Kenntniss der gechlorten Toluole und ihrer Derivate.* Inaug.-Diss. (Freiburg i./B.). Dresden 1884.  
 1713. *American institute of mining engineers.* Sep.-Abdr.  
 1714. Antrick, Otto. *Ueber einige Verbindungen von Diacetonamin mit Aldehyden.* Inaug.-Diss. (Erlangen). Würzburg 1884.  
 82. *Technisch-chemisches Jahrbuch 1883/1884.* 6. Jahrgang. Hreg. von Rud. Biedermann. Berlin.

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

### Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 18. Januar 1885.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Kraemer, C. A. Martius, Eug. Sell, Ferd. Tiemann und W. Will.

- A. Zum Redacteur wird Hr. F. Tiemann wiedererwählt.
- B. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die Herren H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus wiedergewählt.
- C. Für den Gehülfen der Redaction werden 2250 Mark, für den Gehülfen des Schatzmeisters 1000 Mark und für den Gehülfen des Secretariats 500 Mark bewilligt.
- D. Für Herstellung des Registers des Jahrganges 1884 der »Berichte« werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.
- E. Der Jahrgang 1885 der »Berichte« soll in einer Auflage von 3500 Exemplaren gedruckt werden.
- F. Hr. Tiemann berichtet Namens der Publications-Commission über die Ergebnisse von Berathungen, welche dieselbe im Verfolg des ihr sub 4 des Protocolls der Vorstands-Sitzung vom 9. November 1884 ertheilten Auftrages in Angelegenheit eines möglichst frühzeitigen Erscheinens des General-Registers über die Jahrgänge XI—XX incl. der »Berichte« gepflogen hat.

Auf Antrag der Publications-Commission beschliesst der Vorstand wie folgt:

1. Der Vorstand schreibt hiermit eine Concurrenz aus und fordert dadurch zur Einsendung geeigneter Vorschläge für die Anfertigung eines General-Registers über die Jahrgänge XI—XX incl. der »Berichte« auf.

Die Redaction wird mit den weiteren Schritten betraut, welche die Ausführung dieses Beschlusses nothwendig macht.

2. Für diese Concurrenz werden 600 Mark bewilligt.

3. Die Bewerber haben folgende Arbeiten einzureichen:

a) eine eingehende schriftliche Darlegung, in wie weit die Grundsätze, welche bei Herstellung des General-Registers über die ersten zehn Jahrgänge der »Berichte« maassgebend gewesen sind, auf das anzufertigende neue General-Register Anwendung finden können, und welche aus den veränderten Verhältnissen der chemischen Wissenschaft sich ergebende neue Grundsätze bei der Registrirung chemischer Abhandlungen zur Zeit Berücksichtigung verdienen

b) eine nach den aufgestellten Principien ausgeführte, probe-weise Registrirung eines von der Redaction bezeichneten Abschnittes der »Berichte«.

4. Die Probearbeiten sind an das Bureau der Gesellschaft zu adressiren; als letzter Termin der Einsendung wird der 31. December 1885 festgesetzt.

5. Als maassgebender Gesichtspunkt bei der Beurtheilung soll für die zur Prüfung der eingegangenen Arbeiten vom Vorstande zu berufende Jury gelten, dass von zwei Systemen, die in Bezug auf Ausführlichkeit, Uebersicht und Genauigkeit gleichen Werth haben, demjenigen der Vorzug zu geben ist, welches die kürzeste, d. h. den geringsten Raum einnehmende Registrirung gestattet.

6. Die sub F. 2. angeführten 600 Mark sind zur Honorirung der beiden besten von den eingelieferten Arbeiten zu verwenden. Die Vertheilung dieser Summe bleibt dem Ermessen der Jury vorbehalten.

7. Das Honorar für Anfertigung des General-Registers über die Jahrgänge XI—XX incl. der »Berichte« wird auf 6000 Mark festgesetzt.

8. Die Bearbeitung des General-Registers soll thunlichst einem der beiden preisgekrönten Bewerber übertragen werden.

G. Der Vorstand beschliesst auf Antrag der Publications-Commission, das Honorar für die Referate von 60 auf 100 Mark pro Druckbogen zu erhöhen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	Ferd. Tiemann.

## Mittheilungen.

### 22. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss der Coniin-Gruppe.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXIX; vorgef. vom Verf. in der Sitzung am 12. Januar.]

#### II. Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf das Coniin.

Ausgangspunkt dieses Theils meiner Arbeit ist die Untersuchung des Verhaltens, welches die Amide unter dem Einflusse einer alkalischen Bromlösung zeigen; die Ergebnisse derselben sind der Gesellschaft schon vor etwa zwei Jahren vorgelegt worden.<sup>1)</sup>

Die Producte, welche unter dem Einflusse des Broms aus dem Coniin hervorgehen, sind sehr mannichfaltig und werden zumeist durch die Gewichtsverhältnisse bedingt, in denen beide Substanzen auf einander wirken. Es ist daher nothwendig, bei diesen Versuchen die Wage stets zur Hand zu haben. Die im Folgenden verzeichneten Gewichtsverhältnisse sind das Ergebniss zahlreicher Versuche; es soll nicht behauptet werden, dass es die vortheilhaftesten seien, wohl aber, dass wesentliche Abweichungen von denselben oft ganz andere als die beschriebenen Erscheinungen hervorrufen.

Der Wechselwirkung zwischen Coniin und Brom ist bereits früher (vergl. S. 12) flüchtig gedacht worden. Versetzt man Coniin mit Brom, so tritt eine heftige Reaction ein, deren Producte ich nicht weiter verfolgt habe; auch bei Gegenwart von Wasser erfolgt eine, wie es scheint, complexe Umbildung. Einfacher gestalten sich die Verhältnisse, wenn man Brom auf ein Coniinsalz einwirken lässt. Uebergiesst man trockenes salzsaures oder bromwasserstoffsaures Coniin mit Brom, so lösen sich die Salze auf, und bei längerem Stehen an der Luft scheiden sich unter Abdunsten von etwas Brom dunkel gefärbte, ziemlich beständige Krystalle aus. Hat man die Salze in Lösung angewendet, so schlägt sich dieses Product in Gestalt eines dunkelen, schweren Oeles nieder. Weder das starre noch das flüssige Product, welches je nach der Menge des angewendeten Broms gewiss eine verschiedene Zusammensetzung hat, ist der Analyse unterworfen worden. Man hat es hier offenbar mit Additionsproducten zu thun, und wenn Salz und Brom im Verhältnisse von 1 Mol. zu 1 Mol. angewendet worden sind, so wird man nicht fehlgehen, wenn man die sich ausscheidende Verbindung als



<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XIV 2725, XV 407, 752, 762.

auffasst. Fügt man alsdann dem so gebildeten Additionsproducte Natronlauge hinzu, bis die Farbe des Broms verschwunden ist, so bildet sich eine fast farblose, schwere Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welche ich nach ihrem allgemeinen Verhalten als ein das Brom in der Imidgruppe enthaltendes Substitutionsproduct anspreche:



Noch zweckmässiger stellt man den Versuch so an, dass man 1 Mol. Brom mit 1 Mol. Natronhydrat (in 5proc. Lösung) mischt und zu der stark abgekühlten Flüssigkeit 1 Mol. Coniin hinzufügt.

Aus dem so gewonnenen Substitutionsproducte lässt sich 1 Mol. Bromwasserstoff abspalten, wodurch Basen gebildet werden, in welchen 2 At. Wasserstoff weniger als in dem Coniin vorhanden sind:



Die Ausführung des Processes hat nun aber zu dem bemerkenswerthen Ergebniss geführt, dass die sich bildende Base  $C_8H_{15}N$  eine verschiedene ist, je nachdem man zur Abspaltung der Bromwasserstoffsäure eine Säure oder ein Alkali verwendet. Wird dieselbe mittelst einer Säure (Schwefelsäure) bewerkstelligt, so entsteht, wie dies bereits in dem ersten Theile dieser Arbeit (vergl. S. 12) angeführt worden ist, die unter dem Namen  $\alpha$ -Conicein beschriebene Base; nimmt man dagegen die Bromwasserstoffsäure durch ein Alkali hinweg, so entsteht ein Amin, welches weder mit dem  $\alpha$ -Conicein noch mit dem  $\beta$ -Conicein identisch ist, und daher von den beiden genannten Basen durch die Bezeichnung  $\gamma$ -Conicein unterschieden werden muss.

#### Umwandlung des Coniins in $\alpha$ -Conicein.

Das unter den oben angegebenen Bedingungen erzeugte Bromderivat des Coniins ist eine sehr ephemere Verbindung. Schon nach wenigen Minuten erleidet es unter lebhafter Wärmeentwicklung eine stürmische Zersetzung, welche sich bis zu heftiger Explosion steigern kann. Man sollte deshalb mit verhältnissmässig kleinen Mengen und möglichst schnell operiren. Lässt man die im Scheidetrichter von dem Bromnatrium getrennte Flüssigkeit tropfenweise in concentrirte Schwefelsäure fliessen, so löst sie sich farblos auf. Wird diese Lösung langsam auf  $140^\circ$  erwärmt und bei dieser Temperatur gelassen, so lange sich Brom und Bromwasserstoffsäure entwickeln, — was etwa eine Stunde in Anspruch nimmt, — so erkennt man beim Sättigen mit Alkali, dass sich unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure  $\alpha$ -Conicein gebildet hat. Dasselbe wurde durch sorgfältige Vergleichung mit dem aus dem Conydrin gewonnenen zumal auch durch die Erzeugung des Pikrats mit dem Schmelzpunkte  $225^\circ$  identificirt. Bei der Verbrennung desselben wurden folgende Werthe erhalten:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	47.45	47.57
Wasserstoff	5.09	5.51

Die Ausbeute an  $\alpha$ -Conicein beträgt etwa 40 pCt. des ursprünglich angewendeten Coniins.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass neben dem  $\alpha$ -Conicein in dieser Reaction anderweitige Producte gebildet werden, so z. B. eine bromhaltige Base, die ein sehr schwer lösliches Sulfat und ein unlösliches, schwach krystallinisches Platinsalz bildet. Ich bin dieser Base, welche ein tribromirtes Oxyconiin darstellt, auch auf anderen Wegen begegnet; dieselbe wird weiter unten ausführlicher beschrieben werden.

#### Umwandlung des Coniins in $\gamma$ -Conicein.

Uebergiesst man das im vorigen Abschnitt erwähnte Bromsubstitutionsproduct  $C_3H_{16}NBr$ , statt es in Schwefelsäure fliessen zu lassen, mit Alkali, so beobachtet man, je nach der Menge und Concentration des letzteren, verschiedene Erscheinungen.

Wendet man einen grossen Ueberschuss starker Natronlauge an, so erfolgt eine lebhafte Reaction, indem sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung harziger Producte bräunt; gleichzeitig treten neben Coniin eigenthümliche, die Schleimhaut der Nase reizende Dämpfe auf. Wird jetzt Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet, so geht neben Coniin die neue Base über, welche ich mit dem Namen  $\gamma$ -Conicein bezeichnet habe. Man erkennt sie in dem Gemenge alsbald daran, dass sie mit Zinnchlorid eine krystallinische Verbindung bildet, welche Fähigkeit dem Coniin abgeht. Die Ausbeute an  $\gamma$ -Conicein nach diesem Verfahren ist indessen eine nur wenig befriedigende, da, wie aus dem Gesagten erhellt, unliebsame Nebenreactionen auftreten, welche einen erheblichen Theil des Materials verschlingen.

Viel günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man mit mässigen Quantitäten verdünnter Alkalilösung arbeitet. Allerdings wird auch in diesem Falle die Bildung von Nebenproducten nicht vermieden, aber diese Nebenproducte sind nicht mehr harzartige Substanzen, sondern wohl definirte, schön krystallisirte Körper, welche man gern mit in den Kauf nimmt, zumal sie eine Reihe interessanter Umbildungen erleiden.

Die Darstellung des  $\gamma$ -Coniceins nimmt hiernach folgende einfache Form an:

Man vermischt eine verdünnte Lösung von salzsaurem oder bromwasserstoffsäurem Coniin mit Brom in dem Verhältniss von 1 Mol. des ersteren auf 1 Mol. des letzteren und versetzt die Flüssigkeit, in welcher sich das ölige Additionsproduct  $C_3H_{17}N \cdot HBr \cdot BrBr(?)$  ausgeschieden



hat, mit 2 Mol. Alkali, indem man Sorge trägt, die Lösung desselben möglichst verdünnt anzuwenden. Ich habe gewöhnlich mit fünfprocentigen Lösungen gearbeitet. Die so erhaltene Flüssigkeit kann man nunmehr auf dem Wasserbade erwärmen, ohne eine lebhafte Reaction befürchten zu müssen. Nach Verlauf etwa einer halben Stunde, zumal bei öfterem Umschütteln, hat sich die wässrige Flüssigkeit entfärbt, und das schwere Oel ist vollständig verschwunden; gleichzeitig ist die anfangs alkalische Reaction in eine stark saure umgeschlagen. Die Lösung enthält nunmehr ein Salz des  $\gamma$ -Coniceins, welches nach der Gleichung

$$C_8H_{17}N \cdot HBr \cdot BrBr + 2NaHO = C_8H_{15}N \cdot HBr + 2NaBr + 2H_2O$$

entstanden ist. Allein es hat sich nebenbei ein anderes Product gebildet. Aus der nunmehr ganz hell gewordenen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten oder nach gelindem Abdampfen farblose Nadeln ab, denen bisweilen eine kleine Menge gelben Oeles anhaftet. Sie stellen das bromwasserstoffsaurer Salz des tribromirten Oxyconiins dar, dessen bereits im Vorhergehenden (vergl. S. 111) gedacht worden ist, und auf welches ich weiter unten zurückkommen werde. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben dem Salze des  $\gamma$ -Coniceins noch eine reichliche Menge unveränderten Coniins. Beide Basen werden durch Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Wird das wässrige Destillat sammt dem oben aufschwimmenden Oele mit Salzsäure gesättigt, so schießen beim Verdampfen schöne, strahlige Krystalle an, welche unschwer als die Mischung eines luftbeständigen und eines zerfliesslichen Salzes erkannt werden. Das luftbeständige Salz erweist sich nach dem Absaugen und Umkrystallisiren als reines salzsaures Coniin; das zerfliessliche Salz enthält das  $\gamma$ -Conicein. Dem zerfliesslichen Salze ist begreiflich noch eine sehr erhebliche Menge von Coniinsalz beigemischt. Eine Trennung wurde mit Hülfe der Platinsalze versucht, jedoch mit nur theilweisem Erfolge, da das Coniceinsalz nicht viel weniger löslich ist als das Salz des Coniins. 100 Gew. Th. Wasser lösen nämlich bei 20° 2.4 Gew. Th.  $\gamma$ -Conicein- und 5 Gew. Th. Coniin-Platinsalz.

Die Trennung beider Basen, welche die grösste Aehnlichkeit mit einander haben, wurde schliesslich in erwünschter Weise mittelst Zinnchlorid bewerkstelligt, welches, wie bereits oben bemerkt, mit dem  $\gamma$ -Conicein ein wohlcharakterisirtes, gut krystallisirendes Doppelsalz bildet, während die entsprechende Verbindung des Coniins gummiartig eintrocknet. Behufs Reindarstellung des  $\gamma$ -Coniceins wird die Mischung der beiden Chlorhydrate, wie man sie nach dem oben beschriebenen Verfahren erhält, bis zur Krystallisation eingedampft und mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorid versetzt, wobei ein Ueberschuss des letzteren sorgfältig zu vermeiden ist. Nach einigen Augenblicken, zumal beim Reiben, erstarrt die Flüssigkeit zu einem

Krystallbrei, welcher, mit der Pumpe abgesaugt, einige Mal aus heissem Wasser und schliesslich aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Auf diese Weise erhält man wohlausgebildete Krystalle, welche durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff das reine salzsaure Salz des  $\gamma$ -Coniceïns liefern, aus diesem wird die Base mit Alkali in Freiheit setzt. Oder aber man zerlegt das Zinndoppelsalz direct mit Alkali und treibt das  $\gamma$ -Coniceïn mit Wasserdampf über. Man erhält auf diese Weise etwa 30 pCt. des angewendeten Coniins an völlig reinem  $\gamma$ -Coniceïn. Die Menge des wirklich gebildeten  $\gamma$ -Coniceïns ist aber wesentlich grösser, dieselbe lässt sich indessen nicht gewinnen, weil das Zinnsalz in Gegenwart von viel Coniin nicht mehr auskrystallisirt. Man benutzt die Mischung von  $\gamma$ -Coniceïn und Coniin am zweckmässigsten für neue Coniceïndarstellungen.

$\gamma$ -Coniceïn. Zunächst mit Aetzkali und schliesslich mit Natrium entwässert, stellt das  $\gamma$ -Coniceïn eine farblos-durchsichtige, flüssige Base dar, welche leichter als Wasser ist. Letzterem, in dem sie nur wenig löslich ist, ertheilt sie eine stark alkalische Reaction. Sie besitzt in auffallendem Grade den charakteristischen Geruch des Coniins, jedoch nicht ohne einen eigenthümlichen stechenden Beigeruch.

Wie das Coniin, ist auch das  $\gamma$ -Coniceïn ein kräftiges Gift. Nach Versuchen, welche Hr. Prof. Hugo Kronecker angestellt hat, wirkt von allen Coniinbasen das  $\gamma$ -Coniceïn in kleinster Dose.  $\gamma$ -Coniceïn tödtete Kaninchen, selbst wenn sie nicht mehr als ein Zwölftel der Dose erhalten hatten, in welcher das Coniin eine tödtliche Wirkung übt <sup>1)</sup>.

Das  $\gamma$ -Coniceïn ist bisher im starren Zustande nicht beobachtet worden. In einem Kohlensäure-Aetherbad, dessen Temperatur weit unter  $-50^{\circ}$  war, erhielt sich die Base unverändert flüssig; in dieser Beziehung unterscheidet sie sich sehr wesentlich von dem  $\alpha$ -Coniceïn, welches bei starker Abkühlung mit Leichtigkeit erstarrt (vergl. S. 10).

Das  $\gamma$ -Coniceïn siedet vollkommen constant bei  $173^{\circ}$ , also einige Grade höher als das Coniin. Mit den Säuren bildet es krystallisirbare neutrale Salze, welche aber sehr zerfliesslich sind; untersucht wurden in dieser Beziehung ausser dem Chlorhydrat noch das Bromhydrat,

<sup>1)</sup> Hr. Prof. H. Kronecker experimentirte mit wässerigen Lösungen, welche 10 pCt. der Basen, in Form ihrer neutralen salzsauren Salze, enthielten. Auf 1 kg Kaninchen berechnet, betrug die tödtliche Dose von

Coniin . . . . .	0.080—0.100 g
$\alpha$ -Coniceïn . . . . .	0.010—0.020 g
$\gamma$ -Coniceïn . . . . .	0.006—0.007 g.

Bei  $\beta$ -Coniceïn und Conydrin blieben 0.040 g ohne Wirkung; als man aber bei letzterem die Dose verzehnfachte (0.400 g), erfolgte der Tod unter Krämpfen nach 9 Minuten. Octylamin, in einer Dose von 0.060 g gegeben, brachte keine Wirkung hervor.

das Sulfat und das Nitrat. Durch ihre Zerfliesslichkeit unterscheiden sich die Salze des  $\gamma$ -Conicefins alsbald unverkennbar von denen des Coniins.

Beim Schmelzen zeigen die  $\gamma$ -Conicefinsalze, zumal das salzsaure Salz, eine eigenthümliche grüne Färbung, welche an die Tinte des Kaliummanganats erinnert; beim Stehen an der Luft zerfliessen die grün gewordenen Krystalle zu einer rothen Flüssigkeit, deren Farbe derjenigen einer verdünnten Permanganatlösung gleicht.

Die Zusammensetzung des  $\gamma$ -Conicefins ist durch die Analyse der Base sowohl als des Platinsalzes festgestellt worden. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
	C <sub>8</sub>	96	76.80	76.80	76.73
H <sub>15</sub>	15	12.00	12.21	12.32	12.24
N	14	11.20	—	—	—
	125	100.00.			

Das Platinsalz krystallisirt in grossen, wohlausgebildeten Krystallen, welche häufig tafelförmig gestaltet sind. Es lässt sich ebenso wie das Platinsalz des Coniins ohne irgend welche Zersetzung umkrystallisiren. Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte Zahlen, welche der Formel

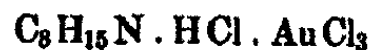


entsprechen.

	Theorie		Versuch			
	C <sub>16</sub>	192	29.00	29.01	28.83	—
H <sub>32</sub>	32	4.83	4.97	4.91	—	—
N <sub>2</sub>	28	4.23	—	—	—	—
Pt	197	29.76	—	—	29.65	29.64
Cl <sub>6</sub>	213	32.18	—	—	—	—
	662	100.00.				

Das Goldsalz ist schwer löslich. Es fällt wie das Coniinsalz zunächst als Oel, welches aber schon nach wenigen Augenblicken krystallisirt. Das Coniin-Goldsalz kann oft Tage lang stehen, ohne zu erstarren.

Der Formel



entsprechen 42.36 pCt. Gold. Das *in vacuo* getrocknete Salz enthält 42.39 pCt.

Sehr charakteristisch für das  $\gamma$ -Conicein ist das bei der Darstellung verwerthete Zinn-Doppelsalz, dessen Zusammensetzung derjenigen des Platinsalzes entspricht. Bei der Analyse des bei 100° getrockneten Salzes wurde das mit Schwefelwasserstoff gefällte Zinn-

sulfid an der Luft geglüht und als Zinnoxid gewogen. Die Formel  
 $2(C_8H_{13}N \cdot HCl)SnCl_4$

verlangt 20.24 pCt. Zinn. Gefunden wurden 20.36 pCt.

Das Zinnchlorid dürfte vielleicht bei der Untersuchung der flüchtigen Basen nicht selten mit Vortheil Verwerthung finden.

Das  $\gamma$ -Conicein, obschon der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Base ausserordentlich ähnlich, unterscheidet sich von denselben gleichwohl durch den höheren Siedepunkt, von dem  $\alpha$ -Conicein überdies durch seine Unfähigkeit, schwerlösliche krystallisirbare Verbindungen mit Pikrinsäure und Quecksilberchlorid zu bilden, und von dem  $\beta$ -Conicein, ganz abgesehen von der Verschiedenheit des Aggregatzustandes, durch die Zerfliesslichkeit seiner Salze. Die Salze des  $\beta$ -Coniceins sind, wie bereits erwähnt wurde, gleich denjenigen des Coniins selber, vollkommen luftbeständig. Von dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Conicein unterscheidet es sich ferner durch die Bildung des eben erwähnten Zinndoppelsalzes, von dem  $\beta$ -Conicein endlich noch durch die weit geringere Löslichkeit seines Platinsalzes.

Versuche, die drei isomeren Coniceine in einander überzuführen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Angesichts der Bildung des  $\alpha$ -Coniceins aus dem Bromconiin durch Einwirkung der Schwefelsäure lag der Gedanke nahe, das  $\gamma$ -Conicein längere Zeit bei erhöhter Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung zu lassen. Beide Substanzen wurden Stunden lang bei  $140^\circ$  digerirt; schliesslich wurde die Lösung zum Sieden erhitzt. Das  $\gamma$ -Conicein hatte sich völlig unverändert erhalten.

In einem früheren Abschnitte dieser Arbeit (vergl. S. 18) ist bereits bemerkt worden, dass ich die neben der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung unter den Spaltungsproducten des Conydrins auftretende Base längere Zeit für  $\gamma$ -Conicein gehalten habe. Angesichts der wohlcharakterisirten Eigenschaften des  $\gamma$ -Coniceins könnte es befremdlich erscheinen, dass diese Frage nicht alsbald durch Versuche entschieden worden sei. Es soll deshalb nicht unerwähnt bleiben, dass zur Zeit, als ich mit dem  $\gamma$ -Conicein genauer bekannt geworden war, der ganze Vorrath von Conydrin, welchen ich Hrn. Merck verdankte, erschöpft war, und neue Quantitäten nicht unmittelbar in Aussicht standen<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Bei den in letzter Zeit in der Merck'schen Fabrik in Darmstadt ausgeführten Coniindarstellungen sind nur ganz kleine Mengen von Conydrin erhalten worden. In einem Briefe des Hrn. Wilh. Merck vom 14. Januar v. J. sind einige Bemerkungen enthalten, welche in dieser Beziehung von Interesse sind. »Was die Grösse der Ausbeute an Conydrin betrifft«, schreibt Hr. Merck, »so ist diese eine stets variirende. Ich habe Schierlingsamen verarbeitet, der relativ eine geringe Ausbeute an Coniin, dagegen eine das gewöhnliche Maass

so dass ich auf ein erneutes Studium seiner Spaltungsproducte zur endgültigen Lösung der Frage vor der Hand verzichten musste. Unter diesen Umständen war es mir sehr erfreulich noch im letzten Augenblick, ehe diese Blätter zum Abdruck gelangten, von Hrn. Wilh. Merok eine kleine Sendung Conydrin zu erhalten. Durch neue Versuche wurde ich nunmehr zu dem bestimmten Schlusse geführt, dass bei der Spaltung des Conydrins, — unter den Bedingungen, unter denen ich gearbeitet habe, — kein  $\gamma$ -Conicein auftritt. Aus dem erhaltenen Basengemenge konnte keine Spur des charakteristischen Zinndoppelsalzes gewonnen werden; auch liess sich beim Eindampfen der salzsauren Salze die eigenthümliche Grün- und Rothfärbung nicht wahrnehmen, welche für das  $\gamma$ -Conicein so bezeichnend sind.

Es blieb noch zu untersuchen übrig, ob das  $\gamma$ -Conicein wie das  $\alpha$ -Conicein ein tertiäres, oder wie das  $\beta$ -Conicein ein secundäres Amin sei. Bei dieser Untersuchung, über die, ihrer eigenthümlichen Ergebnisse halber, etwas eingehender berichtet werden muss, haben sich weitere höchst charakteristische Verschiedenheiten des  $\gamma$ -Coniceins von den beiden ihm isomeren Basen herausgestellt.

Dass das  $\gamma$ -Conicein keine tertiäre Base sei, erkennt man sofort bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids, welches unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine Acetylverbindung erzeugt. Diese flüssige Verbindung ist unlöslich in Wasser und Salzsäure; sie siedet bei 252—255°. Die Formel



verlangt Kohlenstoff 71.85, Wasserstoff 10.19; gefunden wurde Kohlenstoff 70.42, Wasserstoff 10.12. Die Versuchsprocente weichen von den theoretischen erheblich ab, fixiren aber gleichwohl die Zusammensetzung der Acetylverbindung, so dass von einer Wiederholung der Analyse Abstand genommen wurde.

Das  $\gamma$ -Conicein ist aber auch keine primäre Base, wie sich bei Anwendung der Chloroformreaction alsbald unzweideutig ergab.

Die Bildung einer Acetylverbindung und die Unfähigkeit, sich in ein Isonitril zu verwandeln, charakterisiren das  $\gamma$ -Conicein als eine secundäre Base. Hiermit stimmt auch das Verhalten der Base gegen Jodmethyl, obwohl in dieser Reaction ganz unerwartete Erscheinungen auftreten.

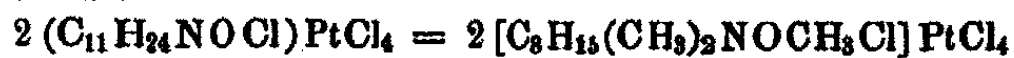
Jodmethyl und  $\gamma$ -Conicein mischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, offenbar das Jodhydrat einer tertiären Base. Um alsbald das letzte

überschreitende an Conydrin ergab. Dagegen habe ich auch wieder beobachtet, dass bei schlechten Ausbeuten an Coniin das Conydrin gleichfalls nur in verschwindend kleiner Menge auftrat. Ob hier das Reifestadium oder der Standort der Pflanze von Einfluss war, vermag ich zunächst nicht zu entscheiden.

Product der Einwirkung zu erhalten, wurde eine alkoholische Lösung von  $\gamma$ -Conicein einige Stunden lang mit einem Ueberschusse von Jodmethyl und Natriumhydrat am Rückflusskühler digerirt. Beim Verdampfen des Alkohols zeigte sich, dass die Flüssigkeit, wie erwartet wurde, das Jodid einer Ammoniumbase enthielt, welches ausserordentlich löslich ist und deshalb nur schwierig in sehr zerfliesslichen Krystallen erhalten werden konnte. Das Alkali wurde nunmehr mit Salzsäure gesättigt und die in der Mischung befindlichen Jodide durch Chlorsilber in Chloride verwandelt. Durch Ausziehen der zur Trockne verdampften Chloride mit absolutem Alkohol wurde das Kochsalz entfernt. Das so erhaltene Chlorid der Ammoniumbase bildete mit Platinchlorid ein schönes, in mässig löslichen, sechseitigen Tafeln anschliessendes Platinsalz, welches sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren liess. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes lieferte Zahlen, welche zunächst ganz befremdlich erschienen; sie ist deshalb des Oefteren wiederholt worden. Während man die der Formel



entsprechenden Werthe erwartete, wurden Zahlen erhalten, welche auf das Methylammoniumsalz eines dimethylirten Oxyconiins hinviesen. Die Formel



erheischt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch						
C <sub>22</sub>	264	33.76	33.52	34.23	—	—	—	—	—
H <sub>48</sub>	48	6.14	6.11	6.22	—	—	—	—	—
N <sub>2</sub>	28	3.58	—	—	—	—	—	—	—
O <sub>2</sub>	32	4.09	—	—	—	—	—	—	—
Pt	197	25.19	—	—	25.23	25.22	25.32	25.03	25.13
Cl <sub>6</sub>	213	27.24	—	—	—	—	—	—	—
	782	100.00.							

Die Ammoniumbase bildet auch ein krystallinisches schwerlösliches Golddoppelsalz.

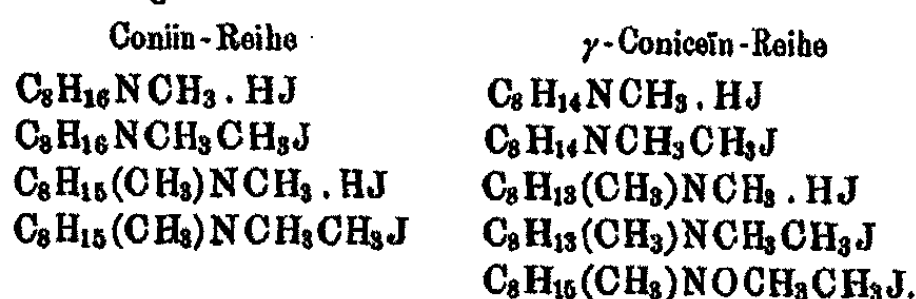
Die Werthe, welche der Formel



angehören, sind:

	Theorie		Versuch	
C <sub>11</sub>	132	25.14	25.49	—
H <sub>24</sub>	24	4.57	4.57	—
N	14	2.67	—	—
O	16	3.05	—	—
Au	197	37.52	—	37.68
Cl <sub>4</sub>	142	27.05	—	37.23
	525	100.00.		

Fragt man sich, auf welche Weise eine derartige Verbindung aus dem  $\gamma$ -Conicein zu Stande kommt, so darf man wohl annehmen, dass die Base bei der Einwirkung des Jodmethyls in Gegenwart von Alkali in einem Zuge die Veränderungen erleidet, welche bei dem Coniin in verschiedenen auf einander folgenden Operationen beobachtet worden sind, dass sich aber in irgend einem Stadium der Reaction dem Producte noch 1 Molecul Wasser hinzuaddirt. Es werden also nach einander gebildet:



Die Aehnlichkeit, welche das Endproduct der Einwirkung des Jodmethyls auf das Conicein mit dem unter ähnlichen Bedingungen aus dem Coniin erhaltenen zeigt, ist Veranlassung gewesen, auch noch die Destillationsproducte der entsprechenden Hydroxydverbindung zu studiren, welche mit Leichtigkeit durch Behandlung des Chlorids mit Silberoxyd als stark alkalische Flüssigkeit erhalten wird. Man konnte im Hinblick auf das, was ich bei dem Piperidin und dem Coniin<sup>1)</sup> beobachtet habe, mit einiger Sicherheit erwarten, dass sich zwei neben einander herlaufende Reactionen vollziehen würden, und es blieb nur zweifelhaft, ob sich das während des Bildungsprocesses aufgenommene Wassermolecul bei der Spaltung der Verbindung durch die Einwirkung der Wärme wieder ablösen werde oder nicht. Der Versuch hat gezeigt, dass die Elemente des Wassers den Spaltungsproducten verbleiben.

Wurde das Hydroxyd der Ammoniumbase in einer Retorte über freiem Feuer erhitzt, so trat unter starkem Aufschäumen vollständige Verflüchtigung ein. Das Destillat von eigenthümlichem, aromatischem Geruch war eine wässrige Flüssigkeit, auf welcher ein gelbes Oel schwamm. Zusatz von Salzsäure zu dem Destillate löste einen Theil dieses Oeles; der unlösliche Theil desselben wurde durch einen Scheidetrichter entfernt und die saure wässrige Flüssigkeit der Destillation unterworfen. In den ersten Antheilen, welche übergingen, konnten reichliche Mengen von Methylalkohol nachgewiesen werden.

Dimethyloxyconiin. Auf Zusatz eines Alkalis zu der sauren wässrigen Flüssigkeit schied sich eine ölige Base ab, welche mit dem Scheidetrichter abgehoben wurde. Zur Entwässerung wurde die Base mit Kalihydrat zum Sieden erhitzt; Natrium liess sich für diesen Zweck nicht anwenden, weil es sich in der Base unter Wasserstoffentwicklung

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XIV, 659 und 705.

und Bildung einer krystallinischen Verbindung auflöst, welche sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Kohle zerlegt. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Verbindung wird die Base regenerirt<sup>1)</sup>. Mit Kalihydrat entwässert und von Neuem destillirt stellt die Base ein farblos-durchsichtiges Liquidum von eigenthümlichem Geruch dar, welches in Wasser nur spärlich löslich ist, demselben aber eine stark alkalische Reaction ertheilt. Der Siedepunkt der Base liegt bei 225—226°. Sie bildet sehr lösliche, nicht leicht krystallisirbare Salze, auch das Platindoppelsalz ist sehr löslich; dagegen bildet die Base ein schwer lösliches Golddoppelsalz, welches sich zunächst ölig ausscheidet, aber schon nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. Die Zusammensetzung der Base, welche sich als ein dimethylirtes Oxyconiin erwies, wurde durch die Verbrennung festgestellt.

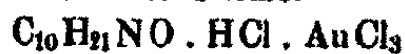
Die Formel



verlangt:

	Theorie		Versuch
C <sub>10</sub>	120	70.17	69.63
H <sub>21</sub>	21	12.28	12.05
N	14	8.19	—
O	16	9.36	—
	171	100.00.	

Ferner gab das oben erwähnte Goldsalz, *in vacuo* getrocknet, 38.46 und 38.54 pCt. Gold. Die Formel



erheischt 38.55 pCt. Gold.

Der Formel nach lässt sich die methylirte Base als ein Dimethylconydrin



betrachten. Die angedeutete Beziehung ist aber bis jetzt in keinerlei Weise durch Versuche nachgewiesen; der Siedepunkt eines dimethylirten Conydrins würde wohl höher liegen.

In der einen der bei der Einwirkung der Wärme auf die Ammoniumbase sich abspielenden Reactionen entsteht demnach Dimethyloxyconiin und Methylalkohol,



und man dürfte erwarten, dass sich in der anderen neben einer sauerstoffhaltigen Materie C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O Trimethylamin erzeugen würde nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Es verdient bemerkt zu werden, dass das Conydrin zum Natrium ein ganz ähnliches Verhalten zeigt.



Was zunächst das Trimethylamin angeht, so war seine Gegenwart in der alkalischen Lösung, von welcher das Dimethyloxyconiin abgehoben worden war, schon durch den Geruch ganz unverkennbar angedeutet. Als diese Flüssigkeit bei gelinder Wärme destillirt wurde, gingen in der That reichliche Mengen von Trimethylamin über. Zum Ueberflusse wurde das in schönen Octaedern krystallisirende Platinsalz der Analyse unterworfen. Es wurden 36.97 pCt. Platin gefunden; die Theorie verlangt 37.17.

Nicht ganz so glücklich bin ich bei dem Versuche gewesen, die sauerstoffhaltige Substanz zu charakterisiren. Diese Substanz war bei der Behandlung der Destillationsproducte der Ammoniumbase mit Salzsäure als unlösliche Flüssigkeit zurückgeblieben. Mit Wasser, in dem sie unlöslich ist, von der anhängenden Salzsäure befreit und zur Entwässerung über Aetzbaryt destillirt, stellte diese Substanz eine farblos durchsichtige, ölige Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser ist und constant bei 165—166° siedet. Bemerkenswerth ist der durchdringende Geruch der Verbindung, welcher an den des Pfeffermünzöls erinnert. Die Analyse zeigt, dass der hier vorliegende Körper sauerstoffhaltig ist; auch weisen die gefundenen Werthe unzweideutig auf den in der obigen Gleichung (II) verzeichneten Körper hin; indessen wurde in der Analyse ein nicht ganz unerheblicher Verlust an Kohlenstoff erlitten.

Folgendes sind die für die Formel



berechneten und gefundenen Werthe:

	Theorie		Versuch
C <sub>8</sub>	96	76.19	75.52
H <sub>14</sub>	14	11.11	11.12
O	16	12.70	—
	126	100.00	

Dieser Körper liegt schon ziemlich weit ab von dem Ausgangspunkte der Untersuchung, dem Coniin. Es ist fraglich, ob Zeit und Kraft ausreichen werden, die lange Reihe von Operationen nochmals auszuführen, um die Natur dieser Materie, welche in mehr als einer Beziehung Interesse bietet, zu enthüllen. Der Formel nach erscheint der Körper als ein Homologon des Propargylalkohols oder des Borneols; ich bin aber weit davon entfernt, irgend welche Beziehung desselben zu einer der genannten Materien behaupten zu wollen. Indem ich ungerne von der sauerstoffhaltigen Verbindung Abschied nehme, will ich nur noch bemerken, dass sich Natrium unter Wasserstoffentwicklung in derselben auflöst, und dass sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure liefert, welche sich auf Zusatz von Schwefelsäure zu dem gebildeten Kalisalze als ölige Flüssigkeit ausscheidet und auffallend den Geruch der Valeriansäure oder Capronsäure zeigt.

Weitere Umbildungsproducte des Coniins unter dem Einflusse des Broms in alkalischer Lösung.

**Tribromoxyconiin.** In dem vorstehenden der Beschreibung meiner Versuche über die Umwandlung des Coniins in Conicein gewidmeten Abschnitte ist bereits mehrfach (vergl. S. 111 und S. 112) einer schön krystallisirten bromreichen Verbindung gedacht worden, welche sich bei der Analyse als das Bromhydrat eines tribromirten Oxyconiins ausgewiesen hat. Sie bildet sich jedesmal als Nebenproduct bei der Darstellung des  $\gamma$ -Coniceins nach dem oben angegebenen Verfahren. Sie wird Hauptproduct, wenn man den Process genau so leitet, wie dort angegeben ist, nur mit dem Unterschiede, dass man das Brom in grösserer Menge in Anwendung bringt. Gute Ausbeute — in der Regel übersteigt das Gewicht der gewonnenen Bromverbindung dasjenige des angewendeten Coniins — erhält man, wenn man zu 1 Mol. salzsaurem oder bromwasserstoffsauerm Coniin nicht weniger als 3 Mol. Brom hinzufügt. In diesem Falle ist die auf Zusatz von 2 Mol. Alkali zunächst sich bildende ölige Verbindung wahrscheinlich nach der Formel



zusammengesetzt. Man wird also 1 Gew.-Th. Coniin in Salzsäure lösen, die Flüssigkeit mit etwa 4 Gew.-Th. Brom versetzen und eine Lösung von 0.66 Gew.-Th. Natronhydrat hinzufügen. Für das Gelingen der Operation ist es wünschenswerth, mit möglichst verdünnten Lösungen zu arbeiten. Man bringt zweckmässig eine fünfprocentige Natronlösung in Anwendung. Erwärmt man die verdünnte alkalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter starkem Umschütteln, bis sich das Oel aufgelöst hat — was in der Regel eine halbe Stunde in Anspruch nimmt —, so erstarrt die allmählich sauer gewordene Lösung beim Erkalten zu einer verfilzten Masse von Nadeln, welchen gewöhnlich kleine Mengen eines aromatischen, gelbgefärbten Oeles anhaften. Durch Behandlung mit Aether lässt sich dieses Oel mit Leichtigkeit entfernen. Werden die mit Aether behandelten Krystalle noch mit Wasser gewaschen, um unorganische Bromide zu entfernen, so hat man es alsbald mit einer reinen Substanz zu thun. Die Krystalle sind sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Sie lassen sich aus Wasser umkrystallisiren. Die wässrige Lösung, ursprünglich neutral, nimmt jedoch bei längerem Kochen eine saure Reaction an.

Zur Analyse wurde die nicht umkrystallisirte Substanz verwendet, welche man für diesen Zweck *in vacuo* getrocknet hatte. Die Brombestimmung wurde nach der Methode von Carius ausgeführt. Die Formel



erheischt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch				
	C <sub>8</sub>	96	20.84	21.00	20.40	—	—
H <sub>15</sub>	15	3.26	3.42	3.41	—	—	—
Br <sub>4</sub>	320	69.41	—	—	69.41	69.32	69.40
N	14	3.04	—	—	—	—	—
O	16	3.47	—	—	—	—	—
	461	100.00					

Die vorstehenden Versuchszahlen lassen die Krystalle als das bromwasserstoffsäure Salz eines tribromirten Oxyconiins erscheinen, dessen Bildung nach der Gleichung



erfolgen würde. In dieser Gleichung figuriren 4 Mol. Brom auf 1 Mol. Coniin, und es braucht wohl nicht gesagt zu werden, dass Versuche, die beiden Substanzen in dem angegebenen Verhältnisse auf einander wirken zu lassen, des Oefteren gemacht worden sind. Die Ausbeuten wurden aber auf diese Weise keineswegs erhöht, sondern eher vermindert, und man fand es rathsam, bei der Darstellung immer wieder auf die oben angeführten Verhältnisse (3 Mol. Brom auf 1 Mol. Coniin) zurückzugehen. Der Versuch hat nämlich gezeigt, dass sich bei einer Steigerung des Broms über das letztgenannte Verhältniss hinaus stets bromreiche flüssige Verbindungen erzeugen, welche die Reindarstellung der Krystalle wesentlich erschweren. Es verdient bemerkt zu werden, dass die Mutterlauge der Krystalle immer erhebliche Mengen von  $\gamma$ -Conicein, dessen Bildung nur 1 Mol. Brom erheischt, und selbst eine gewisse Menge unangegriffenen Coniins enthält. Man wird es in der That nicht unterlassen, diese Mutterlauge mit Alkali zu destilliren und die Mischung der beiden Basen nach dem oben angegebenen Verfahren mit Zinnchlorid (vergl. S. 115) auf Coniin und  $\gamma$ -Conicein zu verarbeiten. Jedenfalls zeigt das gleichzeitige Auftreten von  $\gamma$ -Conicein und unangegriffenem Coniin in der Mutterlauge des Bromhydrats des Tribromoxyconiins, dass, obwohl in dem Prozesse nur 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Coniin in Anwendung kommen, für den in die Tribrombase umgewandelten Theil des Coniins die erforderliche Menge Brom reichlich vorhanden ist.

Für die oben gegebene Formel sind weitere Anhaltspunkte durch die Analyse des Platin- und Goldsalzes gewonnen worden.

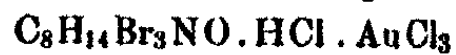
Behandelt man die Lösung des Bromhydrats mit Silberchlorid, so wird 1 At. Brom gegen Chlor ausgetauscht, indem sich das Chlorhydrat des Tribromoxyconiins bildet. Dieses ist in Wasser löslicher als das Bromhydrat, zeigt aber im Uebrigen ähnliche Eigenschaften.

Die Lösung des Chlorhydrats liefert mit Platinchlorid einen hellgelben, schwach krystallinischen Niederschlag, welcher in Wasser nahezu unlöslich ist. Die Verbindung



enthält 16.80 pCt. Platin; in dem bei 100° getrockneten Salze wurden 17.10 pCt. gefunden.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu dem Chlorhydrat scheidet sich das Goldsalz zunächst als Oel aus, welches aber bald zu Krystallen erstarrt. In dem bei 100° getrockneten Salze wurden 26.99 und 27.28 pCt. Gold gefunden. Die Verbindung



enthält 27.36 pCt.

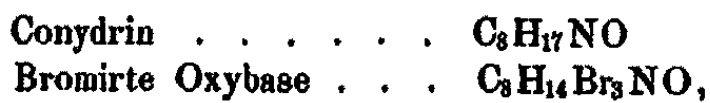
Aus dem krystallisirten Bromhydrat lässt sich die Base durch Natriumcarbonat in Freiheit setzen und dann in Aether aufnehmen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das tribromirte Oxyconiin als ein schweres Oel von durchdringendem Geruch zurück.

Auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu diesem Oele entsteht alsbald wieder das Salz, aus dem die Base abgeschieden wurde. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure verwandeln die Base in die entsprechenden Salze, welche sämmtlich gut krystallisirt sind und sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnen. Besonders schwerlöslich ist das Nitrat. Es entsteht schon, wenn man die Lösung des Bromhydrats mit Salpetersäure versetzt. Versucht man das austauschbare Bromatom in dem Bromhydrat durch Zusatz von Silbernitrat zu bestimmen, so erhält man neben Silberbromid einen krystallinischen Niederschlag des Nitrats der Base.

Das tribromirte Oxyconiin ist im freien Zustande von nur ephemerer Existenz. Schon nach wenigen Augenblicken trübt sich das nach dem Abdunsten des Aethers zunächst klare Oel durch Ausscheidung von Krystallen, welche nichts anderes sind als das ursprüngliche Bromhydrat; es ist gleichzeitig eine Base entstanden, welche 1 Mol. Bromwasserstoffsäure weniger enthält, und auf welche ich sogleich weiter unten zurückkommen werde.

Noch war es von Interesse, die Reductionsproducte der tribromirten Oxybase zu studiren.

Die gebromte Base lässt sich in der That als ein Derivat des Conydrins betrachten:



und es schien die Möglichkeit gegeben, durch einen Reductionsprocess von diesem Körper, mithin auch von dem Coniin, zum Conydrin zu gelangen. Diese Hoffnung ist indess nicht in Erfüllung gegangen. Unter den Reductionsproducten ist mit Sorgfalt nach Conydrin gespäht worden; es wurde nicht gefunden.

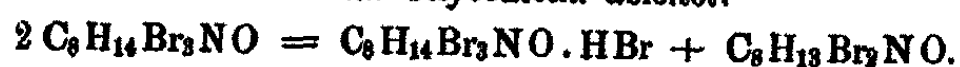
Uebergiesst man das krystallisirte Bromhydrat mit Salzsäure, so geräth die Flüssigkeit auf Zusatz von Zinn in's Sieden. Nach kurzer Frist ist der Process zu Ende. Wird das Reductionsproduct mit Alkali

destillirt, so gehen flüchtige Basen über, die wesentlich aus  $\gamma$ -Conicein bestehen. Es wird aber auch stets eine nicht ganz unerhebliche Menge von Coniin zurückgebildet. Bei der Siedepunktbestimmung destillirten die Basen zwischen 168 und 173°; jenseits 300° ging noch eine kleine Menge basischen Oeles über, welches indessen keine krystallisirbaren Salze mehr gab. Die zwischen 168 und 173° destillirende Base wurde in ein salzsaures Salz verwandelt. Es entstand das unschwer erkennbare, zerfliessliche, salzsaure  $\gamma$ -Conicein, in welchem sich luftbeständige Nadeln von Coninchlorhydrat längere Zeit unverändert erhielten. Das  $\gamma$ -Conicein wurde überdies noch durch Darstellung des charakteristischen Zinndoppelsalzes (vergl. S. 114) identificirt. Bei der Analyse wurden in diesem Salze 20.45 pCt. Zinn gefunden; die Theorie verlangt 20.24.

Aus dem Gesagten erhellt, dass sich das  $\gamma$ -Conicein als Uebergangproduct zwischen dem Coniin und dem tribromirten Oxyconiin betrachten lässt. In der That geht auch das  $\gamma$ -Conicein, mit Brom und Alkali behandelt, leicht in das Bromhydrat des tribromirten Oxyconiins über.

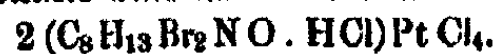
Es verdient hier daran erinnert zu werden, dass sich auch das  $\alpha$ -Conicein bei der Behandlung mit Brom und Alkali in eine krystallisirte Bromverbindung verwandelt (vergl. S. 10). Dieselbe ist, wie *loc. cit.* bemerkt ist, nicht analysirt worden. Sie unterscheidet sich aber durch ihre Eigenschaften wesentlich von dem aus dem  $\gamma$ -Conicein erhaltenen.

Dibromoxyconicein. Schon oben (vergl. S. 123) ist der eigenthümlichen Umsetzung gedacht worden, welche das tribromirte Oxyconiin bald nach seiner Abscheidung erleidet. Die Hälfte der freien Base wird auf Kosten der anderen Hälfte in das Bromhydrat zurückverwandelt, indem letztere in eine bromwasserstoffärmere Base übergeht, welche sich von einem Oxyconicein ableitet:



Man erhält diese Base leicht in grösserer Menge, wenn man das Bromhydrat der Tribrombase kurze Zeit mit Natronlauge und Aether schüttelt. Die bromwasserstoffärmere Base geht in den Aether über und bleibt nach dem Verdunsten desselben als ein schweres Oel zurück, welches nicht mehr den durchdringenden Geruch der tribromirten Verbindung besitzt, sondern eher nach Coniin riecht. Von der tribromirten unterscheidet sich die neue Base alsbald dadurch, dass sie auf Zusatz von Salzsäure kein krystallinisches Salz mehr bildet. Etwas stabiler als die tribromirte Base erleidet die dibromirte ebenfalls nachgrade eine Umsetzung, indem sich bromwasserstoffsäure Salze bilden. In saurer Lösung dagegen hält sie sich unverändert. Da sich einfache Salze im krystallisirten Zustande nicht erhalten liessen,

wurde das schwerlösliche Platinsalz der Base zur Analyse benutzt. Das *in vacuo* getrocknete Salz hat die Zusammensetzung:



	Theorie		Versuch				
C <sub>16</sub>	192	19.00	18.63	18.79	—	—	—
H <sub>28</sub>	28	2.78	3.22	3.12	—	—	—
Br <sub>4</sub>	320	31.68	—	—	—	—	—
N <sub>2</sub>	28	2.78	—	—	—	—	—
O <sub>2</sub>	32	3.17	—	—	—	—	—
Pt	197	19.50	—	—	19.46	19.38	19.21
Cl <sub>6</sub>	213	21.09	—	—	—	—	—
	1010	100.00.					

Mit besonderem Interesse habe ich die Reductionsproducte des dibromirten Oxyconiceïn studirt. Im Hinblick auf das, was bei der entsprechenden Behandlung des tribromirten Oxyconiins beobachtet worden war, hätte man neben Coniin und Coniceïn noch eine wasserstoffärmere Base als letztere erwarten dürfen. In Wirklichkeit wird aber in diesem Reductionsprocess nur das Brom durch Wasserstoff ersetzt, es entsteht eine sauerstoffhaltige Base, das Oxyconiceïn, und es vollzieht sich also bei der Reduction der Dibrombase eine Umbildung, welche der bei der tribromirten Verbindung vergeblich angestrebten analog ist (vergl. S. 123), d. h. es wird in diesem Process eine Base erzeugt, welche zu dem Coniceïn in derselben Beziehung steht, wie das Conydrin zum Coniin.

Oxyconiceïn. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf dibromirtes Oxyconiceïn wiederholen sich die Erscheinungen, welche bei der Reduction des tribromirten Oxyconiins beobachtet wurden. Aus dem, mit Alkali übersättigten Reductionsproducte treibt Wasserdampf eine Base über, welche, frei von Brom, nahezu vollständig in dem mit übergegangenem Wasser gelöst ist. Wird das Destillat, welches eine stark alkalische Reaction besitzt, mit Salzsäure gesättigt, so erhält man eine krystallinische Masse, aus welcher die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt werden kann. Die auf diese Weise gewonnene farblose Flüssigkeit, deren Geruch dem des Conydrins etwas ähnlich ist, wurde, mit Kalihydrat entwässert, der Destillation unterworfen; sie destillirte zwischen 210 und 220°. Ein kleiner Theil, auf den ich weiter unten zurückkommen werde, verblieb im Siedekolben (vergl. S. 126).

Die zwischen 210 und 220° siedende Flüssigkeit lieferte, in Salzsäure gelöst, beim Eindampfen ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, dessen Krystallform und Löslichkeitsverhältniss dem Wasser gegenüber an das salzsaure Coniin erinnern. In Alkohol dagegen ist es weit schwieriger löslich als das Coniinsalz und konnte

deshalb auch durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel leicht gereinigt werden.

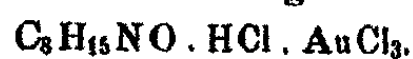
Die Analyse des bei 100° getrockneten Chlorhydrats führte zu Werthen, welche der Formel



entsprechen.

	Theorie		Versuch				
C <sub>8</sub>	96	54.09	54.27	54.52	54.16	—	—
H <sub>16</sub>	16	9.01	9.09	9.36	9.47	—	—
N	14	7.89	—	—	—	8.17	—
O	16	9.01	—	—	—	—	—
Cl	35.5	20.00	—	—	—	—	20.01
	177.5	100.00.					

Das Goldsalz des Oxyconiceins bildet ziemlich leicht lösliche, derbe Nadeln von der Zusammensetzung



Die Theorie verlangt 40.95 pCt. Gold. In dem *in vacuo* getrockneten Salze wurden 40.91 pCt. gefunden.

Das Platinsalz ist so löslich, dass es in Krystallen nicht hat erhalten werden können. Dagegen bildet die Base ein schwer lösliches Salz mit Zinnchlorid.

Coniceidin. Im Vorstehenden wurde bereits erwähnt, dass bei der Destillation des getrockneten Oxyconiceins ein schwer flüchtiger Rückstand in der Retorte verbleibt, welcher erst jenseits 360° jedoch nicht ganz ohne Zersetzung destillirt. Die schwer flüchtige Substanz hat noch immer bestimmt ausgesprochene basische Eigenschaften; es mag ihr bis auf weiteres der Name Coniceidin ertheilt werden. Mit Salzsäure bildet sie kleine tafelförmige Krystalle, welche in Wasser so schwer löslich sind, dass sie sich damit waschen lassen, in Salzsäure dagegen lösen sie sich leicht. Auch in Alkohol ist das Chlorhydrat sehr löslich; aus dieser Lösung kann es durch Aether gefällt werden.

Wie die weiter unten zu erwähnende Analyse dieses schönen salzsauren Salzes gezeigt hat, unterscheidet sich die in ihm enthaltene Base von dem eben beschriebenen Oxyconicein durch einen Mindergehalt von 1 Molecul Wasser.

Der Gedanke lag nahe, die sauerstofffreie Base aus dem letztgenannten Körper durch Wasserabspaltung zu gewinnen. Diese Umwandlung bietet in der That keine Schwierigkeit. Man braucht nur das Oxyconicein vier oder fünf Stunden lang am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali zu kochen. Destillirt man nunmehr den grösseren Theil des Alkohols ab, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser die sauerstofffreie Base in flüssiger Form ab. Mit dem Scheidetrichter

von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und mit Salzsäure gesättigt, verwandelt sich die Base alsbald in das bereits erwähnte, charakteristische Chlorhydrat.

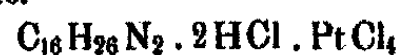
Die Analyse dieses bei 100° getrockneten Salzes lieferte Zahlen, welche zu der Formel



führen.

	Theorie		Versuch		
C <sub>16</sub>	192	67.96	68.28	67.52	—
H <sub>27</sub>	27	9.56	9.77	9.73	—
N <sub>2</sub>	28	9.92	—	—	—
Cl	35.5	12.56	—	—	12.19
	282.5	100.00			

Die Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Platinchlorid ein in sternförmig gruppierten Nadeln krystallisirendes, fast unlösliches Platinsalz. Der Formel



entsprechen 29.93 pCt. Platin. Gefunden wurden in zwei Präparaten von ganz verschiedener Darstellung 29.58 und 30.01 pCt. Platin.

Die angeführten Analysen dürften über die Zusammensetzung dieses eigenthümlichen Körpers keinen Zweifel lassen. Auffallend bleibt es immer, dass bei Abspaltung des Wassers aus dem Oxyconicein zwei der bleibenden Reste zu einem Molecul zusammentreten:



Man hat es hier offenbar mit einer zweisäurigen Base zu thun. Das analysirte Salz ist die Verbindung mit 1 Molecul Salzsäure; dass auch eine Verbindung mit 2 Moleculen existirt, ergibt sich schon aus der Leichtigkeit, mit welcher sich das einsäurige in Salzsäure auflöst. Auch der hohe Siedepunkt spricht unzweideutig für die oben angenommene Molecularformel.

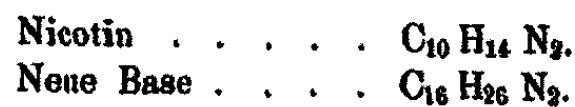
Aus dem schön krystallisirten Chlorhydrat lässt sich die Base mit Natriumcarbonat in Freiheit setzen. Mit Aether aufgenommen, bleibt sie nach dem Verdunsten des Aethers als krystallinische Masse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 55—56° erhalten wird. Der Siedepunkt der Base liegt über 300°; sie ist aber nicht ohne erhebliche Zersetzung flüchtig. Bei der Berührung mit Wasser erleidet die Base eine Veränderung; unter Wasseraufnahme werden sauerstoffhaltige Basen gebildet. Eine ähnliche Umbildung wird durch Kochen mit Alkohol bewirkt. Es entsteht eine flüchtige Base, welche sich mit Wasserdampf übertreiben lässt, sich im Wasser aber nicht löst. Mit Salzsäure eingedampft, liefert das Destillat einen intensiv grünen, amorphen Rückstand, der sich in Wasser leicht löst. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu dieser



Lösung bildet sich ein violetter Farbstoff, welcher in Flocken ausgeschieden wird. Daneben zeigt sich ein farbloser, krystallinischer Körper, der aber nicht mehr gefasst werden konnte. Material und Geduld waren in der That erschöpft, und die Herbstferien vor der Thüre, als dieser Punkt erreicht war.

Es sollen daher auch nur noch ganz kurz einige Reactionen des salzsauren Salzes angeführt werden. Die Lösung des Chlorhydrats trübt sich beim Erhitzen mit Wasser; leitet man Wasserdampf in die trübe Flüssigkeit, so geht mit den Dämpfen ein neutrales aromatisches Oel über. Wird die Lösung des Chlorhydrats mit Eisenchlorid versetzt, so färbt sie sich intensiv roth. Das beim Eindampfen bleibende Chlorhydrat schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung eines eigenthümlichen aromatischen Geruchs, der an den des Xylidins und Cumidins erinnert. Der amorphe Rückstand, in Wasser gelöst, liefert mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung; Platinchlorid und Goldchlorid veranlassen ähnliche Erscheinungen.

Noch mag schliesslich hervorgehoben werden, dass die beschriebene zweisäurige Base der Formel nach ein Homologon des Nicotins ist.



Hier sind, wie man sieht, mehrfache Ausgangspunkte für neue Untersuchungen gegeben.

In den vorhergehenden Abschnitten sind die Versuche, welche ich über die Spaltung des Conydrins einerseits und über die Einwirkung des Broms auf das Coniin andererseits angestellt habe, eingehend beschrieben.

Es empfiehlt sich hier nochmals kurz auf die Ergebnisse dieser Versuche zurückzukommen.

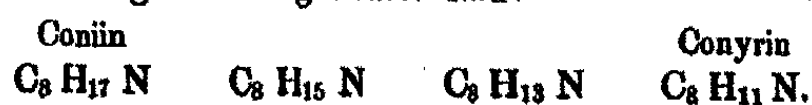
Durch die Ueberführung des Coniins in das Conyrin, eine unzweifelhafte Pyridinbase, und die Zurückverwandlung derselben in Coniin, über welche ich der Gesellschaft an einer anderen Stelle Mittheilung gemacht habe <sup>1)</sup>, hatte die schon von Wischnegradski <sup>2)</sup> und später von Königs <sup>3)</sup> ausgesprochene Vermuthung, dass das Coniin ein Pyridinabkömmling sei, eine thatsächliche Grundlage gewonnen, und es war überdies, durch den Abbau des Conyrins zu Picolinsäure, die Stellung der Propylgruppe zu dem Stickstoff unzweifelhaft geworden. Vergleicht man aber die Formeln des Conyrins

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XVI, 825.

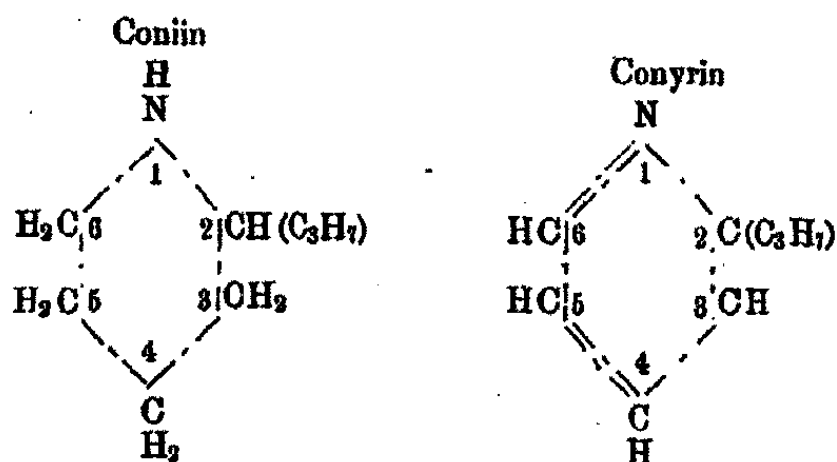
<sup>2)</sup> Vergl. Krakau, Ber. chem. Ges. XIII, 2316.

<sup>3)</sup> Königs, diese Berichte XIV, 1857.

und Coniine, indem man gleichzeitig die Reactionen erwägt, durch welche diese beiden Basen in auf- und absteigender Linie in einander übergehen, so lässt es sich nicht verkennen, dass zwischen beiden mehrere Zwischenglieder angedeutet sind:



Ueber die Mannigfaltigkeit dieser Zwischenglieder erhalten wir am besten Aufschluss, wenn wir die Zusammensetzung der beiden Basen durch graphische Formeln veranschaulichen:



Man erkennt unschwer, dass unsern heutigen Auffassungen entsprechend das Zwischenproduct  $C_8H_{15}N$  in nicht weniger als sechs verschiedenen Isomeren existiren muss, denn das Wasserstoffmolecul kann entweder bei 1 und 2, 2 und 3, 3 und 4, 4 und 5, 5 und 6 oder endlich bei 6 und 1 aus dem Molecul des Coniins austreten. In dem ersten und letzten der genannten Fälle wird die gebildete Base ein tertiäres, in allen übrigen Fällen ein secundäres Amin sein.

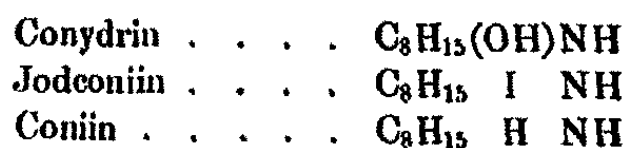
Von den sechs Aminen  $C_8H_{15}N$ , welche die Theorie in Aussicht stellt, sind durch die vorliegenden Untersuchungen drei, und zwar ein tertiäres — das  $\alpha$ -Conicein — und zwei secundäre — das  $\beta$ -Conicein und das  $\gamma$ -Conicein — zu unserer Kenntniss gelangt. Möglich, dass die neben dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Conicein auftretenden Basen, deren Klarlegung bis jetzt noch nicht gelungen ist, eins oder mehrere von den noch fehlenden Gliedern darstellen. An welcher Stelle des Coniins die Wasserstoffmoleculc austreten sind, um die drei Coniceine zu erzeugen, darüber lässt sich vor der Hand keine Ansicht aussprechen. Man wird aber durch weiter fortgesetzte Versuche ohne Zweifel auch diese Frage lösen.

Noch mannichfaltiger ist offenbar die Anzahl von Isomeren, in denen die wasserstoffärmere Base  $C_8H_{13}N$  auftreten kann. Es würde kein Interesse bieten, die verschiedenen theoretisch möglichen Fälle näher zu besprechen, da von den zahlreichen Isomeren, die auch hier angedeutet sind, bisher nur eine einzige zu Tage getreten ist, und auch diese, das Coniceidin, nicht mehr in einfachster Form, sondern in Ge-

stalt einer durch Verschmelzung zweier Molecule entstandenen zweisäurigen Base; ebensowenig kann man bei der unvollkommenen Kenntniss dieser Base schon heute die Frage erörtern wollen, wie etwa und wo diese Verschmelzung zu Stande gekommen sei.

Dagegen verlohnt es sich, noch einen Augenblick bei der Beziehung des Coniins zu dem Conydrin zu verweilen.

Im Hinblick auf das thatsächlich Festgestellte wird man nicht umhin können, das Conydrin als ein hydroxyliertes Coniin aufzufassen. Hierfür spricht die Umwandlung desselben in eine jodirte Base, welche durch Reductionsmittel leicht in Coniin zurückverwandelt wird.



Auch die Abspaltung von 1 Mol. Wasser spricht für diese Auffassung. Auffallend erscheint allerdings auf den ersten Blick die Unlöslichkeit des Conydrins in Alkalien, allein das Tropin, welches im Uebrigen viel Aehnlichkeit mit dem Conydrin zeigt, erweist sich nach den Untersuchungen von Kraut<sup>1)</sup> und Lossen<sup>2)</sup> ebenfalls als in Alkalien unlöslich, andererseits darf daran erinnert werden, dass sich Natrium in Conydrin unter Entwicklung von Wasserstoff auflöst (vergl. S. 119, Note). Was die Stellung der Hydroxylgruppe in dem Molecul anlangt, so lässt sich im Augenblick auch nur eine Vermuthung aussprechen. Dafür, dass sich Stickstoff und Hydroxylgruppe in einer der beiden Orthostellungen zu einander befinden, spricht vielleicht der Umstand, dass die wesentlichen Producte, welche durch Wasserabspaltung entstehen, eine secundäre und eine tertiäre Base sind. Bei Bildung der ersteren würde sich die Hydroxylgruppe mit 1 At. Wasserstoff des benachbarten Kohlenstoffatoms, bei Bildung letzterer mit dem noch am Stickstoff vorhandenen Wasserstoff vereinigen. Wäre dem so, so würde, wenn wir das umstehend gegebene Schema festhalten, in dem secundären Amine ( $\beta$ -Conicein) die Wasserstoffabspaltung bei 2 und 3 oder bei 5 und 6, in dem tertiären Amin ( $\alpha$ -Conicein) bei 1 und 2 oder bei 1 und 6 erfolgen.

Wenn wir aber das Conydrin als eine Hydroxylverbindung auffassen, so wird man dieselbe Annahme auch für die sauerstoffhaltigen Basen gelten lassen, welche theilweise bromhaltig, theilweise bromfrei, bei der Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf das Coniin entstehen. In diesen scheint jedoch die Hydroxylgruppe an einer anderen Stelle zu haften; wenigstens habe ich mich bisher vergeblich bemüht, aus denselben wieder Conydrin zu erzeugen (vergl. S. 123).

<sup>1)</sup> Kraut, Lieb. Ann. CVIII, 280.

<sup>2)</sup> Lossen, Lieb. Ann. CXXXI, 43.

Man erkennt unschwer, dass die vorliegende Arbeit mehr neue Fragen aufwirft, als sie Antworten auf alte gebracht hat. Ich kann nicht wissen, ob es mir vergönnt sein wird, diese Untersuchung zu Ende zu führen. Einige Fragen liegen jedoch so nahe, dass ich, sobald ich mich wieder im Besitze einer grösseren Menge von Conydrin befinde, zu ihrer Lösung weitere Versuche anstellen werde.

Die auf den vorstehenden Blättern beschriebenen Versuche haben längere Zeit in Anspruch genommen, denn sie sind, obwohl mir Hr. Wilhelm Merck die ganze Menge des in der Coniinfabrication als Nebenproduct auftretenden Conydrins mit der grössten Liberalität zur Verfügung gestellt hatte, gleichwohl, weil das Material ausgegangen war, mehrfach unterbrochen worden. Bei Ausführung der Versuche habe ich mich der ebenso unermüdlichen wie einsichtsvollen Hilfe des Hrn. Dr. Franz Mylius zu erfreuen gehabt, für welche ich ihm, wie für seine Mitwirkung bei so mancher anderen Arbeit, zu aufrichtigem Danke verpflichtet bin. Seit Uebersiedelung des Hrn. Mylius nach Freiburg ist Hr. Paul Ehestädt an seine Stelle getreten. Auch ihm möchte ich schliesslich für seine thatkräftige und sachkundige Unterstützung bis zur Vollendung der Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

**23. A. Beran: Ueber Paraamidooctylbenzol, Paraamidocaprylbenzol und ein Amidooctyltoluol.**

(Eingegangen am 7. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden die primären Amine der aromatischen Reihe mit den eigentlichen Alkoholen dieser Reihe, den Phenolen, und mit Chlorzink erhitzt, so entstehen secundäre Amine, dagegen erhält man bei Anwendung von Alkoholen der Weingeistreihe unter sonst gleichen Umständen, wie dem Bereich des hiesigen Laboratoriums angehörende Versuche darthun, neuerdings primäre, natürlich höher molekulare Amine, also im Kern alkylirte, aromatische Basen.

Ich verweise hier auf die Arbeiten von Calm, Benz, Louis, Pahl, Effront<sup>1)</sup> und Erhardt<sup>2)</sup>, bei denen der Aethyl- bis Amyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1642, 1646; XVI, 105; XVII, 1232; XVII, 2317.

<sup>2)</sup> Inaugural-Dissertation, Zürich 1882.

alkohol auf Chlorzink-Anilin, zum Theil auch auf Chlorzink-*o*-Toluidin einwirken gelassen wurde. Das Anilin lieferte durchweg Paraderivate, wogegen bei der Wechselwirkung des Chlorzink-*o*-Toluidins, wenigstens mit dem Isobutylalkohol, eine mit Bezug auf das Amid in der Orthostellung isobutylirte Base entstand.

Ueber die Reaktionsweise höher molekularer einwerthiger Fettalkohole als der Amylalkohol (Pentylalkohol) mit primären aromatischen Aminen, sind noch keine Erfahrungen gesammelt worden.

Hr. Prof. V. Merz hat mich veranlasst, das Verhalten des Octyl- und Caprylalkohols zum Anilin- und *o*-Toluidin in Gegenwart von Chlorzink festzustellen.

Ich lasse das Ergebniss meiner Versuche folgen.

Paraamidooctylbenzol (*p*-Phenoctylamin),  
 $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ .

Behufs Darstellung dieser Verbindung wurden je 7 g normaler Octylalkohol und 25 g Chlorzink-Anilin (2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Chlorzink) etwa 8 Stunden auf 270—280° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ziemlich bedeutender Druck. Das ausströmende Gas roch angenehm und brannte mit leuchtender Flamme.

Der Röhreninhalt bestand aus einer erstarrten Schmelze von bräunlichgelber Farbe und theilweise krystallinischem Gefüge. Derselbe wurde in verdünnter warmer Salzsäure aufgenommen, wobei sich beträchtliche Quantitäten eines dunkelbraunen, aufschwimmenden Oeles abschieden, und sodann mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, bis das zunächst ausgefällte Zinkhydroxyd sich wieder gelöst hatte.

Nach dem Erkalten wurde die gesammte Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, der Aether abdestillirt und das zurückgebliebene Oel der fraktionirten Destillation unterworfen.

Bei etwa 150° trat regelmässiges Sieden ein. Von 170—220° ging eine klare, ölige Flüssigkeit über. Dieselbe bestand der Hauptsache nach aus Anilin, welchem, wie schon der charakteristische Geruch bewies, etwas unveränderter Octylalkohol beigemischt war.

Von 220° an stieg das Thermometer rasch auf 300° und dann destillirten reichliche Quantitäten eines beinahe farb- und geruchlosen Oeles, während die Temperatur sich langsam, aber stetig, schliesslich auf 320° erhöhte. In diesem Zeitpunkt entwickelten sich schwere gelbe, durchdringend riechende Dämpfe, wesshalb die Destillation unterbrochen wurde. Der geringe Rückstand im Siedekolben bildete eine schwarzbraune, zähe, theerige Masse.

Ich habe das bei 300—320° aufgefangene Oel unter tüchtigem Umrühren in kalte, stark verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei es sich in einen festen, fettig anzufühlenden, gelblichen Körper verwandelte. Derselbe wurde abfiltrirt, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf in viel heissem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirte ein schwefelsaures Salz in grossen, biegsamen Blättern von lebhaftem Seidenglanz.

Uebrigens ist es nicht einmal nothwendig, das rohe Salz umzukrystallisiren, welche Operation wegen dessen nur geringer Löslichkeit viele Umstände macht; man erhält ein ausreichend reines Produkt auch dann, wenn man den Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser längere Zeit mit wenig Alkohol kocht, hieraus das ungelöst gebliebene weisse, krystallinische Pulver auf ein Filter bringt und so lange mit warmem Alkohol wäscht, als die ablaufende Flüssigkeit noch gefärbt erscheint.

Aus dem gereinigten Sulfate erhielt ich die freie Base beim Erwärmen mit mässig verdünnter Natronlauge als ein aufschwimmendes, nahezu farbloses Oel und wurde dieses noch durch Destillation gereinigt.

Die Elementaranalyse lieferte Zahlen, welche der Formel eines Amidooctylbenzols entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.95	81.82 pCt.
Wasserstoff	11.22	11.22 »

Das Amidooctylbenzol siedet bei 310—311° (corr.), ist, frisch destillirt, farb- und geruchlos, zeigt jedoch die Eigenschaft der meisten aromatischen Amine, sich an der Luft allmählich dunkel zu färben. Bei niedriger Temperatur (fast sofort beim Abkühlen mit Eis oder Schnee) erstarrt die octylirte Base zu grossen, farblosen Blättern, die bei 19.5° schmelzen. Sie ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig.

Wie die leicht und intensiv eintretende Pseudocyanürreaktion bestätigte, war in der That ein primäres aromatisches Amin erhalten worden.

#### Salze des Amidooctylbenzols.

Diese Base bildet mit verschiedenen Säuren, so mit Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure, leicht krystallisirbare, wohl charakterisirte Salze.

#### Hydrochlorat, $(C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)HCl$ .

Man stellt dieses Salz vortheilhaft so dar, dass man Amidooctylbenzol mit verdünnter und nur wenig überschüssiger Salzsäure ver-

mischt, weil ein starker Säureüberschuss die Löslichkeit der Verbindung bedeutend erhöht.

Das Hydrochlorat scheidet sich unter erwähnten Verhältnissen körnig-krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist leicht rein erhalten.

#### Chlorbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	14.68	14.45 pCt.

Das salzsaure Amidoctylbenzol krystallisirt aus heissem Weingeist in grossen, farblosen, biegsamen Blättern, aus heissem Wasser in feinen, verfilzten Nadelchen. In Aether ist es sehr leicht löslich.

Versetzt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Amidoctylbenzol mit Platinchlorid, so fällt das entsprechende Platindoppelsalz als schweres, gelbes Pulver nieder. Dasselbe ist wenig beständig und verändert sich in Gegenwart von Wasser oder Alkohol unter Dunkel-färbung schon bei gelindem Erwärmen.

#### Sulfat, $(C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ .

Diese Verbindung wird beim Eintropfen der Base in verdünnte Schwefelsäure als ein körnig krystallinischer Körper erhalten und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

#### Schwefelsäurebestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	19.29	18.91 pCt.

Das schwefelsaure Amidoctylbenzol bildet grosse, weisse, seiden-glänzende Blätter, die in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind und sogar in heissem Wasser nur sehr wenig sich lösen. Auch von Aether und Ligroin wird das Salz kaum mehr denn in Spuren aufgenommen.

#### Oxalat, $(C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 H_2C_2O_4$ .

Wird Amidoctylbenzol mit verdünnter Oxalsäurelösung zusammengebracht, so geht es in eine weisse, krystallinische Substanz über, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

#### Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.00	71.78 pCt.
Wasserstoff	9.60	9.89 »

Das oxalsaure Salz bildet weisse, glänzende, biegsame Blätter. In kaltem Wasser löst es sich nur schwer, in heissem dagegen ziemlich leicht, ebenso in Alkohol und Aether.

Formylphenoctylamin (Formylamidoctylbenzol),  
 $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$ .

Amidoctylbenzol und concentrirte Ameisensäure (Volumgew. 1.22) wirken unter starker Erwärmung auf einander ein. Ich habe die Mischung mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt; sie erstarrte nach dem Erkalten zu einer gelblichen blätterigen Masse. Dieselbe wurde durch wiederholtes Umschmelzen in wenig heissem Wasser von der überschüssigen Ameisensäure befreit und hierauf aus Weingeist umkrystallisirt.

## Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.25	77.53 pCt.
Wasserstoff	9.87	9.70 »

Das Formylphenoctylamin bildet grosse, weisse, glänzende Blätter, die bei 56° C. schmelzen. In warmem Wasser ist es kaum, in warmem Alkohol und Aether leicht löslich.

Acetylphenoctylamin,  $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O$ .

Das Amidoctylbenzol erhitzt sich stark beim Vermischen mit Essigsäureanhydrid. Durch ein- bis zweistündiges Erwärmen im Wasserbade wurde die Reaction beendigt und lag nun ein dunkelrothbraunes Oel vor, das beim Erkalten in eine feste, blätterig krystallinische Masse überging. Ich digerirte diese mit verdünnter Sodaaesung und wusch sie dann mit reinem Wasser aus. Hierauf löste ich die Masse in heissem Alkohol, versetzte die Lösung mit heissem Wasser bis zur erfolgten bleibenden Trübung und schliesslich tropfenweise wieder mit Alkohol, bis die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hatte. Beim Erkalten krystallisirte die Acetylverbindung in grossen, farblosen Blättern oder Tafeln.

## Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.73	77.49 pCt.
Wasserstoff	10.12	10.43 »

Das Acetylphenoctylamin schmilzt bei 93°. Von Wasser wird es selbst bei anhaltendem Kochen nicht in merklichen Quantitäten aufgenommen. In Alkohol, Aether und Ligroin löst es sich, besonders in der Wärme, mit grosser Leichtigkeit.

Benzoylphenoctylamin,  $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_7H_5O$ .

Beim Vermischen von Amidoctylbenzol mit Benzoylchlorid (im Ueberschuss genommen) beobachtet man bedeutende Temperaturerhöhung, Chlorwasserstoff entwickelt sich in grosser Menge und die



Mischung erstarrt bald krystallinisch. Behufs Durchführung der Reaktion ist so lange auf dem Wasserbade erwärmt worden, als noch Salzsäuregas entwich. Hierauf habe ich das Reaktionsprodukt mit verdünnter Sodalösung digerirt und schliesslich mit heissem Wasser wiederholt ausgezogen.

Ich erhielt auf diese Weise eine gelblich gefärbte, krystallinische Substanz, die sich aus heissem Alkohol leicht rein krystallisiren liess.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.55	81.49 pCt.
Wasserstoff	8.74	9.00 »

Das Benzoylphenoctylamin bildet grosse, weisse, glänzende Blätter, die bei 117° schmelzen. Es ist auch in heissem Wasser unlöslich, in warmem Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Von wässriger Natronlauge wird es selbst bei anhaltendem Erhitzen nicht angegriffen.

Um die Stellung des Octyls zum Amid im Molekül des octylirten Anilins zu ermitteln, habe ich die Amidogruppe, unter intermediärer Bereitung von Diazosalz, durch Jod ersetzt, und aus dem so dargestellten Jodoctylbenzol durch Oxydation eine Jodbenzoësäure, also eine Substanz von bekannter Constitution, zu erhalten versucht.

5 g Amidoctylbenzol wurden mit der doppelt molekularen Menge Salzsäure vermischt, die Lösung stark verdünnt, auf 0° abgekühlt und sodann nach und nach mit Natriumnitrit (1 Mol.), gleichfalls in verdünnter Lösung, versetzt. Die Flüssigkeit habe ich, um des vollständigen Ueberganges der Aminbase in Diazosubstanz sicher sein zu können, einige Zeit sich selbst überlassen und dann erst überschüssige Jodwasserstoffsäure zugefügt, worauf eine reichliche Entwicklung von Stickstoff, zudem Trübung und nach einigem Schütteln auch Ausscheidung eines dunklen, schweren Oeles stattfand.

Durch Erwärmen, wobei neuerdings heftige Gasentwicklung sich einstellte, wurde die Reaktion zu Ende geführt und dann der entstandene Jodkohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben.

Im Destillat befindliches freies Jod (geringe Mengen) habe ich durch ein paar Tropfen Natronlauge beseitigt, hierauf das Oel mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten des letzteren destillirt.

Das auf diese Weise gewonnene

Parajodoctylbenzol,  $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot J$ ,

bildet ein specifisch schweres, gelbliches Oel von schwach aromatischem Geruch, welches bei 318—320° siedete und in einer Kältemischung nicht erstarrte.

## Jodbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Jod	40.19	40.29 pCt.

Dass dem Körper tatsächlich die Parastellung zukommt, beweist seine Oxydation zu Parajodbenzoëssäure.

Behufs der Oxydation setzte ich zur Lösung von 3 g Jodoctylbenzol in ziemlich viel Eisessig in kleinen Portionen annähernd das fünffache Gewicht an Chromsäure. Nach etwa zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war der Oxydationsprozess beendet.

Beim Eingiessen der dunkelgrün gefärbten Lösung in Wasser schied sich ein weisser, käsiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, dann sublimirt.

Das Sublimat bestand aus grossen farblosen, perlmutterglänzenden Blättern, welche alle Eigenschaften der Parajodbenzoëssäure zeigten. Die durch nochmalige Sublimation gereinigte Säure schmolz bei 266°<sup>1)</sup>.

Um die Identität meiner Säure mit Parajodbenzoëssäure noch sicherer darzuthun, habe ich sie in Holzgeist gelöst und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff ihren Methyläther dargestellt. Dieser krystallisirte aus der concentrirten Lösung in feinen Nadelchen, welche ganz so, wie Schmidt und Schulz für den Parajodbenzoëssäure-Methyläther angeben, bei 114° schmelzen, auch den charakteristischen angenehmen Geruch besitzen und unverändert sublimiren.

Das Oxydationsprodukt des Jodoctylbenzols ist also sicher Parajodbenzoëssäure und steht somit fest, dass dieser Jodkohlenwasserstoff

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt der Parajodbenzoëssäure wird von verschiedenen Forschern sehr abweichend angegeben. So fanden Glassner (diese Berichte VIII, 562) denselben bei 251° C., Schmidt und Schulz (Ann Chem. Pharm. 207, 333) bei 256° C., Michael und Norton bei 263° C., Richter (diese Berichte IV, 554) bei 267°.

Meine diesbezüglichen Erfahrungen sind folgende: Die rohe Parajodbenzoëssäure, wie sie durch Oxydation eines Jodkohlenwasserstoffes erhalten wird, lässt sich selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht vollkommen reinigen. Sie enthält stets Spuren von freiem Jod beigemischt, welche ihren Schmelzpunkt herabdrücken und bedingen, dass sie sich oft schon 40—50° unterhalb desselben dunkel färbt.

Am besten gelingt die Reinigung der rohen Säure durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern.

Man beobachtet beim Erwärmen der Säure die Bildung von etwas Joddampf. Hat diese aufgehört, so lässt man das Jod durch Abheben des oberen Glases entweichen, vertreibt die letzten Spuren durch gelindes Blasen, bedeckt mit einem anderen Uhrglas und erwärmt nun etwas stärker, wobei die Säure in farblosen Blättern sublimirt. Derartig gereinigte Parajodbenzoëssäure schmilzt stets constant bei 265—266°, auch nimmt sie erst bei beginnendem Schmelzen eine dunkle Farbe an.

und daher auch das Ausgangsmaterial dazu, mein Amidoctylbenzol (Phenoctylamin), den Paraverbindungen angehören.

Da eine ziemliche Menge Amidoctylbenzol übrig geblieben war, so habe ich diese Gelegenheit benutzt, um die Ueberführung des Amins in die entsprechende Carboxylverbindung, also die



zu versuchen.

Ich hielt mich dabei an das vor nicht langer Zeit von K. Gasiorowski und V. Merz <sup>1)</sup> mitgetheilte Verfahren, wonach man zunächst das Formylderivat der aromatischen Base bereitet und dieses mit Zinkstaub destillirt; hierbei entsteht das korrespondirende Pseudonitril, dann Nitril und aus diesem wird, wie sonst üblich, die gewünschte Carbonsäure dargestellt.

Durchaus trockenes Formylphenoctylamin wurde fein gepulvert, mit dem fünffachen Gewicht Zinkstaub vermischt, in ein an beiden Enden offenes Glasrohr gebracht und nun im Verbrennungsofen, langsam von vorne nach hinten fortschreitend, unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff, mässig erhitzt.

Zuerst machte sich ein an Methylamin erinnernder Geruch bemerkbar, dann schäumte die Masse im Rohr heftig auf und zugleich traten schwere Dämpfe auf, die sich in der Vorlage zu einem gelben Oel verdichteten. Dasselbe besass einen ekelerregenden, penetranten Geruch, welcher auffallend an den der Blattwanzen erinnerte.

Gasiorowski und Merz haben bei ihren Versuchen gefunden, dass nicht alle Formylverbindung in Nitril übergeht, sondern ein Theil derselben unter Regressivbildung der Aminbase zersetzt wird. Diese Beobachtung kann ich für den vorliegenden Fall nur bestätigen.

Um nun das Octylbenzonitril von mitentstandenen Amidoctylbenzol zu trennen, benutzt man am besten die Unlöslichkeit des Sulfates der octylirten Base in Aether. Das Oel wurde mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei sich das Sulfat als ein gelblicher, fester Körper ausschied, und die ganze Masse erschöpfend mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung habe ich mit Chlorcalcium entwässert, den Aether verjagt und das zurückgebliebene Oel destillirt.

Dasselbe siedete bei 300—320° C., der Hauptmasse nach bei 312° (uncorr.). Wiewohl auf eine nähere Untersuchung dieser Substanz nicht eingegangen wurde, beweist doch ihre nachfolgend mitgetheilte Umwandlung in Octylbenzoësäure zweifellos, dass Octylbenzonitril vorlag.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 73.

Ich erhitzte das Nitril mit Weingeist und überschüssigem Aetzkali unter Verschluss durch 8—10 Stunden auf 180—190°. Beim Öffnen der Röhren war kein Druck vorhanden. Der Röhreninhalt roch stark nach Ammoniak. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol verjagt und hierauf der feste, gelbliche Rückstand mit Ligroin gewaschen, um etwaiges unverändertes Nitril zu entfernen. Die zurückgebliebene Substanz habe ich in Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei sich eine Säure in bräunlich gefärbten Flocken ausschied. Zur Reinigung wurde dieselbe aus heissem Weingeist umkrystallisirt.

## Elementaranalyse:

	Ber. für $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$	Gefunden
Kohlenstoff	76.92	77.05 pCt.
Wasserstoff	9.40	9.47 »

Die Paraoctylbenzoësäure ist auch in heissem Wasser nur sehr wenig löslich. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Blättchen, aus kaltem Alkohol, beim langsamen Abdunsten desselben, in zarten Nadelchen. Sie schmilzt bei 139° C.

Octylbenzoësaures Silber  $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2Ag$ .

Octylbenzoësäure wurde in wässrigem Ammoniak gelöst und der Ueberschuss an diesem durch Erwärmen auf dem Wasserbade und Stehenlassen über Schwefelsäure entfernt. Auf Zusatz von Silbernitratlösung schied sich ein voluminöser Niederschlag aus, der, gut ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100°, ein zartes, weisses, ziemlich lichtbeständiges Pulver bildete.

## Silberbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Silber	31.67	31.55 pCt.

Paraamidocaprylbenzol (*p*-Pheucaprylamin)

Aehnlich wie Octylalkohol, obschon nicht in demselben Betrage, reagirt mit dem Chlorzink-Anilin auch der Caprylalkohol. (Der angewandte Alkohol, Kahlbaum'sches Präparat, siedete beinahe rückstandlos bei 178—180°.)

Ich nahm auf 7 g Caprylalkohol 25 g Chlorzink-Anilin und erhitzte ungefähr acht Stunden auf 280°. Druck war nicht entstanden. Der Röhreninhalt bestand aus einer dunkelgrünbraunen, theilweise krystallinischen, durchdringend riechenden Masse von fettigem Anfühlen. Dieselbe wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt; sie löste sich darin unter Ausscheidung von viel aufschwimmendem, dunklem Oel,

worauf ich Ammoniak zusetzte, bis sich der entstandene Zinkhydroxydniederschlag wieder gelöst hatte.

Die gesammte ölige Ausscheidung habe ich mit Aether extrahirt, vom Aether auf dem Wasserbade befreit und hierauf fraktionirt destillirt.

Bei 120—130° ging nur wenig von einer farblosen, angenehm riechenden Flüssigkeit über (Octylen?), sodann folgte von 170—230° eine beträchtliche Menge Oel, das sich als ein Gemenge von unverändertem Caprylalkohol und Anilin erwies. Hierauf stieg das Thermometer rasch auf 280°; es destillirt ein farbloses Oel, welches sich an der Luft bald gelb färbte. Die Temperatur stieg schliesslich bis auf 310° C. Nun trat offenbar Zersetzung ein und füllte sich der Siedekolben mit schweren gelben Dämpfen von stechendem Geruch, wesshalb die Destillation unterbrochen wurde. Der geringe Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten zu einer dunklen, pechähnlichen Masse.

Um aus dem Destillat die neue Caprylbase abzuscheiden, wird am Besten ihr oxalsaures Salz dargestellt.

Man vermischt das Oel vom Siedepunkt 280—300° mit verdünnter Oxalsäurelösung, wobei es in eine gelbe, sich fettig anfühlende Substanz übergeht. Ich habe diese Substanz mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen, dann mit Wasser gekocht, in dem sie zum Theil sich löste; anderseits erschien in beträchtlicher Menge ein aufschwimmendes Oel (wahrscheinlich secundäres Amin), welches sich jedoch von der wässrigen Lösung mittelst eines befeuchteten, doppelten Filters, auf dem es vollständig zurückblieb, leicht trennen liess.

Das Filtrat setzte beim Erkalten die Oxalsäureverbindung der caprylirten Base ab als ein weisses, krystallinisches Pulver, das durch anhaltendes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, Ausschütteln des hierbei gebildeten Oels mit Aether, Verflüchtigung des Aethers und Destillation des Aetherrückstandes, auf die freie Base verarbeitet wurde.

Derartig bereitetes Amidocaprylbenzol gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.95	81.42 pCt.
Wasserstoff	11.22	10.98 „

Das Amidocaprylbenzol ist eine farb- und geruchlose, öartige Flüssigkeit, welche bei 290—292° (corr.) siedet und bei — 20° C. noch nicht erstarrt. Längere Zeit aufbewahrt, färbt es sich dunkel. Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erwärmt, liefert es sehr deutlich die Caprylaminreaktion.

Die Ausbeute an reinem Amidocaprylbenzol war relativ sehr gering; sie betrug im günstigsten Falle 15 pCt. des angewendeten Ca-

prylalkohols. Verschiedene Versuche, dieselbe durch Einhaltung anderer Gewichtsverhältnisse, sowie längeres Erhitzen zu erhöhen, ergaben keine befriedigenden Resultate.

#### Salze des Amidocaprylbenzols.

Die Salze dieser Base unterscheiden sich von denen des Amidooctylbenzols durch grössere Löslichkeit in Wasser und Weingeist, sowie durch geringeres Krystallisationsvermögen.

#### Oxalat, $(C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 H_2C_2O_4$ .

Das oxalsaure Salz wurde durch Schütteln der freien Base mit Oxalsäurelösung, wobei es als ein körnig krystallinischer Körper auftritt, dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Starker Säureüberschuss ist zu vermeiden, da er die Löslichkeit des Salzes bedeutend erhöht.

#### Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.00	71.76 pCt.
Wasserstoff	9.60	9.65 »

Das oxalsaure Amidocaprylbenzol bildet ein lockeres, weisses, krystallinisches Pulver. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich. Aus seiner alkoholischen Lösung scheidet es sich bei langsamem Verdunsten in Form kleiner, glänzender Blättchen ab.

#### Sulfat.

Wie die Verbindung des Amidocaprylbenzols mit Oxalsäure ist auch diejenige mit Schwefelsäure in kaltem Wasser nur sehr wenig, in kochendem aber reichlich löslich und wird sie von dieser Lösung beim Erkalten als zartes, weisses Krystallmehl abgesetzt.

Die Darstellung von festem, krystallisirtem Acetylphencaprylamin hat mir bis jetzt weder bei der Einwirkung von Acetylchlorid noch auch von Essigsäureanhydrid auf die caprylirte Base gelingen wollen. Dagegen bildet diese Base ein wohl charakterisirtes

#### Benzoylphencaprylamin, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_7H_5O$ .

Amidocaprylbenzol und Benzoylchlorid (im Ueberschuss genommen) wirken unter starker Erhitzung und lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung sofort auf einander ein.

Durch Erwärmen auf dem Wasserbade, bis kein Salzsäuregas mehr entwich, wurde die Reaktion vollständig gemacht und als Endproduct eine gelbliche, wachsartige Masse erhalten.

Ich habe diese Masse mit verdünnter Sodalösung, dann wiederholt mit Wasser ausgekocht und endlich aus warmem Alkohol umkrystallisirt.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.55	81.34 pCt.
Wasserstoff	8.74	9.09 »

Das Benzoylphencaprylamin bildet feine, weisse, verfilzte Nadelchen, die bei 109° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether und Ligroin in der Kälte wenig, beim Erwärmen leicht löslich. Selbst bei anhaltendem Kochen mit verdünnter wässriger Natronlauge wird es nicht zersetzt.

Um die Stellung der Caprylgruppe zum Amid am Benzolkern des Amidocaprylbenzols zu ermitteln, verfuhr ich nicht anders als früher mit dem Amidoctylbenzol.

Die Ueberführung des Amidocaprylbenzols in das entsprechende Diazochlorid und die Umwandlung des letzteren in den Jodkohlenwasserstoff ging glatt von statten. Ich erhielt als Endproduct eine gelbe, ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, specifisch schwerer als Wasser. Der Siedepunkt derselben liegt bei 304—305° (uncorr.); sie destillirt mit Wasserdämpfen über, wenn auch schwierig. In Alkohol ist das Oel nur schwer, in Aether und Eisessig mit grosser Leichtigkeit löslich.

Von einer Jodbestimmung habe ich abgesehen; doch ist, wie aus Nachstehendem ersichtlich, wohl kein Zweifel vorhanden, dass dieser Körper Parajodcaprylbenzol war.

In überschüssigem Eisessig gelöst und mit Chromsäure oxydirt, gab nämlich der Jodkohlenwasserstoff Parajodbenzoesäure vom Schmelzpunkt 265°, welche auch durch ihre Krystallform, durch das Sublimationsvermögen, sowie durch ihren charakteristischen Methyläther (Schmelzpunkt 114°) mit voller Bestimmtheit nachgewiesen wurde.

Hiernach muss also meine caprylirte Base gleichfalls den Paraverbindungen zugezählt und als das Paraamidocaprylbenzol (Paraphencaprylamin) bezeichnet werden.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Octylalkohol und Caprylalkohol.

Wie Benz gefunden hat, ist das von ihm durch die Einwirkung von Weingeist auf Chlorzink-Anilin erhaltene Amidoäthylbenzol einerlei mit der Base, welche nach A. W. Hofmann bei anhaltendem Erhitzen des salzsauren Aethylanilins entsteht.

Ebenso stimmt das von E. Louis aus Isobutylalkohol und Anilin mit Chlorzink dargestellte Amidoisobutylbenzol durchaus überein mit der von Studer<sup>1)</sup> aus salzsaurem Anilin und Isobutylalkohol gewonnenen Base. In allen Fällen hat man es mit Paraverbindungen zu thun.

Unter den hier erwähnten Umständen war zu vermuthen, dass auch bei der Wechselwirkung von salzsaurem Anilin mit Octyl- und Caprylalkohol keine andern primären Basen als das in Vorgehendem beschriebene Amidooctyl- und Amidocaprylbenzol entstehen würden.

Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

#### A. Octylalkohol und salzsaures Anilin.

Ich erhitze je 10 g salzsaures Anilin und Octylalkohol unter Verschluss durch ca. acht Stunden auf 200°, dann erst eine gleiche Zeit auf 280—290° C.

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt bestand aus zwei Partien; einer festen, weissen, blättrigen Krystallmasse und einer bräunlichen, schwach fluorescirenden Oelschicht.

Ich habe ohne Weiteres die gesammte Reaktionsmasse mit überschüssigem Ammoniak erwärmt, wobei sich viel dunkles Oel aufschwimmend abschied, welches in Aether aufgenommen und nach Verjagung desselben fraktionirt destillirt wurde.

Das Kochen begann um etwa 150° und ging zunächst bei langsamem Steigen des Thermometers bis 240° eine farblose, im Wesentlichen aus Anilin und unverändertem Octylalkohol bestehende Flüssigkeit über. Von 240° an hob sich das Thermometer rasch auf 300° und es begann ein farb- und geruchloses Oel zu destilliren. Bei 320° stellten sich schwere gelbe Dämpfe ein, wesshalb die Destillation unterbrochen wurde. Im Fraktionirkolben hinterblieb eine geringe Menge dunklen Oeles, das beim Erkalten zu einer pechähnlichen Masse erstarrte.

Die Fraktion von 300—320° wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure vermischt; hierbei entstand ein gelblicher, fettiger Körper. Ich habe denselben durch längeres Auskochen, dann wiederholtes Waschen mit Weingeist von anhaftendem Oel vollständig befreit, so als ein weisses, krystallinisches Pulver erhalten und dieses durch anhaltendes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge zerlegt.

Die abgeschiedene Base bildete ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel; sie siedete von 310—311° und erstarrte, in Eis gestellt,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 234.



fast sofort zu grossen, farblosen Blättern, welche bei 19—20° schmolzen. Die Pseudocyanürreaktion wurde sehr schön erhalten.

Beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid erhielt ich ferner eine, in feinen Blättchen oder Nadelchen krystallisierende Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 93°.

Durch diese Ergebnisse steht fest, dass die erhaltene Base hauptsächlich Paraamidooctylbenzol ist.

Zur Darstellung der Parabase lässt sich übrigens das Verfahren mit salzsaurem Anilin nicht empfehlen, da die Ausbeute erheblich geringer war als bei der Anwendung von Chlorzink-Anilin. Sie betrug etwa 15—20 pCt. vom Gewicht des in Arbeit genommenen Octylalkohols.

#### B. Caprylalkohol und salzsaures Anilin.

10 g Caprylalkohol wurden mit 10 g salzsaurem Anilin sechs Stunden auf 200°, dann acht Stunden auf 290° C. erhitzt.

Druck in den Röhren gleich null. Der Röhreninhalt, eine dunkelbraune, von Oel durchtränkte Krystallmasse, wurde mit wässrigem Ammoniak versetzt, das aufschwimmende Oel gesondert und der fraktionirten Destillation unterworfen.

Das Sieden begann etwa bei 150°. Von 170—230° destillirte in der Hauptsache ein Gemenge von Anilin und Caprylalkohol.

Von 230° stieg das Thermometer rasch auf etwa 275° und von da bis 300° C. ging ein klares, geruchloses Oel über. Bei 300° habe ich die Destillation unterbrochen. Im Siedekolben hinterblieben geringe Mengen einer dunklen, pechartigen Masse.

Das bei 270—300° destillirte Oel verwandelte sich beim Schütteln mit Oxalsäurelösung in eine gelbe, klumpige, noch von Oel durchsetzte Masse, welche mit etwas kaltem Wasser gewaschen und sodann in heissem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten fiel aus dieser Lösung ein oxalsaures Salz als zartes, weisses Krystallmehl nieder.

Die aus dem Salz mit Natronlauge abgeschiedene Base bildete ein farbloses Oel, welches bei 290—292° (corr.) siedete und bei —20° C. noch nicht erstarrte. Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge gab sie die Carbylaminreaktion.

Das Benzoylderivat der Base (mittels Chlorbenzoyl dargestellt) krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen und schmilzt bei 109°.

Alle diese Eigenschaften beweisen, dass die untersuchte Substanz mit dem Paraamidocaprylbenzol identisch ist.

Die Ausbeute an diesem Amin war übrigens eine sehr geringe, sie betrug kaum 10 pCt. vom Gewicht des verwendeten Caprylalkohols.

Im Anschluss an die Versuche mit dem Chlorzinkanilin und Octyl- sowie Caprylalkohol, habe ich das Verhalten des erstoren Alkohols auch zu Chlorzink-*o*-Toluidin ermittelt und hierbei ein

Amidooctyltoluol (Tolooctylamin),  $C_8H_{17} \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$  erhalten.

Ich erhitze je 30 g Chlorzink-*o*-Toluidin mit 8 g normalem Octylalkohol 7—8 Stunden auf 280°.

Die Versuchsröhren öffneten sich unter bedeutendem Druck, wobei ein angenehm riechendes und mit leuchtender Flamme brennbares Gas entwich.

Der Röhreninhalt bestand aus einer offenbar in Fluss gewesenen bräunlichgelben, trockenen Masse von theilweise krystallinischem Gefüge und roch noch schwach nach Octylalkohol.

Ich wandte bei Verarbeitung dieser Masse dasselbe Verfahren an wie bei der Darstellung des Amidooctylbenzols (Erscheinungen ungefähr gleich) und erhielt so, nach der Behandlung mit Salzsäure, dem Uebersättigen mit Ammoniak, sowie Ausziehen mit Aether, ein dunkles Oel, das der abgestuften Destillation unterworfen wurde.

Bei 120—140° gingen geringe Quantitäten eines leichten, angenehm aromatisch riechenden Liquidums über, sodann zwischen 180 bis 230° relativ bedeutende Mengen einer farblosen, öligen Flüssigkeit. Dieselbe bestand, wie die nähere Untersuchung zeigte, der Hauptmasse nach aus Orthotoluidin mit etwas unverändertem Octylalkohol.

Von 230° stieg das Thermometer rasch auf 310° C. und nun destillirten grössere Mengen eines farb- und geruchlosen Oeles. Bei 320° war der grösste Theil der Flüssigkeit übergegangen. Der Fraktionirkolben füllte sich mit schweren, gelben Dämpfen und die Destillation wurde unterbrochen.

Der geringe dickflüssige Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten zu einer dunklen, harzigen Masse.

Behufs Sonderung der octylirten Base wurde die Fraktion von 310—320° in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und tüchtig damit zerrührt, wobei sich ein gelblich gefärbter, krystallinischer Körper ausschied. Diesen habe ich mit kaltem Wasser gewaschen, alsdann in mässig verdünntem, heissem Weingeist gelöst, aus dem es sich beim Erkalten als schweres, weisses Krystallpulver ausschied. Die Mutterlauge davon setzte bei längerem Stehen eine weitere kleinere Partie derselben Verbindung ab, jedoch in Form weisser, glänzender Blättchen.

Aus dem reinen Sulfate wurde die Base durch längeres Erwärmen mit Ammoniak abgeschieden und die Zersetzung durch häufiges Umschütteln beschleunigt. Das Schütteln ist unumgänglich nothwendig,

da andernfalls ein Theil des Salzes von dem sich ausscheidenden Oele umhüllt und so der Reaktion entzogen wird.

Die ölige Base habe ich unter Anwendung von Aether gesondert und schliesslich noch destillirt.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	82.19	82.11 pCt.
Wasserstoff	11.41	11.53 »

Das Amidooctyltoluol ist ein auf Wasser schwimmendes, geruchloses und im frisch destillirten Zustande auch farbloses Oel. Es siedet bei  $324-326^{\circ}$ , wollte aber selbst bei starker Abkühlung nicht erstarren; so blieb es bei  $-20^{\circ}$  noch vollkommen flüssig.

Die Carbylaminreaktion wurde in vorzüglicher Weise erhalten.

Die Ausbeute an reiner Base betrug  $45-50$  pCt. vom Gewicht des angewandten Octylalkohols.

#### Salze des Amidooctyltoluols.

Diese Salze sind in der Regel gut charakterisirte und schön krystallisirende Substanzen.

#### Hydrochlorat, $(C_8H_{17} \cdot C_7H_6 \cdot NH_2) \cdot HCl$ .

Wurde durch Vermischen der Base mit Salzsäure bereitet und aus verdünntem, warmem Weingeist krystallisirt erhalten.

Chlorbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	13.88	13.89 pCt.

Das salzsaure Salz bildet lange, dünne, farblose Nadeln. In warmem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Durch Platinchlorid entsteht in der wässrigen Lösung des Salzes ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen dunkel färbt und zersetzt.

#### Sulfat, $(C_8H_{17} \cdot C_7H_6 \cdot NH_2)_2H_2SO_4$ .

Das beim Vermischen der Base mit verdünnter Schwefelsäure sich krystallinisch ausscheidende Salz wird am besten aus Weingeist reinkrystallisirt.

Schwefelsäurebestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	18.29	17.82 pCt.

Das schwefelsaure Amidooctyltoluol bildet glänzende, weisse Blättchen. Aus heisser, concentrirter, weingeistiger Lösung erhält man es als zartes, weisses Krystallmehl. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr

schwer, in verdünntem warmem Weingeist ziemlich leicht löslich, in Aether beinahe unlöslich.

Oxalat,  $(C_8H_{17} \cdot C_7H_6 \cdot NH_2)_2 H_2 CO_4$ .

Auch diese Verbindung wird zweckmässig aus warmem Weingeist um- und reinkrystallisirt.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.73	72.54 pCt.
Wasserstoff	9.85	9.68 »

Das oxalsaurc Amidooctyltoluol krystallisirt in grossen, weissen, glänzenden Blättern, die in heissem Wasser, in Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich sind.

Acetyltolooctylamin,  $C_8H_{17} \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5 O$ .

Amidooctyltoluol und Essigsäureanhydrid (im Ueberschuss) reagiren unter lebhafter Wärmeentwicklung. Die noch einige Zeit auf dem Wasserbade gehaltene Mischung, eine dunkelbraune Flüssigkeit, erstarrte beim Erkalten zu einer Menge feiner Nadeln.

Ich habe die Acetylverbindung in der beim Acetylphenoctylamin beschriebenen Weise gereinigt.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	78.16	78.38 pCt.
Wasserstoff	10.34	10.22 »

Das Acetyltolooctylamin bildet feine, weisse, verfilzte Nadelchen, die bei  $81^\circ C$ . schmelzen. Es ist in warmem Alkohol und Aether mit Leichtigkeit löslich.

Benzoyltolooctylamin,  $C_8H_{17} \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot C_7H_5 O$ .

Bei der Bereitung dieser Substanz benutzte ich Benzoylchlorid und verfuhr im Uebrigen wie bei der Darstellung des benzoylirten Amidooctyl- und Amidocaprylbenzols; schliesslich wurde das Benzoylderivat aus Weingeist umkrystallisirt.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.86	81.39 pCt.
Wasserstoff	8.98	9.10 »

Das Benzoyltolooctylamin bildet grosse, weisse, glänzende Blätter, die bei  $117^\circ$  schmelzen. Es ist in warmem Alkohol leicht, in Aether etwas schwieriger löslich.

Die relative Stellung des Octyls am Kern des Amidooctyltoluols zu ermitteln, ist bislang noch nicht gelungen.

Ich habe aus der obigen Base nach üblichem Verfahren den ihr entsprechenden Jodkohlenwasserstoff (schwach aromatisch riechendes, nicht für sich, aber mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtiges Oel) dargestellt und ihn durch Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure in eine Jodphtalsäure überzuführen versucht, um hierauf durch Einwirkung von Aetzkali aus dieser eine Oxyphalsäure von bekannter Constitution zu erhalten.

Doch ergab die Oxydation kein greifbares Product; es scheint eine totale Zerstörung des Jodkohlenwasserstoffes eingetreten zu sein.

#### Zusammenfassung.

Werden Octylalkohol und Chlorzink-Anilin anhaltend auf 270—280° erhitzt, so entsteht in reichlicher Menge ein Amidoctylbenzol (Phen-octylamin):



Diese Base ist ein farb- und geruchloses Oel, das bei niedriger Temperatur zu grossen, farblosen Blättern erstarrt, welche erst gegen 19.5° schmelzen. Der Siedepunkt befindet sich bei 310—311° (corr.).

Mit Säuren liefert das Amidoctylbenzol wohl charakterisirte, gut krystallisirende Salze. Auch das Formyl-, Acetyl- und Benzoylamido-octylbenzol krystallisiren leicht; sie lösen sich in Wasser nicht oder nur spurweise, in warmem Weingeist reichlich auf.

Durch Ueberführung des Amidoctylbenzols in das korrespondirende Diazochlorid und Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf dieses erhielt ich ein Jodoctylbenzol,  $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{J}$ , als ein gelbliches, schwach aromatisch riechendes Oel vom Siedepunkt 318—320°.

Dasselbe wurde in Eisessiglösung durch Chromsäure glatt oxydirt zu *p*-Jodbenzoësäure. Schmelzpunkt dieser, wie normal, 266°, ihres Methylsters 114°.

Hiernach ist die octylirte Base als das *p*-Amidoctylbenzol zu bezeichnen.

Bei der Destillation des formylirten Amidoctylbenzols mit Zinkstaub erhielt ich das Octylbenzomitril, ein gegen 312° siedendes, nach Blattwanzen riechendes Oel, und aus diesem durch Verseifung die gut krystallisirende *p*-Octylbenzoësäure,  $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , vom Schmelzpunkt 139°.

Ganz ähnlich wie der Octylalkohol reagirt unter übereinstimmenden Umständen mit dem Chlorzink-Anilin auch der Caprylalkohol.

Das Amidocaprylbenzol (Phencaprylamin) ist, nach Art der octylirten Base, ein farb- und geruchloses Liquidum; im Gegensatz zu dieser erstarrte es noch nicht bei -20° C., sein Siedepunkt befindet

sich bei 290—292°, also um circa 20° niedriger wie derjenige der isomeren Verbindung.

Auch die caprylirte Base giebt gut charakterisirte Salze.

Ihr Acetylderivat war nicht fest zu erhalten, wogegen die Benzoylverbindung,  $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_7H_5O$ , leicht krystallisirt.

Der dem Amidocaprylbenzol entsprechende Jodkohlenwasserstoff, eine gelbliche, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 304—305°, lieferte, mit Chromsäure oxydirt wie das Jodoctylbenzol, *p*-Jodbenzoesäure (Schmelzpunkt der Säure 266°, ihres Methyläthers 114°), wonach auch die caprylirte Base den *p*-Verbindungen angehört.

Das *p*-Amidoctyl- und *p*-Amidocaprylbenzol entstehen ferner bei anhaltendem Erhitzen des Octyl- bzw. Caprylalkohols mit salzsaurem Anilin auf circa 300°, doch in geringerem Betrage als bei der Benutzung von Chlorzink-Anilin.

Durch die Einwirkung von Chlorzink-*o*-Toluidin auf Octylalkohol erhielt ich ein Amidoctyltoluol, welches in den Eigenschaften manche Uebereinstimmung mit dem Amidoctylbenzol zeigt, jedoch bei —20° noch nicht erstarrt und um 15° höher wie jenes, also bei 324—326°, siedet.

Die Salze und ebenso das Acetyl- und Benzoylderivat des Amidoctyltoluols krystallisiren leicht.

Zum Schluss sei mir gestattet, Hrn. Prof. V. Merz für seine mir in Rath und That gewordene Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

#### 24. W. W. J. Nicol: Eine Theorie der Lösung.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Schrift über die Natur der Lösung, vor der Royal Society of Edinburgh gelesen, habe ich die folgende Theorie der Lösung aufgestellt <sup>1)</sup>:

»Die Lösung eines Salzes in Wasser findet statt, weil die Anziehung, welche die Wassermoleküle auf ein Salzmolekül ausüben, eine stärkere ist als die gegenseitige Anziehung der Salzmoleküle. Es folgt daraus, dass, während die Anzahl der gelösten Salzmoleküle zunimmt, die Anziehung der ungleichen

<sup>1)</sup> Phil. Mag. — diese Berichte XVI, 2160.

Moleküle immer mehr ausgeglichen wird durch die der gleichen Moleküle, und wenn diese zwei Kräfte gleichgestellt sind, so findet Sättigung statt. Nachdem der Sättigungspunkt erreicht ist, wird die Kraft, welche geneigt ist, irgend ein Salz-molekül gelöst zu halten, ausgeglichen durch die entgegengesetzte, welche das Streben hat die Absonderung jenes Salz-moleküls von der Lösung zu verursachen<sup>1)</sup>, wenn aber ein äusserer Einfluss die Wirkung einer dieser Kräfte einschränkt oder beide in ungleichem Maasse ändert, so ist das Gleichgewicht gestört und in Folge dessen findet entweder die Fortsetzung des Lösens oder die Absonderung des Salzes von der Lösung statt.«

Diese Theorie ist also auf die molekularische Theorie der Flüssigkeiten gegründet und ich beabsichtige hiermit einen kurzen Ueberblick der experimentellen Beweise, welche sie unterstützen, zu geben, so weit ich diese Frage ausgearbeitet habe.

In allen meinen auf diesem Gebiete veröffentlichten Schriften habe ich die Composition einer wässrigen Salzlösung durch  $n$  Salz-moleküle auf 100 Wassermoleküle ausgedrückt, da ich glaube, dass man nur dadurch Irrthümer und Missverständnisse vermeiden kann. Darauf lege ich besonderen Nachdruck, weil in der letzten Zeit mehrere Beobachter die Resultate der sorgfältigsten Experimente veröffentlicht haben, die aber fast werthlos sind, weil die dazu bereiteten Lösungen 1 : 2 : 3 oder mehr Gramm Moleküle des Salzes in einem Liter der Lösung enthielten; und solche Lösungen sind nicht vergleichbar, weil das molekulare Volumen der verschiedenen Salze kein gleiches ist, folglich ist die Menge des Wassers in den sogenannten gleich concentrirten Lösungen oft sehr verschieden. Ferner ist es in den meisten Fällen das wasserfreie, nicht das krystallwasserhaltige Salz, welches man als das Individuum betrachten muss. Nur bei Salzen, die Constitutionswasser enthalten, kann man das Wasser als einen Lösungsbestandtheil des Salzes ansehen (siehe weiter unten).

Hätte man zur Zeit Kremers', Schiff's und Gerlach's eine derartige molekulare Ansicht von Salzlösungen schon angewendet anstatt der procentischen Zusammensetzung oder beinahe ebenso irreführenden Theile pro 100 Wassertheile, dann glaube ich, dass das viel disputirte Problem der Lösung schon längst erledigt worden wäre.

<sup>1)</sup> Ausser der zwischen den ungleichen Molekülen von Wasser und Salz und zwischen den gleichen Molekülen von Salz thätigen Anziehungskraft giebt es noch die gegenseitige Anziehung der Wassermoleküle; da aber das Maass dieser für dieselbe Temperatur und die oben angegebenen Fälle beinahe ein Constantes ist, habe ich es nicht für nöthig gehalten, diesen dritten Faktor hier einzuführen.

Wenn ein Salz in Wasser aufgelöst wird, ein Molekül auf 100 Wasser, so ist das Volumen der Lösung ein geringeres, als die Summe der Volumina des getrennten Wassers und Salzes.

Diese Contraction wird für einen starken Beweis der Richtigkeit der Hydrattheorie gehalten, eine Ansicht, welche aber durch die Thatsache, dass, wenn man eine solche Lösung verdünnt, eine weitere Contraction stattfindet, umgestossen wird; und es ist unmöglich zu glauben, dass ein mit 100 Wassermolekülen verbundenes Salz-molekül sich mit einer grösseren Anzahl von Wassermolekülen verbindet und dadurch eine fernere Contraction verursacht. Bei einigen Salzen hört die durch Verdünnung hervorgebrachte Contraction auf, wenn die Zahl der Wassermoleküle 200, bei anderen erst, wenn dieselbe 800 erreicht hat. Nun sind diese Zahlen viel höher als die der Wassermoleküle in den Cryohydraten der entsprechenden Salze, welche gewöhnlich für die, die grösste Wassermenge bindenden Hydrate gehalten werden. Ausserdem geschieht die Verdünnung bei einer Temperatur von 20—60° C. über dem Punkt, bei welchem das Cryohydrat sich bildet, also bei einer Temperatur, bei der ein Salz mit sogar weniger Wasser verbunden sein soll.

Wenn man ein Salz-molekül nach dem andern in 100 Wassermolekülen auflöst, so findet man, dass das Volumen jedes einzelnen Moleküls eine stets zunehmende Grösse ist, bis der Sättigungspunkt erreicht ist, oder mit andern Worten, dass das Volumen in der Lösung jedes Moleküls ein grösseres ist, als das des vorhergehenden. Dies verursacht die gegenseitige Anziehung der Salz-moleküle. Wenn wenige Salz-moleküle dabei sind, so kommt jedes einzelne nur selten in Berührung mit einem gleichen; bei zunehmender Anzahl aber sind die Zusammenstösse mit gleichartigen Molekülen immer häufiger, bis schliesslich bei dem Sättigungspunkt die betreffenden Moleküle so oft zusammenstossen, dass sie in fast steter Berührung mit einander sind, und dann separiren sich die Salz-moleküle von der Lösung in demselben Verhältnisse, wie das Lösen in einem andern Theile vorgeht. In meinen Experimenten über Verdünnung habe ich gefunden, dass je löslicher ein Salz ist, je weniger man seine Lösung zu verdünnen braucht, um den Punkt zu erlangen, bei welchem bei weiterer Verdünnung keine Contraction stattfindet. Dies stimmt mit der Behauptung, dass die Cohäsion des Salzes eins der Faktoren der Lösung ist, überein; denn je geringer die Cohäsion, desto löslicher das Salz und desto geringer die Anziehung zwischen den Salz-molekülen, deshalb können sich eine grössere Anzahl Moleküle in einer Lösung befinden, ohne einen gegenseitigen Einfluss auszuüben.

Ferner haben die Experimente über die Contraction, welche bei Verdünnung bei verschiedenen Temperaturen vorgeht, gezeigt, dass im



Fälle von Salzen, deren Löslichkeit mit der Erhöhung der Temperatur schnell zunimmt, die Contraction bei einer hohen Temperatur unbedeutender ist, als bei einer niederen. In Fällen aber, wo die Temperatur wenig Einfluss auf die Löslichkeit hat, bleibt die Contraction so ziemlich gleich. Eine Steigerung der Löslichkeit wird dadurch bewerkstelligt, dass die Cohäsion des Salzes schneller abnimmt als die Adhäsion des Wassers; die Wärme übt also den nämlichen Einfluss auf eine Salzlösung aus, wie die Verdünnung, weil die Cohäsion der sich schon darin befindenden Salzmoleküle geschwächt wird und darum kann man mehr Salz auflösen, ehe das Gleichgewicht eintritt. Durch die Experimente von Kromers und Gerlach über die Ausdehnung der Salzlösungen wird dies noch deutlicher gemacht; sie fanden, dass schwache Lösungen sich schneller ausdehnen als Wasser, concentrirte dagegen am Anfang schneller, dann langsamer, bis der Coëfficient der Ausdehnung ein geringerer ist, als der des Wassers, und bei stark concentrirten Lösungen habe ich beobachtet, dass sogar das Volumen bei einer hohen Temperatur viel geringer ist, als das des Wassers. Dies ist leicht zu begründen. In einer schwachen Lösung verursacht die Wärme erstens eine Ausdehnung des Wassers, zweitens eine Abnahme der Anziehungskraft zwischen den Salz- und Wassermolekülen, und in Folge dessen findet ausser der Ausdehnung des Wassers eine weitere statt; in einer concentrirten Lösung aber ist es anders. Hier tritt freilich wieder die Ausdehnung des Wassers ein, der Einfluss einer Erhöhung der Temperatur bewirkt aber, wie schon gesagt, eine Abnahme gegenseitiger Anziehung der Salzmoleküle, und diese kann so bedeutend sein, dass die Ausdehnung, welche der Einfluss der Wärme auf die zwischen den Wasser- und Salzmolekülen bestehende Anziehungskraft ausübt, dadurch neutralisirt wird, und es folgt eine deutliche Contraction. An meinen eigenen Experimenten habe ich beobachtet, dass die Zunahme des molekularen Volumens bei einer Erhöhung der Temperatur für jedes Molekül eine geringere ist, je concentrirter die Lösung.

Diese Erklärung wird noch stärker unterstützt durch einige in der neuen Zeit gemachten Experimente über den Siedepunkt verschiedener Salzlösungen. So lange die Lösung gesättigt ist, ist der, die zurückhaltende Kraft jedes Salzmoleküls ausdrückende Werth  $\frac{p-p'}{n}$

( $p$  bezeichuet den Druck des Wasserdampfes bei einer bestimmten Temperatur,  $p'$  den des Wasserdampfes einer  $n$ -Salzmoleküle enthaltenden Lösung bei derselben Temperatur) ein bei steigender Temperatur abnehmender, wie zu erwarten steht, denn der Einfluss der Wärme vermindert die Anziehung des Salzes auf das Wasser. Wenn aber die Lösung von gleicher Concentration bleibt (d. i.  $n = \text{constant}$ ),

dann ist der Werth  $\frac{p-p'}{p}$  ein zunehmender, das heisst, dass mit dem Steigen der Temperatur das Wasser von jedem Salzmolekül fester gehalten wird; nun kann dies nur dadurch verursacht sein, dass, wie oben gesagt ist, die Salzmoleküle weniger Einfluss auf einander haben und folglich eine grössere Anziehung auf die Wassermoleküle ausüben.

Ferner, wenn man das molekulare Volumen eines Salzes in einer gesättigten Lösung mit dem im festen Zustande vergleicht, so findet man, dass je mehr die beiden sich nähern, desto löslicher das Salz ist. Da nun der Unterschied zwischen diesen beiden Volumina ein Maass der gegenseitigen Anziehung der Salzmoleküle ist, so ist es klar, angenommen, dass alles Uebrige gleich ist, dass die Löslichkeit eines Salzes in umgekehrtem Verhältnisse zu seiner Cohäsion steht. Der einzige Faktor der Lösung, welche noch nicht einmal indirekt gemessen worden ist, ist die Anziehungskraft, welche das Wasser auf irgend ein einziges Salzmolekül ausübt. Zu den dazu nöthigen Daten wird man wahrscheinlich gelangen können durch das Beobachten des Dampfdruckes der Salzlösungen, ein Gebiet, welches bis jetzt wenig Aufmerksamkeit auf sich gelenkt hat. Ist diese Anziehung einmal bestimmt, dann wird es meiner Ansicht nach möglich sein, alle Phänomene der Lösung zu erklären.

Jetzt erübrigt es mir nur die Resultate, die ich bezüglich des Zustandes der Salze in der Lösung erzielt habe, kurz darzulegen:

Erstens. Das simultane Lösen zweier Salze, die keinen chemischen Einfluss auf einander haben.

Hier findet man gewöhnlich, dass die Löslichkeit beider zunimmt, nämlich mehr Salz löst sich auf, als wenn man jedes einzelne Salz für sich in der Hälfte des Wassers auflöste. In den meisten Fällen steigert sich die Löslichkeit des am leichtesten löslichen Salzes mehr als die des minder löslichen. Dies ist veranlasst durch die Verdünnung der Lösung des einen Salzes durch die des andern, denn man findet, dass das molekulare Volumen jedes der Salze in einer gesättigten Lösung beisammen, dasselbe ist wie das jenes Salzes in einer gesättigten Lösung für sich. Die Zunahme der Löslichkeit wird verursacht durch das Dazwischenstellen der Moleküle eines anderen Salzes, welches das Scheiden einer homogenen Masse von der Lösung hemmt.

Zweitens. Der Zustand zweier Salze, bei denen in der Lösung eine Doppelzersetzung vorgehen kann. In diesem Falle findet bei einer schwachen Lösung die Zersetzung mit der Bildung der das geringste Volumen besitzenden Salze statt. Bei einer concentrirten Lösung ist die Zersetzung nur partiell und es bildet sich das weniger lösliche Salz.

Drittens. Die Veränderung im Molekularvolumen, welche das Ersetzen eines Metalls oder Salzradicals durch ein anderes bewirkt.

In genügend verdünnten Lösungen, die weniger als 1 Aequivalent auf 100 g Wasser enthalten, bleibt der Unterschied des Volumens zwischen einem Metalle und einem andern bei Verbindung mit demselben Salzradicale ganz gleich und das nämliche gilt auch bei Salzradicalen. Dies ist ganz unabhängig von der Beschaffenheit der Salze im festen Zustande; es bleibt sich gleich, ob sie mit Wasser verbundene oder wasserfreie sind; nur beim Constitutionswasser, welches ein Bestandtheil des Salzes in der Lösung bildet, ist es anders. Das Krystallisationswasser hat dasselbe Volumen wie das Lösungswasser nach dem Auflösen des Salzes.

Zum Schluss möchte ich noch anführen, dass man diese Phänomene nur durch die Hypothese erklären kann, dass bei schwachen Lösungen die intermolekularen Zwischenräume CO extensiv sind und dieselben bieten deshalb, bei gleicher Temperatur, besondere Vortheile für das Beobachten der molekularen Volumina organischer Körper. Das Volumen eines Unterschiedes  $\text{CH}_2$  habe ich mit befriedigenden Resultaten bestimmt. Ich habe aber noch nicht Zeit gehabt in dieser interessanten Richtung weitere Beobachtungen anzustellen. Da aber der Frage der Lösung gegenwärtig so viele Aufmerksamkeit gewidmet wird, so hoffe ich, dass auch dieses Gebiet vollständig erforscht wird.

Birmingham, Mason College, Laboratorium.

**25. Robert Otto: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ .**

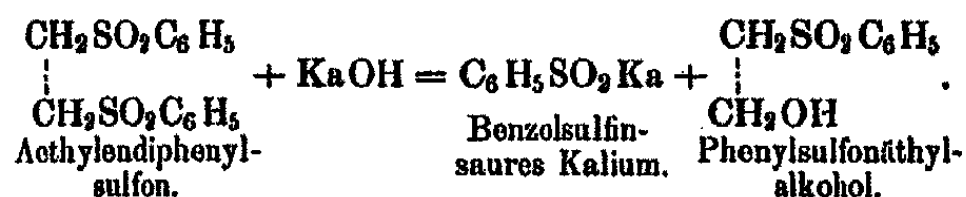
[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

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

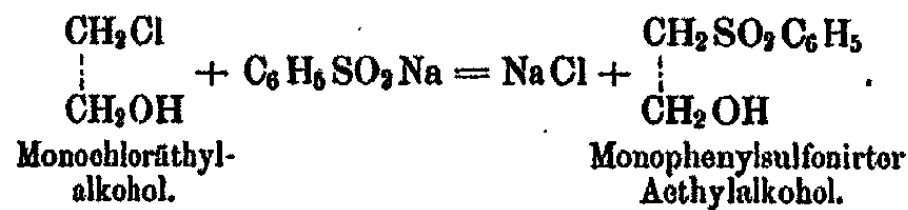
In der kürzlich veröffentlichten Abhandlung über Disulfone <sup>1)</sup> — so habe ich zum Unterschiede von denjenigen Sulfonen, worin das Radikal Sulfuryl,  $\text{SO}_2$ , nur einmal enthalten ist, den Monosulfonen, die Verbindungen genannt, welche das Sulfuryl zweimal, entweder neben zwei divalenten Alkoholradikalen oder neben einem solchen und zwei einwerthigen Alkylen enthalten — wurde unter Anderem das Verhalten jener Verbindungen gegen Kali ausführlich erörtert.

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Ueber Aethylendiphenylsulfon und Aethylendiparatolylsulfon; nach Untersuchungen von R. Otto und H. Damköhler mitgetheilt von Robert Otto. Journal für praktische Chemie (N. F.) Bd. XXX, 171—208 und 321—366.

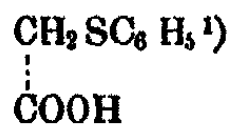
Erhitzt man z. B. das Aethylendiphenylsulfon (so darf man wohl kurz das durch Wechselwirkung von Aethylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium entstehende Aethylendiphenyldisulfon bezeichnen) mit verdünnter Kalilauge, so spaltet sich das eine seiner beiden Radikale:  $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  als sulfinsaures Salz ab und, indem an dessen Stelle das Hydroxyl das Agens tritt, entsteht gleichzeitig ein Körper, welcher als Phenylsulfonäthylalkohol angesehen werden darf. Die Reaktion veranschaulicht die Gleichung:



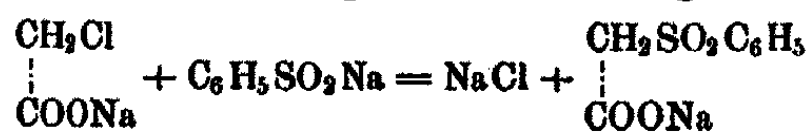
Dieser Auffassung der neben sulfinsaurem Salz sich bildenden Verbindung entspricht die Synthese derselben aus dem Monochlor-substitute des Aethylalkohols (dem Aethylenchlorhydrin, sogen. salzsaurer Glykoläther) und benzolsulfinsaurem Natrium. Lässt man äquivalente Mengen dieser Körper im geschlossenen Rohre in Alkohol bei  $120^\circ$  auf einander einwirken, so zersetzen sich dieselben zu Chlor-natrium und dem in Rede stehenden Alkohol gemäss der Gleichung:



Bei der Oxydation des Phenylsulfonäthylalkohols mit einem Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstand eine Säure von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Phenylsulfonacet-säure, welche zuerst in Gestalt ihres Aethyläthers von J. P. Claesson durch Oxydation der durch Wechselwirkung von Natriumphenyl-mercaptid und Chloressigsäureäthyläther erhaltenen Phenylsulfacet-säure (Phenylthioglykolsäure):



und später direkt von S. Gabriel aus benzolsulfinsaurem Natrium und chloressigsäurem Natrium gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Vergl. die Mittheilungen von C. Blomstrand über die Arbeiten von Claesson: Ueber die Phenyl- und Aethylsulfacet-säuren und die daraus erhaltenen Sulfonverbindungen in diesen Berichten IV, 712 und VIII, 120.

dargestellt worden ist.<sup>1)</sup> Um die durch Oxydation aus dem Phenylsulfonäthylalkohol erhaltene Säure mit der aus Chloressigsäure und Benzolsulfinsäure resultirenden vergleichen zu können, versuchte ich die Darstellung derselben auf diesem Wege. Zu dem Zwecke brachte ich äquivalente Mengen Chloressigsäure und Benzolsulfinsäure in Wasser, neutralisirte dieselben jedoch, abweichend von dem Vorgange Gabriel's, nicht mit Natronlauge, sondern mit Kalilauge, dampfte sodann im Wasserbade die Salzlösung, wie Gabriel, bis zur Abscheidung von Chlorkalium ein und erhitzte die Masse schliesslich noch so lange, als noch Wasserdämpfe auftraten. Als nun die keineswegs trockene, sondern dickteigige Masse mit Wasser übergossen wurde, blieb eine reichliche Menge eines bräunlichen Oeles ungelöst, welches bald krystallinisch erstarrte, keine saueren Eigenschaften besass, demnach sich weder in den Lösungen kohlenaurer noch ätzender Alkalien löste und nach Trennung von der Mutterlauge — M — und Waschen mit Wasser durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle, schliesslich aus heissem Wasser, worin es reichlich sich löste, in Gestalt weisser, bei 88—89° schmelzender Krystalle erhalten wurde. Die von Hrn. stud. W. Otto gütigst ausgeführte Analyse dieser lieferte zu der Formel des Methylphenylsulfons stimmende Werthe.

I. 0.3221 g gaben 0.6319 g CO<sub>2</sub> und 0.1606 H<sub>2</sub>O.

II. 0.5318 g gaben 1.0434 g CO<sub>2</sub> und 0.2532 H<sub>2</sub>O.

III. 0.6138 g gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0.9182 g BaSO<sub>4</sub>.

IV. 0.3450 g gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0.5248 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet nach Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2$	Gefunden in 100 Theilen.			
	I.	II.	III.	IV.
C <sub>7</sub> = 84 = 53.9	53.50	53.50	»	»
H <sub>8</sub> = 8 = 5.1	5.54	5.29	»	»
S = 32 = 20.5	»	»	20.54	20.89
O <sub>2</sub> = 32 = 20.5	»	»	»	»
156	100.0			

Dass die so erhaltene Verbindung wirklich Methylphenylsulfon ist, geht aus der Identität derselben mit der Verbindung hervor, die nach der von mir angegebenen allgemeinen Methode der Darstellung von Sulfonen aus sulfinsäuren Salzen und Alkyljodiden,<sup>2)</sup> bei Wechselwirkung von benzolsulfinsäurem Kalium und Jodmethyl, resultirt.

<sup>1)</sup> Ueber Darstellung von Sulfonacetsäuren, diese Berichte XIV, 833.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1272.

Aequivalente Mengen beider Verbindungen wurden in Weingeist im geschlossenen Rohre einige Stunden auf ungefähr 100° erhitzt. Nachdem von der resultirenden Flüssigkeit der Alkohol durch Erwärmen im Wasserbade grösstentheils verdunstet war, blieb beim Vermischen derselben mit Wasser ein anfangs öliger, bald krystallinisch erstarrender Körper ungelöst, welcher, nachdem er mit Wasser gewaschen war, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist und schliesslich aus siedendem Wasser leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden konnte. Dieses Sulfon schmolz bei 88—89° und glich überhaupt der Verbindung, welche unter den angegebenen Bedingungen, bei Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Kalium und chloressigsaurem Kalium, resultirte.<sup>1)</sup> Dasselbe Sulfon ist neuerdings auch von A. Michael und G. M. Palmer bei Gelegenheit ihrer vergeblichen, aber gerade deshalb theoretisch interessanten Versuche der Darstellung des Methylendiphenylsulfons:  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ , durch Einwirkung von 2 Molekülen benzolsulfinsaurem Natrium auf 1 Molekül Methylenjodid, dargestellt worden.<sup>2)</sup> Die genannten Chemiker geben den Schmelzpunkt der Verbindung zu 88° an.

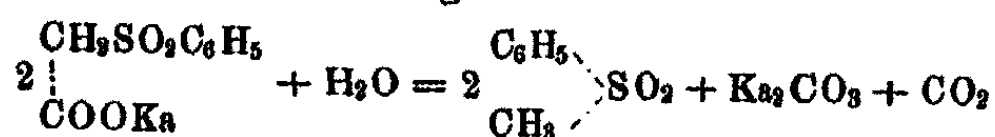
In der oben mit M bezeichneten Mutterlauge, welche von dem bei dem Versuche der Darstellung der Phenylsulfonacetsäure erhaltenen Methylphenylsulfon abging, war kaum Phenylsulfonacetsäure, dagegen

<sup>1)</sup> Wird zu der Darstellung des Sulfons ein sulfinsaures Salz benutzt, welches nach meiner Methode, durch Einwirkung von Zinkstaub auf Benzolsulfonchlorid u. s. w. erhalten ist (cf. diese Berichte IX, 1584) und welches dann leicht etwas Natriumphenylmercaptid oder Phenyldisulfid enthält, so resultirt, wie ich wiederholt beobachtet habe, ein durch diese oder daraus unter der Einwirkung von Jodmethyl entstandene Verbindungen verunreinigtes, nach Mercaptan riechendes Sulfon, welches sich selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren davon nicht völlig befreien liess. Die Beseitigung dieser Verunreinigungen gelang mir leicht dadurch, dass ich das Sulfon in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol löste, die Lösung dann mit Zinkstaub digerirte und hierauf unter Zusatz von Salzsäure und einigen Zinkgranalien so lange sieden liess, bis die Wasserdämpfe auf Bleipapier nicht mehr gelbfärbend einwirkten, also kein Phenylsulfhydrat mehr enthielten. Aus dem Filtrate schied sich dann beim Erkalten reines Sulfon aus, welches sich durch Wasser leicht von der anhängenden Chlorzinklösung befreien lässt. Phenylsulfid wird bekanntlich durch Zinkstaub leicht in Zinkphenylmercaptid und dieses durch Salzsäure in Chlorzink und Mercaptan verwandelt (diese Berichte X, 939), und durch den nasirenden Wasserstoff werden muthmasslich auch die anderen etwa noch vorhandenen Schwefelverbindungen unter Bildung von flüchtigem Phenylsulfhydrat zerlegt. Auf demselben Wege kann man eventuell auch das Paratolylmethylsulfon (s. u.) von ähnlichen fremden Beimengungen befreien.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. (1884) VI, 253.

eine reichliche Menge kohlensaures Kalium enthalten. Dem entsprechend fand beim Uebersättigen der Mutterlauge mit Salzsäure stürmische Entwicklung von Kohlensäure statt, wogegen nur eine kleine Menge der gesuchten Phenylsulfonacetsäure anfangs ölig, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrend, niederfiel und auch der Mutterlauge von dieser Säure durch Aether nur noch ein geringer Rest derselben entzogen werden konnte.

Hiernach war nur anzunehmen, dass bei dem in Rede stehenden Versuche benzolsulfinsaures Kalium und chloressigsäures Kalium sich zunächst zu Chlorkalium und phenylsulfonessigsäurem Kalium umgesetzt hatten und dass letzteres dann weiter unter der Einwirkung von Wasser im Sinne der Gleichung:



in Kohlensäureanhydrid, kohlensaures Kalium und Methylphenylsulfon übergeführt wurde.

Weitere Versuche, bei welchen ich wiederum von Hrn. stud. W. Otto mit Eifer unterstützt bin und über die ich im Nachstehenden berichten will, haben nun die Richtigkeit dieser Annahme dargethan.

Schon bei Gelegenheit der Analyse des phenylsulfonessigsäuren Baryums für meine Eingangs dieser Mittheilung erwähnte Abhandlung über Disulfone, machte ich die Beobachtung, dass dieses krystallwasserhaltige Salz sich wenig oberhalb 110° zersetzt, nach kurzem Erhitzen auf diese Temperatur nicht mehr völlig löslich in Wasser ist, und das in Wasser nicht lösliche kohlensaure Baryum enthält. Dass hier eine Zersetzung des Salzes, analog der oben besprochenen des Kaliumsalzes stattgefunden hatte, und dass die Sulfonbildung auf Kosten des Krystallwassers des Salzes sich vollzogen haben musste, geht nun aus dem genauer studirten Verhalten des lufttrockenen Kaliumsalzes wie des gleichen Natriumsalzes jener Säure beim Erhitzen hervor.

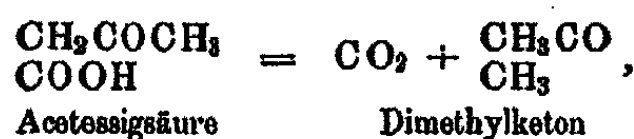
Beide Salze, die in Wasser ausnehmend löslich sind, werden aus ihren concentrirten wässerigen Lösungen durch reichlichen Zusatz von absolutem Alkohol in Gestalt von weissen, sehr voluminösen, anscheinend amorphen Massen abgeschieden, die beim Trocknen auf einer porösen Porzellanplatte<sup>1)</sup> unter beträchtlicher Volumverminderung sich in kleine weisse, wenig glänzende Krystalle verwandeln.

<sup>1)</sup> Zweckmässig im Exsikkator über Schwefelsäure. Es wurde nämlich beobachtet, dass das aus der wässerigen Lösung durch Alkohol abgeschiedene und einige Male mit absolutem Alkohol gewaschene Natriumsalz beim Liegen an der Luft auf Papier über Nacht völlig zerflossen und von dem Papier aufgesogen war. Es scheint mir, als wenn der anhängende absolute Alkohol die Wasseranziehung vermittelt und das Zerfliessen des Salzes veranlasst. Das trockene Salz ist

Einige Gramme des über Schwefelsäure getrockneten Natriumsalzes der Phenylsulfonacetsäure wurden auf etwa 120° eine Stunde erhitzt, wobei dasselbe sich schnell schwach bräunte und teigig wurde. Beim Uebergiessen der Masse mit Wasser blieb ein anfangs öliges, bald krystallinisch erstarrender Körper ungelöst, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleine weisse Krystalle übergeführt werden konnte, deren Schmelzpunkt, übereinstimmend mit dem des Methylphenylsulfons, zwischen 88 und 89° lag. Die wässerige, aus dem zersetzten Salze erhaltene Lösung reagierte stark alkalisch und enthielt nur noch kohlen-saures Natrium, war frei von unzersetztem phenylsulfonessigsäurem Salze.

Ganz analog verhielt sich das Kaliumsalz der Phenylsulfonacetsäure beim Erhitzen, nur mit dem Unterschiede, dass es schon bei 100°, wobei es in seinem Krystallwasser schmilzt, eine beginnende Zersetzung in Carbonat und Sulfon erleidet<sup>1)</sup>. Das aus dem Kaliumsalze erhaltene Sulfon schmolz bei 88—89°.

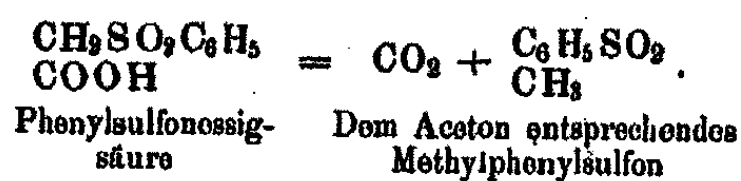
Hiernach verhalten sich die Alkalisalze der phenylsulfonirten Essigsäure ähnlich den gleichen Salzen der Essigsäure: aber während diese bekanntlich nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali (Natronkalk), demnach auf Kosten des »Hydroxylwasserstoffs« desselben, in Carbonat und Methan zerlegt werden, findet die analoge Zersetzung der Salze der Phenylsulfonacetsäure schon bei Abwesenheit von überschüssiger Basis statt, indem der zur Bildung des phenylsulfonirten Sumpfgases, des Methylphenylsulfons, nöthige Wasserstoff interessanter Weise dem Krystallwasser der Salze entlehnt wird. Hinsichtlich dieser leichten Zersetzbarkeit lehnt sich die Phenylsulfonessigsäure am nächsten an die u. A. in dem Harne von Diabetikern vorkommende Acetessigsäure an, die bekanntlich schon bei der Destillation des Harnes und in durchaus analoger Weise in Aceton und Kohlensäure zerfällt:



luftbeständig, wie das trockene Kaliumsalz der Phenylsulfonacetsäure. In absolutem Alkohol sind beide Salze selbst bei Siedhitze kaum löslich, wohl aber lösen sie sich reichlich auf, wenn man dem siedenden Alkohol eine sehr geringe Menge Wasser hinzugefügt. Beim Erkalten der so resultirenden Lösung scheiden sich die Salze dann grösstentheils ab.

<sup>1)</sup> Das Kaliumsalz der Phenylsulfonacetsäure enthält eine sehr beträchtliche Menge Krystallwasser. Das auf oben angegebenem Wege erhaltene Salz enthielt im Mittel aus 2 sehr nahe übereinstimmenden Analysen nur 5.7 pCt. Kalium, was 24H<sub>2</sub>O entspricht. Das Natriumsalz dagegen (ebenfalls aus alkoholischer Lösung erhalten) enthält, nach seinem zu 96 pCt. gefundenen Gehalte an Natrium zu schliessen, nur 1 Molekül Krystallwasser.





Noch leichter findet die in Rede stehende Zersetzung der Phenylsulfacetssäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali statt. Fügt man zu der concentrirten Lösung der Alkalisalze der Säure eine nicht zu geringe Menge von starker Kalilauge oder Natronlauge und erwärmt im Wasserbade, so scheidet sich bald Methylphenylsulfon ölig ab; dampft man die Flüssigkeit ein und erhält den Rückstand noch eine Zeit bei Wasserbadwärme, so ist die Zersetzung der Säure eine vollständige. Hier dürfte wohl der Wasserstoff des Alkalihydrats sich an der Bildung des Sulfons betheiligen<sup>1)</sup>.

Der Grund für diese leichtere Zersetzbarkeit der Phenylsulfonacetssäure und der Acetessigsäure gegenüber der Essigsäure dürfte in den substituierenden elektronegativen Radikalen zu finden sein, wie ja auch die Trichloressigsäure weit leichter in Chloroform und Kohlensäure zerfällt, als die Essigsäure in Kohlensäure und Sumpfgas.

Endlich lässt sich die Phenylsulfonessigsäure direkt in Kohlendioxyd und Methylphenylsulfon zerlegen. Erhitzt man die Säure im Oelbade, so findet bereits von etwa 160° an Abspaltung von Kohlensäureanhydrid statt, und steigert man die Temperatur auf 200°, so tritt in ganz kurzer Zeit unter stürmischer Gasentwicklung vollständige Zersetzung in bei 88—89° schmelzendes Methylphenylsulfon ein.

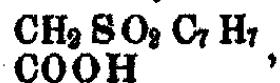
0.330 g des auf diesem Wege erhaltenen Sulfons gaben 0.6499 g CO<sub>2</sub> und 0.1585 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 53.7 pCt. C und 5.3 pCt. H. Die Formel CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> verlangt 53.9 pCt. C und 5.1 pCt. H.

Soweit die gesammelten Erfahrungen einen Schluss gestatten, verhalten sich nun die anderen in die Reihe der phenylsulfonalkylirten Fettsäuren gehörenden Verbindungen der Phenylsulfonacetssäure völlig gleich, werden unter den Bedingungen, unter welchen diese sich

<sup>1)</sup> Aus den oben mitgetheilten Thatsachen ergibt sich, dass man zweckmässig die Phenylsulfonacetssäure, genau nach der Vorschrift von Gabriel, durch Wechselwirkung der Natriumsalze der Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure darstellt, dabei aber ein zu weit gehendes Eindampfen der Flüssigkeit zu vermeiden hat, weil sonst leicht Zersetzung des entstandenen phenylsulfonacettsauren Salzes eintreten kann. Stellt man zunächst den Aethyläther der Säure dar, durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Chloressigäther und benzolsulfinsaurem Alkali in Alkohol, so hat man denselben, zur Gewinnung der Säure, am besten mittelst verdünnter Natronlauge zu verseifen, unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses derselben. (Vergl. in dieser Beziehung die Ausführungen in dem 2. Theile meiner mehrfach erwähnten Abhandlung über Disulfone, im Cap. Phenylsulfonessigsäure.)

in Kohlensäureanhydrid und Methylphenylsulfon zerlegt, in Kohlensäureanhydrid und die entsprechenden Sulfone gespalten.

So entsteht aus der Paratolylsulfonessigsäure:



bei Einwirkung von concentrirter Kalilauge Methylparatolylsulfon,  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ , welches wie das des Vergleichs halber aus paratoluolsulfonsaurem Natrium und Jodmethyl durch Erhitzen in alkoholischer Lösung dargestellte Sulfon bei  $86-87^\circ$  schmolz, in siedendem Wasser reichlich löslich war, noch leichter sich in Alkohol löste und aus der Lösung in heissem, ganz verdünntem Weingeist in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirte.

Die Paratolylsulfonessigsäure wurde aus ihrem durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von paratoluolsulfonsaurem Natrium und Chloroessigsäureäthyläther erhaltenen, dickflüssigem Aether durch Verseifung dargestellt. Sie krystallisirte aus verdünntem Weingeist in zwischen  $117$  und  $119^\circ$  schmelzenden, dicken, glasglänzenden, durchsichtigen Tafeln. Gabriel (a. a. O.) giebt den Schmelzpunkt der Säure zu  $117.5^\circ-118.5^\circ$  an.

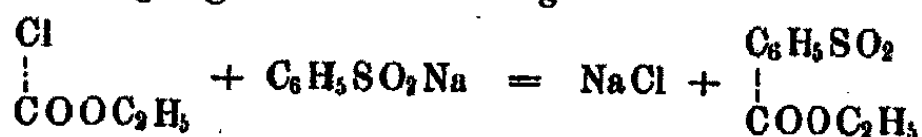
Das aus dem Aethyläther durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak leicht entstehende Amid schmolz bei  $163-164^\circ$  und schied sich aus seiner Lösung in heissem Wasser, worin es reichlich löslich war, in kleinen, weissen, glänzenden Nadeln und Blättchen ab, die beim Erwärmen mit Kalilauge unter Austritt von Ammoniak schnell in phenylsulfonacetsaures Salz übergeführt wurden.

Endlich habe ich noch nachgewiesen, dass die  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure,  $\text{CH}_3\text{.CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{.COOH}$ , und die entsprechende Paratolylverbindung,  $\text{CH}_3\text{.CHSO}_2\text{C}_7\text{H}_7\text{.COOH}$ , durch concentrirte Kalilauge in Kohlendioxyd und bei  $41-42^\circ$  schmelzendes Aethylphenylsulfon resp. Aethylparatolylsulfon vom Schmelzpunkt  $55-56^\circ$  zersetzt werden. Jenes Sulfon erwies sich als identisch mit dem u. A. aus benzolsulfonsaurem Natrium und Jodäthyl erhaltenen Sulfon, während letzteres<sup>1)</sup> dem bei der Wechselwirkung von paratolylsulfonsaurem Natrium und Jodäthyl sich neben Jodnatrium bildenden Körper durchaus gleich war. Den Aether der  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure erhielt ich leicht durch Erhitzen von äquivalenten Mengen benzolsulfonsauren Natriums und  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthyläther in Alkohol im geschlossenen Rohre auf  $150^\circ$ , und auf analoge Weise wurde der Alkyläther der  $\alpha$ -Paratolylsulfonpropionsäure dargestellt. Beide Aether, welche flüssig waren, wurden mit einem Ueberschusse von Kalilauge verseift und die resultirenden Lösungen ohne weiteres eingedampft, wobei die Kaliumsalze der Sulfonsäuren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1272.

sich in Carbonat und die entsprechenden, in Wasser unlöslichen Sulfone zerlegten.

Es schien mir nun auch interessant, das Verhalten des niedrigsten Gliedes der Reihe der phenylsulfonirten Fettsäuren, der Phenylsulfonameisensäure,  $C_6H_5SO_2 \cdot COOH$ , bei Einwirkung von Kali kennen zu lernen. Ich habe zu dem Zwecke den Aethyläther dieser Säure durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Chlorkohlensäureäthyläther darzustellen versucht, indem ich voraussetzte, dass sich die Verbindungen gemäss der Gleichung:



umsetzen würden. Diese Voraussetzung scheint nun aber nicht zutreffend; vermischt man alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen von Chlorkohlensäureäther und benzolsulfinsaurem Natrium in der Kälte, so nimmt die Flüssigkeit sofort unter lebhafter Kohlensäureentwicklung saure Reaktion an und enthält dann ausser freier Sulfinsäure einen in Wasser unlöslichen, neutralen, flüssigen Körper, der beim Erwärmen mit Kalilauge Aethylalkohol und benzolsulfinsaures Salz liefert, hiernach sich verhält, wie der mit dem Aethylphenylsulfon isomerische, noch nicht bekannte Aethyläther der Benzolsulfinsäure. Indem ich mir weitere, abschliessende Mittheilungen über den Verlauf der in Rede stehenden Reaktion vorbehalte, erwähne ich noch, dass ich auch das Verhalten der Ester alkylsulfonirter Fettsäuren bei höherer Temperatur zu studiren beabsichtige und durch Versuche festzustellen gedenke, ob die Säuren der Form  $(C_nH_{2n}SR)COOH$  (worin R ein einwerthiges Alkohol bedeutet), wie z. B. die aus Natriumphylmercaptid und Chloressigäther in Gestalt ihres Aethyläthers entstehende Phenylsulfacetssäure (Phenylthioglykolsäure), ein dem besprochenen Verhalten der alkylsulfonirten Fettsäuren analoges Verhalten bei Erhitzen für sich und mit Alkalien zeigen. Endlich soll auch das Verhalten wasserfreier Salze der Phenylsulfonacetssäure beim Erhitzen studirt werden. Ich erwarte dabei einen Körper zu erhalten, der sich so zu der Säure verhält, wie das unter gleichen Bedingungen aus essigsauren Salzen entstehende Dimethylketon zu der Essigsäure <sup>1)</sup>.

Braunschweig, den 14. Januar 1885.

<sup>1)</sup> Beim Schlusse dieser Abhandlung entnehme ich aus dem mir heute zugegangenen 18. Hefte des 17. Jahrganges dieser Berichte, dass J. M. Lovin kürzlich an der Sulfodiessigsäure ein Verhalten beobachtet hat, welches dem von mir in Vorstehendem erörterten ganz analog ist (cf. dessen Abhandlung: Ueber einige neue Sulfoderivate der Säuren der aliphatischen Reihe, a. n. O. S. 2817).

26. Richard Möhlau: Zur Kenntniss des Diphenylpseudoamphiphenacylnitrils.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut des Polytechnikums zu Dresden.]  
(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> habe ich eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{28}H_{22}N_2$  unter dem Namen Diphenyldiisoindol beschrieben, welche sich durch Condensation des Acetophenonanilids oder Phenacylanilids (Staedel) unter dem Einflusse des siedenden Anilins bildet. Ich betrachtete dieses Diphenyldiisoindol als den ersten Repräsentanten der von Wallach prognosticirten Paranitrile, ohne zu ahnen, dass ein solcher in dem Staedel'schen Isoindol schon vorhanden war.

In der That hat es der Wiederholung der Dampfdichtebestimmung des Isoindols seitens F. P. Treadwell und V. Meyer<sup>2)</sup> im folgenden Jahre bedurft, um diese überraschende Thatsache zu constatiren.

Das Isoindol besitzt demnach die durch die Formel  $C_{16}H_{14}N_2$  sich ergebende Molekulargrösse; sein Phenylsubstitutionsprodukt ist nach Ansicht dieser Forscher das Diphenyldiisoindol  $C_{28}H_{22}N_2$ .

Für das Isoindol empfiehlt Staedel die Benennung  $\alpha$ -Phenylamphinitril.

Wenn ich nun einerseits nicht umhin kann, den Gedanken Staedel's, die durch Substitution eines Wasserstoffes des Methyls durch eine einwerthige Gruppe hervorgehenden Derivate des Acetophenons als Phenacylderivate zu bezeichnen, als einen in jeder Beziehung glücklichen hinzustellen, so möchte ich mir andererseits erlauben, in consequenter Befolgung dieses Nomenklaturprincipes für das Isoindol die Benennung Amphiphenacylnitril in Vorschlag zu bringen.

Dasselbe lässt sich nämlich nunmehr als durch Condensation zweier Moleküle des (hypothetischen) Phenacylamids entstehend betrachten.

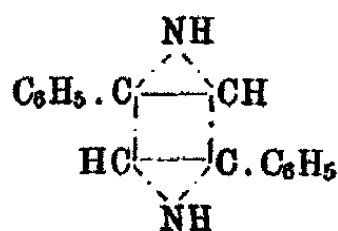
Diese Condensation kann, wie ich dies in ähnlicher Weise schon bei Besprechung der Constitution des Diphenyldiisoindols ausführte, theoretisch einen doppelten Verlauf nehmen.

Man kann sich nämlich einerseits denken, dass sich der Keton-sauerstoff eines Phenacylamidmoleküls mit je einem Wasserstoffatom der Methylengruppe und der Amidgruppe eines zweiten Phenacylamid-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2480.

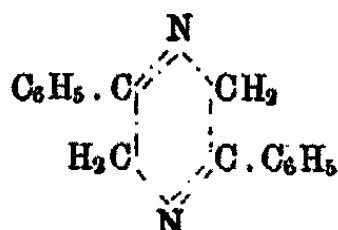
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 342.

moleküls zu Wasser vereinigt, und umgekehrt, so dass der Atom-complex



resultirt.

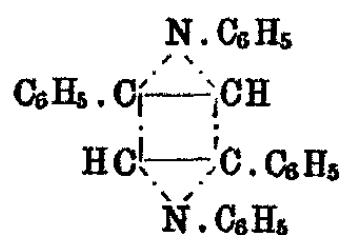
Man kann sich andererseits vorstellen, dass die Methylengruppe intakt bleibt, und der Ketonsauerstoff eines Phenacylamidmoleküls mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidgruppe eines zweiten Phenacylamidmoleküls in Verbindung tritt, und umgekehrt, so dass der Atomcomplex



zu Stande kommt.

Die bis jetzt bekannten Eigenschaften des Amphiphenacylnitrils scheinen mir die letztere Auffassung zu stützen.

Ist aber die Struktur dieses Körpers so beschaffen, so kann im Sinne der Substitutionstheorie und Strukturchemie das Diphenyldiisöndol:



nicht als das Phenylsubstitutionsprodukt desselben betrachtet werden, vielmehr muss man es als dasjenige des (hypothetischen) Isomeren dieser Substanz bezeichnen.

Das Diphenyldiisöndol würde alsdann den Namen Diphenylpseudoamphiphenacylnitril erhalten.

Beide Körper aber, das Amphiphenacylnitril wie das Diphenylpseudoamphiphenacylnitril, würden der Gruppe der Amphinitrile, wie der Cardinalname für dieselbe nach Staedel's, wenn auch in etwas anderem Sinne gemachtem Vorschlage, zu lauten hätte, angehören.

Die folgenden Mittheilungen bitte ich als Ergänzungen zu meinen früheren Untersuchungen über den gleichen Gegenstand aufzunehmen.

Zunächst sei einiger neuer

Bildungsweisen des Diphenylpseudoamphiphenacylnitrils gedacht.

## Trockene Destillation des Phenacylanilids.

Das Phenacylanilid, welches, wie noch nicht erwähnt wurde, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, documentirt seine Neigung, in einen anderen Körper überzugehen, unter anderem dadurch, dass es nach jahrelangem Liegen im verschlossenen Raum zu einer braunen dickflüssigen Masse zusammengeschmolzen ist. Dieser Vorgang vollzieht sich in kürzerer Zeit, wenn die Substanz über Schwefelsäure aufgehoben wird, in wenigen Minuten beim Erhitzen auf und über 100°.

Beim vorsichtigen Destilliren des Phenacylanilids aus einer Retorte geht zuerst Wasser mit etwas unverändertem Phenacylanilid, schliesslich Diphenylpseudoamphiphenacylnitril über, und zweimalige Wiederholung dieser Operation führt zu ganz reinem Condensationsprodukt.

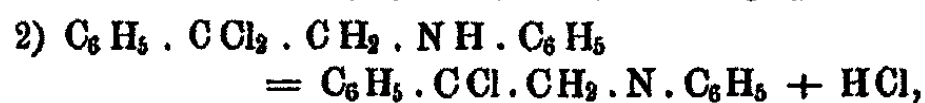
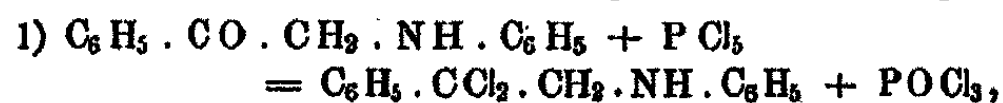
Zur Analyse wurde dasselbe aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, und in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 181° erhalten.

Ber. für $C_{28}H_{22}N_2$	Gefunden
N 7.25	7.46 pCt.

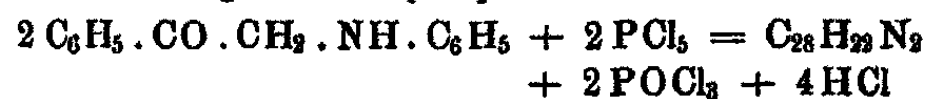
## Phosphorpentachlorid und Phenacylanilid.

Die Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids versprach, unter zwei Gesichtspunkten aufgefasst, denselben Enderfolg, nämlich die Entstehung des Diphenylpseudoamphiphenacylnitrils.

Während man aber in dem einen Falle, gemäss den Gleichungen:



den Wallach'schen Körpern entsprechende chlorhaltige Zwischenprodukte erwarten durfte, konnte sich im anderen Falle nur die wasserentziehende Wirkung des Phosphorpentachlorids nach der Gleichung:



äussern.

Letztere Ansicht hat das Experiment als zutreffend erwiesen, denn es ist mir trotz vieler Bemühung auf keine Weise gelungen, ein chlorhaltiges Zwischenprodukt zu isoliren.

Das Nitril bildet sich bei der Einwirkung molekularer Mengen von Phosphorpentachlorid und salzsaurem Phenacylanilid bei 100° unter lebhafter Salzsäureentwicklung. Nach Beendigung derselben wurde

die wieder erkaltete Masse zur Entfernung vorhandenen Phosphoroxychlorids mit Petroleumäther gewaschen, und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff das Nitril im Zustande der Reinheit erhalten.

	Ber. für $C_{28}H_{29}N_3$	Gefunden
N	7.25	7.53 pCt.

#### Diphenylisonitrosopseudoamphenacylnitril.

Durch allmähliche Vereinigung von 10 Theilen (1 Mol.) in concentrirter Essigsäure gelöstem Diphenylpseudoamphenacylnitril mit 3.6 Theilen (2 Mol.) gepulvertem Natriumnitrit habe ich schon früher eine in gelben Prismen oder spitzen Blättchen krystallisirende Substanz erhalten und unter dem Namen Dinitrosodiphenyldiisofindol näher beschrieben.

Die Wiederholung seiner Analyse bestätigte die damals gefundene Zusammensetzung:

	Ber. für $C_{28}H_{20}N_4O_2$	Gefunden
C	75.68	75.36 pCt.
H	4.50	4.74 »

Der Körper besitzt die Eigenschaft, mit Mineralsäuren wohlcharakterisirte, zinnoberrothe Salze zu bilden; das salzsaure Salz beispielsweise hat die Zusammensetzung  $C_{28}H_{20}N_4O_2 \cdot (HCl)_2$ . Er zeigt aber nicht die dem Nitrosodimethylanilin, welchem er damals nach seinem ganzen Verhalten am ehesten an die Seite gestellt werden konnte, eigene Reaktionsfähigkeit gegenüber Phenol und Schwefelsäure.

Dieser Umstand musste den Zweifel wachrufen, ob hier wirklich ein Nitrosokörper vorliege, und ich habe damals nicht unterlassen, der Möglichkeit zu gedenken, dass er vielleicht »zu derselben Gruppe von Nitrosoverbindungen gehöre wie das Nitrosoindoxyl Baeyer's«, welches dieser Forscher inzwischen bekanntlich als Isonitrosopseudoindoxyl und als zu den V. Meyer'schen Isonitrosoverbindungen gehörig erkannt hat.

Dieser Zweifel gewann an Boden, als sich bei der Wiederaufnahme der Untersuchung herausstellte, dass die Substanz nicht nur basische, sondern auch saure Eigenschaften hat.

Es gelingt nämlich mit Leichtigkeit, ein Natriumsalz darzustellen, indem man den Körper in der Wärme in verdünnter Natronlauge löst — er löst sich darin mit orangegelber Farbe — und heisse concentrirte Lauge bis zur beginnenden Trübung hinzufügt. Beim Erkalten scheiden sich alsdann lange goldgelbe prismatische Nadeln aus, welche auf dem Platinfilter möglichst schnell abgesaugt, zwischen

unglasierten Porzellanplatten abgepresst und, im Exsiccator getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{28}H_{18}N_4(O\text{Na})_2$		I.	II.
C	68.85		69.24	— pCt.
H	3.69		4.20	— »
Na	9.43		—	9.66 »

Aus alledem geht hervor, dass in dem Diphenylisonitrosopseudoamphiphenacylnitril ein wahrer Nitrosokörper jedenfalls nicht vorliegt; eher dürfte man vermuthen, es gehöre in die Klasse der V. Meyerschen Isonitrosoverbindungen und enthalte zwei zweiwerthige Gruppen  $= N(OH)$ , die in diesem Falle je an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein würden.

Gleichwohl haben vorläufig in diesem Sinne aufzustellende Formeln nur einen problematischen Werth.

Uebrigens habe ich nicht nachzuweisen vermocht, dass die Substanz beim Erhitzen mit Salzsäure, ohne oder mit Druck, Hydroxylamin abspaltet.

#### Mono- und Dinitrodiphenylisonitrosopseudoamphiphenacylnitril.

Das zinnoberrothe salpetersaure Salz des Diphenylisonitrosopseudoamphiphenacylnitrils löst sich beim Erwärmen mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.18 darin zunächst auf, alsbald aber scheiden sich gelbe Nadelchen ab, die, ohne die geringsten basischen Eigenschaften zu besitzen, sich in verdünnten Alkalien mit orangegelber Farbe lösen.

Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig erweisen sie sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als ein Gemenge zweier Substanzen; neben kugelartigen, aus concentrisch gruppirten Blättchen bestehenden Gebilden, befinden sich prismatische Nadelchen.

Eine Trennung zu versuchen, musste bisher wegen Materialmangels unterbleiben.

Die Analyse des bei  $203^\circ$  schmelzenden Produktes deutet auf ein Gemenge von Mono- und Dinitrodiphenylisonitrosopseudoamphiphenacylnitril hin.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{28}H_{18}N_4O_4$	$C_{28}H_{18}N_6O_6$	
C	68.71	62.92	65.38 pCt.
H	3.89	3.37	4.04 »



Ich beabsichtige, die Untersuchung dieser Körper weiter zu verfolgen, und hoffe durch Einwirkung des Anilins auf die drei theoretisch möglichen und jetzt sämtlich zugänglichen Mononitrophenacylbromide zweckentsprechende Ergebnisse zu sammeln, die ich nicht verfehlen werde, seiner Zeit der Gesellschaft mitzuthellen.

**27. Alex. Classen: Bemerkungen zu der Antwort des Herrn Wieland.**

(Eingegangen am 17. Januar.)

Nachdem ich in meiner Entgegnung auf die Kritik des Hrn. Wieland betont habe, dass in letzterer nicht einmal das Princip der elektrolytischen Trennung des Eisens von Mangan richtig wiedergegeben ist, bringt Hr. Wieland in einer »Antwort«, im Interesse seiner Fachgenossen, ein halbes Dutzend Zahlenbelege zur Begründung seiner Kritik. Diese Belege sind für mich besonders interessant und auffallend, als gerade bei den Mengenverhältnissen, bei welchen die Trennung des Eisens von Mangan ohne nochmalige Lösung des Manganniederschlags gelingt, Hr. Wieland die grössten Differenzen aufzuweisen hat. Indem nun Hr. Wieland die gefundene Menge von Eisen auf 100 Theile des eingewogenen Eisenmetalls, und nicht auf die eingewogene Mischung von Eisen und Mangan berechnet, erhält er, da nur 0.1 bis 0.14 g Eisen angewendet werden, Differenzen von 1 bis 2 mg, entsprechend ebensoviele Procente. Hr. Wieland beurtheilt in gleicher Weise auch die in meiner Entgegnung erbrachten neuen Zahlenbelege und meint, ich hütete mich wohl, meine Zahlenbelege in Procenten anzugeben, wobei die Fehler in die Augen seiner Fachgenossen springen würden. Diese, sowie auch eine zweite Insinuation, dass ich gerade nicht die schlechtesten Beleganalysen angegeben habe, weise ich entschieden zurück und bemerke, dass es Jedem unbenommen bleibt die Zahlen in Procenten umzurechnen. Diese Umrechnung haben meine Beleganalysen auch keineswegs zu fürchten, nur beziehe ich, wie jeder Analytiker, die Procente von Eisen auf die künstlich hergestellte Eisenmanganverbindung. Wenn Hr. Wieland die Zahlenbelege anerkannter Methoden in seiner Weise interpretiren will, so wird schliesslich keine Trennungsmethode existiren, welche Gnade vor seinem Auge findet.

Bunsen, welchem wir die ausgezeichnete Methode zur Trennung des Antimons von Arsen verdanken, giebt z. B. folgende Analysenbelege an:

	Angewandt	Gefunden		Angewandt	Gefunden
$Sb_2S_3$	0.1610	0.1600 g	oder	58.12	58.06 pCt.
$As_2O_3$	0.1160	0.1155 g		41.88	41.94 „
	0.2770	0.2755 g		100.00	100.00 pCt.

Hr. Wieland wird das gefundene Schwefelantimon und Arsen auf 100 Theile der eingewogenen Mengen von  $Sb_2S_3$  und  $As_2O_3$  und nicht auf die Summe beider berechnen und alsdann für  $Sb_2S_3$  99.37 für  $As_2O_3$  99.56 pCt. statt 100 pCt. erhalten.

Ebensowenig wird Hr. Wieland die Genauigkeit der schönen Volhardt'schen Methoden anerkennen, welcher z. B. für die Analyse von Jodoform folgende Belegzahlen angiebt:

Angewandt	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Jodoform	Jod	$CHJ_3$	Jod
0.6051	0.592 g	96.7	97.8 pCt.

In 0.6051 g Jodoform sind enthalten 0.5851 g Jod. Gefunden wurden 0.5920 g Jod = 101.2 pCt.

Wenn Hr. Wieland sich in der Literatur umsehen will, so wird er finden, dass noch andere Autoren in derselben Art die Genauigkeit ihrer Methoden prüfen. So publicirt, in der Fresenius'schen Zeitschrift, z. B. H. Hübner eine Trennung des Jods von Chlor und erhält, auf das angewandte Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium berechnet, Differenzen von 0.23 und 0.44 pCt. Auf die absolute Chlormenge berechnet, würde aber die Differenz von 0.44, 1.3 pCt. ausmachen, also 101.3 statt 100 pCt. erhalten werden.

Gibbs führt in derselben Zeitschrift ähnliche Analysenbelege für die elektrolytische Bestimmung von Kupfer in Kupfervitriol an.

Wenn ich nun die in meiner Entgegnung enthaltenen Zahlen für Eisen auf das Gemisch von Eisen und Mangan in Procente umrechne, was, da ich beide Bestandtheile als Metalle annehme, für die Methode die ungünstigsten Zahlen ergiebt, so gestaltet sich die Sache doch wesentlich anders. Die von Wirth und Bongartz ausgeführten Versuche <sup>1)</sup> liefern alsdann -0.44, -0.49, -0.29, -0.43, -0.16 pCt. Eisen.

<sup>1)</sup> In der betreffenden Entgegnung sind einige Zahlen verdruckt worden. So muss es auf S. 2354 nicht 0.1255, sondern, wie in der zweiten Analyse 0.1235 g Eisen und gefunden 0.1227 g Eisen heissen. Die von Hrn. Wieland berechnete Differenz von 5.4 pCt. reducirt sich also auf 0.44 pCt. Ein anderer Druckfehler wurde bereits in Heft 16 rectificirt.

In der zweiten Reihe<sup>1)</sup> (Hufschmidt) berechnen sich die Differenzen an Eisen zu + 0.28, - 0.21, + 0.25, - 0.25, + 0.13, - 0.20, - 0.18, - 0.26, - 0.35, + 0.03, + 0.05, - 0.11 pCt., in der vierten Reihe (Classen) - 0.1, - 0.16, + 0.19, - 0.31, - 0.32, - 0.39, - 0.04, - 0.26, - 0.34, + 0.09, - 0.36, - 0.1, - 0.31 pCt.

Bei den auf Trennung des Eisens von Thonerde bezüglichen Resultaten beträgt die Differenz zwischen 0 bis 0.26 pCt. Eisen, die auf Bestimmung des Mangans sich beziehenden Resultate (Hufschmidt) ergeben Differenzen von + 0.19, + 0.03, - 0.12, + 0.26, + 0.35, - 0.20, + 0.03, + 0.19, - 0.12 pCt.  $Mn_3 O_4$ .

Hr. Wieland glaubt mir den Vorwurf machen zu dürfen, dass ich nie genaue Angaben über Stromstärken mache und freut sich, dass seit seiner Publikation ich dazu übergegangen sei, ein Galvanometer in die Leitung einzuschalten. Wenn Hr. Wieland die einschlägige Literatur verfolgen wollte, so würde er finden, dass ich elektrische Messungen vornahm, ehe derselbe daran dachte, Elektrolysen zu studiren. Bei der Trennung des Eisens von Mangan speciell kommt es aber in der That nicht darauf an, ob die Elektrolyse mit einem Strom von 10 oder 20 ccm Knallgas in der Minute eingeleitet, beziehungsweise zu Ende geführt wird; es hat die Stromstärke nur Einfluss auf die Zeitdauer des Versuchs. Wenn ich bei dieser Trennung die Einleitung der Elektrolyse mit 2 Bunsen'schen Elementen und spätere Verstärkung um 1 bis 2 Elemente empfahl, so war für diesen speciellen Fall die Stromstärke hinreichend präcisirt. Freilich habe ich nicht voraussetzen können, dass man sich versucht fühlen würde, auch Stromstärken von nahezu 3200 ccm Knallgas anzuwenden!

Bezüglich der Trennungsmethode des Eisens von Aluminium besteht Hr. Wieland, unter Beibringung von drei Versuchen, darauf, dass bei der Elektrolyse oxalsaurer Doppelverbindungen Aluminiummetall niedergeschlagen werde. Wenn man indess erwägt, dass das oxalsaure Ammonium oder Kalium in jedem Falle durch den Strom in Carbonat umgesetzt wird, so ist es einleuchtend, dass die Elektrolyse des betreffenden Doppelsalzes nur Thonerde und nicht Aluminium analog wie die Elektrolyse des oxalsauren Doppelsalzes von Chrom, Beryllium oder Uran, nicht Metall, sondern Hydroxyde von Chrom etc. liefern kann und, wie ich bereits früher bewiesen habe, auch wirklich liefert. Hr. Wieland glaubt zur Bekräftigung seiner Behauptung das

<sup>1)</sup> Die in der ersten und dritten Reihe früher publicirten Zahlen werden nicht als Belege für die Genauigkeit der Methode, sondern, wie auch bemerkt, nur deshalb angeführt, um Hrn. Wieland den Effekt der nochmaligen Lösung des Mangan-Niederschlags zu zeigen. Nichtsdestoweniger hat Herr Wieland auch diese Zahlen zur Discrediting der Methode verworther.

Patent von J. Braun und einen Versuch von Kiliani heranziehen zu müssen und meint, dass ersterer dieselbe Beobachtung unter ähnlichen Verhältnissen gemacht habe. Ich bin unsicher, was man unter ähnlichen Verhältnissen versteht, denn in der mir vorliegenden Patentschrift des Patentamtes (No. 28760) heisst es ausdrücklich, dass es sich um Elektrolyse von Alaunlösung handle, welche zur Vermeidung des Ausfällens der Thonerde eine nicht flüchtige organische Säure (z. B. Weinsäure) enthalte<sup>1)</sup>. Oder rechnet man auch die Oxalsäure zu den nicht flüchtigen organischen Säuren? Der Versuch von Kiliani, welcher mit Hilfe einer Dynamomaschine Aluminium aus der Lösung von Aluminiumsulfat abscheidet, hat doch mit meiner Methode nicht das Geringste zu schaffen.

Mein Assistent Hr. Eliasberg hat neuerdings sowohl Lösungen von reinen oxalsauren Thonerdeverbindungen, als auch Gemenge dieser mit oxalsaurem Eisendoppelsalz, der Elektrolyse mit einem Strom von circa 2 Ampères unterworfen und in keinem Falle eine Spur von Aluminium erhalten.

Trotz der für die Bestimmung von Mangan erbrachten 12 weiteren Belegzahlen bleibt Hr. Wieland, ohne indess eine einzige Zahl aufzuweisen, bei seiner Behauptung stehen: »Das ausgeschiedene Superoxyd ist doch kalihaltig«. Hr. Wieland findet seine Beobachtung auch nicht überraschend und bezieht sich auf Versuche von Volhard u. A., gerade als ob die genannten Autoren das Mangansuperoxyd durch Elektrolyse dargestellt hätten.

Bezüglich der Manganverbindung, welche Hr. Wieland an der negativen Elektrode beobachtet haben will und welche mir, trotzdem mehr als hundert Elektrolysen dieser Art von Anderen und mir hier ausgeführt wurden, nie zu Gesichte gekommen ist, bemerkte Hr. Wieland in seiner »Kritik«, dass dieselbe sich theilweise in verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen löse. In seiner »Antwort« auf meine Entgegnung sagt nun derselbe, diese Manganverbindung sei nichts anderes, als kohlen-saures Mangan. Ist denn kohlen-saures Mangan nur theilweise in Schwefelsäure löslich?

Wie Hr. Wieland zu dem Schlusse gelangt, dass er unter genauer Einhaltung meiner Vorschriften geprüft habe und dass meine Zahlen ebenso schlecht mit der Theorie übereinstimmen als die seinigen, ist hiernach unerklärlich. Ebenso unerklärlich ist auch die Art und Weise, welche Hr. Wieland beliebt, mir gegenüberzutreten. Dies mein letztes Wort Hr. Wieland gegenüber.

Aachen, den 15. Januar 1885.

<sup>1)</sup> In derselben Weise habe ich, schon vor etwa 4 Jahren, in Gemeinschaft mit v. Reis, Versuche angestellt, um die Trennung der Thonerde von Eisen zu bewirken.

28. Wilhelm Wislizenus: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid.

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

Erhitzt man gleiche Mengen von Phtalid und reinem Cyankalium im Oelbade auf 180—185°, so färbt sich die Masse dunkel, und nach 3 bis 4 Stunden ist die flüssige Schicht erstarrt. Nach dem Erkalten löst sich die Reaktionsmasse fast vollständig mit dunkelrother Farbe in wenig kaltem Wasser.<sup>1)</sup> Setzt man nun so viel Säure zu, bis eben eine bleibende Färbung entstanden ist, so scheiden sich bald geringe Mengen einer dunkel gefärbten Verunreinigung ab, und aus der filtrirten Flüssigkeit fällt bei weiterem Säurezusatz ein hellgelbes, kaum krystallinisches Pulver, welches Stickstoff enthält und die Eigenschaften einer Säure besitzt. Es wird von Alkalien und unter schwacher Kohlensäureentwicklung auch von deren Carbonaten aufgenommen. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform lösen die Substanz ebenfalls sehr leicht, Wasser dagegen gar nicht. Wegen ihrer geringen Fähigkeit zu krystallisiren ist sie kaum vollkommen rein zu erhalten. Aus schwach erwärmtem Eisessig, in welchem sie sich sehr leicht und ohne Veränderung löst, erhält man sie als gelbliches, sandiges Pulver.

Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 116° und hat die Zusammensetzung  $C_9H_7O_2N$ , wie die Analyse zeigt.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	67.1	67.5	—	67.1 pCt.
H	4.8	4.6	—	4.35 >
N	—	—	8.6	8.7 >

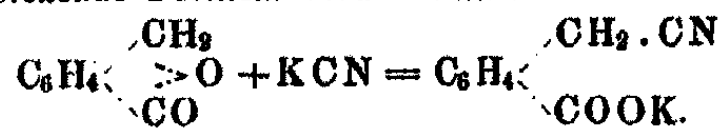
Die Ausbeute beträgt ungefähr 95 pCt. vom angewandten Phtalid.

Das Silbersalz ist amorph und schwärzt sich rasch. Das Baryumsalz ist leicht in Wasser löslich; schwerer das Calciumsalz, welches man erhält, wenn man die Säure in Ammoniak löst, mit Salzsäure neutralisirt und Chlorcalciumlösung zufügt. Es scheiden sich bald kleine, noch etwas gelblich gefärbte Blättchen aus, die — an der Luft getrocknet — die Zusammensetzung  $(C_9H_6O_2N)_2Ca + 2H_2O$  haben. Bei 110° verliert das Salz 9.1 pCt. Wasser (Theorie 9.1). Es enthält 9.8 pCt. Calcium (Theorie 10.1).

Nach dem bereits Angeführten und den in Folgendem berichteten Beobachtungen ist die Säure die >Benzylcyanid-*o*-carbonsäure<.

<sup>1)</sup> Lässt man die Temperatur höher als angegeben steigen, so bleibt beim Lösen in Wasser ein schwammiger Rückstand, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Wie es scheint, ist er das Kalisalz einer höher molekularen stickstoffhaltigen Säure.

und der Vorgang bei der Einwirkung des Cyankaliums lässt sich durch nachstehende Formeln verdeutlichen:



Beim Kochen der Säure mit verdünnter Kalilauge im Ueberschuss bemerkt man die Entwicklung von Ammoniak und in der klaren Lösung bildet sich beim Ansäuern ein Niederschlag von kleinen Blättchen, die von kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen aufgenommen werden. Sie sind leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform. Bei der Analyse erhält man direkt zu der Formel  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$  stimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	59.8	60.3	60.0 pCt.
H	4.6	4.3	4.4 »

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig und darauf aus Wasser lässt sich diese Säure in farblosen Krystallen erhalten, die meist zu flachsigeartigen Aggregaten zusammentreten. Bei  $173.5^\circ$  schmelzen sie unter Abgabe von Wasser, bei höherem Erhitzen erfolgt vollständige Zersetzung.

Die Analysen der Salze beweisen, dass die Säure zweibasisch ist. Das Silbersalz, durch Fällen der neutralen Ammonsalzlösung mit Silbernitrat erhalten, ist amorph und ziemlich lichtbeständig. Es löst sich nicht in heissem Wasser und hat die Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{Ag}_2$ .

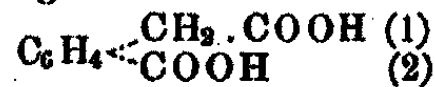
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ag	54.7	54.6	54.8 pCt.
C	27.8	27.4	27.4 »
H	1.8	1.6	1.5 »

Das Calciumsalz, durch Fällen mit Chlorcalcium gewonnen, ist ein schwer lösliches, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Es verliert bei  $110^\circ$  14.3 pCt. Wasser (Theorie 14.2) und enthält 15.6 pCt. Calcium (Theorie 15.7).

Das Baryumsalz ist leicht löslich, scheidet sich aber beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung in wasserfreien Kryställchen ab, die sich beim Abkühlen wieder in der Mutterlauge lösen. Es enthält 43.6 pCt. Ba (berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{Ba}$  43.5 pCt.).

Durch Erhitzen des Calciumsalzes mit Natronkalk wurde ein auf Wasser schwimmendes Oel vom Sdp.  $110-111^\circ$  erhalten, das also Toluol ist, dessen charakteristischen Geruch es auch besitzt.

Aus der Benzyleyanid-*o*-carbonsäure ist beim Kochen mit Kalilauge die Phenylessig-*o*-carbonsäure entstanden:



Sie ist der Phtalsäure homolog und isomer mit der Uvitinsäure<sup>1)</sup>, den Xylidinsäuren, der Homoterephtalsäure<sup>2)</sup> und der Isuvitinsäure<sup>3)</sup>. Mit letzterer zeigt sie übrigens einige Aehnlichkeiten.

Durch Behandeln der Säure mit Acetylchlorid nach der Methode von Anschütz<sup>4)</sup> lässt sich sehr leicht das Anhydrid erhalten. Aus Benzol krystallisirt es in langen, biegsamen Prismen vom Schmp. 140.5 bis 141°, die sich leicht in Aether und Chloroform lösen. Die Analyse liefert die von der Formel  $C_9H_6O_3$  verlangten Zahlen.

Gefunden	{	C	66.5	(berechnet 66.7 pCt.)
		H	3.8	(berechnet 3.7 „ )

Beim Kochen mit Wasser entsteht wieder die Säure vom Schmp. 173.5°.

Aus den eben beschriebenen Versuchen geht also hervor, dass durch Cyankalium die Lactonbindung im Phtalid gelöst wird, indem Kalium an den Carboxylsauerstoff tritt und Cyan sich an die Methen-Gruppe anlagert.

Aehnlich scheint sich das Cumarin zu verhalten. Ich beabsichtige, die Reaktion an anderen Lactonen und lactonähnlichen Verbindungen zu prüfen.

Würzburg, chemisches Universitäts-Laboratorium.

#### 29. Mary E. Owens und Francis R. Japp: Ueber Condensationsverbindungen von Benzil mit Aethylalkohol.

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

Bei einer Darstellung von Benzilsäure durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Kali erhielt Jena<sup>5)</sup> einen indifferenten, bei 200° schmelzenden Körper, dem er die Formel  $C_{14}H_{12}O_2$  und den Namen Tolanalcohol beilegte. Die Menge, worüber er verfügte, reichte nicht zur weiteren Untersuchung hin.

Später erhielten Limpricht und Schwanert<sup>6)</sup> dieselbe Verbindung durch Erhitzen von Benzoin mit alkoholischem Kali unter

<sup>1)</sup> Finck, Ann. Chem. Pharm. 122, 184; Fittig & Furtenbach, Ann. Chem. Pharm. 147, 295.

<sup>2)</sup> Paternò u. Spica, diese Berichte X, 1746.

<sup>3)</sup> Barth u. Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 138, 68.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 226, 1.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 79.

<sup>6)</sup> Diese Berichte IV, 335.

Luftzutritt. Sie schrieben ihr die Formel  $C_{30}H_{26}O_4$  zu, veröffentlichten aber keine Analysen. Sie betrachteten sie als Benzolderivat, legten ihr den Namen Aethyldibenzoin bei, und sprachen zugleich den Verdacht aus, dass das von Jena angewandte Benzil durch Benzoin verunreinigt gewesen sein müsse. Dabei wiesen sie aber nach, dass in dem eigenen Versuch eine Verwandlung von Benzoin in Benzil durch die oxydirende Wirkung der Luft stattfände.

Wir haben nun gefunden, dass durch die fortgesetzte Wirkung von sehr verdünntem alkoholischem Kali auf Benzil in der Kälte die obige Verbindung in grosser Menge gebildet wird. Die Ausbeute, welche sich in einem Versuch auf 6 g Substanz aus 10 g sorgfältig gereinigten Benzils belief, schliesst die Möglichkeit einer Bildung aus einem als Verunreinigung vorhandenen Benzoin jedenfalls aus. Unsere Analysen führen zu der Formel  $C_{30}H_{24}O_4$ , welche sich von der Formel von Limpricht und Schwanert durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet. Die Bildung einer derartigen Verbindung aus Benzil und Aethylalkohol lässt sich durch die Gleichung:  $2C_{14}H_{10}O_2 + C_2H_6O = C_{30}H_{24}O_4 + H_2O$  ausdrücken.

Um diese Verbindung darzustellen, wurden 10 g festes Aetzkali in  $2\frac{1}{2}$  Liter Alkohol gelöst und zu der Lösung 200 g feingepulvertes Benzil zugegeben. Es wurde geschüttelt bis die Flüssigkeit mit Benzil gesättigt war, worauf das Ganze bei Luftabschluss und unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen wurde. Die Ausscheidung der neuen Verbindung fängt nach dem ersten oder zweiten Tage an und ist nach vierzehn Tagen so gut wie vollendet. Auf diese Art wird die Substanz als feines krystallinisches Pulver erhalten, wendet man aber eine grössere Menge Alkohol an, so dass das ganze Benzil von Anfang an in Lösung ist, so scheidet sie sich in mässig grossen, glänzenden Krystallen aus.

Das Rohprodukt wurde mit Aether gewaschen, um unverändertes Benzil zu entfernen, und dann umkrystallisirt, zuerst aus Benzol und nachher aus Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sich die Substanz in kleinen, glänzenden, alkoholhaltigen Krystallen aus, welche erst nach längerem Erhitzen auf  $120^\circ$  den Krystallalkohol verlieren, indem sie bei  $100^\circ$  noch ganz beständig sind. Die alkoholfreie Substanz schmolz bei  $200\text{--}201^\circ$  und gab bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel  $C_{30}H_{20}O_4$  stimmten. Wir geben vergleichungshalber die theoretischen Zahlen für die Formel von Limpricht und Schwanert.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{30}H_{24}O_4$ (Owens u. Japp)	für $C_{30}H_{20}O_4$ (Limpricht u. Schwanert)	I.	II.
C	80.36	80.00	80.08	80.24 pCt.
H	5.36	5.78	5.41	5.38 >
O	14.28	14.22	—	— >



Der Unterschied in der Zusammensetzung ist etwas klein, wir glauben aber, dass die für den Wasserstoff erhaltenen Zahlen, besonders wenn man sie in Zusammenhang mit der oben beschriebenen Bildungsweise der Substanz betrachtet, die von uns berechnete Formel als die weitaus wahrscheinlichere erscheinen lassen.

Wir glauben, dass die von unseren Vorgängern erhaltenen Resultate möglicherweise der Thatsache zuzuschreiben sind, dass diese Forscher den Krystallalkohol entweder übersehen, oder wenigstens die Schwierigkeit denselben vollständig auszutreiben unterschätzt haben. Jena, sowie Limpricht und Schwanert, krystallisirten die Substanz aus Alkohol um, aber keiner von ihnen erwähnt die Gegenwart des Krystallalkohols. Jena scheint ein Präparat analysirt zu haben, woraus nur ein Theil des Krystallalkohols entfernt worden war. Die Verbindung  $C_{30}H_{24}O_4$ ,  $C_2H_6O$  verlangt C 77.73 und H 6.07 pCt., während Jena C 78.7 und H 5.8 pCt. findet, oder Werthe, welche zwischen den vorhergehenden und den für die alkoholfreie Verbindung verlangten liegen. Ein ähnlicher aber geringerer Fehler hat vielleicht den Werth für Kohlenstoff zu niedrig und den Werth für Wasserstoff zu hoch bei den Analysen von Limpricht und Schwanert ausfallen lassen. Es muss hervorgehoben werden, dass eine Schmelzpunktbestimmung der zu analysirenden Substanz nicht nothwendig Auskunft über die Gegenwart des Alkohols geben würde, denn wir haben gefunden, dass nur bei ziemlich schnellem Erhitzen der Schmelzpunkt der alkoholhaltigen Substanz irgendwie niedriger als derjenige der alkoholfreien Substanz ausfällt.

Wir bestimmten den Krystallalkohol in der lufttrockenen Substanz mit folgendem Resultat:

	Ber. für $C_{30}H_{24}O_4$ , $C_2H_6O$	Gefunden
Alkohol	9.31	9.24 pCt.

Da der Wasserstoffgehalt bei den beiden Formeln  $C_{30}H_{24}O_4$ ,  $C_2H_6O$  und  $C_{30}H_{26}O_4$ ,  $C_2H_6O$  auch ein verschiedener ist, so führten wir eine Verbrennung der lufttrockenen, alkoholhaltigen Substanz aus.

	Ber. für $C_{30}H_{24}O_4$ , $C_2H_6O$	Gefunden
C	77.73	77.55 pCt.
H	6.07	6.01 „
O	16.20	— „

Die Formel  $C_{30}H_{26}O_4$ ,  $C_2H_6O$  auf der anderen Seite verlangt C 77.42 und H 6.45 pCt. Der für den Wasserstoff erhaltene Werth entscheidet also wieder zu Gunsten der wasserstoffärmeren Formel.

Aus der Lösung in heissem Benzol scheidet sich das Condensationsprodukt in mikroskopischen schiefen Platten aus, welche Krystallbenzol enthalten und der Luft ausgesetzt, verwittern und undurchsichtig werden. Ein Theil der krystallisirten Substanz, zwischen

Filtrirpapier gepresst und kurze Zeit an der Luft stehen gelassen, verlor beim Erhitzen auf 120° 14.96 pCt. an Gewicht. Die Formel  $C_{30}H_{24}O_4$ ,  $C_6H_6$  verlangt einen Verlust von 14.83 pCt.

Limpricht und Schwanert (l. c.) erwähnen, dass durch Erhitzen von »Aethyldibenzoin« mit Acetylchlorid ein bei 145° schmelzendes Acetylderivat erhalten wird. Wir können dieses Resultat nicht bestätigen. Die Substanz lässt sich während einer Stunde mit Acetylchlorid auf 100° ohne Veränderung erhitzen. Längeres Erhitzen bewirkt allmähliche Verharzung, desgleichen eine höhere Temperatur. Ebenso wenig gelang es durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat zu erzeugen. Wir haben aber eine Beobachtung gemacht, welche die vermeintliche Existenz einer Acetylverbindung vielleicht erklärt. Krystallisiert man das Condensationsprodukt aus Eisessig um, so sinkt der Schmelzpunkt jedesmal, bis bei ungefähr 130° eine Grenze erreicht wird. Diese Grenze lässt sich in einer einzigen Operation dadurch erreichen, dass man das Condensationsprodukt mehrere Stunden mit dem Eisessig kocht. Die so erhaltene Substanz ist aber kein Acetylderivat, sondern eine Verbindung des Condensationsprodukts mit einem Molekül Essigsäure (oder möglicherweise mit Acetyl und Hydroxyl). Der Luft ausgesetzt, oder schneller beim Erhitzen, giebt die Verbindung Essigsäure ab, und der Schmelzpunkt schwankt zwischen den Grenzen 130° und 200° (der Schmelzpunkt der ursprünglichen Substanz) je nach dem Grade des Trocknens. Wenn nun Limpricht und Schwanert das Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid aus Eisessig umkrystallisirten, so würden sie diese Molekularverbindung erhalten, und es ist möglich, dass sie ein Präparat analysirt haben, woraus die Essigsäure nur theilweise ausgetrieben war. Diese Annahme würde sowohl den von diesen Forschern erhaltenen Schmelzpunkt, als ihren Schluss auf ein Monacetylderivat erklären, da, was Letzteres betrifft, die Zusammensetzung eines Monacetylderivates in der Mitte zwischen derjenigen der Molekularverbindung und derjenigen der ursprünglichen Substanz liegt:

Berechnet		
für $C_{30}H_{24}O_4$ , $C_6H_6$	für $C_{30}H_{23}(C_2H_3O)O_4$	für $C_{30}H_{24}O_4$
C 75.59	78.37	80.36 pCt.
H 5.51	5.31	5.36 »
O 18.90	16.32	14.28 »

Eine bei 133° schmelzende Probe der Molekularverbindung ergab uns bei der Verbrennung C 75.48 und H 5.34 pCt.

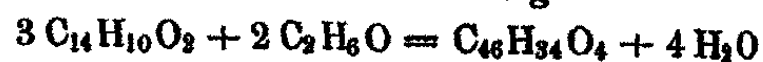
Da Limpricht und Schwanert mit Bezug auf ihr Acetylderivat weder Details der Darstellung noch analytische Zahlen veröffentlichten, so stellen wir die obige Erklärung der von ihnen erhaltenen Resultate nur vermuthungsweise hin.

In den Benzol-Mutterlaugen, welche von der Reinigung des oben-erwähnten Condensationsproduktes zurückblieben, fanden wir eine zweite, in mikroskopischen gelben Krystallen sich ausscheidende, bei 232° schmelzende Substanz. Eine grössere Menge dieser Verbindung wurde aus der ursprünglichen, alkoholisch-kalischen Mutterlauge dadurch erhalten, dass diese mit Salzsäure angesäuert, die Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingengt und dann die organische Substanz mit Wasser ausgefällt wurde. Durch Behandlung mit Alkohol wurde Benzoësäure und ein lösliches Harz daraus entfernt. Die zurückbleibende, krystallinische Substanz wurde in heissem Phenol gelöst und durch Alkohol gefällt. Beim Wiederholen dieser Reinigungsmethode wurde die Verbindung als gelbes Krystallpulver erhalten, welches wie oben bei 232° schmolz. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{46}H_{34}O_4$ :

	Berechnet für $C_{46}H_{34}O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	84.92	84.67	84.78	84.81 pCt.
H	5.23	5.39	5.37	5.47 „
O	9.85	—	—	— „

Diese Analysen wurden mit von verschiedenen Darstellungen stammenden Präparaten ausgeführt.

Die Bildung einer Verbindung dieser Formel aus Benzil und Aethylalkohol lässt sich durch die Gleichung



ausdrücken.

Wir haben ferner gefunden, dass verdünntes, alkoholisches Kali auch auf Benzoin in der Kälte einwirkt und bei Luftabschluss dieses in eine in seideglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 250° schmelzende Verbindung langsam verwandelt, welche von allen bis jetzt durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Benzoin erhaltenen Verbindungen scheinbar verschieden ist. Eine nähere Beschreibung dieser Reaktion bleibt für eine spätere Mittheilung aufbewahrt.

London im Januar. Normal School of Science.

30. **Francois B. Japp und N. H. J. Miller: Ueber Additions- und Condensationsverbindungen der Diketone mit Ketonen. II.**  
(Eingegangen am 19. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

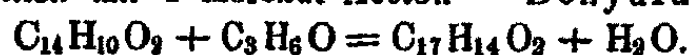
## II. Benzil und Aceton.

Bei der Einwirkung einer wässrigen Kalilösung auf eine Mischung von Benzil und Aceton haben wir 3 verschiedene Verbindungen erhalten können.

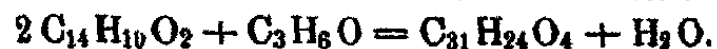
a) Durch Einwirken einer kleinen Menge Kali auf Benzil, das in einem Ueberschuss von Aceton gelöst ist, entsteht die Additionsverbindung Acetonbenzil:



b) Bei Anwendung eines Ueberschusses von Kali bei sonst gleichen Bedingungen bildet sich ein Condensationsprodukt von 1 Molekül Benzil mit 1 Molekül Aceton — Dehydracetonbenzil:



c) Durch Einwirkung einer geringen Menge Kali auf Aceton, das mit einem Ueberschuss von Benzil versetzt ist, entsteht ein Condensationsprodukt von 2 Molekülen Benzil mit 1 Molekül Aceton:



Diese Verbindung wird Dehydracetonbibenzil genannt.

## Acetonbenzil.

50 g fein gepulvertes Benzil wurden mit 30 g Aceton<sup>1)</sup> in einen Kolben gebracht und sodann  $\frac{1}{2}$  ccm concentrirte Kalilösung (spec. Gew. 1.27) zugegossen. Der Kolben wurde dann verkorkt und umgeschüttelt, bis das Benzil gänzlich gelöst war, wozu ungefähr eine Stunde erforderlich war. Die Flüssigkeit nahm dabei eine röthliche Farbe an. Sollte nach 2- bis 3tägigem Stehen kein Zeichen einer Krystallisation bemerkbar sein, so nimmt man einen Tropfen der Flüssigkeit heraus, lässt ihn an der Luft erstarren und bringt die so erhaltene krystallinische Substanz wieder zu dem Inhalt des Kolbens. Man lässt es dann wiederum so lange stehen, als die Ausscheidung von Krystallen fort dauert; ein Process, der in ungefähr einer Woche

<sup>1)</sup> Die Anwendung von Aceton, das mittelst der Bisulfitverbindung gereinigt ist, bleibt bei dieser Reaktion unerlässlich, nicht nur um ein gutes Resultat zu erzielen, sondern um überhaupt etwas zu erhalten. Aceton, das z. B. in der Weise gereinigt wurde, dass man es mehrmals mit einem Le Bel-Henninger-Apparat fraktionirte und welches einen constanten Siedepunkt hatte, gab kaum etwas von dieser Verbindung; und verschiedentliche gekaufte Proben, angeblich aus der Bisulfitverbindung dargestellt, gaben nur harzige Produkte, aus denen nichts Bestimmtes erhalten werden konnte.

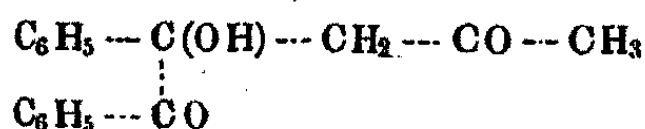
vollständig fertig ist. Bevor man den noch flüssigen Theil von den Krystallen abgiesst, ist es vortheilhaft, den Kolbeninhalt einige Zeit durch Eis abzukühlen. Nachdem die Krystalle von der Mutterlauge getrennt sind, werden sie mit einer geringen Menge Aether (der frei von Alkohol sein muss, da alkoholisches Kali die Verbindung angreift) ausgewaschen und dann in Aether gelöst. Beim Verdunsten der Lösung erhält man die Verbindung in grossen, farblosen, viereckigen, centimeterdicken Prismen, mit flachen Enden und gewöhnlich abgestumpften Ecken. Sie scheidet sich aus einer heissen alkoholischen Lösung beim Abkühlen in kleinen glänzenden Krystallen ab. Sie ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, nur wenig löslich in kaltem Alkohol. Sie schmilzt bei 78°. Wird die gepulverte Substanz über Schwefelsäure getrocknet, so wird sie elektrisch.

Eine weitere Menge der Substanz kann man aus der öligen Mutterlauge erhalten, aber es wurde für vortheilhafter befunden, diese mit einem Ueberschuss einer starken Kalilösung zu behandeln, wodurch man die Condensationsverbindung Dehydracetonbenzil  $C_{17}H_{14}O_2$  (siehe unten) gewinnt, welche wegen ihrer geringeren Löslichkeit leichter gereinigt werden kann.

Analysen der Substanz gaben Resultate, die mit der Formel  $C_{17}H_{16}O_2$  übereinstimmten.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	76.11	75.76	75.91 pCt.
H	5.97	6.01	6.11 »

Die Substanz ist deshalb eine Additionsverbindung von gleichen Molekülen Aceton und Benzil. Nach der von uns gewählten Bezeichnungsweise erhält sie den Namen Acetonbenzil. Ihre Constitution lässt sich durch die Formel



ausdrücken.

Beim Erhitzen auf ungefähr 200° zerfällt sie in Aceton und Benzil. Durch einen quantitativ ausgeführten Versuch überzeugten wir uns, dass diese Zersetzung eine ganz glatte ist.

Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert sie Benzoësäure und Essigsäure. Der Versuch wurde ausgeführt, weniger um Licht auf die Constitution der Verbindung zu werfen, als um deren Verhalten oxydirenden Agentien gegenüber mit demjenigen des Dehydracetonbenzils (siehe unten) zu vergleichen.

Einwirkung von Ammoniak auf Acetonbenzil. — 20 g der Verbindung wurden in Aether aufgelöst und die Lösung mit trockenem Ammoniak gesättigt. Eine Abscheidung von Krystallen

begann während des Einleitens, und beim nachherigen Stehen vermehrte sich die Menge der Substanz. Die Flüssigkeit wurde abgossen und der Rückstand mit Aether ausgewaschen. Die Substanz wurde nochmals aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie sich in Gruppen von kleinen farblosen Krystallplättchen ausschied. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°. Beim Schmelzen wird die Substanz roth und entwickelt Gas. Die Krystalle nehmen (lange der Luft ausgesetzt) auch eine schwach nelkenrothe Färbung an. Mit Salzsäure oder Oxalsäure sondern sie eine rothe Harzmasse ab.

Die Analyse gab Zahlen, die mit der Formel  $C_{17}H_{17}NO_2$  übereinstimmen:

	Ber. für $C_{17}H_{17}NO_2$	Gefunden
C	76.40	76.35 pCt.
H	6.37	6.60 „
N	5.24	5.30 „

Die folgende Gleichung drückt die Bildung dieser Verbindung aus:



Die Entstehung von Acetonbenzylimid, wie sie genannt werden wird, entspricht der von Acetonphenanthrenchinonimid (Japp und Streatfeild)<sup>1)</sup>.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetonbenzil. — Um die Gegenwart der beiden Carbonylgruppen im Acetonbenzil nachzuweisen, liessen wir Hydroxylamin darauf einwirken; es gelang uns jedoch nur einen Hydroxylaminrest einzuführen. Seit der Ausführung des betreffenden Versuchs hat Ceresole<sup>2)</sup> gezeigt, dass, wenn eine Dicarbonylverbindung mit 2 Molekülen Hydroxylamin reagiren soll, die Carbonylgruppen direkt mit einander verbunden sein müssen.

Die Hydroxylaminverbindung wird durch Zusatz von einer concentrirten, wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, welche zuerst mit Natriumcarbonat versetzt worden ist, zu einer alkoholischen Lösung von Acetonbenzil erhalten. Salzsaures Hydroxylamin allein bewirkt durch die freiwerdende Salzsäure totale Verharzung. Die Substanz wird durch Wasser gefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in kleinen, farblosen, bei 146° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Sie ist auch in kochendem Benzol mässig löslich, wenig löslich in Aether.

Die analytischen Zahlen stimmten zur Formel  $C_{17}H_{17}NO_3$ :

	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_3$	Gefunden
C	72.08	71.85 pCt
H	6.01	6.12 „
N	4.95	5.10 „

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 812.

Einwirkung von Kalilauge auf eine Lösung von Acetonbenzil in Aether. — Eine kleine Menge der Verbindung wurde in Aceton aufgelöst und mit einem Ueberschuss einer concentrirten Kalilösung (spec. Gew. 1.27) zersetzt. Nachdem die Lösung, die sehr dunkel gefärbt war, einen Tag gestanden hatte, wurde sie in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Substanz wurde getrocknet und dann aus kochendem Benzol umkrystallisirt. Sie wurde so in gelben, bei 117° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich als Dehydracetonbenzil ( $C_{17}H_{16}O_3$ ) erwiesen (siehe unten). Die Reaktion ging dabei vor sich nach der Gleichung:



und es war keine Diacetonverbindung entstanden wie bei der entsprechenden Phenanthrenchinonreaktion.

Einwirkung verdünnter alkoholischer Kalilauge auf Acetonbenzil. — 4–5g der Verbindung wurden in so viel Alkohol aufgelöst als nöthig war, um die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung zu erhalten und 5 Tropfen concentrirter alkoholischer Kalilauge hinzugefügt und wurde sodann in einem verkorkten Kolben stehen gelassen. Die Lösung nahm eine hellrothe Farbe an, und farblose, glänzende Krystalle setzten sich an den Seiten des Kolbens an. Diese wurden mit Alkohol gewaschen und so oft aus Benzol umkrystallisirt, bis der constante Schmelzpunkt 194–195° erreicht war. Eine Analyse führte zur Formel  $C_{31}H_{24}O_3$ .

Die Verbindung ist identisch mit Dehydracetonbenzil (siehe unten). Die Reaktion, bei welcher sie gebildet wird, ist verschieden von der von alkoholischer Kalilauge mit Acetonphenanthrenchinon (vergl. diese Berichte XVII, 2829), insofern als bei der Chinonverbindung nur Aceton, hier dagegen Aceton und Wasser ausgeschieden wird:



#### Dehydracetonbenzil.

100g reines Aceton, 150g fein gepulvertes Benzil und 1ccm Kalilauge (spec. Gew. 1.27) wurden in einen Kolben eingeführt und geschüttelt, bis das Benzil aufgelöst war; darauf wurden 20–30ccm Kalilauge zugesetzt und das Ganze blieb nach tüchtigem Schütteln einen Tag stehen. Am Schlusse dieser Zeit war die auf der Oberfläche der Kalilauge schwimmende Schicht von Aceton und Benzil erstarrt. Der feste Kuchen wurde gepulvert, mit wenig Aether gewaschen und das so erhaltene gelblichgraue Produkt aus heissem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 147° constant war. Die alkoholische Lösung scheidet die Verbindung in grossen, canariengelben Prismen aus. Aus Benzol wird sie in Büscheln von gelben Nadeln erhalten.

Die gelbe Farbe liess sich nicht durch Thierkohle entfernen. Bei einem später zu beschreibenden Oxydationsversuche jedoch erhielten wir neben dem Oxydationsprodukt einen Theil der ursprünglichen Substanz, und zwar in farblosem Zustande, wieder. Dabei war der Schmelzpunkt auf 149° gestiegen. Bei der Analyse, welche zur Formel  $C_{17}H_{14}O_2$  führte, ergab die farblose Substanz etwas schärfere Zahlen als die gelbe:

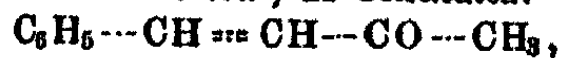
	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	81.60	81.21	81.31	81.57	81.61 pCt.
H	5.60	5.80	5.74	5.74	5.77 »

Die Analysen I. und II. wurden mit der gelben Substanz, III. und IV. mit der farblosen gemacht.

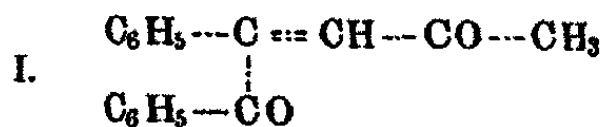
Die Bildung der Verbindung wird ausgedrückt durch die Gleichung:  
 $C_{14}H_{10}O_2 + C_2H_6O = C_{17}H_{14}O_2 + H_2O.$

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird Acetonbenzil als Mittelprodukt gebildet. Die Umwandlung von Acetonbenzil in die obige Verbindung ist schon beschrieben worden. Da die neue Verbindung aus Acetonbenzil durch Entziehung eines Moleküls Wasser abgeleitet wird, soll ihr der Name Dehydroacetonbenzil gegeben werden. Es ist bemerkenswerth, dass diese Wasserabspaltung nicht mittelst Essigsäureanhydrid bewirkt werden kann.

Was die Constitution von Dehydroacetonbenzil betrifft, so würde es die natürlichste Annahme sein, es als analog mit dem Claisen- und Ponder'schen Benzalacetone<sup>1)</sup> zu betrachten:

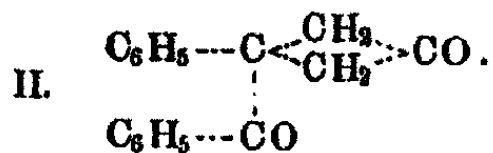


welche durch die Condensation von Benzaldehyd mit Aceton unter dem Einfluss von verdünntem Aetznatron erhalten wird. Von diesem Standpunkte aus würde es ein Benzoylderivat von Benzalacetone sein und die Formel:



besitzen.

Das Verhalten dieser Verbindung gegen Brom und oxydirende Agentien ist jedoch ganz unverträglich mit dieser Anschauung. Ihr Verhalten gegen oxydirende Agentien kann am besten erklärt werden, wenn wir annehmen, dass sie eine geschlossene Kette enthaltende Verbindung ist von der Formel:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 223, 138.



Einwirkung von Brom auf Dehydroacetonbenzil. — Bei der Einwirkung von Brom auf diese Substanz in Chloroformlösung verschwand die Farbe des Broms anfangs nicht. Bald entwickelten sich Dämpfe von Bromwasserstoff, und es schied sich eine krystallinische Substanz aus. Mit Chloroform gewaschen und dann analysirt, ergab dieselbe für Brom eine Zahl, welche auf eine unreine Monobromverbindung schliessen liess. (Gefunden [Br 26.22; berechnet für  $C_{12}H_{13}BrO_3$  24.21 pCt.) Die Substanz wurde aus Eisessig umkrystallisirt, wobei sie in feinen, farblosen, bei  $172^\circ$  unter Schwärzung schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Eine Brombestimmung der so gereinigten Substanz ergab die mit der obigen Theorie gut stimmende Zahl: Br 24.10 pCt.

Eine Verbindung, welcher die Formel I. zukommt, sollte der Analogie mit Benzalaceton und mit anderen, von Claisen dargestellten Substanzen nach ein Dibromid liefern.

#### Oxydation von Dehydroacetonbenzil.

20 g der gelben Verbindung wurden in Eisessig gelöst und allmählig mit einem gleichen Gewicht Chromsäure (auch in Eisessig gelöst) versetzt. Das Gemisch, welches sich etwas erwärmte, wurde schliesslich eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, um die Reaktion zu vollenden. Es wurde dann in Wasser gegossen und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumcarbonat geschüttelt um Säuren zu entfernen. Beim Verdunsten des Aethers wurde etwas unangegriffene Substanz erhalten und zwar, wie schon oben erwähnt, in farblosem Zustand.

Die Natriumcarbonatlösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers im Wasserbade blieb eine neue in Essigsäure gelöste organische Säure zurück. Beim Stehenlassen im Exsiccator über Kalk schied die Lösung fast farblose Krystalle der Säure aus, während etwas Benzoësäure, welche gebildet worden war, in der Lösung blieb. Die Säure wurde aus kochendem Benzol umkrystallisirt, bis sie constant bei  $152^\circ$  schmolz. Etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt spaltet sie Kohlensäure ab. Sie löst sich leicht in kochendem Benzol und beim Abkühlen der Lösung scheidet sie sich in Büscheln von farblosen Nadeln fast gänzlich aus. Im kochenden Wasser ist sie sehr schwer löslich.

Die Analyse führte zur Formel  $C_{16}H_{14}O_3$ :

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{16}H_{14}O_3$	I.	II.
C	75.59	75.44	75.44 pCt.
H	5.51	5.61	5.59 »

Ein Silbersalz wurde durch Fällung einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat dargestellt. Es bildet ein weisses Pulver. Das trockne Salz ist sehr elektrisch. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3Ag$	Gefunden
C 53.18	52.92 pCt.
H 3.60	3.64 »
Ag 29.92	29.90 »

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure scheidet es sich in flachen, farblosen Prismen von der Formel  $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba + 2H_2O$  aus. Das Krystallwasser entweicht bei  $100^\circ$ .

Ber. für $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 5.30	5.22 pCt.
Ber. für $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 21.30	21.09 pCt.

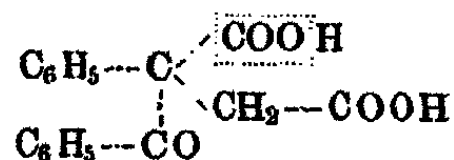
Die Bildung dieser Säure aus Dehydracetonbenzil lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken.

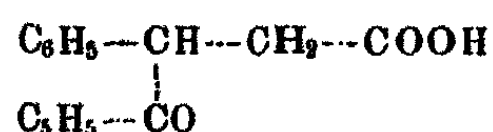
Wenn man nun annimmt, dass Dehydracetonbenzil die durch die Formel (1) dargestellte Constitution hat, so ist es sehr schwer, daraus die Bildung einer Säure der Formel  $C_{16}H_{14}O_3$  zu erklären. Man müsste nämlich annehmen, dass die am Ende der Kette befindliche Methylgruppe ganz weg oxydirt, die Carbonylgruppe in Carboxyl umgewandelt wird, und dass die zwei ungesättigten Kohlenstoffatome bei Gegenwart von starken Oxydationsmitteln Wasserstoff aufnehmen, um gesättigt zu werden.

Wenn man dagegen Formel (2) annimmt, ist die Bildung der Säure leichter zu erklären. Durch Trennung der Carbonylgruppe von einer der Methylgruppen und durch Umwandlung dieser getrennten Gruppen in Carboxyle würde eine Säure von der Formel



erhalten werden. Diese Säure ist eine zweibasische Ketonsäure. Es ist eine bekannte Thatsache, dass diese Säuren gemäss der Klasse, zu der sie gehören, an Beständigkeit sehr verschieden sind. Beständig sind jene Ketonsäuren, in deren Carbonyl- und Carboxylgruppe direkt vereint, (wie in Brenztraubensäure) oder in denen Carbonyl und Carboxyl an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind (wie in  $\beta$ -Acetyl-

propionsäure); unbeständig sind diejenigen, in denen Carboxyl und Carbonyl an dieselben Kohlenstoffatome gebunden sind wie z. B. in dem Falle von Acetessigsäure: solche Säuren geben leicht Kohlensäure ab und lassen ein Keton zurück. Eine Säure, welche die obige Formel besitzt, würde als zweibasische Säure die Eigenschaften von zwei der obengenannten Klassen haben; sie würde in Rücksicht auf die Carboxylgruppe, welche an dasselbe Kohlenstoffatom wie die Benzoylgruppe gebunden ist, unbeständig sein, dagegen beständig in Rücksicht auf die andere Carboxylgruppe. Unter den Bedingungen des Versuchs würde die Säure von der ersten dieser Carboxylgruppen (wie in der Formel gezeigt) Kohlensäure abspalten und die einbasische Säure



liefern.<sup>1)</sup> Diese Säure wäre  $\beta$ -Benzoylhydrozimmtsäure.

Wir müssen aber ausdrücklich hervorheben, dass die Versuche, welche wir zur Bestätigung der obigen Constitution für die Säure bis jetzt ausgeführt haben, negative Resultate lieferten. Es gelang uns z. B. nicht, aus der Säure durch Reduktion mit Natriumamalgam ein Lakton zu gewinnen, da die Säure unter diesen Bedingungen sich nicht reduciren lässt. Ebenso wenig konnten wir mit Hydroxylamin die Carbonylgruppe nachweisen, da die Säure weder mit freiem noch mit salzsaurem Hydroxylamin eine Isonitrosoverbindung liefert.

Da ein Dehydracetonbenzil von der Formel I bei der Oxydation neben Benzoesäure auch Essigsäure liefern müsste, so schien es uns von Wichtigkeit nachzuweisen, dass letztere Säure dabei nicht entsteht. Wir oxydirten deshalb die Substanz mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, konnten aber in der That keine Spur von Essigsäure erhalten. Acetonbenzil, wie oben erwähnt, liefert bei derselben Behandlung reichlich Essigsäure.

#### Dehydraceton dibenzil.

50 g feingepulvertes Benzil wurden in einem Kölbchen mit 20 g reinem Aceton versetzt und  $\frac{1}{2}$  ccm Kalilösung (sp. Gew. 1.27) zugegeben. Das ganze wurde geschüttelt, bis sich alles Benzil gelöst hatte. Nach 24 Stunden langem Stehen wurde der beinahe feste Inhalt des Kolbens mit Aether geschüttelt. Eine kleine Quantität Acetonbenzil ging in Lösung und ein schwer lösliches weisses, krystal-

<sup>1)</sup> Ein ganz analoger Fall ist die Bildung von  $\beta$ -Acetylpropionsäure aus Acetylbernsteinsäure unter Kohlensäureabspaltung, wenn Acetylbernsteinsäureester mit Salzsäure gekocht wird.

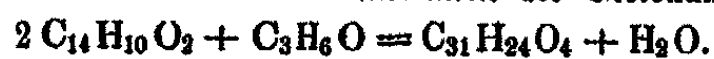
linisches Pulver blieb zurück, welches mit Aether gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde, bis es constant bei 194—195° schmolz.

Ausser Acetonbenzil enthielt das ätherische Filtrat eine unkrystallisirbare Substanz, welche jedoch beim weiteren Behandeln mit Kalilauge in die oben genannte, schwer lösliche krystallinische Verbindung umgewandelt werden konnte.

Analysen ergaben Zahlen, welche mit der Formel  $C_{31}H_{24}O_4$  übereinstimmen.

	Ber. für $C_{31}H_{24}O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80.87	80.40	80.32	80.27 pCt.
H	5.21	5.30	5.21	5.30 »

Die Verbindung ist identisch mit der, welche durch Einwirkung von verdünnter alkoholischer Kalilauge auf Acetonbenzil erhalten wird.<sup>1)</sup> Ihre Bildung findet durch Entziehen von 1 Mol. Wasser aus 2 Molekülen Benzil und 1 Mol. Aceton statt nach der Gleichung:



Sie wird daher Dehydracetondibenzil genannt.

Dehydracetondibenzil ist in kaltem Alkohol fast unlöslich; selbst kochender Alkohol löst es nur wenig. Das beste Lösungsmittel ist kochendes Benzol, aus dem es bei langem Stehen in gut ausgebildeten farblosen Krystallen ausgeschieden wird. Aus der alkoholischen Lösung krystallirt es mit 1 Mol. Krystallalkohol, welchen es erst bei 120° abgibt.

Eine Bestimmung von Krystallalkohol wurde mit folgendem Resultat gemacht:

Ber. für $C_{31}H_{24}O_2, C_3H_6O$		Gefunden
$C_3H_6O$	9.09	9.21 pCt.

### III. Benzil und Acetophenon.

#### Acetophenonbenzil.

Gleiche Moleküle Acetophenon und fein gepulvertes Benzil wurden mit überschüssiger starker Kalilauge (spec. Gew. 1.27) geschüttelt und nachher stehen gelassen. Nach einigen Tagen erstarrte die organische Substanz, welche dann gepulvert und mit Wasser gewaschen wurde. Bei der Behandlung mit Aether ging fast Alles in Lösung und es blieb nur ein gelbes Pulver zurück, welches sich als das später zu beschreibende Dehydracetophenonbenzil herausstellte. Bei der freiwilligen Verdunstung hinterliess die ätherische Lösung grosse farblose

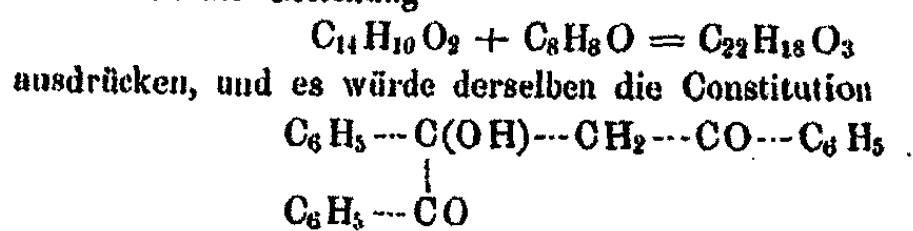
<sup>1)</sup> Die so erhaltene Verbindung ergab bei der Analyse: C 80.62 und H 5.19 pCt.

schiefe Prismen, welche bei 102° constant schmolzen. Die Mutterlauge ergab eine zweite, aber mit unverändertem Benzil verunreinigte Menge dieser Krystalle. Aus heissem Alkohol lässt sich die Substanz ebenfalls gut umkrystallisiren. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt spaltet sie Acetophenon, welches durch den Geruch erkannt wurde, ab.

Die analytischen Zahlen stimmten zur Formel  $C_{22}H_{18}O_3$ :

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	80.00	79.75	79.70 pCt.
H	5.45	5.64	5.60 „

Die Bildung dieser Verbindung aus Acetophenon und Benzil lässt sich durch die Gleichung



und der Name Acetophenonbenzil zukommen.

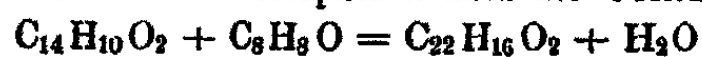
#### Dehydracetophenonbenzil.

Acetophenon, Benzil und starke Kalilauge wurden, wie im vorigen Versuch zusammengebracht, das Gemisch aber auf dem Wasserbad erwärmt bis das ganze Benzil geschmolzen war, und darauf einige Stunden an einen warmen Ort gestellt, um ein Wiedererstarren des Benzils zu vermeiden, wobei auch von Zeit zu Zeit tüchtig geschüttelt wurde. Nachher wurde erkalten gelassen. Die organische Substanz erstarrte zu einem festen Kuchen, welcher wie im vorigen Versuch behandelt wurde. Diesmal enthielt der ätherische Auszug nur unverändertes Benzil neben einer Spur eines rothen Oels. Kein Acetophenonbenzil hatte sich gebildet. Das vom Aether nicht Gelöste wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei es in Büscheln von flachen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 129° erhalten wurde. Die Substanz ist in Aether und in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich.

Bei der Analyse erhielten wir mit der Formel  $C_{22}H_{16}O_2$  stimmende Zahlen:

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	84.61	84.47	84.38 pCt.
H	5.13	5.25	5.38 „

Die Verbindung wird durch die Condensation von einem Molekül Benzil mit einem Molekül Acetophenon nach der Gleichung



gebildet und wird den Namen Dehydracetophenonbenzil erhalten.

## Einwirkung von Brom auf Dehydracetophenonbenzil.

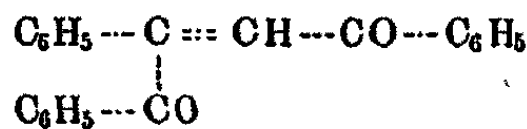
Die Substanz wurde in wenig Chloroform gelöst und mit einem Molekül Brom versetzt. Beim Stehen wurde die Farbe der Flüssigkeit heller, ohne jedoch ganz zu verschwinden, und es schieden sich grosse, wohlausgebildete Krystalle aus. Bromwasserstoffsäure entwickelte sich dabei nicht. Die Krystalle hatten eine röthliche Farbe und rochen schwach nach Brom, selbst nachdem sie mehrere Tage gestanden hatten, wobei sie auch undurchsichtig wurden. Da sie ohne Zersetzung nicht umkrystallisirt werden konnten, wurden die frisch-bereiteten Krystalle mit Chloroform gewaschen, kurze Zeit der Luft ausgesetzt, gepulvert und, nach zweistündigem Stehen über Schwefelsäure, analysirt. Eine Brombestimmung nach Carius ergab eine Zahl, welche etwas zu hoch für ein Tetrabromid war — eine ganz unerwartete Zusammensetzung.

Ber. für $C_{22}H_{16}O_3Br_4$	Gefunden
Br 50.63	52.00 pCt.

Im Capillarröhrchen erhitzt, wird die Substanz bei  $70^\circ$  dunkel, bei  $80^\circ$  wieder hell und schmilzt zwischen  $110$  und  $115^\circ$ .

Das Brom in dieser Verbindung ist äusserst locker gebunden und entweicht im Exsiccator über Kalk beim längeren Stehen fast vollständig. Eine Probe, die mehrere Wochen so gestanden hatte, zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Dehydracetophenonbenzils.

Wir sind nicht im Stande eine genügende Erklärung für diese Bildung eines Tetrabromids zu geben. Ein Dehydracetophenonbenzil von der Formel



sollte ein Dibromid liefern; es ist aber denkbar das Letzteres eine Molekularverbindung mit einem zweiten Molekül Brom, ähnlich den bekannten Additionsverbindungen von Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoffsäure, eingehen könnte. Das Verhalten ist anomal; die Bildung der Verbindung aber macht es wahrscheinlich, dass Dehydracetophenonbenzil eine ungesättigte Verbindung ist, und die obige Formel bleibt bei dieser Auffassung die einzig wahrscheinliche.

Die Schmelzpunkte von Dehydracetophenonbenzil und Dehydracetophenonbenzil weisen ebenfalls darauf hin, dass diese beiden Verbindungen nicht zu derselben Klasse gehören. Während nämlich Acetophenonbenzil, als eine Verbindung, welche sich vom Acetonbenzil durch Ersetzen von Methyl durch Phenyl ableiten lässt, höher schmilzt als letztere Verbindung, schmilzt Dehydracetophenonbenzil  $20^\circ$  nie-

driger als Dehydracetonbenzil. Der hohe Schmelzpunkt des Dehydracetonbenzils beruht wohl auf der Gegenwart einer geschlossenen Kette in dessen Molekül — eine Constitution die im Obigen angenommen worden ist.

London, im Januar 1885. Normal School of Science.

31. C. Duisberg: Ueber die Bildung von *p*-Toluyll-*p*-methylimesatin aus Dichloressigsäure und *p*-Toluidin.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Strassburg i/E.]  
(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dichloressigsäure gelangte P. J. Meyer<sup>1)</sup> zu jener schönen Synthese des *p*-Toluyll-*p*-methylimesatins, welche seiner Meinung nach in folgender Weise verläuft:



»Anstatt des der Theorie nach zu erwartenden Körpers von der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ , einer Diamidoessigsäure, womit bei der Verwendung von *o*-Toluidin<sup>2)</sup> die Reaktion beendigt ist«, bildet sich zunächst auch hier eine solche Verbindung, »die dann in Folge eines sekundären Processes unter Abspaltung von Wasser und freiem Wasserstoff zu einem substituirten Imesatin führt«.

Da nun eine Entstehung von freiem Wasserstoff in Gegenwart der reduktionsfähigen Dichloressigsäure, und in Anbetracht der guten Ausbeute an Imesatin (bis gegen 70 pCt.) unerklärlich ist, so setzte ich Zweifel an die Richtigkeit der obigen Gleichung und führte Versuche aus, die meine Vermuthung bestätigten.

Von Herrn Carl Rumpf auf Schloss Sprath, dem ich mich für die freundliche Ermöglichung dieser Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet fühle, und mit Erlaubniss des Herrn P. J. Meyer mit der Ausarbeitung dieser Reaktion beauftragt, gelangte ich durch Auffindung eines interessanten Zwischenprodukts zu dem Resultat, dass bei dieser Einwirkung kein Wasserstoff frei wird, sondern dass als erstes Einwirkungsprodukt ein Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  auftritt, der dann durch Oxydation des Sauerstoffs der Luft in das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2261.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 926.

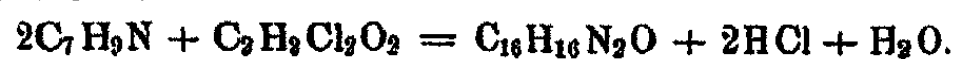
um zwei Wasserstoffatome ärmere *p*-Toluyll-*p*-methylnesatin  $C_{16}H_{14}N_2O$  übergeht.

*p*-Toluyllamido-*p*-methyloxindol.

Als ich in derselben Weise, wie dieses von P. J. Meyer behufs Gewinnung des substituirten Imesatins angegeben worden ist, die berechnete Menge von *p*-Toluidin auf Dichloressigsäure <sup>1)</sup> einwirken liess und den nach dem Ausziehen mit heissem Wasser, in der Kälte festen, amorphen Rückstand in möglichst wenig heissem, absolutem Alkohol auflöste, erstarrte die tiefroth gefärbte Lösung nach dem Erkalten krystallinisch von sich ausscheidenden, weissen Nadelchen einer Verbindung, die in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheit von *p*-Toluyll-*p*-methylnesatin zeigte. Dieselbe wurde, wegen ihrer Veränderlichkeit an der Luft, möglichst schnell abgesaugt, mit Alkohol bis zur Entfernung des sie rothfärbenden Harzes gewaschen, darauf gepresst und in einer Wasserstoffatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol — wobei ein Eindampfen zu vermeiden ist, — erhielt ich diese Substanz rein weiss und nach dem Trocknen im Vacuum zur Analyse geeignet.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{16}H_{14}N_2O$	$C_{16}H_{16}N_2O$	I.	II.
C	76.80	76.19	76.11	75.75 pCt.
H	5.60	6.35	6.38	6.24 »

Es ist also ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{16}N_2O$ , wie ihn P. J. Meyer zu finden hoffte nach folgender Gleichung gebildet worden.



Da, wie ich unten zeigen werde, diese Substanz mit Wahrscheinlichkeit als ein substituirtes Amidooxindol zu betrachten ist, so bezeichne ich sie mit dem Namen *p*-Toluyllamido-*p*-methyloxindol.

Sie ist in den heissen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Ligroin und Wasser dagegen schwer, oder unlöslich und krystallisirt, am besten aus Alkohol oder Benzol in kleinen, weissen Nadeln, welche bei 166—167° C. zu einer schwach röthlichen Flüssigkeit schmelzen, die nicht wieder krystallinisch, sondern nur glasig erstarrt. Wird ihre alkoholische Lösung auf die Zunge gebracht, so ruft sie einen stark beissenden,

<sup>1)</sup> An Stelle der theueren Dichloressigsäure ist die Anwendung der billigeren Dibromessigsäure trotz der geringeren Ausbeute an substituirtem Imesatin empfehlenswerth.



lang andauernden Geschmack hervor. Durch Stehen der farblosen, alkoholischen Lösung an der Luft oder durch Erhitzen derselben am Rückflusskühler, tritt eine tiefrothe Färbung ein und nach einiger Zeit krystallisirt das von P. J. Meyer genauer untersuchte, ca. 90° C. höher (bei 259° C.) schmelzende *p*-Toluyll-*p*-methyimesatin aus. Auch die aus der alkoholischen Lösung des Rohprodukts sich abscheidenden weissen Zwischenproduktkrystalle lösen sich nach einiger Zeit wieder auf und es scheiden sich dann allmählich Krusten von Imesatin ab.

Um nun in exakter Weise festzustellen, ob wirklich der Sauerstoff der Luft die Ursache der Umwandlung dieser Verbindung in das um zwei Wasserstoffatome ärmere substituirte Imesatin  $C_{16}H_{14}N_2O$  ist, wurde eine verdünnte, farblose, alkoholische Lösung des *p*-Toluyll-amido-*p*-methyloxindols in ein mit Sauerstoff gefülltes und mit Quecksilber von der Luft abgesperrtes Rohr gebracht. Nach mehrtägigem Stehen hatte der Sauerstoff bedeutend an Volumen abgenommen, die Lösung erschien hochroth gefärbt und aus derselben krystallisirten schöne, goldgelbe, seidenglänzende Nadeln des in kaltem Alkohol schwer löslichen *p*-Toluyll-*p*-methyimesatins aus, das sowohl an seinen physikalischen Eigenschaften, als auch an seiner leichten Ueberführung in das *p*-Methyimesatin erkannt wurde. Wendet man bei diesem Versuch als Lösungsmittel Benzol an, so gelingt die Umwandlung ebenfalls, aber bedeutend langsamer.



Durch Verwendung schwacher Oxydationsmittel, oder durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft <sup>1)</sup> in die alkoholische Lösung kann man daher die Bildung des substituirten Imesatins beschleunigen. Versetzt man die alkoholische Lösung des Zwischenprodukts mit ammoniakalischem Silbernitrat, so erfolgt unter Abscheidung eines prächtigen Silber spiegels sofortige Oxydation.

In kaustischen und kohlen sauren Alkalien ist das *p*-Toluyll-amido-*p*-methyloxindol unlöslich, in alkoholischem Kali aber löst es sich mit tiefblutrother Farbe auf. Mit Säuren bildet es Salze, von denen ich das salzsaure Salz durch Kochen mit concentrirter Salzsäure darstellte. Die weissen Nadeln des Zwischenprodukts verwandeln sich hierbei in ein krystallinisches, sandiges Pulver, von der Zusammensetzung  $(C_{16}H_{16}N_2O)(HCl)$ .

Ber. für $(C_{16}H_{16}N_2O)HCl$	Gefunden
Cl 12.30	12.18 pCt.

Das salzsaure Salz ist in concentrirter Salzsäure sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und giebt sowohl beim Kochen mit Wasser, als auch beim Erhitzen für sich Salzsäure ab.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 27979.

Durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Platinchlorid liess sich in Folge eintretender Oxydation ein Platinchloriddoppelsalz nicht erhalten.

#### Diacetyl-*p*-Toluylamido-*p*-methyloxindol.

Behufs Feststellung der Zahl der Imid- resp. Hydroxylgruppen in dem Zwischenprodukt kochte ich dasselbe eine Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Nach dem Versetzen des schwach rothen Einwirkungsprodukts mit verdünntem Alkohol krystallisirten schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren analysirt wurden:

	Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O$	Gefunden
C	71.43	71.26 pCt.
H	5.96	5.87 »

Es ist also eine Diacetylverbindung gebildet worden und damit bewiesen, dass in dem weissen Zwischenprodukt zwei Imid-, resp. eine Imid- und eine Hydroxylgruppe enthalten sind.

Das Diacetyl-*p*-Toluylamido-*p*-methyloxindol ist in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht, in Alkohol und Aether schwerer, in Wasser unlöslich und schmilzt bei  $147^{\circ}C$ . zu einer farblosen Flüssigkeit. Von Alkalien wird es nicht gelöst und durch den Sauerstoff der Luft nicht mehr verändert.

#### Nitroso-*p*-Toluylamido-*p*-methyloxindol.

Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung des Zwischenprodukts mit überschüssiger Salzsäure und der berechneten Menge Kaliumnitrit, so scheidet sich eine gelbe Substanz ab, die erst nach sechsmaliger Krystallisation aus absolutem Alkohol constanten Schmelzpunkt zeigte. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O_2$	Gefunden
C	68.33	67.93 pCt.
H	5.34	5.60 »
N	14.95	14.40 »

Ob nun bei der hierbei gebildeten Mononitroverbindung der Wasserstoff einer Imidgruppe ersetzt worden ist, oder ob die Einwirkung, analog wie beim Oxindol<sup>1)</sup> so verläuft, dass ein Isatoxin entsteht, konnte ich wegen Materialmangel nicht entscheiden.

Das Nitroso-*p*-Toluylamido-*p*-methyloxindol bildet kleine, hellgelbe Nadelchen, welche oberhalb  $220^{\circ}C$ . unter Zersetzung schmelzen. Es

<sup>1)</sup> Baeyer & Knop, Ann. Chem. Pharm. 140, 34; Baeyer & Comstock, diese Berichte XVI, 1706.

ist in Wasser, Ligroin, Benzol schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leichter löslich und zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Farbenreaktion.

Versuche zur Abspaltung der Toluylgruppe aus dem Zwischenprodukt waren ohne Erfolg. Während beim Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 140° C. vollkommene Zersetzung eintrat, bildete sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf 100° C. eine schöne violette Lösung, aus der sich beim Verdunsten über Schwefelsäure neben einem braunen, amorphen Farbstoff nur substituirtes Imesatin isoliren liess. Durch Anwendung reducirender Mittel, wie Natriumamalgam in saurer Lösung, spaltete sich zwar Toluidin ab, doch liess sich das Einwirkungsprodukt nicht krystallisirt erhalten, sondern fiel stets als ein rothes amorphes Pulver aus.

Durch Destillation des intermediären Produktes mit Zinkstaub in einer Retorte erhielt ich ein öliges Destillat, das neben *p*-Toluidin eine Verbindung enthielt, die alle Reaktionen des Indols resp. des Methylindols zeigte. Behufs Isolirung desselben wurde das mit Salzsäure angesäuerte Destillat mit Ligroin ausgeschüttelt und mit in Benzol gelöster Pikrinsäure versetzt — ich erhielt so im Ganzen nur 0.2 g einer in ziegelrothen Nadelchen krystallisirten Verbindung, welche nach 2maliger Krystallisation aus mit Ligroin versetztem Benzol verbrannt wurde.

Ber. f. $(C_9H_9N)C_6H_3(NO_2)_3OH$		Gefunden
C	50.00	49.2 pCt.
H	3.33	3.7 »

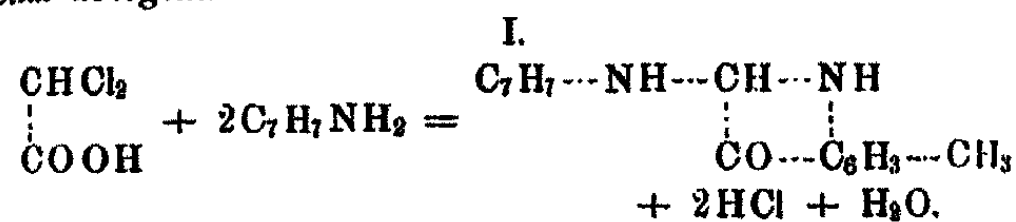
Um zu sehen, ob es gelinge ein weiteres Zwischenprodukt zu isoliren, liess ich 1 Molekül Dichloressigsäure auf 1 Molekül *p*-Toluidin in absolut alkoholischer Lösung einwirken. Es entstand zuerst das in weissen Nadeln krystallisirte, bei 135—136° C. schmelzende Dichloressigsäure-*p*-Toluidin,

Ber. für $C_9H_{11}NCl_2O_2$		Gefunden
C	45.76	45.57 pCt.
H	4.66	4.69 »

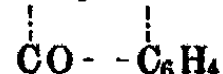
welches sich zwar nach 48stündigem Erhitzen am Rückflusskühler unter tiefrother Färbung veränderte, ohne dass es aber gelang ein neues krystallinisches Produkt zu isoliren.

Versuchen wir nun, uns aus den mitgetheilten Beobachtungen ein Bild über die Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dichloressigsäure und über die Constitution der dabei entstehenden Verbindungen zu machen, so ergibt sich Folgendes:

Bei Annahme einer glatten Reaktion hat auf den ersten Blick die Bildung einer Diamidoessigsäure die grösste Wahrscheinlichkeit für sich, die dann unter Abspaltung von Wasser in ihr Lactam resp. Lactim übergeht.

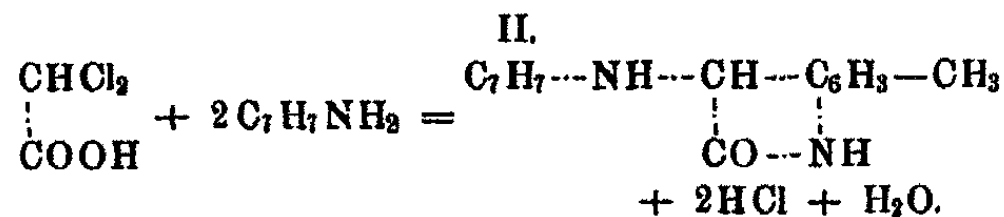


Demnach wäre das Zwischenprodukt, unter Berücksichtigung der letzten Arbeit Baeyer's<sup>1)</sup> und der darin angewandten Nomenklatur als ein amidosubstituiertes Pseudoindoxyl  $\text{CH}_2\text{---NH}$  zu betrachten,



das mit Leichtigkeit in Indigo überführbar sein müsste.

Ausser dieser Möglichkeit scheint eine zweite nicht ausgeschlossen, bei der unter Wasserabspaltung zuerst ein Dichloracettoluid entsteht, das dann durch die Einwirkung des Toluidins unter Wegnahme von zwei Molekülen Salzsäure in ein substituiertes Amidooxindol übergeht, da dem Oxindol nach Baeyer folgende Formel zukommt  $\text{CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4$



Es ist mir nun nicht gelungen weder die Diamidoessigsäure resp. das Dichloracettoluid aufzufinden noch durch Abspaltung von Toluidin zum Indoxyl resp. Oxindol zu gelangen, und bin ich daher nicht in der Lage bestimmte Beweise für eine der beiden Möglichkeiten beizubringen. Da es aber unmöglich war aus dem weissen Zwischenprodukt auf direktem Wege Indigo zu erhalten und da bei der Destillation mit Zinkstaub Methylindol entsteht, so ist es wahrscheinlich, dass trotz der verschiedenartigen Einwirkung der beiden Chloratome der Dichloressigsäure auf das *p*-Toluidin, wie es Gleichung II verlangt, indem das eine mit dem Wasserstoffatom der Amidogruppe, das andere mit dem Wasserstoffatom des Benzols als Salzsäure austreten muss, die Reaktion nach dieser Gleichung verläuft, und dass das Einwirkungsprodukt somit *p*-Toluylamido-*p*-methyloxindol ist.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2189.

<sup>2)</sup> Durch Einwirkung von Anilin auf Monochloressigäther erhielt C. A. Bischoff, diese Berichte XVI, 1040 einen Körper  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ , den er Dihydrooxindol nennt.



Ber. f. $C_{18}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
C	73.97	73.80 pCt.
H	5.48	5.38 »

Da nun durch Behandlung der so entstandenen Monacetylverbindung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte unter Abspaltung von Toluidin das Acetyl-*p*-methylpseudoisatin entsteht, so ist es wahrscheinlich, dass erstere Substanz ebenfalls ein Lactam ist, und bezeichne ich sie daher, zum Unterschied von ihrem Lactim, mit dem Namen Acetyl-*p*-toluyl-*p*-methylpseudoimesatin.

Es ist eine in prächtigen, hochrothen, stark glänzenden Nadelchen krystallisirende Substanz, welche bei 121—122° C. zu einer blutrothen Flüssigkeit schmilzt, die nur gläsig erstarrt. Sie ist in Wasser und Alkalien nicht, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber leicht löslich.

#### Acetyl-*p*-methylpseudoisatin.

Versetzt man die fein pulverisirten Krystalle der vorigen Verbindung mit kalter, concentrirter Salzsäure, so lösen sie sich mit tiefdunkelbrauner Farbe auf und nach wenigen Minuten erstarrt die sich hellgelb färbende Lösung fest krystallinisch. Zieht man das Produkt nun mit heissem Benzol aus, so bleibt nach dem Verdunsten ein gelber, krystallinischer Rückstand, der nach dreimaligem Krystallisiren aus diesem Lösungsmittel rein war.

Ber. für $C_{11}H_9NO_2$		Gefunden
C	65.02	64.90 pCt.
H	4.43	4.52 »

Da die so gebildete Verbindung in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit dem aus dem *p*-Methylisatin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Acetyl-*p*-methylpseudoisatin zeigte, so ist damit der Beweis erbracht, dass das Acetyl-*p*-methylpseudoimesatin durch concentrirte Salzsäure in obige Substanz übergeht — dass es mithin seine Acetylgruppe mit dem Stickstoff des Kerns verbunden enthält —, dass daher das *p*-Toluyl-*p*-methylimesatin kein Amid, sondern ein Imid des *p*-Methylisatins ist.

Das Acetyl-*p*-methylpseudoisatin krystallisirt in citronengelben Nadeln, welche bei 172° C. schmelzen. Es ist in Wasser, absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer, in Chloroform und Benzol dagegen leichter löslich. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure färbt es sich roth und scheint *p*-Methylisatin zu geben. In kalter Natronlauge und in heissem Natriumcarbonat löst es sich leicht auf und bildet dann, ganz analog wie

Suida<sup>1)</sup> beim »Acetylisatin« gezeigt hat, das acetyl-*p*-methylisatinsäure Salz, welches beim Ansäuern einen weissen, gelatinösen Niederschlag der freien Acetyl-*p*-methylisatinsäure fallen lässt.

Dieselbe ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol dagegen leichter löslich und bildet kleine, weisse Nadeln, welche bei 172° C. unter Zersetzung, wahrscheinlich Wasserabspaltung, schmelzen. Beim Kochen mit Eisessig bildet sich das entsprechende Acetyl-*p*-methylpseudoisatin zurück.

#### Acetyl-*p*-methylisatinsäureäthyläther.

Während das Acetyl-*p*-methylpseudoisatin aus absolutem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln krystallisirt, tritt beim Kochen mit verdünntem, wässrigem Alkohol Veränderung ein, indem jetzt beim Erkalten weisse Blättchen auskrystallisiren, die einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt als obige Verbindung zeigen und deren Analyse Zahlen ergab, die auf eine Verbindung von Acetyl-*p*-methylisatin mit einem Molekül Alkohol stimmten.

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub>	Gefunden
C 62.65	62.54 pCt.
H 6.02	6.16 »

Da die Annahme von Krystallalkohol der Beständigkeit der Verbindung wegen ausgeschlossen erscheint, so wird wahrscheinlich unter Sprengung des Indolringes der Acetyl-*p*-methylisatinsäureäthyläther gebildet worden sein, was natürlich durch Darstellung desselben aus seiner Säure zu entscheiden wäre.

Die Verbindung krystallisirt in weissen, fettglänzenden Blättchen, schmilzt bei 78—79° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und ist in Wasser nicht, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln aber leicht löslich.

Als ich behufs Darstellung einer Nitroverbindung die rothen Dämpfe aus Arsenigsäure und Salpetersäure auf in Alkohol suspendirtes *p*-Toluy-*p*-methylisatin einwirken liess, löste sich dieses unter Erwärmung auf, und nach kurzem Einleiten krystallisirten schöne, rothe Nadeln von *p*-Methylisatin aus. Auch unter Anwendung von Kaliumnitrit liess sich eine Nitroverbindung nicht erhalten.

#### Aethyl-*p*-toluy-*p*-methylpseudoisatin.

Reines *p*-Toluy-*p*-methylisatin wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Natriumalkoholat und Bromäthyl 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das sich hierbei abscheidende

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 586.



Bromnatrium wurde abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt, der so erhaltene Rückstand mit Wasser behandelt und aus Alkohol zu krystallisiren versucht. Erst nach vielen Mühen gelang es, denselben rein und zur Analyse geeignet zu erhalten.

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	77.70	77.73 pCt.
H	6.47	6.47 »

Es ist also der Monäthyläther des *p*-Toluyll-*p*-methylmesatins gebildet worden. Da, wie ich unten zeigen werde, derselbe ein Lactam, also ein Abkömmling des Pseudoisatins ist, so bezeichne ich denselben mit dem Namen Aethyl-*p*-toluyll-*p*-methylpseudoisatin.

Er krystallisirt in grossen, orangeröthen, gutausgebildeten Prismen, welche bei 151—152° C. zu einer blutrothen Flüssigkeit schmelzen, und ist in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Aether und Ligroin schwer, in Wasser unlöslich. Von Alkalien und Alkalicarbonaten wird er erst beim längeren Kochen verändert.

#### Aethyl-*p*-methylpseudoisatin.

Versetzt man die fein zerriebenen Krystalle der vorigen Verbindung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte, so lösen sie sich mit tiefbrauner Farbe auf, spalten Toluidin ab und nach kurzem Stehen scheidet sich unter hellrother Färbung eine neue Substanz ab, die nach dem Abfiltriren, Waschen mit kaltem Wasser und Krystallisiren aus heissem Wasser und aus Ligroin in schönen, blutrothen Nadeln resp. Prismen erhalten wurde, welche bei 109—110° C. schmelzen und unverändert destillirbar zu sein scheinen. Sie sind in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin und heissem Wasser dagegen schwerer löslich. In heisser Natriumcarbonatlösung oder in kalter Natronlauge lösen sie sich mit hellgelber Farbe auf und scheiden auf Zusatz von Säuren den ursprünglichen Körper wieder ab. Beim Versetzen mit concentrirter Natronlauge tritt Lösung und darauf unter Abscheidung gelber Nadeln ein Erstarren der Flüssigkeit ein. Durch heisse, concentrirte Salzsäure wird die neue Verbindung nicht verändert; mit concentrirter Schwefelsäure und Theerbenzol zeigte sie die Indopheninreaktion; mit alkoholischem Schwefelammonium tritt Entfärbung ein und beim Stehen an der Luft scheidet sich nicht wie beim Aethylisatin<sup>1)</sup> Indigo, sondern wie beim Aethylpseudoisatin<sup>2)</sup> ein in gelben Nadeln krystallisirtes Reduktionsprodukt aus; — auch mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2090.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2193.



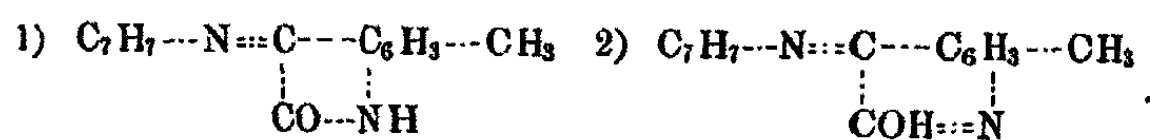
Eisessig und Zinkstaub konnte kein Indigo erhalten werden. Eine Analyse ergab Folgendes:

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	69.84	69.90 pCt.
H	5.82	6.16 »

Hieraus ergibt sich mit Sicherheit, dass vorliegender Körper nicht ein Aether des Isatins, sondern ein Abkömmling des Pseudoisatins, mithin Aethyl-*p*-methylpseudoisatin ist.

Da nun diese Verbindung aus dem oben beschriebenen Aether des *p*-Toluyll-*p*-methylimesatins durch concentrirte Salzsäure in der Kälte erhalten wird, wobei eine molekulare Umlagerung nicht wahrscheinlich ist, so folgt, dass auch dieser Körper ein Lactam, also ein Abkömmling des Pseudoisatins ist.

Durch Darstellung der Acetyl- resp. Aethylverbindung des *p*-Toluyll-*p*-methylimesatins und Ueberführung derselben in das Acetyl-*p*-methylpseudoisatin ist also ein sicherer Beweis dafür erbracht, dass bei Richtigkeit der für das *p*-Toluyllamido-*p*-methyloxindol in Gleichung II aufgestellten Formel die Oxydation desselben zu *p*-Toluyll-*p*-methylimesatin nur nach Gleichung IIIa erfolgen kann, mithin dem letzten Körper — je nachdem derselbe als ein Lactam oder Lactim aufzufassen ist — eine von den beiden folgenden Formeln zukommen muss:



Wenn es mir nun auch gelang, durch Ueberführung des acetylrten und äthylrten Imesatins in das Acetyl- und Methylpseudoisatin zu beweisen, dass jene Verbindungen Lactame sind, so lässt sich daraus doch kein Schluss auf die Natur des Imesatins machen, da bekanntlich das Isatin — ein Lactim — durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Acetylpseudoisatin — ein Lactam — übergeht. Vielmehr scheint aus der Bildung von Alkalisalzen, sowie aus der leichten Regenerirbarkeit dieser Verbindung aus dem *p*-Methylisatin und *p*-Toluidin hervorzugehen, dass das *p*-Toluyll-*p*-methylimesatin, wie auch P. J. Meyer<sup>1)</sup> vermuthet, der Formel (2) entsprechend, ein Lactim ist, welches dann durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Aethylalkohol in das Lactam übergehen müsste.

Elberfeld, im Januar 1885.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2262 (Anmerkung).

32. Carl Gentil: Ueber die  $\beta$ -Naphtochinolinsulfosäure I.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des technologischen Instituts der Universität Würzburg. — No. 5.]

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die Arbeit von J. Happ über Parachinolinsulfosäure<sup>1)</sup> habe ich aus  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure die entsprechende  $\beta$ -Naphtochinolinsulfosäure dargestellt und bis jetzt folgende Resultate erhalten.

Die  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure verdanke ich der Güte der badischen Anilin- und Sodafabrik, der ich hier zu danken nicht versäume.

$\beta$ -Naphtylaminsulfosäure wurde mit Glycerin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure im Rundkolben am Rückflusskühler erhitzt, wobei sofort eine stürmische Reaction eintrat. Nach 12 Stunden langem Kochen wurde das überschüssige Nitrobenzol im Dampfströme abgetrieben, der Rückstand in heisses Wasser gegeben und mit Baryumhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt. Von dem abgeschiedenen Baryumsulfat wurde abfiltrirt, concentrirt, das Baryumsalz mit Schwefelsäure zerlegt und wieder filtrirt. Aus dem eingeengten Filtrate schieden sich Krystallkrusten ab, die in heissem Wasser gelöst und durch Behandlung mit Thierkohle rein weiss erhalten wurden.

Die entstandene  $\beta$ -Naphtochinolinsulfosäure  $C_{10}H_5(SO_3H) : C_3NH_3 + aq?$  krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die sich büschelförmig aneinanderreihen. In einem gewissen Verhältniss der Sättigung krystallisirt die Säure nicht mehr. Die Lösung der Säure in Wasser fluorescirt sehr stark und röthet Lakmus. In Alkohol und kaltem Wasser ist sie schwer löslich, in heissem leicht. Bei langsamem Verdunsten einer verdünnten Lösung scheidet sich die Säure in sehr schönen langen Nadeln ab. Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt die Säure unter Verbreitung eines Chinolingeruches, bläht sich stark auf und verkohlt schliesslich ohne Asche. Die Säure scheint mit Wasser zu krystallisiren, das sie aber bereits über Schwefelsäure abgibt.

Die Analyse der bei 150° getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_5(SO_3H) : C_3NH_3$	Gefunden
C	60.23	60.09 pCt.
H	3.47	3.79 >
N	5.41	5.53 >
S	12.35	12.74 >

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 191.

Das Baryumsalz wurde durch Uebersättigen der heissen Lösung mit Baryumcarbonat erhalten und scheidet sich beim Erkalten in weissen, kleinen Krystallen ab.

Für das bei 150° getrocknete Salz erhielt ich durch die Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 : \text{C}_3\text{NH}_3)_2$	
Ba	20.98 pCt.	20.55 pCt.

Bei der Wasserbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes wurden gefunden: 12.82 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ ; berechnet für 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  12.12 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ , berechnet für 5.5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  13.16 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Durch Uebersättigen einer heissen concentrirten Lösung der Säure mit Silbercarbonat erhielt ich ein Silbersalz, das in feinen weissen Nadeln krystallisirte. Die Silberbestimmung ergab für das bei 150° getrocknete Salz: 29.06 pCt. Ag; berechnet für:  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3\text{AgC}_3\text{NH}_3$  : 29.52 pCt. Ag.

Die Wasserbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab 15.00 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ ; berechnet für 3.5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  15.15 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Das Kaliumsalz durch Neutralisation einer heissen Lösung mit Kaliumhydroxyd erhalten, bildet weisse Krusten.

Durch Schmelzen der Säure mit Kali erhielt ich ein  $\beta$ -Oxynaphtochinolin  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH}) : \text{C}_3\text{NH}_3$ . Dasselbe wurde aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, besitzt gelbe Farbe, schmilzt noch nicht bei 250°, sondern sublimirt unter theilweiser Zersetzung.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	79.89
H	4.62	5.09.

Dieses  $\beta$ -Oxynaphtochinolin in concentrirter Salzsäure gelöst, bildet mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz, das in schönen gelben Nadeln krystallisirt.

Die Arbeit wird noch fortgesetzt und ist auch das der Sulfosäure entsprechende Cyanid und die Carbonsäure in den Kreis derselben eingezogen worden.

Würzburg, Januar 1885.

33. August Bernthsen und August Semper: Ueber das Juglon.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Der eine von uns hat im Sommer vorigen Jahres <sup>1)</sup> die Gründe mitgetheilt, welche ihn zu der Ansicht geführt haben, dass das Juglon ein Naphtalinderivat, und zwar ein Oxynaphtochinon sei. Die erneute analytische Untersuchung ergab Zahlen, welche wie die früheren Analysen <sup>2)</sup> zur Formel  $C_{10}H_6O_3$  sehr gut stimmen, und letztere hat durch die bereits mitgetheilte Bildung von Naphtalin bei der Destillation des Juglons mit Zinkstaub eine vortreffliche Stütze erhalten. In der genannten Mittheilung sind auch bereits kurz einige Gründe angedeutet worden, die für den Phenol- und den Chinoncharakter des Juglons sprechen, so z. B. seine Reducirbarkeit zu einer Hydroverbindung, welche demnach ein Trioxynaphtalin,  $C_{10}H_5(OH)_3$  sein musste.

Ueber diese Hydroverbindung des Juglons, das  $\alpha$ -Hydrojuglon, hat etwas später F. Mylius <sup>3)</sup> einige Mittheilungen gemacht. Er hat dasselbe neben einer isomeren Verbindung aus unreifen Nüssen gewonnen, und es unter Wiederholung meines bezüglichen Versuches durch Destillation mit Zinkstaub in Naphtalin übergeführt. Demgemäss stellt er für dasselbe die Formel  $C_{10}H_8O_3$ , ( $= C_{10}H_6O_3 + H_2$ ), für die von ihm dargestellte Acetylverbindung die Formel  $C_{10}H_5O_3(C_2H_3O)_3$  auf. Er kündigt gleichzeitig eine ausführliche Abhandlung und die Absicht an, auch das Verhalten des Juglons, zumal gegen Oxydationsmittel, mit Rücksicht auf seine Constitution und Synthese zu untersuchen.

Da wir bereits mehrere Monate vor Hrn. Mylius die Fortsetzung unserer Untersuchungen in Aussicht gestellt hatten, so hat für uns keine Veranlassung vorgelegen, uns in den mittlerweile schon fortgesetzten Versuchen stören zu lassen, zumal der Andere von uns (Semper) seitdem eine beträchtlichere Menge Juglon in nicht ganz müheloser Arbeit gewonnen hatte. Unter den obwaltenden Umständen müssen wir uns erlauben, der Gesellschaft schon heute weitere, wenn auch noch ergänzungsbedürftige Mittheilungen über einige der von uns weiter erhaltenen Resultate zu machen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1945; eingegangen den 13. August; ausgegeben den 20. September 1884.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1542; vergl. l. c.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2411; eingegangen den 25. Oktober; ausgegeben den 10. November 1884.

Einige beiläufige Bemerkungen über die Darstellung des Juglons mögen hier Platz finden. Es sind etwas über 100 kg trockene reife Nusschalen in Portionen von je 4 kg in einem eigens construirten Blechcylinder von 10 L Inhalt mit je 3 kg Aether durch 24stündiges Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt worden. Die erhaltene (braungrüne) Lösung soll man nach Reischauer's Vorschrift mit neutralem Silbernitrat durchschütteln.

Wir haben es besser gefunden, statt dessen (oder des Kupferacetats) eine verdünnte Chromsäurelösung (je 10 g  $K_2Cr_2O_7$  und 13 g  $H_2SO_4$  auf 500 g Wasser) anzuwenden. Beim Schütteln hiermit wird die ätherische Lösung schön goldgelb und etwa vorhandenes Hydrojuglon zu Juglon oxydirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurden die vereinigten Rückstände von Rohjuglon (ca. 250 g) wiederholt mit geringen Mengen Aether ausgekocht und warm filtrirt, um so Fett und Harz möglichst zu entfernen.

Der Rückstand (170 g) wurde in nicht zu wenig Chloroform gelöst und mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt, um eine schleimige Materie, die anscheinend das direkte Krystallisiren beeinträchtigte, zu entfernen. Aus dem Filtrat erhielt man alsdann das Juglon (ca. 150 g) in hübsch krystallisirter Form. Man kann auch das Rohjuglon aus trockenem Aether oder Ligroin umkrystallisiren, bedarf indess von diesen zudem feuergefährlichen Lösungsmitteln beträchtliche Quantitäten. Verwendung gewöhnlichen (feuchten) Aethers führt ausserdem leicht tiefgreifende Zersetzung des Juglons herbei.

Ueber die Eigenschaften des Juglons sei hier Folgendes bemerkt: Es krystallisirt aus Chloroform in prächtigen, glänzenden, dünnen, gelbrothen bis braunrothen Prismen oder Nadeln, kaum minder schön aus Eisessig. Es ist in Chloroform sehr leicht, weniger, aber auch leicht, in heissem Eisessig, ziemlich wenig in kaltem Alkohol und, wie erwähnt, auch in Aether und besonders in Ligroin ziemlich wenig löslich. Die Farbe der Lösungen ist schön gelb bis rothbraun ( $CHCl_3$ ). Die Lösung in heissem Alkohol wird durch Wasserzusatz schnell schmutzig rothbraun, indem das Juglon zersetzt wird. Auch durch heisses Wasser wird Juglon unter Bräunung schnell zersetzt; es sublimirt theilweise mit den Wasserdämpfen und ertheilt denselben den eigenthümlichen, an Chinon erinnernden Geruch nach Nusschalen und die zum Niesen und Husten reizende Wirkungsweise des Juglondampfes (oder -staubes). Sublimation ist zur Reinigung nur bei geringen Mengen vortheilhaft verwendbar; schon bei 0.5 g Substanz tritt beträchtlichere Verkohlung ein. Es sublimirt in schönen, rothgelben, dünnen Nadeln. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbte sich das aus Chloroform krystallisirte oder sublimirte Juglon über  $125^\circ$  allmählich dunkel und war bei  $160^\circ$  tiefbraunschwarz gefärbt, so dass der Schmelzpunkt nicht scharf zu erkennen war. Eine aus mit wenigen

Tropfen Salpetersäure versetztem Eisessig in schönen, rothen Prismen krystallisirte Probe begann (unter geringerer Bräunung) bei 144—150° zu erweichen und schmolz bei 153—154°; eine aus verdünnter Salpetersäure (siehe die vorige Mittheilung) und dann nochmals aus Chloroform krystallisirte Probe schmolz bei etwa 151°.

Salze des Juglons haben wir noch nicht in reiner Form zu erhalten gesucht; die prächtig purpurne Lösung desselben in sehr verdünnter Natronlauge ist sehr unbeständig und wird schon beim Stehen, schnell beim Erwärmen missfarbig (braun), noch schneller die ammoniakalische Lösung. Setzt man zu einer kalten Lösung von Juglon in absolutem Alkohol etwas Natriumäthylatlösung und dann Aether, so entsteht ein rothbrauner, pulveriger Niederschlag, welcher das Natriumsalz des Juglons sein dürfte, da er sich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe löst.

Wie der Nusschalensaft färben Juglonlösungen die Haut langsam tief gelbbraun.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Juglon mit intensiv blutrother Farbe und wird beim Verdünnen wieder (beim Erkalten der etwas verdünnten Lösung eventuell in schönen Nadeln) abgeschieden; hat man indess mit der concentrirten Säure bis nahe zum Sieden erhitzt, so ist die Lösung grünlichbraun geworden, und durch Wasser entsteht alsdann ein dunkelgrüner Niederschlag.

Heisse concentrirte Salzsäure zersetzt das Juglon unter Bildung grüingefärbter Produkte. Phosphorpentachlorid plus Oxychlorid, auch letzteres allein, reagiren auf Juglon unter Salzsäureentwicklung, aber auch, wie es scheint, unter Bildung tiefgreifender Zersetzungsprodukte. Schweflige Säure scheint nicht glatt reducirend auf Juglon einzuwirken.

Wie oben erwähnt, haben wir zur Darstellung des Juglons reife Nusschalen verwendet, welche während der letzten Ernte (Mitte September bis Oktober) gesammelt worden waren. Hr. Mylius hingegen hat unreife Nüsse anfangs Juli verarbeitet. Hieraus mögen sich die von ihm besprochenen, abweichenden Angaben darüber, in welcher Form das Juglon in den Schalen vorhanden sei, erklären. Nach Hrn. Mylius ist in den unreifen Schalen nicht Juglon, sondern Hydrojuglon (zwei isomere Formen) enthalten; dieselben sollen durch den Process der Reife in unbekannte, complicirtere Verbindungen übergeführt werden, für deren Vorhandensein er die deutlichsten Beweise habe. Sollte diese Angabe sich bestätigen, also in den reifen Schalen das Juglon nicht als solches, sondern in Form complicirterer Verbindungen vorhanden sein, so müssten diese sehr leicht zersetzlich sein, so dass schon beim Ausziehen der Schalen mit Aether oder (in einem anderen von uns eigens angestellten Versuche) mit Chloroform Juglon entstünde. Wir haben auf diese Frage — da sie zur Darstellung des Juglons irrelevant war — keine weitere Rücksicht genommen. Indess halten

wir es für recht wahrscheinlich, dass diese complicirteren Verbindungen, falls sie existiren, nichts Anderes sein werden als Glycoside des Hydrojuglons. Wir erinnern daran, dass Tauret und Villiers<sup>1)</sup> schon früher aus den Blättern von *Juglans regia* eine Zuckerart dargestellt haben, die sie später<sup>2)</sup> als mit Inosit identisch fanden und welche sich vielleicht auch aus den Schalen wird darstellen lassen. Ein derartiges Vorkommen eines Hydrojuglonglycosids würde nichts Auffälliges sein, da ja z. B. das Arbutin auch nichts Anderes als das Glycosid eines mehrwerthigen Phenols, des Hydrochinons, ist.

Die tinktorielle Verwendbarkeit des wässerigen Nusschalenextrakts ist vielleicht gerade durch die Gegenwart eines solchen Hydrojuglonglycosids bedingt.

Acetyljuglon,  $C_{10}H_5O_2(O \cdot C_2H_3O)$ .

Der Phenolcharakter des Juglons documentirt sich ausser in seinem Verhalten gegen Alkalien, Bildung eines Kupfersalzes u. s. w. besonders deutlich darin, dass man es mit Leichtigkeit in eine Acetylverbindung überführen kann. Auch F. Mylius hat mittlerweile diese Beobachtung gemacht.

Wir haben zur Darstellung des Acetyljuglons das Juglon in Portionen von je 10 oder 15 g mit dem 4—5fachen Gewicht an Essigsäureanhydrid 6—10 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten (eventuell nach dem Schütteln der öfters übersättigt bleibenden Lösung) krystallisirt die gebildete Substanz in bräunlich gelben Nadeln aus und lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht in schönen hellgelben fettglänzenden Blättchen oder auch grösseren Tafelchen erhalten, welche mit den Nadeln oder Prismen des dunkelgelbrothen Juglons nicht verwechselt werden können.

Die Analyse der bei 80° getrockneten Verbindung zeigt, dass eine Acetylgruppe eingetreten ist und also ein Monoacetyljuglon,  $C_{10}H_5O_2(O \cdot C_2H_3O)$ , vorliegt:

	Ber. für $C_{12}H_8O_4$	Gefunden
C	66.67	66.56 pCt.
H	3.70	3.79 „
O	29.63	— „

Beiläufig bemerkt, ist dieses Produkt isomer mit den Naphtalindicarbonsäuren  $C_{10}H_6(CO_2H)_2$  und zufällig polymer mit dem Benzochinon ( $2 \cdot C_6H_4O_2 = C_{12}H_8O_4$ ).

<sup>1)</sup> Compt. rend. 84, 393.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [5], 23.

Das Acetyljuglon ist in Wasser nur sehr wenig mit schwach gelblicher Farbe, sehr wenig auch in kaltem, leicht dagegen in siedendem Alkohol, mässig leicht in Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, ungemein leicht dagegen in Chloroform löslich. Es schiebt aus den meisten dieser Lösungsmittel in schönen hellgelben flachen Tafeln, die beiderseits stumpf zugespitzt sind, oder in dünnen flachen Prismen an.

Es schmilzt (nach mehrere Grade vorher beginnendem Sintern) bei 154—155° ohne Zersetzung zu einer rothen Flüssigkeit, und sublimiert in prächtigen viele Centimeter langen dünnen Blättern. Auch mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; die Dämpfe besitzen, aber schwächer wie beim Juglon, den Geruch nach Chinon und nach Nusschalen, und reizen zum Niesen und Husten.

Die Ausbeute an Acetyljuglon ist reichlich, aber nicht quantitativ; sie betrug durchschnittlich 70 pCt. vom angewandten Juglon. In der Essigsäureanhydridmutterlauge ist noch etwas davon neben harzigen schwarzen Produkten enthalten und kann durch Fällen der Lauge mit Wasser, Lösen des getrockneten Niederschlags in Benzol und vorsichtigen Zusatz von Petroläther (zur Anfüllung des Harzes), bis die schwärzliche Lösung hell rothgelb geworden ist, schliesslich Eindunsten der letzteren gewonnen werden (F. P. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 154—155°).

Salze des Acetyljuglons haben wir bis jetzt noch nicht zu isoliren gesucht. Beim Uebergiessen mit verdünnter Natronlauge löst es sich (im Gegensatz zum Juglon nur langsam) mit brauner Farbe; die wässrig-alkoholische Lösung wird durch etwas wässriges Alkali wie die des Juglons prächtig purpurn gefärbt. Es tritt hierbei Verseifung ein, denn wenn man die Lösung vor dem Alkalizusatz mit Wasser so stark verdünnt hat, dass sie fast farblos erscheint, dann Alkali und dann wieder verdünnte Salzsäure zusetzt, so hat sie nunmehr die gelbe Farbe der Juglonlösungen von annähernd gleichem Gehalt, wie dies vergleichende Versuche gezeigt haben. Merkwürdiger Weise verhält sich alkoholisches Kali oder Natron gegen eine alkoholische Acetyljuglonlösung anders wie gegen eine wässrige: es entsteht keine purpurne, sondern eine intensiv grüne Färbung, die auch beim Verdünnen mit Wasser schmutzig grün bleibt, aber unbeständig ist und beim Aufbewahren oder Erwärmen schnell schmutzig violettbraun wird. Durch diese Reaktion sind Acetyljuglon und Juglon scharf unterscheidbar (s. o.)



Der Chinoncharakter des Juglons ist von dem Einen von uns schon hervorgehoben und auch schon von Vogel und Reischauer

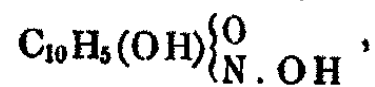


vermuthet worden; er wird besonders wahrscheinlich durch die von uns zuerst beobachtete Reducirbarkeit zu einer Hydroverbindung, die sich leicht wieder zum Juglon oxydirt. Um für ihn weitere Beweise zu erbringen, haben wir das durch die Untersuchungen V. Meyer's und seiner Schüler so schnell zu einem wichtigen Reagens gewordene salzsaure Hydroxylamin auf das Juglon einwirken lassen.

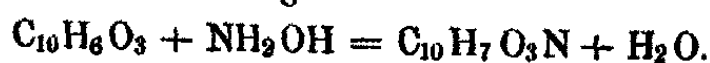
Je 5 g Juglon wurden mit dem 20fachen Gewicht Alkohol und 4.2 g (= 2 Moleküle) reinem salzsauren Hydroxylamin unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure am Rückflusskühler ein bis zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktion scheint schon beim Erwärmen einzutreten, da sich das Juglon schnell unter Braunfärbung bis auf einen geringen schwärzlichen Rückstand löst. Die erkaltete und filtrirte Lösung wurde durch Wasser gefällt, der Niederschlag aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation, oder auch durch Krystallisiren aus Eisessig erhielt man die Verbindung in prächtigen rothen stark glänzenden dem sublimirten Alizarin sehr ähnlichen Nadeln oder dünnen Prismen. Ihre Analysen ergaben die Formel  $C_{10}H_7O_3N$ .

	Berechnet	Gefunden
C	63.49	63.75 pCr.
H	3.70	4.06 »

Der Stickstoff wurde in der Substanz besonders nachgewiesen. Es ist daher an die Stelle eines Sauerstoffatoms die Oximid-Gruppe (= N.OH) getreten, und somit ein »Juglonoxim« oder »Jugloxim«,



entstanden, nach der Gleichung



Das Jugloxim ist in heissem Alkohol oder Eisessig sehr leicht, auch in der Kälte ziemlich leicht, weniger in Aether, in Wasser nur sehr wenig mit gelber Farbe löslich. Es schmilzt bei etwa  $187-187\frac{1}{2}^{\circ}$  unter lebhafter Zersetzung, beginnt sich aber schon von etwa  $175^{\circ}$  an zu lösen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv blutrother Farbe und wird aus der Lösung in orangefarbenen Flocken gefällt; hat man aber bis zum beginnenden Sieden erhitzt, so bleibt die Lösung beim Verdünnen klar und nimmt durch Uebersättigen mit Alkali eine purpurne Färbung an; mithin ist vielleicht die Oximgruppe wieder abgespalten worden. Letztere Abspaltung tritt bei kurzem Erhitzen der Substanz mit einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und Eisessig zum Sieden nicht ein.

Mit Schwefelsäure und Phenol giebt das Jugloxim nicht die Liebermann'sche Reaktion (die rothe Farbe bleibt bei Alkali-zusatz).

In verdünnter Natronlauge löst es sich mit schön intensiv blutrother Farbe, und wird (auch nach kurzem Aufkochen) durch Säure unverändert in gelben Flocken gefällt. Auch in Ammoniak ist es mit gelbrother Farbe löslich.

In ähnlicher Weise wie Juglon reagirt auch das Acetyljuglon mit salzsaurem Hydroxylamin. Das so entstehende Produkt ist indessen nicht das erwartete Acetyljugloxim,  $C_{10}H_5(OC_2H_3O)\left\{\begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot OH\right.$ , sondern identisch mit dem Jugloxim, wie seine Eigenschaften (F. P. 187°, bei 184° schon starke Bräunung) und die Analyse zeigen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{10}H_5(C_2H_3O)O_3N$	$C_{10}H_7O_3N$	
C	62.34	63.49	63.64 pCt.
H	3.89	3.70	3.69 »

Durch den Einfluss der aus dem salzsauren Hydroxylamin frei werdenden Säure ist also eine Verseifung der Acetylverbindung eingetreten. Versuche, diese Verseifung durch Zusatz der berechneten Menge Natriumcarbonat zum Reaktionsgemisch zu vermeiden, haben nur zu anscheinend amorphen Produkten geführt.

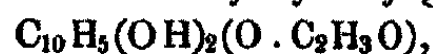
Das Jugloxim besitzt, nebenbei bemerkt, dieselbe Zusammensetzung wie Nitronaphtol,  $C_{10}H_7NO_3$ .

#### Doppeloxim des Juglons.

Vorläufige Versuche haben ergeben, dass das Jugloxim bei erneuter Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei 140° weiter verändert wird, indem eine nur undeutlich aus Alkohol, gut dagegen aus Eisessig in gelblichen Nadeln oder dünnen Prismen krystallisirende Verbindung entsteht, welche in den genannten Lösungsmitteln weit schwerer löslich ist als das Jugloxim. Auch diese Verbindung löst sich in Alkali, mit rothgelber Farbe, wird aus der Lösung durch Säuren wieder in hellgelben Flocken gefällt; sie löst sich, ebenfalls mehr orangefarben als Jugloxim, auch in concentrirter Schwefelsäure, sowie ein wenig in concentrirter Salzsäure. Nach stärkerem Erhitzen mit der Schwefelsäure zeigt es ähnliche Reaktionen wie das analog behandelte Jugloxim. Beim Erhitzen für sich bleibt es bis über 200° unverändert, beginnt sich von 215° an etwas zu bräunen, und verpufft bei einer wenig über 225° liegenden Temperatur lebhaft unter Verkohlung.

Auch Phenylhydrazin wirkt auf Juglon ein.

Wie das Juglon, so wird auch das Acetyljuglon von reducirenden Agentien, z. B. Eisessig und Zinkstaub, in eine krystallisirende Hydroverbindung, offenbar in Monoacetylhydrojuglon,



übergeführt, welches sich gleich wieder zur ursprünglichen Verbindung oxydirt.

Juglonsäure,  $C_8H_4N_2O_3$ .

Da sowohl Juglon wie Acetyljuglon durch Kaliumpermanganat anscheinend fast völlig verbraunt werden, haben wir als Oxydationsmittel verdünnte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.15) in Anwendung gebracht. Ein Einschliessen auf  $130^\circ$  ist hierbei nicht erforderlich (zudem explodirten die Röhren wiederholt), vielmehr findet die Oxydation schon beim Kochen am Rückflusskühler statt. Auf 10 g Juglon wurden 200 g Säure verwendet, und das Erhitzen, bei welchem sich das Juglon (Acetyljuglon) allmählich unter Entwicklung rother Dämpfe auflöst, 6–10 Stunden fortgesetzt. Das anfangs in der Kühlröhre reichlich auftretende nadelförmige Sublimat von Juglon (Acetyljuglon) war alsdann nicht mehr zu beobachten. Die eine geringe Menge bräunlichen Harzes enthaltende Lösung setzt beim Erkalten ein wenig eines gelblichen Pulvers ab (das in Alkohol, Aether, Benzol schwer, in Alkali leicht mit blutrother Farbe löslich ist). Die filtrirte Lösung wurde 4 bis 6 mal ausgeäthert; es ging eine organische Säure (neben Salpetersäure) in den Aether, während in der extrahirten wässerigen Lösung Oxalsäure nachweisbar war. Schüttelt man die ätherische Lösung mit einer zur Neutralisation nicht völlig genügenden Menge mässig verdünnter Ammoniaklösung, so verwandelt sich letztere in einen Krystallbrei eines Ammoniaksalzes, das abgesogen und unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak aus wenig Wasser umkrystallisirt werden kann. Aus den abgesogenen Laugen, und aus der mit verdünntem Ammoniak vollends ausgeschüttelten ätherischen Lösung erhält man weitere Quantitäten dieses Salzes, neben dunkel gefärbten Produkten, die noch nicht weiter untersucht sind.

Statt obigen Verfahrens zur Isolirung der gebildeten Säure, die wir Juglonsäure nennen wollen, kam bei der Oxydation des Acetyljuglons, welche übrigens fast glatter als die des Juglons zu erfolgen scheint, ein anderes Verfahren in Verwendung. Die salpetersaure Lösung wurde mit concentrirter Kalilösung versetzt, bis der grösste Theil der Säure abgestumpft war, wodurch die gelbe Farbe der Lösung in Rothgelb überging. Beim Erkalten krystallisirte alsbald in reichlicher Menge ein Kalisalz aus, welches derselben Juglonsäure zukommt, und leicht durch Krystallisation aus salpetersaurer Lösung weiter gereinigt werden konnte.

Das genannte Ammoniaksalz krystallisirt entweder in dünnen bräunlichgelben Nadeln, oder gewöhnlicher in schönen rothgelben kompakten, schiefwinkligen Tafeln, die sehr leicht schon in kaltem Wasser, in Alkohol weniger löslich sind.

Bei 90° getrocknet, und der Analyse unterworfen, gab es Zahlen, welche die Zusammensetzung  $C_8H_{10}N_4O_9$  erweisen.

Ber. für $C_8H_{10}N_4O_9$		Gefunden.	
C	31.38	31.77	— pCt.
H	3.27	3.62	— „
N	18.30	—	18.83 „
O	47.05	—	—

Die Verbindung erscheint demnach als das neutrale Ammoniak-salz einer Dinitrooxyphthalsäure,  $C_8H(OH)(NO_2)_2(COO.NH_4)_2$ .

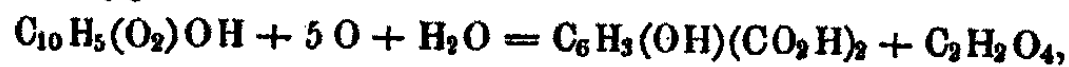
Das beschriebene Kalisalz krystallisirt aus selbst ziemlich stark essigsäuren oder salpetersäuren Lösungen unverändert, und ist daher offenbar ein saures Salz. Die Analysen erweisen die Formel  $C_8H_3KN_2O_9$ . Beim Erhitzen verpufft es sehr lebhaft; ebenso das Ammoniak-salz, aber minder stark.

Die freie Säure,  $C_8H_4N_2O_9$ , ist in Wasser, Alkohol und Aether ungemein löslich, so dass es schwer hält, sie krystallisirt zu erhalten.

Sie ist in wässriger Lösung fast farblos, die Lösung wird durch Spuren Alkali gelb gefärbt.

Chlorbaryum erzeugt in der neutralen oder auch angesäuerten Lösung des Ammoniak-salzes bald eine Krystallisation von derben gelben Täfelchen, jedoch mischt sich, soweit bis jetzt beobachtet, stets ein anderes schwerer lösliches, in hellgelben Nadeln krystallisirendes Salz bei, welches wir für das saure Salz halten. Auch Calcium- und Silbersalze sind leicht zu erhalten.

Offenbar entsteht bei dieser Oxydation des Juglons in erster Linie eine Oxyphthalsäure:

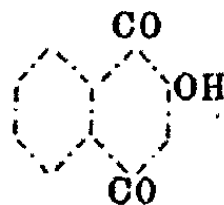


welches aber, wie das Phenol selbst, leicht nitrirbar ist und daher durch die Salpetersäure in ein Dinitroderivat übergeführt wird.

Wir werden versuchen, ob andere Oxydationsmittel direkt zu einer Oxyphthalsäure führen.

#### Constitution des Juglons.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche setzen ausser Zweifel, dass das Juglon in der That ein Oxynaphtochinon ist. Von dem bereits bekannten Oxynaphtochinon (F. P. 190°),



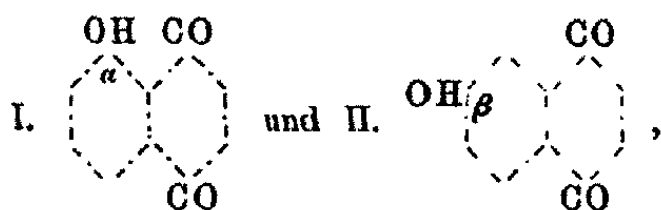
dem einzigen möglichen Oxy- $\alpha$ -naphtochinon, das bei der Oxydation

nach der Theorie Phtalsäure zu liefern im Stande ist, ist es mit Bestimmtheit verschieden, unter Anderem durch seine geringe Beständigkeit gegen Wasser und gegen Alkalien, ferner besonders durch seine Oxydirbarkeit zur Phtalsäure.

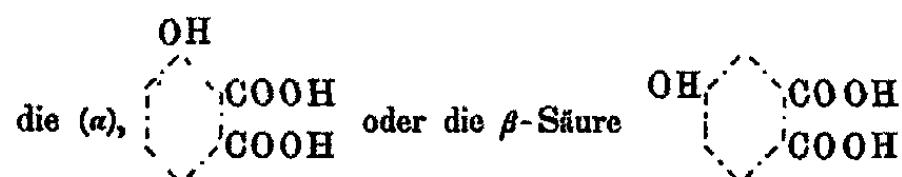
Die Bildung der Juglonsäure, eines Derivates einer Oxyphthalsäure, aus dem Juglon zeigt deutlich, dass in diesem das Hydroxyl sich nicht in demselben Benzolkern befindet, wie die Chinongruppen. Man kann also die Constitution des Juglons durch die Formel:

$C_6H_3(OH)(C_4H_2 \cdot O_2)''$ , gleich  $C_6H_2 \cdot O_2 \cdot (C_4H_3 \cdot OH)''$  ausdrücken.

Die weitere Erkenntniss der Constitution des Juglons hängt nun davon ab, von welchem Naphtochinon es sich ableitet und welche der beiden theoretisch möglichen und bekannten Oxyphthalsäuren bei der Oxydation entsteht. Bezüglich ersterer Frage ist allerdings die Möglichkeit nicht ausser Betracht zu lassen, dass ausser den beiden zur Zeit bekannten Naphtochinonen noch andere später mögen aufgefunden werden, von deren einem sich das Juglon ableiten könnte. Aber wenn man von dieser zur Zeit durch keine Anhaltspunkte gestützten Möglichkeit absieht, so bleibt doch noch die Frage zu entscheiden, ob es ein Derivat des  $\alpha$ - oder des  $\beta$ -Naphtochinons ist. Ersterem steht es in seinen Eigenschaften weit näher als letzterem, da es wie das  $\alpha$ -Naphtochinon nach Chinon riecht und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Freilich reagirt es, im Gegensatz zur  $\alpha$ -Verbindung, wie das  $\beta$ -Naphtochinon zum zweiten Mal mit Hydroxylamin, aber da zur Zeit das Verhalten der Oxychinone gegen Hydroxylamin noch nicht erforscht ist, und sehr wohl möglich ist, dass die Gegenwart des Hydroxyls auf die Eigenschaften der Chinone hierbei einen modificirenden Einfluss ausübt, so erscheint die Ansicht sehr wohl discutabel, dass das Juglon ein Oxy- $\alpha$ -naphtochinon ist. Will man aber diese Ansicht gelten lassen, so kommen für jenes nur die beiden folgenden Formeln in Betracht:

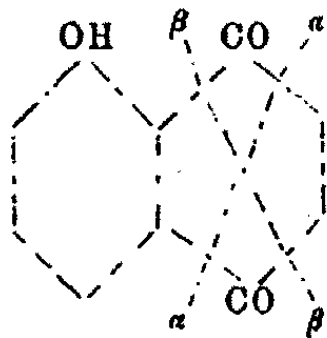


und ob dann das Hydroxyl die  $\alpha$ - oder die  $\beta$ -Stellung inne hat, wird sich daraus erkennen lassen, welche der beiden Oxyphthalsäuren,



bei der Oxydation des Juglons entsteht resp. der Juglonsäure zu Grunde liegt. Nitroverbindungen dieser Oxyphtalsäuren sind allerdings unseres Wissens noch unbekannt, so dass ein direkter Vergleich mit der Juglonsäure dormalen noch nicht möglich ist. Indessen dürfte es wohl möglich sein, sei es durch Eliminirung der Nitrogruppen der letzteren Säure, sei es durch Nitrirung der Oxyphtalsäuren oder endlich durch ein anderes Oxydationsverfahren des Juglons, die Entscheidung herbeizuführen.

Immerhin wollen wir gleich hier bemerken, dass das Resultat eines von Mylius ausgeführten Versuchs zu Gunsten der ersteren Formel verwendbar ist. Mylius hat beim Schmelzen der Hydrojuglone mit Kali das Auftreten von (Phenol) Salicylsäure und *m*-Oxybenzoësäure beobachtet. Obgleich man im Allgemeinen mit Schlüssen aus den Ergebnissen von Kalischmelzen sehr grosse Zurückhaltung beobachten muss, so sind doch bei solchen, welche zu Oxybenzoësäuren führen, molekulare Umlagerungen (ausser der bekannten hier nicht zutreffenden der Salicylsäure in *p*-Oxybenzoësäure) nur in selteneren Fällen wahrgenommen worden. Aus einem Oxynaphtochinon der Formel I. sollte in der That bei einer einerseits bis zur Linie  $\alpha\alpha$ , andererseits bis  $\beta\beta$  sich erstreckenden Zersetzung:



Salicylsäure und *m*-Oxybenzoësäure gebildet werden.

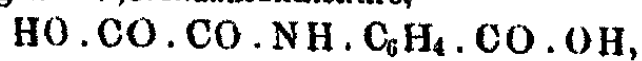
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Heidelberg und Altona, den 15. Januar 1885.

34. Guido Pellizzari: Ueber Amidobenzoësäurederivate der Bernsteinsäure, Sebaoylsäure und Phtalsäure.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten XVII, 401 hat Hugo Schiff eine Anzahl von Verbindungen der Benzamoxalsäure,



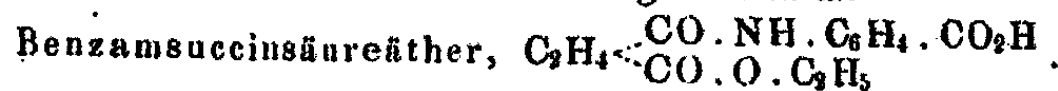
kurz beschrieben und zugleich verschiedene Reihen von Homologen dieser Verbindung angedeutet. Von entsprechenden höheren Homologen der Oxalsäure hat er nur einige Notizen über das Verhalten des Malonsäureäthers gegeben. Auf seine Aufforderung hin habe ich nun das Verhalten der Aether weiterer Homologen zu Amidobenzoësäure (1. 3) studirt und gebe in Folgendem eine summarische Uebersicht der hierbei erzielten Resultate.

Lässt man eine Lösung von 10 g Amidobenzoësäure in 20 ccm Bernsteinsäureäther und 10 ccm Alkohol zwei Tage lang rückfliessend kochen, so setzt sich allmählich ein weisses Krystallpulver ab und die Lösung enthält noch eine zweite, gut krystallisirende Verbindung. Man dampft das Lösungsmittel ab und krystallisirt aus Alkohol. Als wenigst lösliche Verbindung erhält man zunächst ein weisses Krystallmehl, welches erst gegen 300° unter Zersetzung schmilzt. Bei der Analyse ergab sich diese Verbindung als

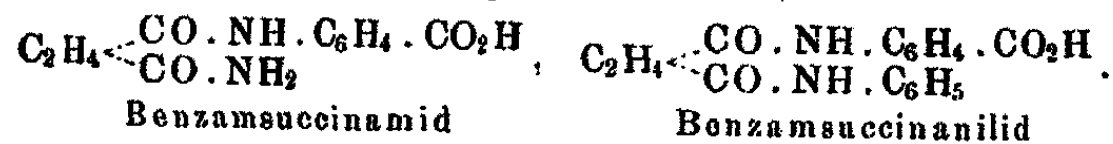


eine Verbindung, welche bereits 1872 von Muretow (diese Berichte V, 330) erhalten worden ist. Zur Bestätigung habe ich auch das Baryumsalz der Säure analysirt.

Der in Alkohol löslichere Antheil ergibt sich als



Er krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, bei 174° schmelzenden Blättern. Bei Behandlung mit Ammoniak oder Anilin giebt er die beiden Verbindungen:



Benzamsuccinamid

Benzamsuccinanilid

Das Amid erhält man zunächst als sein in Wasser lösliches Ammoniaksalz, aus dessen Lösung man es durch Salzsäure abscheidet. Aus Alkohol krystallisirt, schmilzt es bei 228—229°.

Das ebenfalls aus Alkohol krystallisirte Anilid schmilzt bei 252°. Lässt man die Einwirkung des Anilins auf den Benzamsuccinsäure-

äther zu lange andauern, dann erfolgt dessen Zersetzung in Alkohol, Succinyläther und Amidobenzoësäure, welche letztere zum Theil in Amidobenzanilid übergeht.

Verseift man den Aether mit Baryhydrat und zersetzt das Baryumsalz durch Salzsäure, so erhält man die

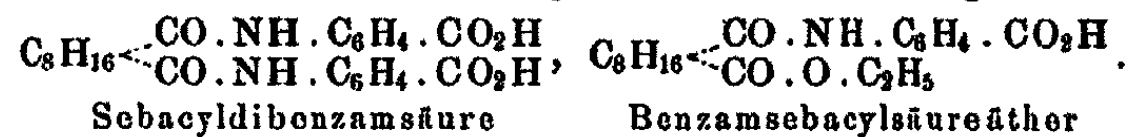


in farblosen, bei 222–223° schmelzenden Prismen. Schon beim Schmelzen verliert diese Säure ein Molekül Wasser und verwandelt sich in



welche erst bei 235° schmilzt. Auch diese Verbindung ist bereits von Muretow (l. c.) erhalten worden, und zwar durch Schmelzen von Bernsteinsäure mit Amidobenzoësäure. Ich habe die letztere Verbindung nach Muretow's Angaben dargestellt und die Identität beider Verbindungen mit Sicherheit nachgewiesen.

Sebacylsäureäther reagirt, trotz des weit höheren Kohlenstoffgehalts, auf Amidobenzoësäure in gleicher Weise wie die Aether der niederen Homologen. Am besten lässt man eine Lösung von 10 g Amidobenzoësäure in 30 ccm Sebacyläther und 10 ccm Alkohol zwei Tage lang rückfließend kochen und trennt dann, wie oben angegeben, durch Alkohol die darin sehr ungleich löslichen Verbindungen:

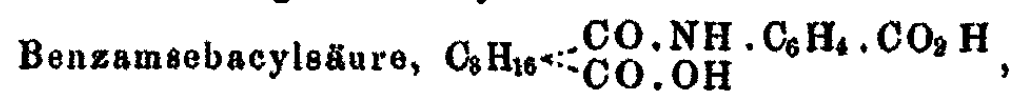


Erstere Verbindung ist ein weisses Pulver, welches sich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig löst, bei 275° schmilzt und mit den Alkalien leicht lösliche Salze bildet. Säure und Baryumsalz wurden analysirt.

Der Aether krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Schuppen, welche bei 146° schmelzen und sich auch bei 200° im Röhrchen nicht zersetzen. Das Baryumsalz des Aethers, welches ebenfalls analysirt wurde, bildet prachtvolle, silberglänzende Blätter. Ammoniak und Anilin wirken auf diesen Aether erst bei ziemlich hoher Temperatur ein und unter diesen Verhältnissen erhält man neben Amidobenzoësäure (resp. Amidobenzanilid) nur Sebamid oder Sebanilid. Das Letztere wurde zum Vergleich direkt aus Sebacylsäure und Anilin dargestellt und in silberglänzenden, bei 198° schmelzenden Schuppen erhalten.

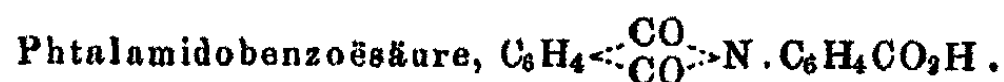


Durch Verseifung des Sebacylbenzamsäureäthers erhält man die



welche aus wässrigem Alkohol in farblosen, bei 192—193° schmelzenden Prismen anschießt. Beide Säuren können auch direkt durch Schmelzen von Sebacylsäure mit Amidobenzoësäure erhalten und durch Alkohol von einander getrennt werden.

Bei Einwirkung von Phtalsäureäther auf Amidobenzoësäure muss Zusatz von Alkohol vermieden werden, da bei dessen Gegenwart keine Umsetzung erfolgt. Aus den in Alkohol löslichen Produkten der Reaktion können durch Benzol zwei krystallisirte Verbindungen abgeschieden werden; ein in Benzol wenig löslicher Antheil, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 282° schmilzt und nichts anderes ist als die bekannte



Der in Benzol löslichere Antheil krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten, farblosen, bei 152° schmelzenden Nadeln, welche sich in kalten, kaustischen Alkalien nicht lösen, damit gekocht aber eine Lösung von Phtalamidobenzoësäure geben. Bei der Analyse erwies sich die Verbindung als



Er wurde mit den gleichen Eigenschaften durch Aetherificirung mittelst Salzsäure erhalten. Er entsteht auch beim Erhitzen von Phtalamidobenzoësäure mit Phtalsäureäther. Da nun diese Säure mit Alkohol allein keinen oder vielleicht nur äusserst wenig Aether bildet, so ist anzunehmen, dass bei obiger Reaktion sich der Aether durch Einwirkung von überschüssigem Phtalsäureäther auf zuerst entstandene Phtalamidobenzoësäure gebildet habe.

Florenz. Prof. Schiff's Laboratorium.

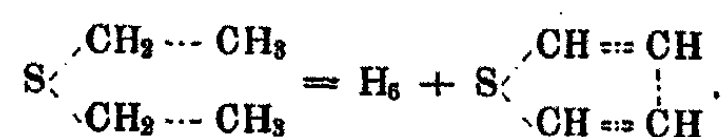
## 35. Victor Meyer: Synthesen des Thiophens.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Wie mein hochverehrter Freund Kekulé mir gütigst mittheilt, hat er Thiophen synthetisch erhalten, indem er Schwefeläthyl- dämpfe durch eine glühende Röhre leitete.

Diese, sowie ähnliche Synthesen des Thiophens sind schon vor längerer Zeit in meinem Laboratorium ausgeführt, aber noch nicht publicirt worden, da keine derselben sich als eine ergiebige Darstellungsmethode erwies. Trotzdem möge es nun gestattet sein, dieselben kurz mitzuthellen.

Hr. Dr. A. Calm — der hoffnungsvolle junge Docent, welcher an dem Tage, da ich dieses schreibe, zur Erde bestattet wird — versuchte, die jetzt übliche Formel des Thiophens durch die oben erwähnte Synthese desselben zu stützen:

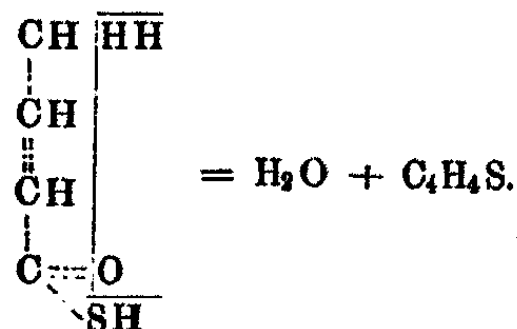


Er erhielt in der That eine Flüssigkeit, welche die Indophenin- reaktion in ausgezeichneter Weise zeigte. Eine nähere Untersuchung der Reaction, zumal eine Bestimmung der Ausbeute an Thiophen, ist bisher nicht vorgenommen.

Hr. Dr. Nahnsen hat eine ganze Reihe von Thiophensynthesen ausgeführt. Zunächst erhielt er Thiophen beim Leiten von Aethylen oder Leuchtgas über erhitzten Pyrit.

Ligroindämpfe, an Stelle des Aethylens angewandt, ergaben dasselbe Resultat.

Mehr Interesse als diese pyrogenen Synthesen boten Reactionen, welche bei niederer Temperatur verlaufen. Crotonsäure (F. P. 72°), mit Schwefelphosphor in eine Thiosäure verwandelt, liess die Bildung von Thiophen möglich erscheinen, gemäss der Gleichung:



Hr. Nahnsen hat daher Crotonsäure mit dem doppelten Gewicht Schwefelphosphor eine halbe Stunde im Sieden erhalten und dann die Masse mit Ligroin ausgezogen. In dem Extrakte liess sich das

Thiophen durch seine schönen Farbenreaktionen mit Leichtigkeit nachweisen.

Aehnlich wie Crotonsäure verhält sich auch normale Buttersäure, welche bei dreistündigem Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Schwefelphosphor, neben erheblichen Mengen von Thiobuttersäure, Thiophen gab.

Von besonderem Interesse ist, dass Isobuttersäure, wie nach ihrer Constitution zu erwarten, bei gleicher Behandlung keine Spur von Thiophen erzeugt.

Gewöhnliche Valeriansäure, als wirkliche Homologe der Normalbuttersäure, liess die Bildung von Thiotolen erwarten. Als Hr. Nahusen diese Säure mit dem Sechsfachen der theoretischen Menge Phosphorpentasulfid eine halbe Stunde lang kochte und die Masse dann mit Ligroin auszog, gewann er in der That eine Flüssigkeit, welche die Laubenheimer'sche Reaction in prächtiger Weise gab.

Noch sei mitgetheilt, dass Hr. Nahusen auch aus Paraldehyd beim längeren Kochen mit Schwefelphosphor und aus gewöhnlichem Aether beim Erhitzen mit dem Sulfid auf 300° Thiophen gewann. Bei all diesen Reactionen entsteht dasselbe aber nicht in solchen Mengen, dass man berechtigt wäre, dieselben als Stützen für irgend eine Strukturformel des Thiophens anzuführen.

Zürich, den 25. Januar 1835.

### 36. W. H. Perkin (junior): Ueber die Dehydracetsäure.

[II. Mittheil. aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 29. Januar.)

Nachdem Knorr<sup>1)</sup> und Paal<sup>2)</sup> in überzeugender Weise dargethan haben, dass die Pyro- und Carbopyrotritaräure Abkömmlinge des Furfurans sind, liegt die Vermuthung nahe, dass die unter ähnlichen Umständen sich bildende Dehydracetsäure auch in Bezug auf ihre Constitution diesen Säuren verwandt ist.

Unter diesen Umständen möchte ich nicht länger zaudern, die seit meinen letzten Publikationen gemachten Erfahrungen zu veröffentlichen, weil alle neuen Beobachtungen über diesen Körper von Interesse sind und ich mir das Recht wahren möchte, meine schon vor längerer Zeit begonnenen Untersuchungen über die Dehydracetsäure weiter zu verfolgen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1641 u. 2863.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2756.

In der ersten Mittheilung von Bernhart und mir<sup>1)</sup> über die Dehydracetsäure wurde bewiesen, dass diese Säure eine Ketongruppe enthalten muss, da sich dieselbe sowohl mit Phenylhydrazin als auch mit Hydroxylamin zu Hydrazindehydracetsäure resp. Dehydracetsäureoxim sehr leicht verbindet.

Bei der weiteren Verfolgung dieser Versuche war es zunächst nothwendig, zu probiren, ob es nicht möglich wäre, zwei Ketongruppen in derselben nachzuweisen, da die Dehydracetsäure  $C_8H_8O_4$  ausser den Sauerstoffatomen der Carboxylgruppe bekanntlich noch zwei Sauerstoffatome enthält. Es gelang indessen nicht, selbst bei der Anwendung eines grossen Ueberschusses von salzsaurem Phenylhydrazin, ein zweites Molekül einzuführen.

Auch lässt sich die Lösung der Hydrazindehydracetsäure in Alkalien beim Stehen mit Natriumamalgam nicht reduciren, sondern es wird beim Ansäuern dieselbe Verbindung unverändert abgeschieden.

Es ist also sicher, dass das vierte Sauerstoffatom der Dehydracetsäure nicht in der Ketonform an Kohlenstoff gebunden ist.

Es war zunächst möglich, dass dieses Sauerstoffatom in Form von Hydroxyl vorhanden sein konnte und dass die Dehydracetsäure eine Oxysäure wäre.

Da es aber nicht gelang, selbst nach längerem Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat derselben darzustellen, ist es bewiesen, dass dies nicht der Fall sein kann.

Es ist also wahrscheinlich, dass das vierte Sauerstoffatom der Dehydracetsäure in der Furfuranform vorhanden ist.

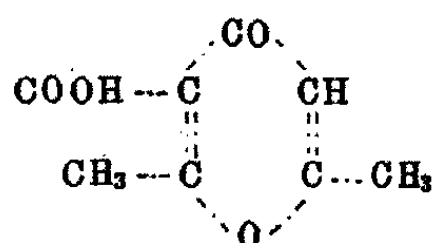
Versucht man jetzt eine Formel aufzustellen, in welcher die Furfuranbildung enthalten ist, so sieht man leicht ein, dass dies nur bei zweibasischen Säuren in der Carbopyrotritar Säure möglich ist, welche durch den Austritt von einem Molekül Wasser entstehen.

Die Dehydracetsäure entsteht aus zwei Molekülen Acetessigsäure durch Austritt von zwei Molekülen Wasser:



und da sie einbasisch ist, so folgt daraus, dass die Carboxylgruppe eines Moleküls der Acetessigsäure in irgend einer Weise in die Reaction tritt.

Dadurch ergibt sich die folgende Formel als die wahrscheinlichste:



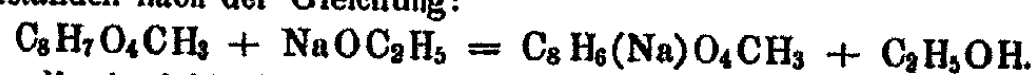
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1522.

Auffallende Eigenschaften zeigte der Methyläther der Dehydracetsäure. Dieser Körper ist sehr leicht löslich in Wasser und besitzt ausgesprochene Säureeigenschaften, da die wässrige Lösung sogar ganz deutlich sauer reagiert. Behandelt man die Lösung dieses Aethers in absolutem Aether mit der, für die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Natrium berechneten Menge von Natriumäthylat, ebenfalls in absolutem Aether gelöst, so scheidet sich sofort eine rosagefärbte Natriumverbindung aus.

Diese wurde mittelst einer Saugpumpe rasch abfiltrirt, mit Aether gut gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt mit dem folgenden Resultat:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_6(Na)O_4CH_3$ 11.27 pCt.
	I.	II.	
Na	10.71	10.60	

Dieser Körper ist also eine wahre Natriumverbindung des Aethers, entstanden nach der Gleichung:

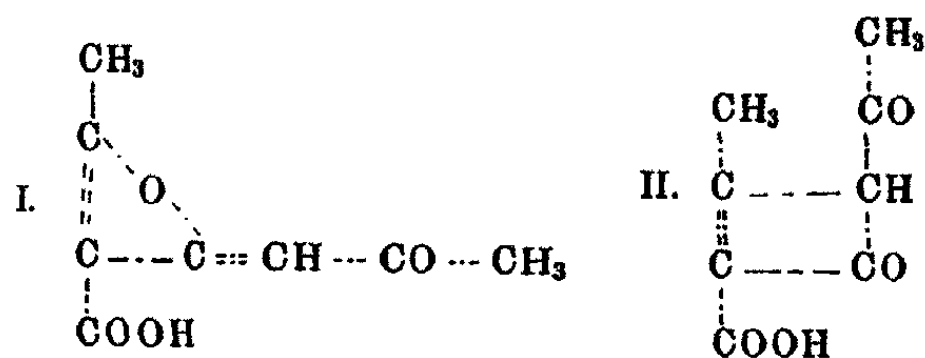


Dieselbe ist leicht löslich in Wasser.

Beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether bekommt man ein Oel, welches nach einiger Zeit theilweise krystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 85—90°, während der reine Dehydracetsäuremethyläther bei 90.5° schmilzt.

Betrachtet man jetzt die oben angegebene Formel, so sieht man, dass dieselbe eine CH-Gruppe enthält, welche zwischen einer Ketongruppe  $=CO$  und einer Aethergruppe  $\equiv C---O---$  sitzt. Ob diese Lage einen sauren Charakter des Wasserstoffatoms bedingt, lässt sich voraus nicht sagen, da analoge Fälle nicht vorhanden sind. Ich hoffe indessen, in der nächsten Zeit das Verhalten solcher Körper gegen Natrium zu untersuchen.

Von sonstigen Formeln für die Dehydracetsäure sind nur noch zwei denkbar:



Ein Körper von der ersten Formel sollte leicht Brom addiren, da eine doppelte Bindung ausserhalb des Ringes liegt, während die Dehydratsäure bekanntlich nur Substitutionsprodukte giebt.

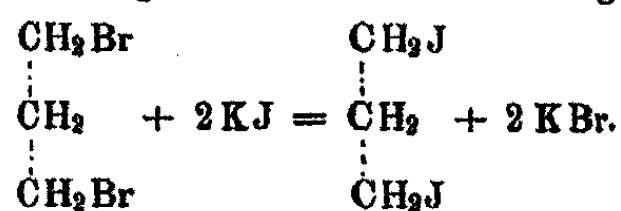
Ein Körper von der zweiten Formel sollte mit Phenylhydrazin eine Verbindung geben, welche zwei Phenylhydrazine enthält, da zwei Ketongruppen vorhanden sind.

## 37. W. H. Perkin (junior): Notiz über Trimethylenjodid:

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Behandelt man Trimethylenbromid mit einem Ueberschuss von Jodkalium in alkoholischer Lösung, so wird dasselbe fast quantitativ in Trimethylenjodid umgewandelt nach der Gleichung:



Um das Trimethylenjodid zu bereiten, wird reines Trimethylenbromid mit zweimal der berechneten Menge Jodkalium und etwas Alkohol etwa 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach einigen Minuten fängt eine deutliche Ausscheidung von Bromkalium an und das Gemisch färbt sich etwas gelblich. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die etwas bräunlich gefärbte ätherische Lösung wird dann mit Wasser gewaschen, mit Quecksilber geschüttelt, um etwas Jod zu entfernen, und dann mit Chlorecalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt fast reines Trimethylenjodid zurück, welches im Vacuum (bei 250 mm) zunächst fraktionirt wurde. Das Ganze ging zwischen 175—183° über als ein durch Jod etwas bräunlich gefärbtes Oel, welches wieder mit Quecksilber geschüttelt und weiter fraktionirt wurde, bis schliesslich eine fast farblose, bei 179° (250 mm) siedende Flüssigkeit erhalten wurde, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> J <sub>2</sub>
J	85.46	85.81 pCt.

Das Trimethylenjodid siedet bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 215—220°.

Bei —10° erstarrt es noch nicht.

Das specifische Gewicht eines über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Präparates war Folgendes:

$$\begin{aligned}
 d_{4^{\circ}}^{4^{\circ}} &= 2.59617, \\
 d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} &= 2.57612, \\
 d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} &= 2.56144.
 \end{aligned}$$

88. Heinrich Beckurts und Robert Otto: Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  beim Erhitzen mit Wasser und für sich.

[II. Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

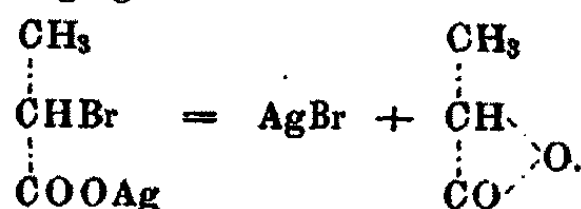
Nachdem wir vor längerer Zeit (diese Berichte XVI, 576) Mittheilungen über das Verhalten der Silbersalze der Halogensubstitute der Essigsäure beim Erhitzen für sich und in Wasser gemacht haben und bei dieser Gelegenheit analoge Versuche mit den Silbersalzen der Halogensubstitute der Propionsäure uns vorbehielten, sind wir nunmehr nach Abschluss des grösseren Theiles derselben in der Lage, über deren Ergebniss zu berichten.

Verhalten der Silbersalze von Halogensubstituten der Propionsäure.

$\alpha$ -Brompropionsäure.

Die Säure wurde nach der von Friedel und Machuca angegebenen Methode<sup>1)</sup>, durch mehrständiges Erhitzen von Propionsäure (1 Mol.) und Brom (2 Mol.) im geschlossenen Rohre auf  $180^\circ$  dargestellt. Der bei weitem grössere Theil des auf diese Weise erhaltenen Produktes siedete zwischen  $190$  und  $210^\circ$  und enthielt nach Beseitigung der Bromwasserstoffsäure, durch Verweilen über Aetzkalk, 52.5 pCt. Brom, während die Formel  $C_3H_5BrO_2$  52.3 pCt. Brom verlangt.

Das Silbersalz der  $\alpha$ -Brompropionsäure konnte weder durch Fällung der wässrigen, mit Ammoniak oder Natriumcarbonat neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat, noch durch Neutralisation der freien Säure mit Silbercarbonat in Wasser, rein, d. h. frei von Bromsilber erhalten werden, weshalb auf eine Untersuchung des Verhaltens des trocknen Silberbrompropionates beim Erhitzen verzichtet werden musste. Eventuell und falls das Salz sich analog dem chlor-essigsäuren Silber, welches beim Erhitzen für sich im Wesentlichen in Chlorsilber und Glycolid zerfällt, verhielte, würde es sich dabei unter gleichen Bedingungen in Bromsilber und Lactid zerlegt haben:



<sup>1)</sup> Ueber die Umwandlung der Propionsäure zu Milchsäure. Ann. Chem. Pharm. CXX, 285.

Um die beim Erhitzen des Silberbrompropionats in Wasser entstehenden Produkte kennen zu lernen, wurden 30 g  $\alpha$ -Brompropionsäure (2 Mol.) nach dem Verdünnen mit einer reichlichen Menge Wasser mit 28 g Silberoxyd (1 Mol.) neutralisirt und nun im Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit war in der über dem sich sehr schnell bildenden Bromsilber stehenden Flüssigkeit kein Silber mehr enthalten: das Filtrat vom Bromsilber enthielt nur noch Aethylidenmilchsäure, welche beim Eindunsten der Lösung als farblose syrupöse Flüssigkeit zurückblieb. Das daraus hergestellte Zinksalz bildete, übereinstimmend mit dem Zinksalze der durch Gährung entstehenden Aethylidenmilchsäure, kleine weisse, glänzende, zu Krusten vereinigte Nadeln, welche 3 Moleküle Krystallwasser enthielten und in Wasser schwer löslich waren.

0.519 g lufttrocknen Salzes verloren bei  $130^{\circ}$  0.095 g = 18.3 pCt.  $H_2O$  und gaben 0.142 g  $ZnO$  = 27.2 pCt.  $ZnO$ .

Die Formel  $(C_3H_5O_2)_2Zn, 3H_2O$  verlangt 18.1 pCt.  $H_2O$  und 27.2 pCt.  $ZnO$ .

Die Menge des bei dem in Rede stehenden Versuche abgechiedenen, von metallischem Silber freien Bromsilbers betrug 37 g. Die Zersetzung des brompropionsauren Silbers war also glatt nach Gleichung:



vor sich gegangen, wonach 36.8 g Bromsilber hätten entstehen müssen.

Die Unmöglichkeit der Darstellung des Silbersalzes der  $\alpha$ -Brompropionsäure veranlasste uns, den Versuch der Darstellung einiger anderen Salze der Säure zu machen.

**Kaliumsalz.** Aus der durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mittelst Kaliumcarbonat unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung erhaltenen neutralen Flüssigkeit schieden sich beim Verweilen über Aetzkalk bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle von Chlorkalium aus, während die Lösung mehr und mehr saure Reaktion annahm; der Verdunstungsrückstand bestand schliesslich aus einem dicken Syrup, Milchsäure, in welchem Krystalle von Bromkalium eingebettet waren. Aether nahm daraus die Säure auf mit Hinterlassung des Salzes.

Bei einem zweiten Versuche wurde die alkoholische Lösung der  $\alpha$ -Brompropionsäure vorsichtig mit Kaliumcarbonat genau neutralisirt. Auch hier schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure aus der bald syrupförmig und sauer werdenden Salzlösung Krystalle von Bromkalium ab. Als nun nach einiger Zeit die saure Reaktion durch Zusatz einer neuen Menge von Kaliumcarbonat aufgehoben wurde, trat bald beim Stehen im Exsiccator wieder saure Reaktion ein und so wiederholte sich nach erneuertem Zusatz von Carbonat bis zur neutralen Reaktion die Erscheinung, bis schliesslich alles  $\alpha$ -Brom-



propionsäuresalz in milchsaures Salz und Kaliumbromid verwandelt war. Dem Salzgemenge wurde, nachdem es in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt war, durch Schütteln mit Aether die Milchsäure entzogen, welche durch die Analyse ihres Zinksalzes wiederum als mit der durch Gährung entstehenden Aethylidenmilchsäure identisch erkannt wurde.

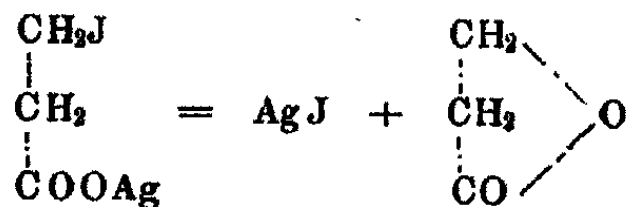
0.1907 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 120° 0.0342 g = 17.9 pCt. H<sub>2</sub>O. (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn, 3 H<sub>2</sub>O verlangt 18.2 pCt. H<sub>2</sub>O.

0.1565 g wasserfreien Salzes geben 0.0520 g ZnO = 26.7 pCt. Zn; (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn verlangt 26.7 pCt. Zn.

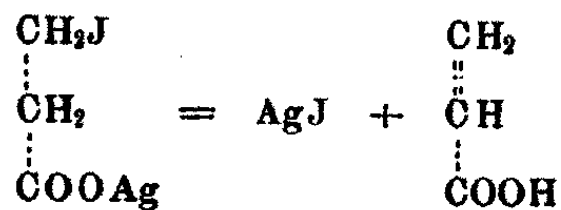
Bariumsalz. In eine wässrige Lösung von α-Brompropionsäure wurde Bariumcarbonat in kleinen Antheilen so lange eingetragen, als sich noch Kohlensäure entwickelte und bis eine kleine Menge des Salzes angelöst blieb, worauf filtrirt und das Filtrat, welches deutlich sauer reagirte, über Schwefelsäure gestellt wurde. Es hinterblieb eine terpenartige, amorphe Masse, welche, nachdem sie in dünner Schicht bei gewöhnlicher Temperatur fast eingetrocknet war, sich in kaltem absolutem Alkohol leicht und völlig auflöste. Die alkoholische Lösung gab beim Eindunsten einen spröden, leichtzerreiblichen, theils weissen porzellanartigen, theils durchsichtigen, glasartigen Rückstand, der zerrieben ein weisses Pulver gab, welches in wässriger Lösung nur sehr schwach saure Reaktion zeigte<sup>1)</sup>.

#### β-Jodpropionsäure.

Um zu entscheiden, ob sich trockenes β-jodpropionsaures Silber beim Erhitzen, analog dem Silbersalz der Chloressigsäure, nach Gleichung:



in Jodsilber und einen dem Lactid isomeren anhydridartigen Körper oder vielleicht in Jodsilber und Akrylsäure, gemäss der Gleichung:



zerlege, versuchten wir die Darstellung des in Rede stehenden Salzes,

<sup>1)</sup> Das Salz wurde bislang nicht analysirt; sollte es das Bariumsalz der Brompropionsäure sein, so werden wir sein Verhalten bei trockner Destillation untersuchen, um zu entscheiden, ob dabei Lactid sich bildet.

aber leider ohne Erfolg. Wird die Lösung der  $\beta$ -Jodpropionsäure, die wir nach dem von Beilstein angegebenen Verfahren <sup>1)</sup> darstellten, mit Silbernitratlösung versetzt, so fällt sofort ein reichliche Menge von Jodsilber enthaltender Niederschlag nieder und ebenso schied sich auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen mit Ammoniak oder Natriumcarbonat genau neutralisirten Lösung der Säure oder beim Eintragen von Silbercarbonat in die wässrige Lösung der freien Säure sogleich Jodsilber neben dem Silbersalze der Jodpropionsäure ab. Da hier nach das Halogen derselben noch leichter sich abspaltet, als das Brom der  $\alpha$ -Brompropionsäure, so musste auf den beabsichtigten Versuch verzichtet werden.

Um nun zu entscheiden, wie sich das Silbersalz beim Erhitzen in Wasser verhält, versetzten wir eine wässrige Lösung von 40 g  $\beta$ -Jodpropionsäure (2 Mol.) mit 28 g (1 Mol.) Silbercarbonat und erwärmten gelinde. Nach kurzer Zeit bestand der Niederschlag in der Flüssigkeit nur noch aus Jodsilber. Nachdem dieses abfiltrirt war, wurde die saure Lösung verdunstet; sie hinterliess einen syrupartigen aus Hydrakrylsäure bestehenden Rückstand. Das aus dieser Säure dargestellte, in Wasser sehr leicht lösliche Calciumsalz bildete, übereinstimmend mit dem Calciumsalze der Hydrakrylsäure, rhombische Prismen, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthielten, die bei 100° austraten. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

#### 1. Krystallisation.

0.471 g lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0.068 g H<sub>2</sub>O = 14.3 pCt. H<sub>2</sub>O.

0.397 g wasserfreien Salzes geben 0.254 g CaSO<sub>4</sub> = 18.2 pCt. Ca.

#### 2. Krystallisation.

0.283 g lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0.041 g H<sub>2</sub>O = 14.4 pCt. H<sub>2</sub>O und gaben 0.145 g CaSO<sub>4</sub> = 15.1 pCt. Ca.

Die Formel (CH<sub>2</sub>OH---CH<sub>2</sub>---COO)<sub>2</sub>Ca verlangt 18.3 pCt. Ca; die Formel (CH<sub>2</sub>OH---CH<sub>2</sub>---COO)<sub>2</sub>Ca, 2H<sub>2</sub>O 14.5 pCt. H<sub>2</sub>O und 15.7 pCt. Ca.

Das in Wasser ebenfalls leicht lösliche und sehr unbeständige Silbersalz derselben Säure war wasserfrei und bestand aus kleinen, weissen Warzen.

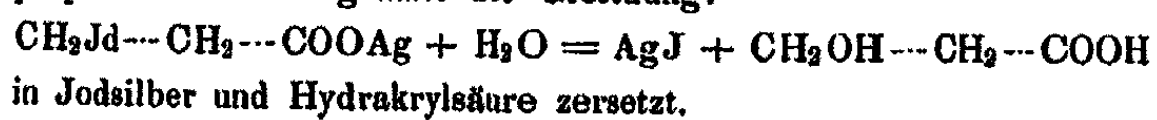
0.737 g des lufttrockenen Salzes geben 0.3985 g Ag = 54.1 pCt. Ag.

Die Formel CH<sub>2</sub>OH---CH<sub>2</sub>---COOAg verlangt 54.8 pCt. Ag.

Bei einem zweiten mit derselben Menge  $\beta$ -Jodpropionsäure und Silbercarbonat angestellten Versuche wurde die Flüssigkeit bei ge-

<sup>1)</sup> Ueber die Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerinsäure. Ann. Chem. Pharm. CXX, 226.

wöhnlicher Temperatur so lange unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, bis in der über dem Jodsilber stehenden Lösung kein Silber mehr nachgewiesen werden konnte, was nach ungefähr 1—2 Stunden der Fall war. Auch unter diesen Umständen hatte sich das  $\beta$ -jodpropionsäure Silber gemäss der Gleichung:



in Jodsilber und Hydrakrylsäure zersetzt.

0.248 g des aus der so resultirenden Hydrakrylsäure dargestellten lufttrocknen Calciumsalzes gaben 0.098 g  $\text{CaSO}_4 = 15.8$  pCt. Ca.

Die Formel  $(\text{CH}_2\text{OH}---\text{CH}_2---\text{COO})_2\text{Ca}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  verlangt 15.7 pCt. Ca.

#### $\beta$ -Chlorpropionsäure.

Die zu den Versuchen erforderliche Säure wurde einmal nach der von v. Richter angegebenen Vorschrift<sup>1)</sup>, durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von  $\beta$ -Jodpropionsäure erhalten, dann aber auch weit leichter und sofort im Zustande fast völliger Reinheit, nach Analogie der für die Ueberführung der Glycerinsäure in Dichlorpropionsäure von Werigo und Melikoff gefundenen Reaktion<sup>2)</sup>, durch mehrstündiges Erhitzen von Hydrakrylsäure mit rauchender wässriger Salzsäure im geschlossenen Rohre auf  $120^\circ$  dargestellt:



Der erkaltete Röhreninhalt bildete eine dichte weisse Krystallmasse; er wurde auf eine Filter gegeben, abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure stellte weisse, fettglänzende Blättchen dar, die in Wasser und auch in Alkohol ungemein leicht löslich waren und bei  $41.5^\circ$  schmolzen. v. Richter (a. a. O.) giebt den Schmelzpunkt zu  $58^\circ$ , Krestownikow<sup>3)</sup> zu  $35.5$ — $41^\circ$  an.

0.235 g unserer Säure geben 0.2826 g  $\text{CO}_2$  und 0.1405 g  $\text{H}_2\text{O} = 32.8$  pCt. C und 4.9 pCt. H. Die Formel  $\text{CH}_2\text{Cl}---\text{CH}_2---\text{COOH}$  verlangt 32.2 pCt. C und 4.6 pCt. H.

Das Silbersalz dieser Säure war eben so wenig frei von Chlorsilber darstellbar, wie die Silbersalze der oben erwähnten Monohalogen-substitute der Propionsäure und ebenso zersetzten sich das Kalium- und Natriumsalz der  $\beta$ -Chlorpropionsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Chlormetall.

<sup>1)</sup> Ueber die Constitution der Isojodpropionsäure; Zeitschr. f. Chem. 1868, 451.

<sup>2)</sup> Ueber Monochlormilchsäure und Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure; diese Berichte XII, 178.

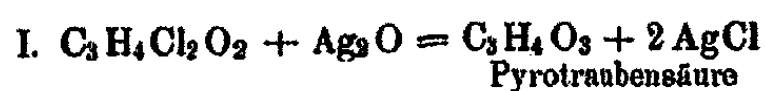
<sup>3)</sup> Die Säure wurde durch Oxydation von salzsaurem Akrolein mit Salpetersäure erhalten. Journ. d. russ. chem. Ges. XI, 248.

**$\beta$ -Brompropionsäure.**

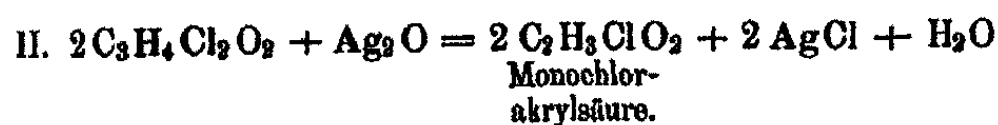
Die Säure lässt sich leicht nach Analogie der  $\beta$ -Chlorpropionsäure durch Erhitzen von Hydrakrylsäure mit wässriger Bromwasserstoffsäure (p. S. 1.49) im geschlossenen Rohre darstellen. Sie bildete in Wasser leicht lösliche kleine, glänzende Blättchen, die bei 61—62° schmolzen. Weder das Silbersalz, noch das Kalium- und Natriumsalz der Säure konnten frei vom Bromid erhalten werden.

 **$\alpha$ -Dichlorpropionsäure.**

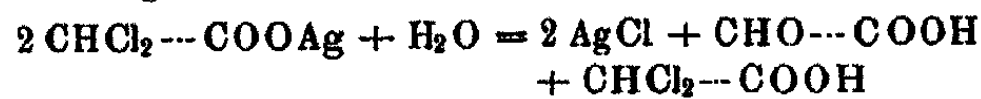
Wir haben früher behauptet<sup>1)</sup>, dass sich die dem flüssigen, bei 103—107° siedenden Dichlorpropionitril entsprechende  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure:  $\text{CH}_3\text{---CCl}_2\text{---COOH}$  durch Einwirkung von Silberoxyd oder Silbercarbonat je nach den Versuchsbedingungen in Pyrotraubensäure oder eine Säure von der Zusammensetzung einer Monochlorakrylsäure überführen liess:



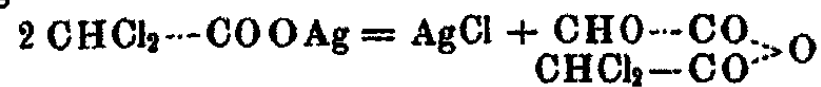
und



Die Annahme der Bildung von Monochlorakrylsäure durch Zersetzung des dichlorpropionsauren Silbers bei Gegenwart von Wasser nach Gleichung II, musste nun durch den von uns, wie wir glauben, einwurffrei gelieferten Nachweis einigermaassen erschüttert werden, dass sich das Silbersalz der Dichloressigsäure beim Erhitzen in Wasser im Wesentlichen gemäss der Gleichung:



unter Abspaltung von Chlorsilber in gleiche Moleküle Glyoxylsäure und Dichloressigsäure, bei Ausschluss von Wasser aber nach Gleichung:



in Chlorsilber und Glyoxylsäuredichloressigsäureanhydrid zerlegt<sup>2)</sup>.

Das hieraus sich ergebende völlig abweichende und deshalb räthselhafte Verhalten der Silbersalze der beiden in Rede stehenden Säuren unter gleichen Bedingungen, dann aber auch schwer wiegende Bedenken anderer Art, daraus hervorgehend, dass, die Richtigkeit der von uns behaupteten Entstehung einer Monochlorakrylsäure aus der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure, sowie die Richtigkeit unserer Angaben in

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1876; X, 264 und 1948.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 576.

Betreff der Eigenschaften dieser Chlorakrylsäure vorausgesetzt, im Widerspruche mit den geltenden theoretischen Anschauungen drei verschiedene Monochlorakrylsäuren existiren würden<sup>1)</sup> — alles dieses liess es angezeigt erscheinen, das Verhalten des Silbersalzes der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure unter jenen Bedingungen noch einmal genau zu studiren.

Verhalten des Silberdichlorpropionates beim Erhitzen  
in Wasser.

Wiederholt wurden je 30 g mit dem mehrfachen Volumen Wasser vermischter  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure (1 Mol.) mit 29 g Silbercarbonat ( $\frac{1}{2}$  Mol.) neutralisirt; nachdem etwa 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt war, konnte in der stark sauren wässrigen Lösung kein Silber mehr nachgewiesen werden, hatte sich alles Silber als Chlorsilber abgeschieden. Das wasserhelle Filtrat von diesem hinterliess beim Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure eine dickliche, schwach gelbliche, stark saure Flüssigkeit, die weder beim Abkühlen noch beim längeren Verweilen über wasserentziehenden Substanzen zur Krystallisation gebracht werden konnte. Obgleich nun der Chlorgehalt dieses Produktes annähernd dem einer Monochlorakrylsäure gleich war (siehe unten), so sprachen doch gegen seine einheitliche Natur gewichtige Thatsachen. Es war nämlich nicht möglich, aus dem Produkte, welches etwa zwischen 160 und 190° übergang, durch fraktionirte Destillation einen Körper von constantem Siedepunkte abzuscheiden, wie auch die einzelnen Fraktionen, namentlich hinsichtlich ihres Chlorgehaltes, Abweichungen von einander zeigten, die viel zu bedeutende waren, um auf eine durch die Destillation eingetretene Zersetzung zurückgeführt werden zu können<sup>2)</sup>.

Endlich und hauptsächlich besaßen die aus der nicht destillirten Säure dargestellten Salze in ihren einzelnen Fraktionen ein so verschiedenes Aeussere und differirten namentlich auch in ihrer Zusammensetzung derartig von einander, dass nur die Annahme übrig blieb, dass ein Gemisch zweier verschiedener Säuren, einer chlorhaltigen und einer chlorfreien, vorlag. Während nämlich die ersten Krystallisationen einen weit höheren Chlorgehalt zeigten, als die entsprechenden Salze der Chlorakrylsäure, die mittleren mehrfach den

<sup>1)</sup> Vergl. unsere folgende Abhandlung: Zur Kenntniss der Monohalogen-substitute der Akrylsäure, in diesen Berichten.

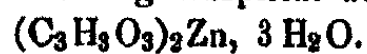
<sup>2)</sup> Es enthielt z. B. die bei einmaliger Destillation des Produktes erhaltene Fraktion 160—175° 19.7 pCt. Cl, die Fraktion 175—181° 28.99 pCt. Cl, die Fraktion 181—188° 43.7 pCt. Die bei einem anderen Versuche resultirende Fraktion 162—176° wies 26.6 pCt., die Fraktion 176—189° dagegen 35.7 pCt. Chlor auf.

Chlorgehalt von chlorakrylsauren Salzen aufwiesen, waren die späteren Fraktionen ärmer an Chlor, die letzten nicht selten fast chlorfrei. Es lag nahe, im Hinblick darauf, dass sich bei der Zersetzung des dichloressigsäuren Silbers ein Gemisch von Dichloressigsäure und Glyoxylsäure bildet, anzunehmen, dass das aus dem  $\alpha$ -dichlorpropionsäuren Silber erhaltene Produkt ein Gemisch von Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure repräsentierte und waren wir demnach vor die Aufgabe der Isolierung der Componenten gestellt. Nachdem wir zunächst vergeblich die  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure aus dem Gemische abzuschneiden versucht hatten<sup>1)</sup>, haben wir endlich nach vielen anderen missglückten Versuchen, von deren Aufzählung wir Abstand nehmen können, in der verschiedenen Löslichkeit der Zinksalze ein einfaches und sicheres Mittel zur Trennung der beiden Säuren und zum Nachweis derselben gefunden.

Sättigt man nämlich die beim Erhitzen des  $\alpha$ -dichlorpropionsäuren Silbers in Wasser sich ergebende saure, eventuell angemessen verdünnte Flüssigkeit, nach Entfernung des Chlorsilbers, mit Zinkcarbonat in der Kälte, filtrirt schnell etwa ungelöstes Carbonat ab, so scheidet sich schon nach Verlauf weniger Minuten ein weisses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver ab, dessen Menge sich rasch vermehrt. Aus der Mutterlauge von diesem Salze — pyrotraubensaurem Zink — wurde beim Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur (event. nach Beseitigung von dabei ausfallenden Resten des pyrotraubensauren Salzes) ein in platten Nadeln krystallisirendes, in Wasser ungemein leicht lösliches Salz erhalten, welches in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften dem Zinksalze der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure völlig gleich. Verdunstet man das Filtrat vom pyrotraubensauren Zink in der Wärme, so zersetzt sich das dichlorpropionsäure Salz in Chlorzink und nicht näher untersuchte syropöse Produkte.

#### Pyrotraubensaures Zink.

Weisses, glanzloses, krystallinisches in Wasser schwer lösliches Pulver. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



<sup>1)</sup> Es ist wohl interessant genug, um Erwähnung zu verdienen, dass  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure, welche aus wässriger Lösung durch Schwefelsäure völlig abgeschieden wird, sich bei Gegenwart von Pyrotraubensäure dadurch nicht abscheiden lässt. Als Unterschied zwischen  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und unserer vermeintlichen Chlorakrylsäure haben wir die Nichtabscheidbarkeit dieser mittelst Schwefelsäure angegeben (diese Berichte X, 1948). Diese Angabe würde, da jene Chlorakrylsäure ein Gemisch von Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure gewesen ist, wie bewiesen werden wird, räthselhaft erscheinen, wenn nicht die erwähnten Thatsachen die Angabe rechtfertigen.

0.3255 g lufttrockenen Salzes gaben bei 120° 0.059 g = 18.4 pCt. H<sub>2</sub>O und 0.090 g = 27.6 pCt. ZnO.

Die Formel (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn, 3 H<sub>2</sub>O verlangt 18.4 pCt. H<sub>2</sub>O und 27.6 pCt. ZnO.

Das aus unzweifelhafter Pyrotraubensäure, welche nach Erlenmeyer's Vorschrift (diese Berichte XIV, 320) durch Destillation aus Weinsäure unter Zusatz von saurem Kaliumsulfat mit bestem Erfolge gewonnen werden konnte, dargestellte Zinksalz glich durchaus dem aus Dichlorpropionsäure erhaltenen Salze; es lieferte in lufttrockenem Zustande 27.5 pCt. ZnO statt 27.6 pCt., welche die Formel (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)Zn, 3 H<sub>2</sub>O verlangt.

Aus dem pyrotraubensauren Zink — aus α-Dichlorpropionsäure — wurde durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Wasser die Säure abgeschieden und aus der wässrigen Lösung derselben nach Entfernung des Schwefelzinks ein Silbersalz mit allen Eigenschaften des pyrotraubensauren Silbers erhalten. Dasselbe enthielt 55.3 pCt. Ag. Die Formel C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>AgO<sub>3</sub> verlangt 55.4 pCt. Ag.

#### α-Dichlorpropionsaures Zink.

Durchscheinende, dem Zinkvitriol ähnliche Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn, H<sub>2</sub>O entsprach. Bei 60—80° schon verloren sie ihr Krystallwasser unter Zersetzung, wie bereits früher beobachtet wurde.<sup>1)</sup>

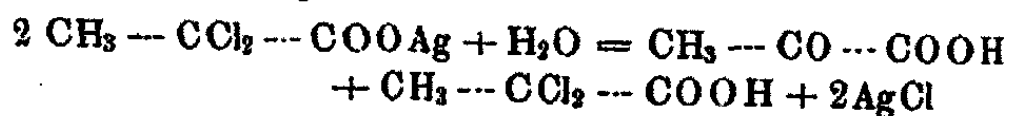
0.184 g lufttrockenen Salzes gaben 0.043 g ZnO = 18.6 pCt. Zn.

0.242 g desselben Salzes gaben 0.3775 g AgCl = 38.6 pCt. Cl.

Die Formel (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn, H<sub>2</sub>O verlangt 17.8 pCt. Zn und 38.6 pCt. Cl.

Aus diesem Salze wurden des Vergleichs halber einige bekannte Derivate der α-Dichlorpropionsäure dargestellt. So z. B. der bei 160° siedende α-Dichlorpropionsäureäthyläther und hieraus das bei 117° schmelzende Amid der Säure.

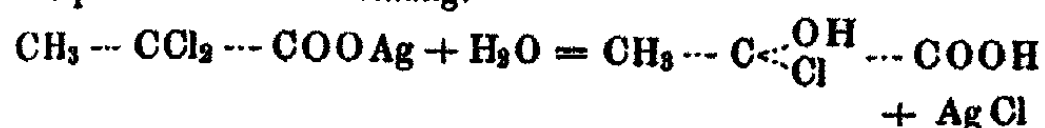
Hiernach kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das α-dichlorpropionsaure Silber sich beim Erwärmen in Wasser analog dem Silbersalze der Dichloressigsäure verhält, d. h. gemäss der Gleichung:



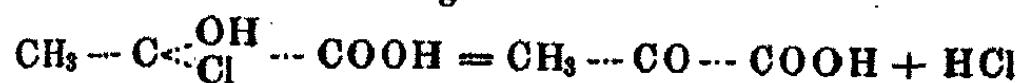
in Pyrotraubensäure, Dichlorpropionsäure und Chlorsilber, verwandelt wird. Was nun den Verlauf der Reaktion anbelangt, so darf man annehmen, dass, indem zunächst ein Molekül

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1876.

des Silbersalzes mit einem Molekül Wasser in Wechselwirkung tritt, sich entsprechend der Gleichung:



Chlorsilber und eine Monochloräthylidenmilchsäure bilden, dass letztere aber sich sofort nach Gleichung:



in Pyrotraubensäure und Salzsäure spalte, wovon dann die Salzsäure ein neues Molekül dichlorpropionsauren Silbers in Chlorsilber und freie Dichlorpropionsäure überführt. So begreift es sich, dass bei der in Rede stehenden Zersetzung gleiche Moleküle Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure sich bilden müssen. Dieses wird nun dadurch bewiesen, dass der Chlorgehalt des wasserfreien Produktes der Einwirkung von Silberoxyd und Dichlorpropionsäure, von dem oben die Rede war, 30.6 pCt. betrug, gegenüber 30.7 pCt., welche ein Gemisch gleicher Moleküle jener beiden Säuren fordert.

Dass wir nun (a. a. O.) das Gemisch von Pyrotraubensäure und  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure, welches sich bei Wechselwirkung von 2 Molekülen  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und 1 Molekül Silberoxyd in Wasser bildet, für Chlorakrylsäure halten und dafür sogar analytische Belege beibringen konnten, dürfte ganz ungezwungen aus folgenden Thatsachen und Erwägungen seine Erklärung finden.

Pyrotraubensäure siedet bei 165°,  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure bei 185° — beide Verbindungen erleiden bei der Destillation geringe Zersetzung. Ein Gemisch der Säuren wird sich begreiflich nur dann durch fraktionirte Destillation in seine Componenten zerlegen lassen, wenn eine hinreichende Menge desselben zur Verfügung steht. Wir haben den aus einem solchen Gemische erhaltenen zwischen 176 und 181° siedenden Antheil u. A. auf Grund seines Chlorgehaltes, der zu 33.4 pCt., bei einem anderen Versuche zu 33.2 pCt. gefunden wurde, als Chlorakrylsäure, welche 33.3 pCt. Chlor fordert, angesprochen.<sup>1)</sup> Da nun ein Gemisch gleicher Moleküle  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und Pyrotrauben-

<sup>1)</sup> Wir entnehmen aus unseren Tagebüchern, dass wir mehrfach bei unseren damaligen Versuchen sogar Produkte erhalten haben, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu der Annahme völlig resp. sehr annähernd stimmte. So gaben z. B. 0.249 g eines zwischen 176—181° siedenden Produktes 0.3091 g CO<sub>2</sub> und 0.0653 g H<sub>2</sub>O = 33.9 pCt. C und 2.9 pCt. H und 0.3409 g eines bei einem anderen Versuche erhaltenen zwischen denselben Intervallen übergegangenen Produktes lieferten 0.436 g CO<sub>2</sub> und 0.092 g H<sub>2</sub>O = 34.9 pCt. C und 3.0 pCt. H. Monochlorakrylsäure enthält 33.8 pCt. C und 2.9 pCt. H.



säure 30.7 pCt. Chlor enthält, so begreift sich, dass das Verhältniss zwischen beiden Säuren nur etwas zu Gunsten der ersteren verändert zu werden braucht, und dieses ist auf dem Wege der Destillation wohl denkbar, damit ein Produkt von dem Chlorgehalte der Chlorakrylsäure entstehe. Ebenso enthalten die Salze der Chlorakrylsäure, begreiflich namentlich die mit Metallen niedriger Atomgewichte, nahezu so viel Metall, als ein Gemisch äquivalenter Mengen der entsprechenden Salze der Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure. Es enthält z. B.:

akrylsaures Kalium 26.9 pCt. Ka, das Gemisch der Kaliumsalze jener Säuren 25.4 pCt. Kalium,  
 akrylsaures Natrium 17.9 pCt. Na, das Gemisch der Natriumsalze jener Säuren 16.7 pCt. Natrium,  
 akrylsaures Calcium 15.8 pCt. Ca., das Gemisch der Calciumsalze jener Säuren 14.8 pCt. Calcium,  
 akrylsaures Baryum 33.3 pCt. Ba., das Gemisch der Baryumsalze jener Säuren 37.4 pCt. Baryum,

so dass bei geeigneter Veränderung des Mischungsverhältnisses Salze resultiren konnten, deren Metallgehalt zu dem chlorakrylsaurer Salze stimmte.

Dass sich bei Einwirkung gleicher Moleküle  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und Silberoxyd aufeinander, entsprechend unserer früheren Behauptung, glatt Pyrotraubensäure bildet (siehe oben Gleichung I), haben wir zum Ueberfluss durch neue Versuche constatirt. Wenn hiernach eine Abweichung im Verhalten der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure von dem der Dichloressigsäure, welche unter gleichen Versuchsbedingungen Glyoxylsäure und Kohlensäure liefert, stattfindet, indem ein Theil der Dichloressigsäure intakt bleibt, so erklärt sich diese wohl ganz ungezwungen durch die weit grössere Stabilität der Pyrotraubensäure gegenüber der unter der Einwirkung des Silberoxyds weiter, unter Bildung von Kohlensäure, zersetzt werdenden Glyoxylsäure. Mit dieser Annahme steht durchaus im Einklange, dass bei der in Rede stehenden Reaktion grosse Mengen von metallischem Silber sich bilden.

#### Verhalten des $\alpha$ -dichlorpropionsauren Silbers beim Erhitzen für sich.

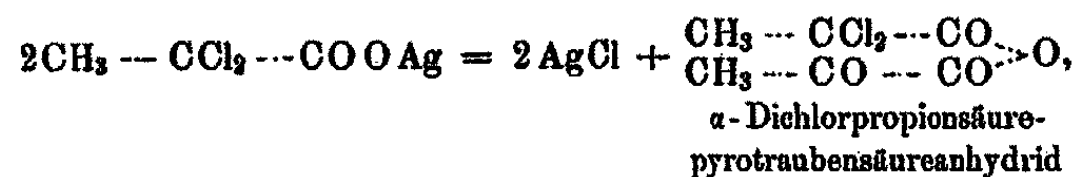
Bei den Versuchen, das Verhalten des trockenen Silbersalzes der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure beim Erhitzen für sich kennen zu lernen, stiessen wir auf eine eigenthümliche Schwierigkeit, welche darin liegt, dass das Salz, welches sich leicht durch Zusammenbringen einer wässrigen Lösung von Dichlorpropionsäure mit der äquivalenten Menge Silbercarbonat darstellen und in einem Filter mittelst einer Wasserpumpe

ebenso leicht und sicher von der grössten Menge Wasser befreien lässt, wenn man es, um es vollständig zu trocknen, auf Papier oder poröses Porzellan und dann über Schwefelsäure in den Exsikkator legt, nicht selten und unter Umständen, die wir nicht näher angeben können, kurz bevor es völlig trocken ist, sich spontan zersetzt, dabei sein Volumen bedeutend verringert und in ein Gemisch gleicher Moleküle Chlorsilber, Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure übergeht.<sup>1)</sup>

Eine ähnliche Zersetzung erfährt das trockene Salz regelmässig beim Aufbewahren, nur dass dann, wie aus späteren Angaben sich ergeben wird, ein gemischtes Säureanhydrid entsteht; das Salz erscheint dann feucht, zu einer stechend riechenden Masse zusammengeschrumpft. Laugt man diese mit Wasser aus, so resultirt, indem Chlorsilber zurückbleibt, eine Lösung von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure, die sich leicht auf dem angegebenen Wege, mittelst ihrer Zinksalze, von einander trennen und nachweisen lassen.

Bei dieser ausgeprägten Neigung des dichlorpropionsauren Silbers sich von selbst zu zersetzen, hatte es begreiflich seine Schwierigkeiten, eine hinreichende Menge der trockenen Verbindung für den beabsichtigten Versuch zu erhalten.

Bei etwa 60° zerlegt sich nun das sorgfältig getrocknete Dichlorpropionat mit explosionsartiger Heftigkeit unter Bildung geringer Mengen von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, (letzteres durch Palladiumchlorür nachgewiesen) im Wesentlichen in Chlorsilber und das gemischte Anhydrid der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure nach Gleichung:



verhält sich also analog dem Silbersalz der Dichloressigsäure, welches unter gleichen Bedingungen in Chlorsilber und Dichloressigsäureglyoxylsäureanhydrid gespalten wird.

Trägt man eine kleine Menge des dichlorpropionsauren Silbers in eine relativ grosse Retorte mit angefügter Vorlage ein, erwärmt bis zur Zersetzung, die bei ungefähr 60° eintritt, lässt dann unter die Zersetzungstemperatur erkalten, bringt hierauf eine neue Menge des Salzes in die Retorte u. s. w., so gelingt es leicht, eine grössere Menge des Anhydrides zu gewinnen. Die nicht von selbst bei der Reaktion übergegangenen Antheile des Anhydrids trennt man dann von dem Chlorsilber auf dem Wege der Destillation.

<sup>1)</sup> Wiederholt beobachteten wir, dass die Zersetzung plötzlich, ähnlich einer Explosion vor sich ging.

Das  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure-Pyrotraubensäureanhydrid bildet eine dickliche gelbliche, ungemein stechend, an Phosphorchlorid erinnernd riechende Flüssigkeit, die unzersetzt zwischen 160 und 170° siedet.

0.219 g des Anhydrids gaben 0.300 g  $\text{AgCl} = 33.9$  pCt. Cl.

0.2455 g des Anhydrids von einem (anderen Versuche gaben 0.3435 g  $\text{AgCl} = 34.2$  pCt. Cl.

Die Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdots \text{C} \text{Cl}_2 \cdots \text{CO} \\ \text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{CO} \end{array} \cdots \text{O}$  verlangt 33.3 pCt. Chlor.

Die Verbindung ist ausserordentlich geneigt unter Aufnahme von Wasser in ein Gemisch gleicher Moleküle  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure überzugehen.

0.306 g eines Präparates, welches nur eine Stunde an der Luft gestanden hatte, gaben 0.385 g  $\text{AgCl}$ , entsprechend 31.1 pCt. Cl. Ein Gemisch gleicher Moleküle jener Säuren verlangt 30.7 pCt. Chlor.

Tröpfelt man das Anhydrid in Wasser, so erscheint es Anfangs ölig auf der Oberfläche desselben, löst sich aber bald auf, indem Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure entstehen. Diese Säuren wurden auf oben angegebene Weise mittelst ihrer Zinksalze getrennt.

0.3382 g des so erhaltenen, schwerlöslichen, lufttrockenen pyrotraubensauren Zinks gaben 0.0917 g  $= 27.2$  pCt.  $\text{ZnO}$ .

Die Formel  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2 \text{Zn}, 3\text{H}_2\text{O}$  verlangt 27.6 pCt.  $\text{ZnO}$ .

0.231 g des aus der Mutterlauge vom pyrotraubensauren Zink dargestellten, leicht löslichen Zinksalzes der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure gaben im lufttrockenen Zustande 0.0525 g  $\text{ZnO} = 18.2$  pCt. Zn.

Die Formel  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COO})_2 \text{Zn}, \text{H}_2\text{O}$  verlangt 17.8 pCt. Zn.

Auch beim Zusammentreffen mit Alkohol verhält sich das Produkt der Zersetzung des trockenen dichlorpropionsauren Silbers wie das gemischte Anhydrid der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure.

Vermischt man dasselbe mit Alkohol und lässt nur kurze Zeit stehen, so scheidet Wasser aus der alkoholischen Lösung bei 160° siedenden  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureäthyläther ab, welcher beim Schütteln mit Ammoniak in bei 117° schmelzendes  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureamid übergeführt wurde und entsprechend der Formel:  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{ONH}_2$  50 pCt. Chlor enthielt.

Die vom Dichlorpropionsäureäthyläther getrennte Flüssigkeit enthielt Pyrotraubensäure; aus ihr wurden durch Neutralisation mit Zink- resp. Silbercarbonat das Zink- resp. Silbersalz der Säure mit allen charakteristischen Eigenschaften dargestellt.

0.38 g des so erhaltenen lufttrockenen Zinksalzes gaben 0.1056 g  $= 27.8$  pCt.  $\text{ZnO}$ . Die Formel  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2 \text{Zn}, 3\text{H}_2\text{O}$  verlangt 27.6 pCt.  $\text{ZnO}$ .

0.3353 g des Silbersalzes lieferten 0.1856 g  $\text{Ag} = 55.3$  pCt.  $\text{Ag}$ . Die Formel  $\text{C}_3\text{H}_3\text{AgO}_3$  verlangt 55.5 pCt.  $\text{Ag}$ .

Die Synthese des gemischten Anhydrids der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure aus dem Chlorid der Dichlorpropionsäure und pyrotraubensaurem Silber ist uns nicht gelungen; wir vermuthen, weil das Silber des letzteren Salzes auch mit dem direkt am Kohlenstoff lagernden Chlor der anderen Verbindung in Wechselwirkung tritt.

#### $\alpha$ -Dibrompropionsäure.

Die Säure wurde nach der von Friedel und Machuca<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt. Gleiche Moleküle Propionsäure und Brom wurden 24 Stunden in geschlossenen Röhren auf etwa 200° erhitzt, dann wurde vorsichtig geöffnet, die Bromwasserstoffsäure entweichen gelassen, nochmals 1 Molekül Brom zugefügt und abermals 24 Stunden im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt. Nach dem Abblasen des Bromwasserstoffs erstarrte der Rohrinhalt meistens krystallinisch. Beim Verweilen der auf einem Trichter gesammelten Krystalle neben einer Schale mit Wasser unter einer Glasglocke zerflossen die der Säure beigemengten Verunreinigungen und tropften ab; reine oder nahezu reine  $\alpha$ -Dibrompropionsäure blieb auf dem Trichter zurück. Der Schmelzpunkt derselben lag übereinstimmend mit früheren Angaben bei 61° C.

Das Verhalten des Silbersalzes dieser Säure ist dem des gleichen Salzes der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure analog, jedoch konnte, bei noch grösserer Unbeständigkeit, das Salz lufttrocken nicht unzersetzt erhalten werden, weshalb wir uns damit begnügen mussten, sein Verhalten, beim Erhitzen in wässriger Lösung zu studiren.

Bei einem Versuche wurden 23.2 g  $\alpha$ -Dibrompropionsäure (1 Mol.) mit 13.8 g Silbercarbonat ( $\frac{1}{2}$  Mol.) in Wasser neutralisirt und 20 bis 30 Minuten im Wasserbade erwärmt, worauf alles Silber als Bromid abgeschieden war. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen eine stark saure syrupöse Flüssigkeit, ein Gemenge von  $\alpha$ -Dibrompropionsäure und Pyrotraubensäure, welche wiederum mittelst der Zinksalze leicht getrennt werden konnten.

Das zunächst sich ausscheidende pyrotraubensaure Salz war weiss pulverig, klein krystallinisch.

0.427 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.1160 g = 27.2 pCt. ZnO.  
Berechnet für  $(C_3H_3O_3)_2Zn, 3H_2O$ : 27.9 pCt. ZnO.

<sup>1)</sup> Ueber Dibrombuttersäure, Dibrompropionsäure und einen neuen, dem Glykocoll homologen Körper. Ann. Chem. Pharm. Suppl. II, 70. Vergl. auch Tollens und Philippi: Ueber die  $\alpha$ -Dibrompropionsäure ebend. CLXXI, 318.

Das aus der Mutterlauge in zarten, fettglänzenden Blättchen anschliessende, sehr leicht lösliche Zinksalz besass die der Formel  $2[(C_3H_3Br_2O_2)_2Zn]$ ,  $3H_2O$  entsprechende Zusammensetzung.

0.5 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.023 g = 4.6 pCt.  $H_2O$ .

$((C_3H_3Br_2O_2)_2Zn)$ ,  $3H_2O$  verlangt 4.8 pCt.  $H_2O$ .

0.477 g des bei  $65^\circ$  getrockneten Salzes gaben 0.0715 g = 14.99 pCt.  $ZnO$ . Berechnet für  $(C_3H_3Br_2O_2)_2Zn$ : 14.6 pCt.  $ZnO$ .

Bei Einwirkung von gleichen Molekülen  $\alpha$ -Dibrompropionsäure und Silbercarbonat in Wasser unter gelindem Erwärmen resultirte bald eine Lösung von Pyrotraubensäure unter Abscheidung des Silbers als Chlorsilber, wiederum ganz analog dem Verhalten der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure unter denselben Bedingungen.

Die so erhaltene Lösung von Pyrotraubensäure wurde mit Silbercarbonat neutralisirt und das dabei sich abscheidende Silbersalz durch Umkrystallisiren aus der eben hinreichenden Menge siedenden Wassers gereinigt. Es besass die Eigenschaften und die Zusammensetzung des pyrotraubensauren Silbers.

0.679 g gaben beim Glühen 0.3755 g  $Ag$  = 55.3 pCt.

Berechnet für  $C_3H_3O_3Ag$  = 55.3 pCt.  $Ag$ .

#### $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure.

Diese Säure wurde nach der von Tollens und Münder genau beschriebenen Methode dargestellt <sup>1)</sup>. Die Säure ist von ihnen als  $\beta$ -Dibrompropionsäure beschrieben worden; doch wird sie wohl richtiger als  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure bezeichnet, zum Unterschiede von der allerdings noch nicht bekannten, wirklichen  $\beta$ -Dibrompropionsäure, deren Constitution in der Formel



ihren Ausdruck findet.

Das Silbersalz der  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure ist in lufttrockenem Zustande nicht existenzfähig, weshalb sich leider unsere Versuche auf das Verhalten desselben in wässriger Lösung beschränken mussten.

8.8 g  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure (1 Mol.) wurden in wässriger Lösung mit 5.2 g Silbercarbonat ( $\frac{1}{2}$  Mol.) neutralisirt,  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann filtrirt. Das Filtrat, in dem sich kein Silber befand, wurde im Wasserbade eingeeengt, dann im Exsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen. Es blieb ein gelblich gefärbter, nicht krystallisirender saurer Syrup, leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol, der aus Brommilchsäure bestand.

Die Salze dieser Säure sind ebenso schwer wie die Salze der von Melikoff dargestellten Monochlormilchsäure (s. u.) rein d. h. frei

<sup>1)</sup> Ueber die  $\beta$ -Bibrompropionsäure; Ann. Chem. Pharm. CLXVII, 222.

von Chlormetall zu erhalten. Das Zinksalz wurde durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mit Zinkcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur und Fällung des Filtrates vom überschüssigen Carbonat mit Alkohol als eine gallertartige nach dem Trocknen zu einem weissen Pulver zerreibliche Masse erhalten. Das Salz war frei von Krystallwasser und entsprach der Formel:  $(C_3H_3ClO_3)_2Zn$ .

0.222 g lufttrocknen Salzes gaben 0.451 g ZnO = 16.1 pCt. Zn (Theorie 16.2 pCt. Zn).

Die Constitution dieser Monobrommilchsäure dürfte zweifelsohne der Formel



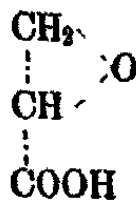
entsprechen, wonach die Säure als  $\alpha$ -Bromäthylenmilchsäure zu bezeichnen wäre. Für diese Annahme lassen sich die folgenden Argumente beibringen. Wird in der  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure



das eine ihrer Bromatome durch Hydroxyl ersetzt, so sind nur 2 Fälle möglich, es kann entweder eine Säure von der Formel  $CH_2OH---CHBr---COOH$ , das  $\alpha$ -Bromsubstitut der Aethylenmilchsäure, oder eine Säure von der Formel  $CH_2Br---CHOH---COOH$ , das  $\beta$ -Bromsubstitut der Aethylidenmilchsäure entstehen, die beiden auch aus anderem Grunde nicht existenzfähigen Verbindungen, welche Br und OH an ein Kohlenstoffatom gebunden enthielten:



$\beta$ -Bromäthylenmilchsäure und  $CH_3---CBrOH---COOH$ ,  $\alpha$ -Bromäthylidenmilchsäure sind ausgeschlossen. Nun hat die bereits bekannte von der unsrigen, aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure entstehenden, differente Brommilchsäure, welche von Melikoff<sup>1)</sup> durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Oxyakrylsäure



erhalten wurde und bei 89—90° schmelzende Krystalle darstellt, unzweifelhaft die der Formel



entsprechende Constitution, ist also  $\beta$ -Bromäthylidenmilchsäure.

Letzteres ergibt sich daraus, dass aus Chlorwasserstoff und Oxyakrylsäure  $\beta$ -Chloräthylidenmilchsäure entsteht, die schon durch ihre äusseren Eigenschaften — sie stellt »unregelmässige Blättchen« dar — sich ganz wesentlich von der flüssigen Säure gleicher Zusammen-

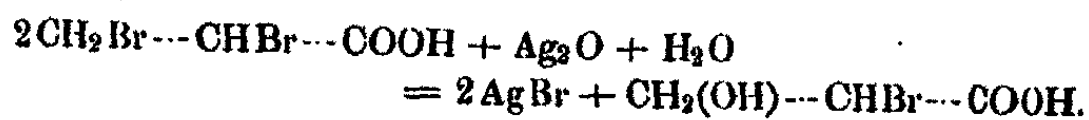
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 958.

setzung unterscheidet, welche aus Glycerinsäure und Salzsäure von Melikoff erhalten<sup>1)</sup>, ohne Zweifel die durch die Formel

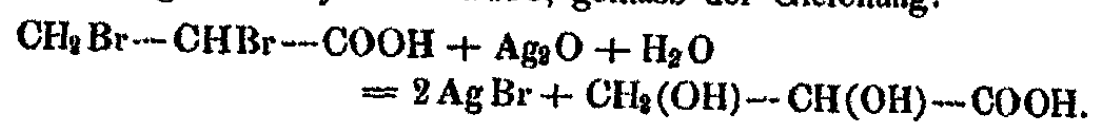


ausgedrückte Constitution deshalb haben muss, weil aus ihr bei Behandlung mit Wasserstoff in conditione nascendi Hydrakrylsäure, d. i. Aethylenmilchsäure entsteht, was nur dann möglich erscheint, wenn die Säure  $\alpha$ -Chloräthylenmilchsäure ist.

Hiernach findet die in Rede stehende Wechselwirkung von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure und Silberoxyd ihren Ausdruck in der Gleichung:



Lässt man in Wasser gleiche Moleküle  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure und Silberoxyd bei Wasserbadwärme auf einander reagieren, so entsteht bald unter völliger Abspaltung des Broms als Bromsilber eine Lösung von Glycerinsäure, gemäss der Gleichung:



Aus der wässrigen Lösung resultirte beim Stehen über Schwefelsäure ein stark sauer reagirender Syrup, aus welchem durch Neutralisation mit Bleicarbonat ein Salz dargestellt wurde, welches die Eigenschaften und die Zusammensetzung des glycerinsauren Bleies besass.

0.2760 g lufttrocknen Salzes gaben 0.202 g  $\text{PbSO}_4 = 49.6$  pCt. Pb.

Die Formel des glycerinsauren Bleies verlangt 49.7 pCt. Pb.

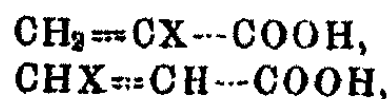
Wir beabsichtigen diese Versuche auf die Halogensubstitute höherer Glieder der aliphatischen Reihe, sowie ungesättigter Säuren auszudehnen.

<sup>1)</sup> Ueber Monochlormilchsäure und Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure, diese Berichte XII, 178.

39. Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Kenntniss der Monohalogen-substitute der Akrylsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]  
(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach unseren heutigen theoretischen Anschauungen können bekanntlich aus der Akrylsäure durch Eintritt eines Halogenatoms an Stelle eines Wasseratoms nur zwei Reihen von Substituten entstehen, deren Struktur ihren Ausdruck in den Formeln:



worin X ein Halogenatom bedeutet, findet. Die der ersten Formel entsprechenden Verbindungen pflegt man bekanntlich allgemein als  $\alpha$ -Substitute zu bezeichnen, während diejenigen Verbindungen, deren Bau die letztere Formel darstellt,  $\beta$ -Substitute genannt werden.

Als  $\beta$ -Monochlorakrylsäure darf unzweifelhaft die Säure angesprochen werden, welche zuerst von Pinner und Bischoff<sup>1)</sup> aus Trichloräthylidenmilchsäureäthyläther,  $\text{CCl}_3 \cdots \text{CH}(\text{OH}) \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5$ , durch Behandlung mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, sowie von Wallach und Hunäus<sup>2)</sup> auf dem Wege der Reduktion aus dem Trichloräthylidenmilchsäuretrichloräthylidenester, dem sogenannten Chloralid,  $\begin{array}{l} \text{CCl}_3 \cdots \text{CHO} \\ \text{COO} \end{array} \text{CH} \cdots \text{CCl}_3$ , erhalten worden ist

und wofür Beide übereinstimmend den Schmelzpunkt 84—85° angegeben haben. Dieselbe Chlorakrylsäure hat später E. Baudrowsky<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propargylsäure (Propiolsäure) erhalten:  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2 + \text{HCl} = \text{C}_3\text{H}_3\text{ClO}_2$ .

Ausser dieser Chlorakrylsäure von unzweifelhafter Constitution ist von Werigo und Werner<sup>4)</sup> durch Zersetzung des Aethers der  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure<sup>5)</sup>,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CHCl} \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5$ , welcher bei

<sup>1)</sup> Ueber Produkte der Einwirkung von Blausäure auf Chloral und Crotonchloral; Ann. Chem. Pharm. 179, 85.

<sup>2)</sup> Ueber Chloralid und chloralidartige Verbindungen; Ann. Chem. Pharm. 193, 28.

<sup>3)</sup> Ueber Propargylsäure; diese Berichte XV, 2698.

<sup>4)</sup> Ueber Dichlorpropionsäureäther aus Glycerinsäure; Ann. Chem. Pharm. 170, 163.

<sup>5)</sup> Wir nennen auch in dieser Abhandlung die Säure  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CHCl} \cdots \text{COOH}$   $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure, nicht wie Werigo  $\beta$ -Dichlorpropionsäure, welcher Name unseres Erachtens einer Säure von der Struktur  $\text{CHCl}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH}$  zukommt.



Wechselwirkung des »Chloranhydrids der Glycerinsäure« und Alkohol entsteht, mit Baryhydrat, sowie später von Werigo und Melikoff<sup>1)</sup> durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Chloranhydrid der Glycerinsäure, eine bei 64—65 schmelzende Monochlorakrylsäure erhalten worden, welche zweifelsohne, wenn sie auch ihrer Entstehungsweise nach ebensowohl  $\alpha$ - als  $\beta$ -Monochlorakrylsäure sein könnte, allgemein, auch ohne direkten Beweis, in Uebereinstimmung mit dem Entdecker als die erstere der beiden möglichen Säuren angesehen worden wäre, zumal sie ja in ihren Eigenschaften durchaus abweicht von der unzweifelhaften  $\beta$ -Säure, wenn wir nicht behauptet hätten, dass sich durch Einwirkung von 1 Molekül Silberoxyd auf 2 Moleküle  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Wasser (siehe die vorige Mittheilung<sup>2)</sup>) eine flüssige, etwa zwischen 176—181° siedende Monochlorakrylsäure bilde, welche nach ihrer Entstehung nur  $\alpha$ -Säure sein konnte<sup>3)</sup>.

Die Richtigkeit unserer wie der Werigo'schen Angaben angenommen, würden nun aber, in unlösbarem Widerspruche mit den oben beregten Anschauungen, — statt der von der Theorie nur zugegebenen beiden — drei isomere Monochlorakrylsäuren existiren. Dieser Widerspruch ist es namentlich gewesen, der uns den Impuls dazu gegeben hat, das Verhalten der Silbersalze der Halogensubstitute, zunächst der einfacheren Essigsäure und hierauf auch der homologen Propionsäure, beim Erhitzen für sich und in Wasser genau zu studiren und so constatirten wir (vergl. die voranstehende Abhandlung), dass die von uns als  $\alpha$ -Chlorakrylsäure beschriebene Säure ein Gemenge von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure gewesen ist. Hiernach schien es angezeigt, nochmals den Versuch zu machen, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf unsere  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure die ihr entsprechende  $\alpha$ -Monochlorakrylsäure darzustellen, welche Methode, obgleich sie uns schon früher zu einem Kaliumsalze von der Zusammensetzung eines monochlorakrylsauren führte<sup>4)</sup>, nur deshalb damals nicht weiter verfolgt wurde, weil wir die vermeintliche andere Methode für weit einfacher halten durften.

<sup>1)</sup> Ueber Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure; diese Berichte X, 1499.

<sup>2)</sup> Zur Kenntniss der  $\alpha$ -Monochlorakrylsäure aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure; diese Berichte X, 1948.

<sup>3)</sup> Beilstein z. B. beschreibt in seinem werthvollen Handbuche der organischen Chemie (Auf. 1) auf S. 360 unsere Säure als  $\alpha$ -Chlorakrylsäure, die von Werigo erhaltene Chlorakrylsäure aber unter  $\beta$ -Chlorakrylsäure, bezeichnet sie jedoch als »identisch mit  $\alpha$ -Chlorakrylsäure (?)«.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 1876.

Darstellung der  $\alpha$ -Monochlorakrylsäure aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.

Die Einwirkung von Aetzkali in alkoholischer Lösung auf  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure ist je nach den Bedingungen eine sehr verschiedene. Lässt man auf eine alkoholische Lösung von Dichlorpropionsäure eine concentrirte alkoholische Lösung der Base im Verhältniss von 1 Molekül Säure auf 2 Moleküle Kali in der mässigen Wärme des Wasserbades einwirken, so tritt alsbald eine sehr reichliche Abscheidung von Chlorkalium ein. Aus dem Filtrate gelingt es aber nicht, nach Beseitigung des überschüssigen Alkalis durch Kohlensäure, ein Salz von der Zusammensetzung des chlorakrylsauren Salzes zu isoliren, vielmehr besitzen die Salze der ersten Krystallisationen einen weit höheren Gehalt an Chlor, als dem chlorakrylsauren Salze zukommt, zeigen oft noch die Zusammensetzung des dichlorpropionsauren Kaliums, während aus den Mutterlauge chlorärmere, nicht selten chlorfreie Salze erhalten werden, Salze von dem Chlorgehalt der chlorakrylsauren aber nicht resultiren. Lässt man nun 3 Moleküle Kali unter sonst gleichen Bedingungen einwirken, so tritt aus der Dichlorpropionsäure mehr als 1 Atom Chlor aus, wie die Menge des sich abscheidenden Chlorkaliums ergibt, und es resultiren Salze, aus deren wässriger Lösung nach Uebersättigen mit Schwefelsäure Aether ein Produkt aufnimmt, welches chlorärmer als Chlorakrylsäure ist, bei längerem Stehen über Schwefelsäure keine Krystallbildung zeigt, dagegen häufig weisse gallertartige Massen abschied, ja mitunter sich fast ganz in solche verwandelte. Diese, welche sich chlorfrei erwiesen, dürften mit den von Tollens und Wagner<sup>1)</sup> bei Einwirkung von Kali auf  $\alpha$ -Dibrompropionsäure beobachteten colloidalen Substanzen identisch oder doch nahe verwandt sein.<sup>2)</sup>

Als wir auf 1 Molekül Dichlorpropionsäure 2 Moleküle Kaliumhydroxyd in verdünnter absolut-alkoholischer Lösung einwirken liessen, weil wir hofften, dass unter diesen Bedingungen die der Gleichung:



<sup>1)</sup> Nebenprodukte der Darstellung von  $\beta$ -Monobromakrylsäure, Akrylcolloide: Ann. Chem. Pharm. 171, 18.

<sup>2)</sup> Wir vermuthen eher, dass diese Produkte Condensationsprodukte der bei dem in Rede stehenden Prozesse gewiss sich bildenden Pyrotraubensäure, als — wie Tollens meint — Zersetzungsprodukte der Chlorakrylsäure sind und dass sie dann ihren Namen »Akrylcolloide« mit Unrecht führen. Wir entnehmen dieses daraus, dass solche Körper von uns auch beobachtet wurden beim Eindampfen der wässrigen Lösung von Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure, welche bei Zersetzung des Silbersalzes der ersteren Säure in Wasser sich bildet, also bei völliger Abwesenheit von Chlorakrylsäure.

entsprechende Reaktion eintreten würde, zeigte sich, dass selbst bei 12stündigem Kochen auf dem Wasserbade nur kleine Mengen von Chlorkalium entstanden, und dass die von dem abgeschiedenen Chlorkalium getrennte Lösung beim Eindunsten nur Krystalle von dichlorpropionsaurem Kalium, nicht aber von Chlorakrylsäure-Salz lieferte.

Beispielsweise wurden bei einem solchen Versuche, bei welchem 30 g  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure mit einer Lösung von 24 g Aetzkali in 300 g Alkohol 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt waren, nur 7.5 g Chlorkalium, statt 15.7 g abgeschieden.

Im Einklange hiermit beobachtete Tollens, dass die entsprechende  $\alpha$ -Dibrompropionsäure durch Kali weit schwieriger angegriffen wird, als die  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure (seine  $\beta$ -Dibrompropionsäure).

Nach vielen Versuchen, die zur Bildung der gesuchten  $\alpha$ -Chlorakrylsäure geeignetsten Bedingungen ausfindig zu machen, sind wir schliesslich bei folgendem, allerdings auch nur eine kargliche Ausbeute gebendem Verfahren stehen geblieben, bei dem auf 1 Molekül der Säure 3 Moleküle Aetzkali in verdünnter absolut-alkoholischer Lösung und höchstens 20 g Chlorpropionsäure auf ein Mal zur Anwendung kommen.

Wir mischten je 20 g  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure mit einer Lösung von 24 g Aetzkali in 200 ccm absoluten Alkohols und erwärmten 4—5 Stunden am Rückflusskühler, entfernten das abgeschiedene Chlorkalium durch Filtration, dunsteten die alkoholische Lösung entweder direkt oder nach Ueberführung des freien Alkalis durch Kohlensäure in Carbonat und Beseitigung des letzteren ein und reinigten das so resultirende Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von etwa noch beigemengtem Carbonat, Chlorid und dichlorpropionsaurem Salze und schliesslich aus Wasser.

Aus dem reinem chlorakrylsaurem Kalium, welches in mit Salpetersäure versetzter Lösung keine Chlorreaktion mehr gab, wurde die freie Säure in der Weise dargestellt, dass wir das Salz in Wasser lösten, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzten und dann mit Aether wiederholt ausschüttelten. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten, schliesslich über Schwefelsäure, concentrisch gruppirte weisse Nadeln von eigenthümlichem, akridem Geruche, die bei 65° schmolzen, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich so leicht verflüchtigten, dass kleine Mengen derselben in dünner Schicht der Luft ausgesetzt binnen kurzer Frist verschwanden.

Monochlorakrylsaures Kalium:  $C_3H_2ClKaO_2, H_2O$ .

Zu Bündeln vereinigte Nadeln, in Wasser und auch in Weingeist leicht löslich; ihr Krystallwasser lässt sich direkt nicht bestimmen, da schon bei 60--70° Zersetzung eintritt.

0.1120 g lufttrocknen Salzes gaben 0.06 g  $K_2SO_4 = 24.0$  pCt. Ka.  
 0.1055 g desselben Salzes gaben 0.0565 g  $K_2SO_4 = 24.0$  pCt. Ka.  
 0.1125 g lufttrocknen Salzes einer anderen Darstellung gaben  
 0.059 g  $K_2SO_4 = 23.5$  pCt. Ka.  
 0.175 g desselben Salzes gaben 0.156 g AgCl = 21.6 pCt. Cl.  
 0.140 g des gleichen Salzes gaben 0.123 g AgCl = 21.7 pCt. Cl.  
 Die Formel  $C_3H_2ClKaO_2, H_2O$  verlangt 24.0 pCt. Ka und  
 21.8 pCt. Cl.

#### Monochlorakrylsaures Baryum: $(C_3H_2ClO_2)_2Ba, 2H_2O$ .

Warzen beim langsamen Verdunsten, Blättchen beim raschen Verdunsten seiner Lösung; schwieriger löslich als das Kaliumsalz. Krystallwasser nicht direkt zu bestimmen.

0.1565 g lufttrocknen Salzes gaben 0.095 g  $BaSO_4 = 35.7$  pCt. Ba.  
 0.126 g desselben Salzes gaben 0.077 g  $BaSO_4 = 35.9$  pCt. Ba.  
 0.610 g des gleichen Salzes gaben 0.455 g AgCl = 18.4 pCt. Cl.  
 0.350 g eines Salzes einer anderen Darstellung gaben 0.261 g AgCl  
 = 18.1 pCt. Cl.

Die Formel  $(C_3H_2ClO_2)_2Ba, 2H_2O$  verlangt 35.6 pCt. Ba und  
 18.4 pCt. Cl.

#### Monochlorakrylsaures Silber.

Durch Fällung der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mittelst Silbernitrat dargestellt. Weisser, krystallinischer Niederschlag.

Bei der Analyse des lufttrocknen Salzes von 2 Bereitungen wurden  
 50.4 pCt. resp. 50.7 pCt. Ag und 16.4 pCt. resp. 16.9 pCt. Cl gefunden,<sup>1)</sup>

Die Formel  $C_3H_2AgClO_2$  verlangt 50.5 pCt. Ag und 16.6 pCt. Cl.

Hiernach kann es nicht zweifelhaft sein, dass die aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure erhaltene Säure Monochlorakrylsäure darstellt und dass diese Säure mit der nach den Beobachtungen von Werigo aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure und auch aus dem Chloranhydrid der Glycerinsäure entstehenden Chlorakrylsäure identisch ist. Da nun die aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure durch einfache Abspaltung von Salzsäure entstehende Chlorakrylsäure nur  $\alpha$ -Chlorakrylsäure sein kann:



so ist durch die Uebereinstimmung der Eigenschaften dieser und der Werigo'schen Säure bewiesen, dass die aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure sich bildende Chlorakrylsäure ebenfalls  $\alpha$ -Säure ist,

<sup>1)</sup> Die näheren Daten sind leider abhanden gekommen.

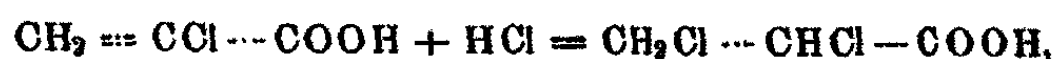
wonach der Process der Entstehung dieser in folgendem Schema sich darstellen lässt:



Aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure geht also bei Austritt je eines Moleküles Salzsäure dieselbe Chlorakrylsäure,  $\alpha$ -Chlorakrylsäure hervor; für die von Pinner und auch von Wallach beschriebene Säure bleibt demnach nur die Annahme übrig, dass sie  $\beta$ -Chlorakrylsäure sei, was sich bekanntlich auch direkt aus ihrer Bildungsweise ergibt.

#### Verhalten der $\alpha$ -Monochlorakrylsäure gegen Salzsäure.

Erhitzt man die  $\alpha$ -Monochlorakrylsäure mit 40procentiger Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100°, so geht sie dabei in dieselbe Dichlorpropionsäure über, welche von Werigo und Melikoff auf dem mehrfach angegebenen Wege erhalten worden ist, also in  $\alpha$ - $\beta$ -Säure, gemäss dem Schema:



nicht aber in unsere  $\alpha$ -Säure.

Die so aus  $\alpha$ -Chlorakrylsäure dargestellte  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure zeigte den Schmelzpunkt 50° und auch die sonstigen Eigenschaften der Werigo'schen  $\alpha$ - $\beta$ -Säure. Es somit möglich, die  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure durch Vermittelung der  $\alpha$ -Chlorakrylsäure in  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure zu verwandeln und es erscheint, da hiernach die Provenienz der  $\alpha$ -Monochlorakrylsäure eine doppelte sein kann, unstatthaft, von dieser zurückzuschliessen auf die Struktur der Dichlorpropionsäure, aus der sie entstand.

Somit ist die Argumentation von Werigo und Melikoff (diese Berichte X, 1499), dass die Identität der Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure und aus Allylalkoholbichlorid sich noch daraus ergebe, dass beide die gleiche, bei 64—65° schmelzende  $\beta$ -Chlorakrylsäure liefern, als solche falsch, wie denn auch die als  $\beta$ -Säure bezeichnete Chlorakrylsäure als  $\alpha$ -Chlorakrylsäure angesprochen werden muss<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> In der Entstehung von  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure bei Addition von Salzsäure zu  $\alpha$ -Chlorakrylsäure liegt ein weiteres Argument gegen unsere frühere Behauptung, dass das von uns durch Einwirkung von Silberoxyd auf  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure erhaltene Produkt  $\alpha$ -Chlorakrylsäure gewesen ist: wäre dem so, hätte dasselbe bei Behandlung mit Salzsäure  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure, bei Behandlung mit Salzsäure und Alkohol den Aether dieser Säure geben müssen und nicht  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure resp.  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureäther (diese Berichte X, 1952). Dass bei der Esterificirung unseres Gemisches von Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure nur der Aether der ersteren Säure erhalten

Es erscheint nun angezeigt, im Lichte der im Vorstehenden dargelegten Thatsachen und Schlussfolgerungen auch die in der Literatur verzeichneten Angaben in Betreff der Monobromakrylsäuren zu prüfen.

Aus der  $\alpha$ -Dibrompropionsäure haben Tollens und Philippi<sup>1)</sup> durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung eine  $\alpha$ -Bromakrylsäure von dem Schmelzpunkte  $69 - 70^\circ$  erhalten, welche in allen ihren Eigenschaften mit der von Tollens und Wagner aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure auf demselben Wege dargestellten Bromakrylsäure derartig übereinstimmt, dass Tollens beide Säuren für identisch halten würde, wenn nicht das Kaliumsalz der unzweifelhaften  $\alpha$ -Säure in rhombischen Tafeln krystallisirte, wogegen das gleiche Salz der Säure aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure in rechtwinkligen Blättern, seines Erachtens, aufgetreten wäre. Dagegen glaubt Tollens darin, dass aus beiden Säuren durch Anlagerung von Bromwasserstoff eine und dieselbe Dibrompropionsäure, nämlich  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure sich bildete, einen Beweis für deren Identität zu erblicken<sup>2)</sup>.

Nun haben Wallach und Reincke<sup>3)</sup> aus Bromalid wie aus Tribrommilchsäureäther durch Reduktion mittelst Zink und Salzsäure eine Bromakrylsäure erhalten, welche nach ihrer Entstehung nur  $\beta$ -Bromakrylsäure sein kann und von der Tollens'schen  $\beta$ -Bromakrylsäure in ihren Eigenschaften so wesentliche Unterschiede zeigt — sie schmilzt erst bei  $115^\circ$ , während die Tollens'sche wie gesagt schon bei  $69 - 70^\circ$  sich verflüssigt — dass Wallach und

wurde, erklärt sich daraus, dass die Pyrotraubensäure unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht esterificirt wird. Böttinger erhielt den Aethyläther der Säure durch vorsichtiges Vermischen einer Mischung gleicher Volumen Brenztraubensäure und Alkohol mit dem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure (diese Berichte XIV, 316).

<sup>1)</sup> Ueber die  $\alpha$ -Monobromakrylsäure u. s. w. Ann. Chem. Pharm. CLXXI, 333. — Ueber die  $\beta$ -Monobromakrylsäure aus  $\beta$ -Brompropionsäure. Ann. Chem. Pharm. CLXXI, 340.

<sup>2)</sup> Aus der Ueberführung einer fraglichen Chlorakrylsäure in  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäuren — durch Addition von Salzsäure — würde man erst dann schliessen können, dass die Säure  $\alpha$ -Säure ist, wenn nachgewiesen wurde, dass die  $\beta$ -Chlorakrylsäure durch Aufnahme von Salzsäure in  $\beta$ -Dichlorpropionsäure:  $\text{CHCl}_2 \dots \text{CH}_2 \dots \text{COOH}$  und nicht, was ebensowohl möglich ist, in  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure:  $\text{CH}_2\text{Cl} \dots \text{CHCl} \dots \text{COOH}$  übergeführt wird. Hieraus ergibt sich, dass auch die Identität der beiden Tollens'schen Bromakrylsäuren aus der Ueberführung in eine und dieselbe Dibrompropionsäure allein nicht entnommen werden kann. Wir haben übrigens Versuche begonnen, die entscheiden werden, welche Dichlorpropionsäure bei Anlagerung von Salzsäure an  $\beta$ -Chlorakrylsäure entsteht.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 2130. — Ann. Chem. Pharm. CXCIII, 56.

Reincke die Vermuthung ausgesprochen haben, dass aus beiden Dibrompropionsäuren die gleiche Bromakrylsäure entstehe und dass dieses die  $\alpha$ -Säure sei.

Diese Vermuthung wird zur Gewissheit erhoben durch die oben entwickelte Thatsache der Identität der aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure entstehenden Monochlorakrylsäure mit der unter gleichen Bedingungen aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure sich bildenden, wie auch durch den von Haushofer gelieferten Nachweis der völligen Uebereinstimmung der krystallographischen Eigenschaften sowohl der beiden in Rede stehenden Bromakrylsäuren, als auch ihrer Kaliumsalze.<sup>1)</sup>

Durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Propargylsäure will Baudrowsky<sup>2)</sup> eine bei 83° schmelzende Bromakrylsäure erhalten haben, welche hiernach nicht mit der von Wallach dargestellten, bei 115° schmelzenden  $\beta$ -Bromakrylsäure identisch wäre, und somit nur  $\alpha$ -Bromakrylsäure sein könnte. Da aus Propargylsäure und Salzsäure sich aber, nach den Angaben desselben Chemikers, wie oben erwähnt wurde, nicht  $\alpha$ -Chlorakrylsäure, sondern die  $\beta$ -Säure bildet, so erscheint es wenig wahrscheinlich, dass Propargylsäure und Bromwasserstoff sich zu der  $\alpha$ -Säure vereinigen sollten. Ebenso wird die durch Addition von Jodwasserstoff zu Propargylsäure sich bildende Jodakrylsäure, die nach Baudrowsky bei 140° schmilzt, die  $\beta$ -Säure sein müssen, wenn die Chlorakrylsäure aus Salzsäure und Propargylsäure mit der Wallach'schen Säure vom Schmelzpunkte 84—85 identisch ist.

#### 40. Robert Otto: Neue Synthese von aromatischen Sulfonen mittelst Quecksilberdiphenyl.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]  
(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

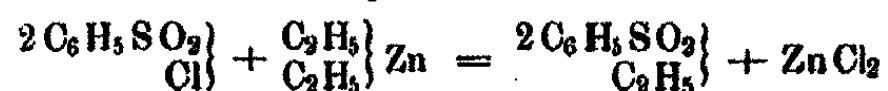
Die Entdeckung der Benzolsulfinsäure von W. Kalle im Jahre 1861 im Laboratorium von Kolbe verdanken wir bekanntlich einem Versuche, der in der Absicht unternommen wurde, das Chlorid der Benzolsulfonsäure durch Eintretenlassen von Aethyl an Stelle des Halogens in einen acetontartigen Körper, Aethylphenylsulfon, überzuführen<sup>3)</sup>. Indem Kalle zu dem Zwecke auf eine ätherische Lösung

<sup>1)</sup> Vergl. E. Erlenmeyer: Notizen; diese Berichte XIV, 1867.

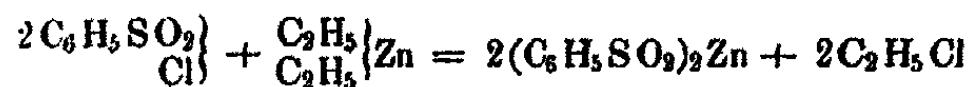
<sup>2)</sup> A. u. O.

<sup>3)</sup> Ueber benzylschweflige Säure. Ann. Chem. Pharm. CXIX, 153.

jenes Chlorids Zinkäthyl einwirken liess, zeigte sich, dass wider Erwarten nicht die der Gleichung:



entsprechende Reaktion stattfand, sondern dass, indem das Zink an Stelle des Halogens trat, sich gemäss der Gleichung:

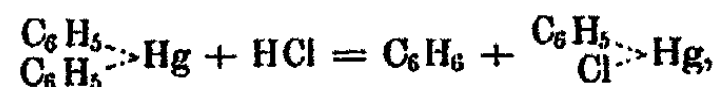


das Zinksalz der benzolschwefligen Säure neben Chloräthyl bildete.

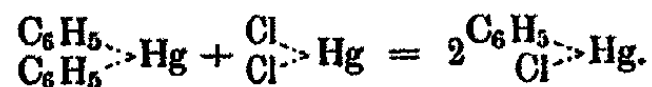
Es schien nun interessant festzustellen, ob andere »metallorganische« Verbindungen in analoger Weise, wie Zinkäthyl, auf Benzolsulfonchlorid einwirken und ob, wenn dieses nicht der Fall ist, dabei Sulfone entstehen. Ich bin dieser Frage mittelst Quecksilberdiphenyls näher getreten.

#### I. Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Sulfobenzolchlorid.

Es ist bekannt, dass das eine der beiden Phenylradikale im Quecksilberdiphenyl leicht in Wechselwirkung tritt, durch andere einfache und zusammengesetzte Radikale ersetzt werden kann. So entsteht z. B. auf Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung von Quecksilberdiphenyl sofort neben Benzol Quecksilberphenylchlorid:



und kaum weniger leicht bildet sich letztere Verbindung aus Quecksilberdiphenyl und Quecksilberchlorid:



Im Hinblick auf diese Thatsachen sollte man annehmen, dass sich das eine Phenylradikal des Quecksilberdiphenyls unschwer gegen ein Atom Chlor, auch bei Einwirkung von Benzolsulfonchlorid austauschen lassen und dass dann neben Quecksilberphenylchlorid Diphenylsulfon entstehen würde, gemäss der Gleichung:



Die Erfahrung hat nun zunächst gezeigt, dass — auffallender Weise — Quecksilberdiphenyl und Benzolsulfonchlorid, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke, gar nicht oder nur ganz unbedeutend auf einander zu wirken scheinen. Als 6 g der Quecksilberverbindung, in Benzol gelöst, mit 5.5 g des Chlorids 8 Stunden zum Sieden erhitzt



waren, hatte sich die Flüssigkeit wohl etwas gebräunt, auch eine sehr geringe Menge Quecksilber, aber keine Spur des so schwer löslichen Quecksilberphenylchlorids abgeschieden, so dass eine Wechselwirkung in dem gehofften Sinne jedenfalls nicht stattgefunden haben konnte. Erhitzt man dagegen die Verbindungen in Benzol im geschlossenen Rohre längere Zeit auf etwa 160°, so entsteht unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit allerdings eine wesentliche, aber durchaus nicht die der obigen Gleichung entsprechende Menge von Quecksilberphenylchlorid, auch bildet sich Sulfobenzid, aber die Menge des letzteren ist keineswegs eine correlate, steht vielmehr weit unter dieser. Mehr als etwa 1 g Sulfobenzid habe ich bei keinem derartigen Versuche aus 20 g Quecksilberdiphenyl erhalten können.

Erhitzt man bei niedrigerer Temperatur, so färbt sich die Flüssigkeit nicht so stark, wie bei 160°, aber die Reaktion geht dann ausserordentlich träge von Statten. So waren z. B. aus 40 g Quecksilberdiphenyl bei 30stündigem Erhitzen mit 20 g Sulfobenzolchlorid auf 120° beiläufig erst 20 g Quecksilberphenylchlorid (statt der geforderten 35.3 g) entstanden und das Missverhältniss zwischen dieser Verbindung und dem gleichzeitig entstandenen Sulfon erwies sich durchaus nicht geringer als bei anderen Versuchen.

Zahlreiche Versuche, günstigere Bedingungen zur Bildung des Sulfobenzids zu ermitteln, haben kein befriedigendes Resultat gegeben.

Erhitzt man gleiche Theile Quecksilberdiphenyl und Sulfobenzolchlorür am Rückflusskühler für sich — ohne Zusatz von Benzol — bis auf ungefähr 254° (den Siedepunkt des Säurechlorids), so tritt eine lebhafte Reaction ein, wobei Quecksilber- und Benzoldämpfe entweichen, auch Salzsäure und Diphenyl sich abspalten und dunkle, theerartige, häufig auch schwarze, kohleähnliche, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Produkte resultiren. Nicht viel anders gestaltete sich der Vorgang beim Erhitzen der Quecksilberverbindung mit dem 5—6fachen Gewichte Benzolsulfochlorid oder gleichen Molekülen entsprechender Mengen der Verbindungen für sich im geschlossenen Rohre. Im letzteren Falle wurde auch die Bildung von mercaptanähnlich riechenden Verbindungen, sowie von Schwefligsäureanhydrid beobachtet, ebenso bei Versuchen, bei welchen als Vehikel das Paraffinum liquidum der ed. II der Deutschen Pharmakopöe zur Anwendung kam und unter gewöhnlichem Drucke auf ungefähr 300° erhitzt wurde.

Zur Isolirung des Sulfobenzids aus dem Produkte der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl und Sulfobenzolchlorür in Benzol verfährt man in folgender Weise. Man bringt das Produkt auf ein Filter, wäscht das Unlösliche (Quecksilberphenylchlorid) einige Male

mit Benzol oder Alkohol aus, versetzt das dunkel gefärbte Filtrat mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Alkohol, erhitzt einige Zeit am Rückflusskühler, wodurch sowohl das stets noch vorhandene Quecksilberdiphenyl als auch der kleine Rest des nicht ganz unlöslichen Quecksilberphenylchlorids in Benzol und Quecksilberchlorid übergeführt werden; dann dampft man ein und reinigt den in Wasser nicht löslichen Theil des Rückstandes durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle.

Das so erhaltene Sulfobenzid schmolz bei 128—129° und besass auch die anderen Eigenschaften der auf dem einen oder anderen bekannten Wege entstehenden gleichen Verbindung.

0.2845 g derselben gaben 0.690 g  $\text{CO}_2$  und 0.120 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 66.1 pCt. C und 4.7 pCt. H. Die Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$  verlangt 66.0 pCt. C und 4.6 pCt. pCt. H.

Das auf dem Filter zurückgebliebene Quecksilberphenylchlorid lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol oder Benzol in den charakteristischen, zwischen 250—251° schmelzenden, atlasglänzenden Blättchen erhalten.

0.560 g derselben gaben 0.411 g  $\text{HgS}$  = 64.0 pCt. Hg. Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  verlangt 64.0 pCt. Hg.

Den Grund für das Missverhältniss zwischen dem bei der in Rede stehenden Reaktion sich bildenden Quecksilberphenylchlorid und Sulfobenzid vermag ich nicht anzugeben.

## II. Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Paratoluolsulfonchlorid.

Die Verbindungen verhalten sich gegeneinander wie Quecksilberdiphenyl und Benzolsulfonchlorid unter entsprechenden Bedingungen. Die Ausbeute an Sulfon ist auch hier eine auffallend geringe. Aus 17.5 g Quecksilberdiphenyl wurden durch 15stündiges Erhitzen mit 10 g des Chlorids der Paratoluolsulfonsäure in Benzol auf 120°, neben 12 g Quecksilberparatolylenchlorid u. s. w., 5 dg Phenylparatolylen-sulfon erhalten, welches alle Eigenschaften des von mir aus Paratoluolsulfonchlorid und Benzol durch Einwirkung von Aluminiumchlorid<sup>1)</sup>, von Michael und Adair u. A. durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemisch von Paratoluolsulfonsäure und Benzol<sup>2)</sup> erhaltenen, zwischen 124 und 125° schmelzenden Sulfons zeigte. Das Quecksilbertolylenchlorid besass den Schmelzpunkt 186—187°, übereinstimmend mit den bezüglichen früheren Angaben.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2066.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 116.

<sup>3)</sup> Journ. f. pr. Chem. (2) I, 185.

Ich beabsichtige diese Versuche auch auf andere ähnliche Verbindungen auszudehnen und habe mit Hrn. Wagner das Verhalten des Quecksilberdiphenyls gegen Aethylsulfonchlorid, sowie das des Quecksilberdiäthyls gegen Phenylsulfonchlorid zu studiren begonnen.

**41. St. v. Kostanecki und St. Niementowski: Synthese der Nitrococussäure.**

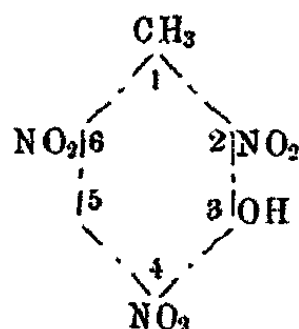
(Eingegangen am 30. Januar; vorgetragen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Unter den wenigen bisher bekannten Abkömmlingen des Cochenillefarbstoffs nimmt für eine künftige Aufklärung seiner Constitution die von Warren de la Rue<sup>1)</sup> vor fast 40 Jahren entdeckte Nitrococussäure eine hervorragende Stelle ein. Dieselbe ist bisher lediglich durch Behandlung des Farbstoffs der Cochenille mit Salpetersäure dargestellt worden, obwohl 1872 Liebermann und van Dorp<sup>2)</sup> zeigten, dass sie als eine Trinitrokresotinsäure aufzufassen ist, und dieser das bei 106° schmelzende Trinitrokresol zu Grunde liege.

Es lag nun längst nahe, die Nitrococussäure synthetisch durch Nitrirung von Kresotinsäuren darzustellen. Da aber von den 10 möglichen isomeren Kresotinsäuren bereits 8 bekannt sind, so ist diese Aufgabe kaum durchführbar, solange keine Anhaltspunkte vorliegen, von welcher der isomeren Kresotinsäuren man auszugehen hat.

Folgende Betrachtungen erlauben aber bezüglich der Constitution der Nitrococussäure einen sehr wahrscheinlichen Schluss zu ziehen.

Nöltig und Salis<sup>3)</sup> erhielten beim Nitriren der drei isomeren Kresole nur aus dem *m*-Kresol ein Trinitroderivat, während *o*- und *p*-Kresol nur Binitroderivate gaben. Zugleich suchten sie die Stellung der drei Nitrogruppen in ihrem Trinitrokresol zu bestimmen und machten folgende Constitutionsformel desselben sehr wahrscheinlich:

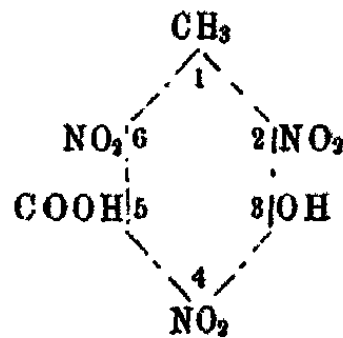


<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 64, 1.

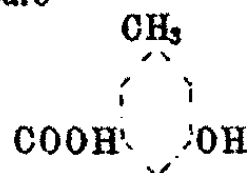
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1858.

Unter der weiter unten bewiesenen Voraussetzung, dass das Trinitrokresol aus der Nitrococussäure mit dem Trinitrokresol von Nölting und Salis, wie auch Letztere bereits annahmen, identisch sei, bleibt für die Carboxylgruppe der Nitrococussäure nur die Stelle 5 übrig; die Constitutionsformel der Nitrococussäure kann also nur folgende sein:



Es war demnach zu erwarten, dass sich ihre Synthese durch Nitriren der vor drei Jahren von Jacobsen<sup>1)</sup> dargestellten symmetrischen *m*-Oxy-*m*-Toluylsäure



bewerkstelligen lassen würde.

Zum besseren späteren Vergleich wurde aus dem Bleisalz des Cochenillefarbstoffs Nitrococussäure und aus dieser durch Erhitzen mit Wasser auf 180° Trinitrokresol dargestellt. Die Angaben von Liebermann und van Dorp und ebenso die Warren de la Rue's mit Ausnahme des einen im folgenden näher erörterten Punktes haben wir bei unserer Untersuchung vollkommen bestätigt gefunden.

Trinitrokresolsilber. Die Beobachtung Warren de la Rue's, dass beim Auflösen von Silberoxyd in einer siedenden Lösung von Nitrococussäure unter Kohlensäureentwicklung das Silbersalz einer neuen Säure entstehe, erwies sich zwar auch als richtig, indessen ergaben unsere Analysen für das hierbei entstehende Silbersalz von denen Warren de la Rue's abweichende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>8</sub> H(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )(OAg)
	Kostanecki und Niementowski	Warren de la Rue	
C	24.07	23.64	24.00
H	1.52	1.26	1.14
Ag	31.02	30.94	30.86

Die im Silbergehalt von den unseren ziemlich abweichenden Zahlen Warren de la Rue's lassen sich aber einfach dadurch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2357.

erklären, dass das nitrococussaure Silberoxyd, wie ein besonderer Versuch zeigte, erst bei längerem Erhitzen mit Wasser vollständig zersetzt wird und Warren de la Rue's Verbindung daher nicht unbedeutliche Mengen nitrococussauren Silberoxyds beigemischt waren, welches 43.11 pCt. Silber enthält.

Die Analysen Warren de la Rue's erlaubten ihm seiner Zeit nicht, eine Formel für das neue Silbersalz abzuleiten; dagegen stimmen die von uns erhaltenen Zahlen gut für Trinitrokresolsilber.

Zum Vergleich haben wir letzteres Silbersalz aus dem durch Erhitzen der Nitrococussaure mit Wasser auf 180° gewonnenen Trinitrokresol dargestellt. Wir fanden es vollständig identisch mit dem beim Kochen der Lösung des nitrococussauren Silbers entstehenden Salze. Die auf beide Arten dargestellten Silbersalze krystallisiren in kleinen gelben, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln, die unter dem Mikroskop als rektanguläre Prismen erschienen. Setzt man zur heißen wässrigen Lösung derselben Salzsäure, so giebt das Filtrat beim Erkalten schöne, lange, sehr charakteristische, weisse Nadeln von Trinitrokresol,

	Gefunden	Berechnet
N	17.17	17.28 pCt.

welche den richtigen Schmelzpunkt 106° zeigen. Nitrococussaures Silber zerfällt also schon beim Kochen mit Wasser in derselben Weise wie die Nitrococussaure selbst bei höherer Temperatur. Durch das Silbersalz lässt sich übrigens das Trinitrokresol vorzüglich reinigen.

Auch die Identität des Trinitrokresols aus der Nitrococussaure mit dem Trinitrometakresol von Nölting und Salis ist es uns gelungen, sicher zu beweisen. Zu diesem Zwecke stellten wir die von Nölting und Salis beschriebene Naphtalindoppelverbindung auch aus unserem Trinitrokresol dar.

Dieselbe krystallisirte aus Aceton oder Alkohol in schönen, langen, hellgelben Nadeln, welche bei 126—127° schmolzen, wie dies Nölting und Salis für die von ihnen dargestellte Verbindung angeben.

Dieser Nachweis war um so nothwendiger, als neuerdings von Nölting und Collin<sup>1)</sup> auf Umwegen ein Trinitroorthokresol dargestellt worden ist, das bei 102° schmilzt, dem Trinitrometakresol (Schmp. 106°) also sehr ähnlich ist. Seine Naphtalindoppelverbindung schmilzt aber nach der Angabe von Nölting und Collin schon bei 106°; unterscheidet sich also ganz beträchtlich von der Naphtalinverbindung des Trinitrometakresols.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 268.

Hiernach glaubten wir genügende Anhaltspunkte zu haben, um die Darstellung der Nitrococussäure auf synthetischem Wege zu versuchen.

#### Nitrococussäure aus *m*-Oxy-*m*-Toluylsäure.

Die symmetrische Oxytoluylsäure haben wir aus *m*-Toluylsäure nach dem von Jacobsen angegebenen Verfahren dargestellt und gereinigt. Wir haben dabei die Angaben von Jacobsen durchweg bestätigt gefunden. Die symmetrische Oxytoluylsäure wurde in heisse Salpetersäure (1.38) allmählich eingetragen, dann auf dem Wasserbade eingengt und zur Krystallisation gestellt. Beim Erkalten schied sich eine Säure in schönen Krystallen aus, deren charakteristische Form sie sofort als Nitrococussäure erkennen liess. Zur Analyse brauchte sie nur einmal aus Wasser umkrystallisirt zu werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_8(NO_2)_3(CH_3)(OH)(COOH)$
C	33.64	33.45 pCt.
H	1.96	1.74 >
N	14.72	14.63 >

Die Identität unserer Säure mit der Nitrococussäure ergibt sich aus folgenden Thatsachen.

Die synthetische Säure krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser,

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	5.82	5.90 pCt.

wie dies Warren de la Rue für die Nitrococussäure aus Cochenille angiebt. Sie ist, ebenso wie die Nitrococussäure, sehr leicht löslich in heissem Wasser und in Aether, löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Durch starke Säuren wird sie aus wässriger Lösung ausgeschieden.

Sie schmilzt wie die Cochenillenitrococussäure unter Zersetzung in der Nähe von 180°.

Ihr Baryumsalz ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt aus nicht ganz concentrirter Lösung in langen, um ein Centrum gruppirten Nadeln, aus concentrirter dagegen in kleinen, derben Krystallen. Wir haben dasselbe auch bei dem aus Cochenillenitrococussäure dargestellten Baryumsalze feststellen können. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° lieferte auch unsere Säure unter Kohlensäureabspaltung Trinitrokresol, dessen Identität mit dem auf gleiche Weise aus Cochenillenitrococussäure erhaltenen sich aus folgenden Merkmalen unzweifelhaft ergab:

- aus dem Schmelzpunkt von 106°,
- aus dem in gelben Prismen krystallisirenden, charakteristischen Silbersalze,
- aus der in gelben Nadeln krystallisirenden Naphtalindoppelverbindung, welche bei 126—127° schmolz.

Durch Kochen mit frisch gefültem Silberoxyd wurde auch die synthetische Nitrococussäure unter Kohlensäureentwicklung zersetzt.

Das Filtrat lieferte das mehrmals erwähnte Trinitrokresolsilber. Bei Säurezusatz lieferte dies Silbersalz das sich charakteristisch auscheidende Trinitrometakresol vom Schmelzpunkt 106°. Die Naphtalindoppelverbindung auch dieses Trinitrokresols zeigte den richtigen Schmelzpunkt 126—127°.

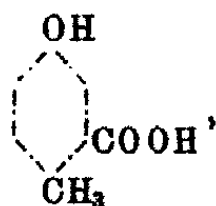
Die Kohlensäure-Abspaltung beim Kochen von nitrococussaurem Silberoxyd ist eine recht bemerkenswerthe Reaktion. Um Aufschluss darüber zu verlangen, ob sie etwa von der Stellung der Substituenten der Kresotinsäure herrühre, oder durch die Nitrogruppen veranlasst sei, wurde *m*-oxy-*m*-toluylsaures Silber mit Wasser gekocht. Dieses Silbersalz zersetzte sich dabei aber nur wenig; die leichte Abspaltung der Kohlensäure wird also durch die Anwesenheit der Nitrogruppen veranlasst.

Aus der obigen Synthese der Nitrococussäure ergibt sich, dass dieselbe als (symmetrisch) Trinitro (symmetrisch) oxytoluylsäure aufzufassen ist.

Dieser Befund ist für eine spätere Synthese des Cochenillefarbstoffs, in welcher Richtung wir einige Versuche anzustellen beabsichtigen, von Wichtigkeit.

Uebrigens wollen wir nicht unerwähnt lassen, dass Beilstein in seinem vortrefflichen Handbuch der organischen Chemie für die Nitrococussäure bereits die von uns bewiesene Constitutionsformel, allerdings nur vermuthungsweise und mit einem Fragezeichen versehen, anführt.

Die bei der Darstellung der symmetrischen Oxytoluylsäure gleichzeitig entstehende *p*-Homooxysalicylsäure,



welche sich durch Abtreiben mit Wasserdampf nach Jacobsen leicht von der vorigen trennen und rein erhalten lässt, haben wir zum Vergleich ebenfalls mit heisser Salpetersäure (1.38) behandelt. Arbeitet man unter den für die Nitrococussäure günstigen Bedingungen, so erhält man hier wesentlich Oxalsäure. Trägt man aber in kalte Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. ein, so löst sich die Säure und beim Eingiessen der Reaktionsmasse in Wasser scheidet sich ein Nitroprodukt in fast farblosen Nadeln aus, welche unter Zersetzung bei 172°

schmelzen. Die Verbindung, aus heissem Wasser umkrystallisirt, erwies sich bei der Analyse als eine Mononitroxytoluylsäure.

	Gefunden	Berechnet
C	48.64	48.73 pCt.
H	3.72	3.55 "
N	7.48	7.10 "

Im Hinblick auf die Arbeiten von Liebermann und v. Dorp war es wünschenswerth, auch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die symmetrische Oxytoluylsäure zu studiren. Es war zu erwarten, dass diese Säure dabei analog der *m*-Oxybenzoesäure, deren nächsthöheres Homologes sie ist, Oxymethylantrachinone liefern würde, welche dem Ruficocain nahe stehen dürften. In der That verläuft die Reaction hier ganz in derselben Weise wie bei der *m*-Oxybenzoesäure und zwar nahezu quantitativ. Das Condensationsprodukt, das in seiner Erscheinung durchaus den analogen Anthrachinonderivaten gleicht, lässt sich durch Barytwasser in zwei Theile zerlegen.

#### Dimethylanthrarufin.

Der in grösster Menge entstehende unlösliche, dem Anthrarufin entsprechende Theil löst sich mit kirschrother Farbe und schöner Fluorescenz in concentrirter Schwefelsäure und zeigt in dieser Lösung ein schönes Bandenspectrum, welches mit dem entsprechenden des Anthrarufins fast zusammenfällt. Die Alkalilösungen sind goldgelb und zeigen im Spectroskop auch fast dieselben Auslöschungen wie diejenigen des Anthrarufins. Beizen färbt die Substanz nicht. Sie sublimirt in schönen, orangerother Nadelchen. Aus Benzol umkrystallisirt bildeten dieselben gelbe seideglänzende Nadeln, vom Schmelzpunkt 300°, welche bei der Analyse die Zahlen des Dimethylanthrarufins gaben:

	Gefunden	Berechnet für (OH)(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix}$ C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )(OH)
C	71.72	71.64 pCt.
H	4.84	4.46 "

Der in Baryt lösliche Theil des Reaktionsprodukts von concentrirter Schwefelsäure auf *m*-Oxy-*m*-toluylsäure scheint noch aus zwei Isomeren zu bestehen. Sobald dieselben näher untersucht sein werden, werden wir hierüber weiter berichten.

Berlin, Organ. Laboratorium der technischen Hochschule.

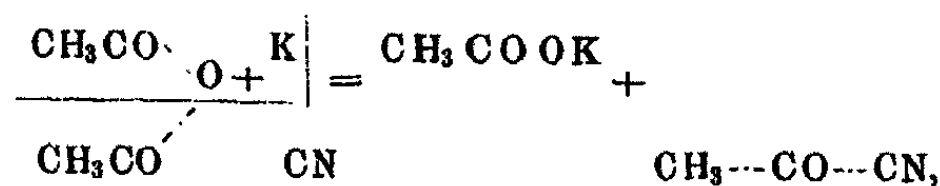


42. S. Kleemann: Ueber eine Darstellungsmethode des  
Di-Acetylcyanids.

(Eingegangen am 30. Januar.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Januar von Hrn. Liebermann.)

Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf festes Cyankalium liegen bis jetzt in der Literatur noch keine Angaben vor. Da es nicht unwahrscheinlich war, dass beide Körper im Sinne der Gleichung:



also unter Bildung des von Hübner<sup>1)</sup> aus Acetylchlorid mittelst Cyansilbers zuerst dargestellten und von Claisen und Shadwell<sup>2)</sup> zur Synthese der Pyrotraubensäure verwendeten Acetylcyanids auf einander reagiren würden, unternahm ich in dieser Richtung einige Versuche.

Uebergiesst man pulverförmiges Cyankalium mit der obiger Gleichung entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid, so tritt momentan Erwärmung ein und das Cyankalium färbt sich braun. Die Erwärmung nimmt rasch zu, und nach kurzer Zeit lässt sich eine heftige Reaktion beobachten, die sich durch Abkühlung nicht mehr mildern lässt und in deren Verlauf die ganze Masse unter Ausstossen von Essigsäure und Blausäure und Acetamid ähnlich riechenden Dämpfen verkohlt.

Um die Heftigkeit der Reaktion zu mässigen, empfiehlt es sich daher, entweder einen Ueberschuss an Essigsäureanhydrid oder ein Verdünnungsmittel anzuwenden. Dann bildet sich neben brauner, schmieriger Substanz essigsaures Kalium und das Polymere des Acetylcyanids, welches Hübner durch die Bestimmung der Dampfdichte als Di-Acetylcyanid erkannt hat, während in keinem Falle, auch beim sorgfältigsten Fraktioniren das einfache, flüssige Acetylcyanid beobachtet werden konnte.

Dieser Weg eignet sich daher sehr zu einer bequemen und billigen Darstellungsweise des Di-Acetylcyanids, von dem man die relativ günstigste Ausbeute enthält (25 pCt. der theoretischen Menge), wenn man Portionen von je 32 g Cyankalium in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben mit der 6—8fachen Menge Benzol über-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 120, 334.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 1878, 620 und 1563.

giesst, 50 g Essigsäureanhydrid zusetzt und das Benzol während 5 Stunden unter häufigem Umschütteln des Kolbens in schwachem Sieden erhält. Durch Filtration der Reaktionsmasse erhält man eine braune Lösung und einen ebenso gefärbten Rückstand, der nach mehrmaligem Waschen mit Benzol nur aus unangegriffenem Cyankalium, essigsaurem Kalium und etwas schmieriger Substanz besteht. Aus dem Filtrat resultirt nach dem Abdestilliren des Benzols ein braunes, noch stark nach Essigsäureanhydrid riechendes Oel, das nach einigem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrt. Man thut gut, diese Krystalle auf porösem Porzellan abzusaugen und sie dann der Destillation mit Wasserdämpfen zu unterwerfen. Schon im Kühlrohr und noch reichlicher in der Vorlage erscheinen dann fettglänzende Krystalltäfelchen, die sofort nach dem Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse geeignet sind und dabei die für Acetylcyanid berechneten Zahlen liefern.

	Ber. für $C_3H_3ON$	Gefunden
C	52.18	52.35 pCt.
H	4.30	4.74 »
N	20.29	20.41 »

Den Schmelzpunkt fand ich mit den Angaben Hübner's übereinstimmend bei  $69^\circ$ , den Siedepunkt, den Hübner zu  $208-209^\circ$  wohl uncorrectirt angiebt, bei  $210^\circ$  (corr.). Zwei nach V. Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmungen ergaben die Zahlen 4.44 und 4.70, während sich für Di-Acetylcyanid die Zahl 4.77 berechnet.

In Alkohol, Aether, Benzol ist das Di-Acetylcyanid leicht, in heissem Wasser etwas löslich. Der Geruch der Dämpfe erinnert gleichzeitig an Blausäure und Essigsäure. Mit Silbernitratlösung im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt, wurde krystallinisches Cyansilber in Form feiner, weisser, glänzender Nadeln erhalten.

Durch Salzsäure wird die Verbindung in Blausäure und Essigsäure gespalten; mit Kali entwickelt sie schon in der Kälte Ammoniak, daneben lassen sich ebenfalls Blausäure und Essigsäure nachweisen.

Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten anderer Säureanhydride zu Cyankalium zu studiren.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

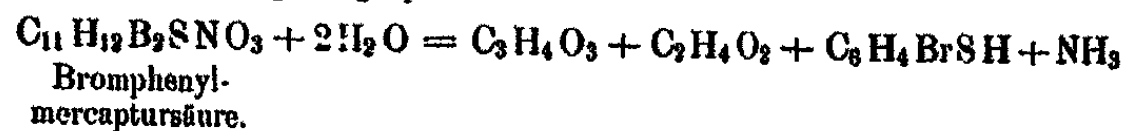
## 43. E. Baumann: Ueber Abkömmlinge der Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 25. Januar.)

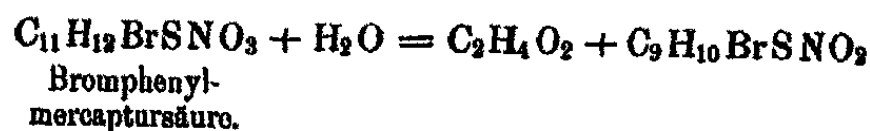
(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Januar von F. Tiemann.)

## 1. Mercaptursäuren.

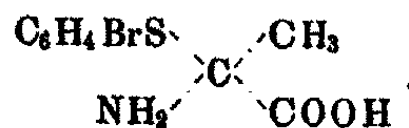
Vor einigen Jahren zeigte ich in Gemeinschaft mit Preusse<sup>1)</sup>, dass die Mercaptursäuren Derivate der Brenztraubensäure sind, welche beim Kochen mit Alkalien in Brenztraubensäure, Essigsäure, Mercaptane und Ammoniak glatt gespalten werden:



Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Mercaptursäuren findet eine andere Zersetzung statt, welche weniger weit geht, indem nur Essigsäure abgespalten und eine Amidosäure gebildet wird, welche ihrerseits weiter in Brenztraubensäure, Ammoniak und Mercaptan zerlegt werden kann:



Diese Amidosäure zeigt das Verhalten einer substituirten  $\alpha$ -Amido- $\alpha$ -thiomilchsäure und besitzt die Constitution, welche durch folgende Formel ausgedrückt wird:



In ihrem Verhalten gegen Alkalien, welche die Spaltung in Ammoniak, Mercaptan und Brenztraubensäure bewirken, zeigt die letztgenannte Substanz eine Analogie mit dem Cystin, dessen Zusammensetzung bis vor Kurzem als  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NSO}_2$ , d. h. als die einer Amidothiomilchsäure ziemlich allgemein angenommen wurde. Seitdem hat aber Külz<sup>2)</sup> gezeigt, dass die Analysen des Cystins aus Harnsteinen besser für eine Formel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{NSO}_2$  (welche zu verdoppeln ist), als für die früher angenommene stimmen, dass also das Cystin selbst nicht identisch mit einer Amidothiomilchsäure sein kann.

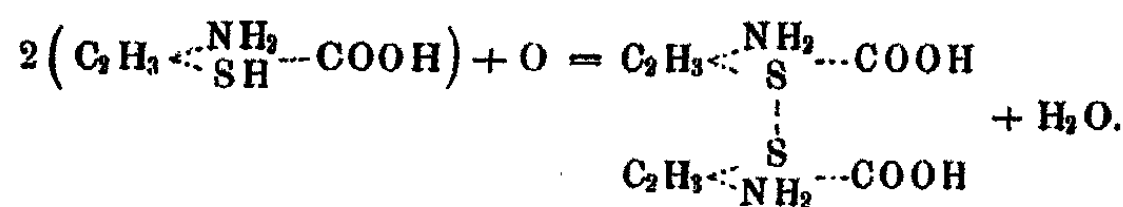
Bald darauf gelang es mir, aus reinem Cystin, welches ich der Liberalität des Hrn. Prof. O. Liebreich verdanke<sup>3)</sup>, durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure die wahre Amidothiomilchsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 806; Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, 309.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Biologie 20, 1.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, 299.

darzustellen und nachzuweisen, dass das Cystin des Harns nichts anderes als das Disulfid der Amidothiomilchsäure ist, aus welcher durch Oxydation mit Eisenchlorid das Cystin mit allen seinen Eigenschaften leicht wieder gewonnen werden kann:



Um die Beziehungen dieser Amidothiomilchsäure zum Cystin auszudrücken, habe ich dieselbe Cystein genannt. Nach dem, was über die Zersetzungen des Cystins und Cysteins bekannt, ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das letztere die  $\alpha$ -Amido- $\alpha$ -thiomilchsäure darstellt. Doch ist der direkte Nachweis hierüber noch zu erbringen. Ich hoffe demnächst darüber berichten zu können.

Die ersten Spaltungsprodukte der Mercaptursäuren, welche Preussae und ich früher unter dem Namen substituierter Cystine beschrieben haben, sind nach dem Mitgetheilten richtiger als Cysteine, d. h. als substituierte Amidothiomilchsäuren zu bezeichnen.

Bei den früheren Versuchen über die Spaltung der Mercaptursäuren und der daraus gewonnenen Cysteine durch Alkalien (l. c.) konnte die unter den Zersetzungsprodukten auftretende Brenztraubensäure nicht als solche erhalten werden, weil sie durch die Einwirkung des Alkalis schnell weiter verändert wird. Nicht weniger sicher war aber der Nachweis dieser Säure durch die Darstellung ihrer weiteren Umwandlungsprodukte: Hydruvinsäure, Uvitinsäure und Oxalsäure, ferner der Gährungsmilchsäure (bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff) geführt worden. Seitdem haben E. Fischer und Jourdan<sup>1)</sup> in dem Verhalten der Brenztraubensäure zu Phenylhydrazin eine ausserordentlich scharfe Reaction für die Erkennung kleiner Mengen dieser Säure kennen gelehrt.

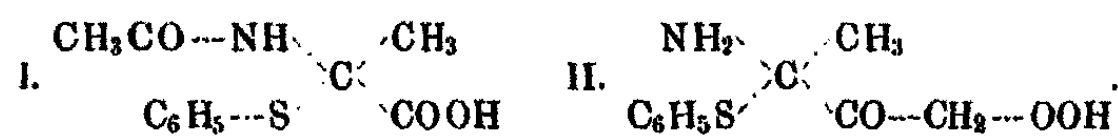
Da das Auftreten der Brenztraubensäure bei der Zersetzung von Stoffwechselprodukten ein besonderes Interesse besitzt, habe ich es nicht unterlassen, die neue Methode des Nachweises der Brenztraubensäure auf die Spaltungsprodukte der Mercaptursäuren und Cysteine anzuwenden.

Kocht man die letztgenannten Stoffe mit genügend verdünnter Natronlauge, bis reichliche Ammoniakentwicklung eintritt und säuert alsdann mit Salzsäure an, so wird das gebildete Mercaptan abgeschieden. Die abfiltrirte Lösung giebt mit salzsaurem Phenylhydrazin schon beim Stehen in der Kälte lange Nadeln, der Phenylhydrazinbrenztrauben-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2241.

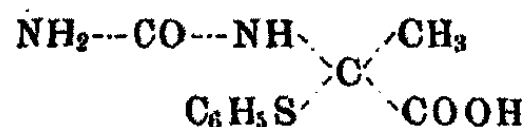
säure,  $C_9H_{10}N_2O_2$ , deren Identität durch Analyse und die Vergleichung mit der aus reiner Brenztraubensäure gewonnenen Substanz constatirt wurde. Begnügt man sich mit der Schmelzpunktbestimmung der Krystalle, welche E. Fischer für einen derartigen Nachweis empfiehlt, so gelingt die Erkennung der Brenztraubensäure schon bei der Zersetzung von 0.1 bis 0.15 g Mercaptursäure. Durch diese Versuche ist nunmehr auch der directe Nachweis geführt, dass die Mercaptursäuren und ihre näheren Spaltungsprodukte Abkömmlinge der Brenztraubensäure sind.

Da die Mercaptursäuren durch starke Säuren unter Wasseraufnahme in Essigsäure und Cysteine zerlegt werden, so sind sie selbst die Acetylderivate der letzteren. Ueber die Art der Bindung dieser Acetylgruppe in den Mercaptursäuren hatten die früheren Versuche eine entscheidende Erklärung nicht geliefert. Es war nach denselben dahingestellt, ob die Acetylgruppe in dem Ammoniakreste des Cysteins, oder an Kohlenstoff gebunden, wie in den Ketonsäuren, in den Mercaptursäuren enthalten sei, d. h. es war noch unentschieden, ob die Mercaptursäuren nach I oder II der folgenden Formeln constituirt seien:



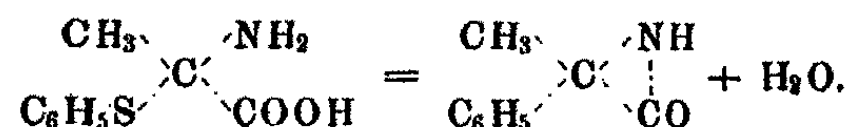
Neuere Versuche haben indessen bestimmt ergeben, dass die erstere Formel den Mercaptursäuren zukommt. Dieser Nachweis wurde auf 2 getrennten Wegen geführt:

1. Die Mercaptursäuren verbinden sich nicht mit cyansaurem Kalium. Dagegen liefern die aus den Mercaptursäuren durch Abspaltung von Essigsäure gewonnenen Cysteine mit cyansaurem Kalium gut charakterisirte Uramidosäuren. Da nur diejenigen Amidosäuren, welche die Amidogruppe als solche oder eines der Wasserstoffatome derselben durch ein Alkyl ersetzt enthalten, Uramidosäuren bilden, während die Acetursäure, Hippursäure und andere Amidosäuren, bei welchen ein Säureradical in der Amidogruppe sich befindet ebenso wenig mit Kaliumcyanat Uramidosäuren bilden, wie die Säureamide, so zeigt das angegebene Verhalten, dass in den Mercaptursäuren der Acetamidrest, und in den Cysteinen die Amidogruppe enthalten ist. Die Uramidosäuren der Cysteine sind starke Säuren, deren Salze gut krystallisiren, ihre Zusammensetzung wird durch die folgende Formel

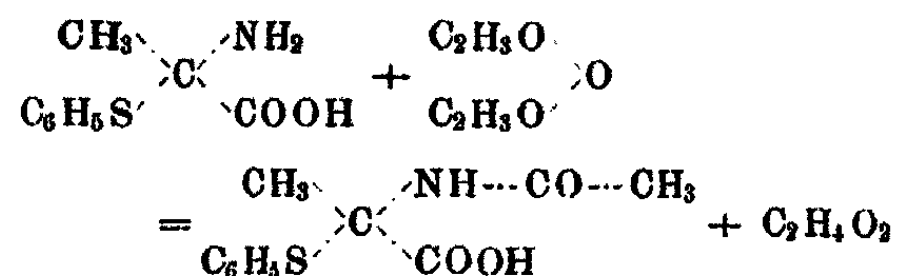


ausgedrückt.

2. Bringt man Bromphenylcystein mit Essigsäureanhydrid zusammen und erwärmt bis Lösung erfolgt ist, so entsteht als Reaktionsprodukt nur das früher beschriebene Anhydrid:<sup>1)</sup>



Lässt man aber das Essigsäureanhydrid in der 10fachen Menge Benzol gelöst auf das Bromphenylcystein einwirken<sup>2)</sup>, so erhält man eine glatte Rückverwandlung des Cysteins in die entsprechende Mercaptursäure.



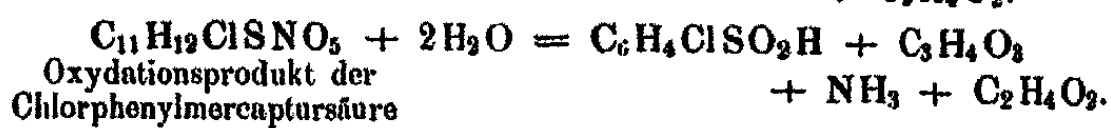
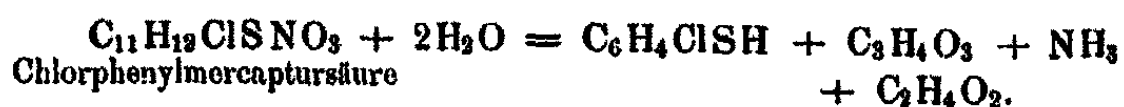
Die Bromphenylmercaptursäure ist somit als identisch mit der  $\alpha$ -Acetamido- $\alpha$ -bromphenylthiomilchsäure<sup>1)</sup> zu bezeichnen. Indessen, wenn auch diese präzisere Benennung nunmehr zulässig ist, so erscheint es doch zweckmässig, den kürzeren, schon eingebürgerten Namen der Mercaptursäuren für diese Klasse von Körpern beizubehalten.

Durch Oxydation der schwach alkalischen Lösungen der Mercaptursäuren mit Permanganat erhält man neue gut charakterisirte Säuren, welche in heissem Wasser etwas leichter löslich sind als die Mercaptursäuren, und grosse durchsichtige prismatische Krystalle bilden. Die aus der Chlor- und der Brom-Phenylmercaptursäure gewonnenen Oxydationsprodukte  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClSN}_2\text{O}_5$  und  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrSN}_2\text{O}_5$  unterscheiden sich von den Mercaptursäuren durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Sauerstoff. Diese neuen Säuren, welche bei gut geleiteter Oxydation in ungefähr theoretischer Menge erhalten werden, sind einbasisch wie die Mercaptursäuren. Wie die letzteren werden sie durch starke Säuren in einbasische Amidosäuren und Essigsäure gespalten, und gleichen auch sonst in vielen Punkten den Mercaptursäuren. Sie unterscheiden sich von den letzteren aber dadurch, dass sie bei der

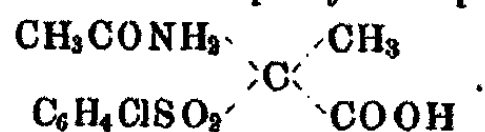
<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 5, 334; vgl. Curtius, Darstellung der Acetur-säure; diese Berichte XVI, 757.

<sup>2)</sup> Brom, Chlor u. s. w. sind in den bis jetzt bekannten Mercaptursäuren stets in der Parastellung enthalten.

Spaltung durch Alkalien statt der Mercaptane die entsprechenden Sulfinssäuren liefern:



Die Oxydationsprodukte der Mercaptursäuren stellen also Sulfone dar, welche von den Sulfonen der einfachen Fettsäuren, z. B. der Phenylsulfonessigsäure, sich dadurch unterscheiden, dass sie ziemlich leicht mit Alkalien Sulfinssäuren abspalten. Die Chlorverbindung ist zu bezeichnen als:  $\alpha$ -Acetamido- $\alpha$ -chlorphenylsulfonpropionsäure:



Auch bei der Zersetzung dieser Sulfone durch Alkalien lässt sich die gebildete Brenztraubensäure durch Phenylhydrazin leicht nachweisen. Die zugleich gebildete Sulfinssäure kann indessen dabei eine Complication herbeiführen, weil auch die Sulfinssäuren mit Phenylhydrazin Condensationsprodukte liefern. Letztere entstehen aber erst in der Wärme und nur in stark salzsaurer Lösung, so dass es gelingt, die Verbindung des Phenylhydrazins mit der Brenztraubensäure zuerst abzuscheiden.

Das Phenylhydrazin giebt, wie es scheint, mit allen Sulfinssäuren beim Erwärmen der stark salzsauren Lösungen, Verbindungen; Hr. Escales, welcher über seine Versuche später berichten wird, hat weiter ermittelt, dass hierbei 1 Molekül Phenylhydrazin und 3 Moleküle Sulfinssäure in Reaktion treten.

Die im Vorstehenden skizzirten Ergebnisse der Versuche über die Mercaptursäuren und ihre Spaltungs- und Oxydationsprodukte, welche, soweit sie angedeutet wurden, abgeschlossen sind und demnächst in der Zeitschrift für physiologische Chemie eine ausführlichere Darlegung finden werden, boten die Veranlassung für weitere Versuche, welche zunächst die synthetische Darstellung der eigenthümlichen bisher nur durch den thierischen Stoffwechsel gebildeten Produkte bezweckten. Ueber die in dieser Richtung bis jetzt erzielten Resultate werde ich im Folgenden berichten.

## 2. Thiooxypropionsäure.

Böttiger, welcher das Verhalten der Brenztraubensäure gegen Schwefelwasserstoff untersuchte, hat dabei verschiedene Produkte gewonnen. Bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf brenz-

traubensaures Kali entsteht die Thiodilactylsäure, ( $C_6H_{10}O_4S$ )<sup>1)</sup>, während die Thiomilchsäure<sup>2)</sup> bei der Behandlung von brenztraubensaurem Silber mit Schwefelwasserstoff gebildet wird. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in reine Brenztraubensäure erhielt Böttlinger einen leicht zersetzlichen, festen Körper<sup>3)</sup>, welcher die Zusammensetzung  $C_6H_8SO_5(C_3H_4SO_2 + C_3H_4O_3)$  besitzt.

Einfacher und glatter als Schwefelwasserstoff treten die Mercaptane mit der Brenztraubensäure in Reaction. Aethylmercaptan verbindet sich mit Brenztraubensäure unter Freiwerden von Wärme, wobei der Geruch des Mercaptans verschwindet; das Reactionsprodukt stellt einen dicken Syrup dar, welcher nicht erstarrt und mit Wasser in Brenztraubensäure und Mercaptan zerfällt. Besser zur Untersuchung geeignete Körper erhält man aus den Thiophenolen und der Brenztraubensäure. Zu ihrer Darstellung werden äquivalente Mengen von Phenylmercaptan und Brenztraubensäure in der 30fachen Menge Benzol gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Erkalten krystallisirt die Verbindung beider Körper in kurzen, dicken, glänzenden Prismen, welche aus heissem Benzol umkrystallisirt werden können. Die Krystalle sind geruchlos und verändern sich nicht an der Luft; sie besitzen die Zusammensetzung eines Additionsproduktes von Brenztraubensäure und dem Mercaptan; sie schmelzen bei  $87^\circ$  und sind zum Theil ohne Zersetzung schon unter  $100^\circ$  flüchtig; bei höherer Temperatur zerfallen sie in Brenztraubensäure und Mercaptan. Dieselbe Zersetzung bewirkt Wasser allmählig in der Kälte, augenblicklich in der Wärme.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}SO_3$
C	54.12	54.4 pCt.
H	5.28	5.05 »

Das Additionsprodukt des Phenylmercaptans und der Brenztraubensäure ist eine Säure, welche ausser in Benzol auch in Alkohol ohne Zersetzung sich löst. Sie ist übrigens so leicht zersetzlich, dass es nicht gelang ihre Salze darzustellen.

Andere Mercaptane verbinden sich ebenso leicht wie das Phenylmercaptan mit der Brenztraubensäure. So lieferte das *p*-Bromphenylmercaptan nach dem Erwärmen mit Brenztraubensäure und Benzol harte Krystallmassen des in kaltem Benzol fast unlöslichen Additionsproduktes  $C_9H_9BrSO_3$ , welches bei  $114.5^\circ$  schmilzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1425.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 320.

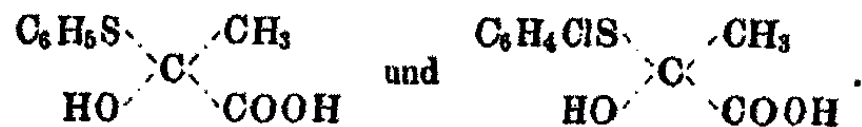
<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 404 und 1061.



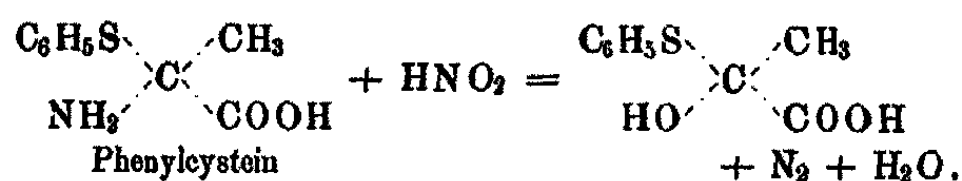
Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_9BrSO_3$
C	38.7	38.9 pCt.
H	3.4	3.25 »
S	11.8	11.6 »

Mit Wasser, wässrigen Säuren und Alkalien zerfällt auch dieser Körper alsbald wieder in das Mercaptan und Brenztraubensäure. Die Bildung und die Zersetzung dieser Körper, sowie ihre weiter zu beschreibenden Umwandlungen zeigen an, dass dieselben die Phenyl- resp. Chlorphenyl-derivate der  $\alpha$ -Thio- $\alpha$ -oxypropionsäure sind:



Schon früher habe ich versucht, solche Körper aus den Cysteinen durch salpetrige Säure zu gewinnen:



Der Versuch hatte aber damals nur Mercaptan und Brenztraubensäure in geringer Ausbeute geliefert, weil beide Körper durch die salpetrige Säure weiter verändert werden.

Es lag nun näher, den umgekehrten Weg einzuschlagen und die Phenylthiooxypropionsäure in das entsprechende Cystein umzuwandeln. Bei der directen Einwirkung von Ammoniak auf die Oxyssäure wird immer Brenztraubensäure zunächst abgespalten, welche mit dem Ammoniak ihrerseits die von Böttinger beschriebenen Verbindungen liefert.

Die Versuche, die Hydroxylgruppe der Thiooxypropionsäure durch Chlor zu ersetzen und dieses durch die Amidogruppe zu vertauschen, sind zunächst nicht in dem beabsichtigten Sinne verlaufen, führten aber zu einigen anderen bemerkenswerthen Resultaten.

### 3. $\alpha$ -Dithiopropionsäure.

Leitet man trockenes Salzsäuregas über Thiophenylxypropionsäure, welche im Wasserbade gelinde erwärmt wird, so erstarrt die zuerst geschmolzene Säure zu einer harten Krystallmasse, aus welcher durch Wasser Salzsäure und erhebliche Mengen von Brenztraubensäure aufgenommen werden. Die Krystalle stellen eine in Wasser unlösliche Säure dar, welche leicht von Weingeist, Aether und Benzol gelöst wird. Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonate (die letzteren unter Kohlensäureentwicklung) lösen die Säure leicht auf.

In den Lösungen dieser Salze bewirken Säuren zuerst eine milchige Trübung, aus welcher bald eine voluminöse Masse feiner Krystallnadeln der freien Säure abgeschieden wird. Die Säure schmilzt bei 113 bis 114° und wird beim weiteren Erhitzen zersetzt. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{15}H_{14}S_2O_2$ .

Analyse:

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_{14}S_2O_2$
	I.	II.	III.	
C	61.72	61.88	—	62.06 pCt.
H	4.73	4.81	—	4.80 »
S	—	—	21.94	22.07 »

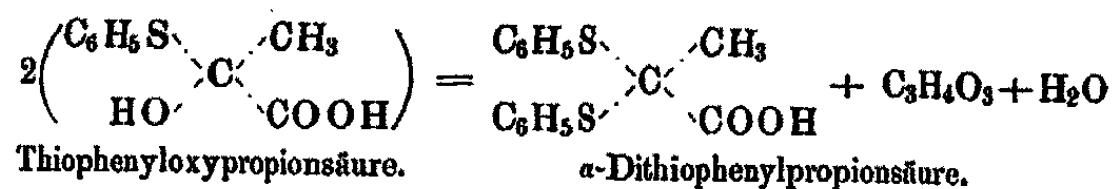
Die Säure wird auch beim Kochen mit Alkalien nicht zersetzt, ihre Salze mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz krystallisiert aus heissem Wasser in langen, seidenglänzenden Nadeln mit 2 Molekülen Wasser.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{13}S_2O_2)_2Ba + 2H_2O$
Krystallwasser	4.73	4.79 pCt.
	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{13}S_2O_2)_2Ba$
Baryum	18.94	19.16 pCt.

in dem bei 100° getrockneten Salze.

Die Bildung der Säure, welche als  $\alpha$ -Dithiophenylpropionsäure zu bezeichnen ist, erfolgt unter Abspaltung von Brenztraubensäure nach folgender Gleichung:

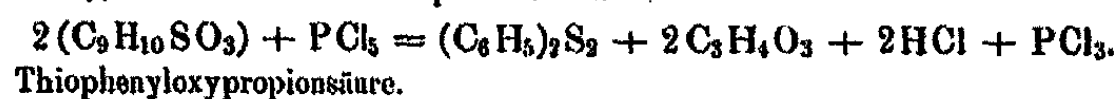


Durch gleichzeitige Einwirkung von Phenol, Schwefelsäure und Brenztraubensäure hat Böttinger <sup>1)</sup> kürzlich eine Säure gewonnen, welche er Diphenopropionsäure,  $C_{15}H_{14}O_4$ , nannte. Diese Säure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Dithiophenylpropionsäure, aber nicht in ihrer Constitution. Denn die Diphenopropionsäure Böttinger's enthält noch 2 Hydroxylgruppen, deren Wasserstoffatome leicht durch 2 Acetylreste bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ersetzt werden. Essigsäureanhydrid ist auch in der Wärme ohne Einwirkung auf die Dithiophenylpropionsäure. Erst beim längeren Kochen mit demselben entsteht das Anhydrid der Dithiophenylpropionsäure in kleiner Menge.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2071.

## 4. Disulphydryldilactylsäure.

Bringt man Phosphorpentachlorid mit Thiophenylpropionsäure in der Kälte zusammen, so entstehen zunächst Phenyldisulfid, Brenztraubensäure (welche durch das Phosphorpentachlorid weiter verändert wird), Salzsäure und Phosphorchlorür:



Thiophenylpropionsäure.

Auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorür oder Phosphoroxychlorid auf Thiophenylpropionsäure erhält man keine Chlorverbindung, sondern aus der letzteren unter Wasserabspaltung eine neue Säure, welche als Dithiophenyl-dilactylsäure zu bezeichnen ist. Das Phosphorchlorür oder Phosphoroxychlorid lässt man am besten in Benzol gelöst auf die Thiophenylpropionsäure unter gelindem Erwärmen einwirken; man giesst nach einiger Zeit von der ausgeschiedenen phosphorigen resp. Phosphorsäure ab und verdunstet im Wasserbad. Die Dithiophenyl-dilactylsäure hinterbleibt als ein gelber Syrup, welcher einen schwachen Mercaptangeruch besitzt und erst bei starker Abkühlung fest wird. Diese Säure krystallisiert nicht und liefert amorphe Salze; die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz bildet beim Verdunsten ein gelbes Harz, das sich in Wasser schwer wieder löst. Das Kupfersalz stellt einen gelbgrünen amorphen Niederschlag dar. Das Silbersalz erhält man durch Fällung der schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat als einen gelblich weissen amorphen Niederschlag, der in verdünntem Ammoniak schwer, in Wasser nicht löslich und lichtbeständig ist. Aus den gelösten Salzen wird die freie Säure durch eine stärkere Säure in Gestalt gelber Oeltropfen abgeschieden. Die freie Säure spaltet beim Stehen mit Wasser sehr allmählich Mercaptan ab, welches bald in das bei 61° schmelzende Phenylsulfid übergeht. Auch beim Kochen der gelösten Salze mit Wasser ist ein schwacher Mercaptangeruch wahrnehmbar; diese Ersetzung schreitet aber selbst beim Erhitzen mit starken Alkalien nur langsam fort.

Die sorgfältig getrocknete Säure ergab bei der Analyse Werthe, welche für die Zusammensetzung der Dithiophenyl-dilactylsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_5$ , gut stimmen.

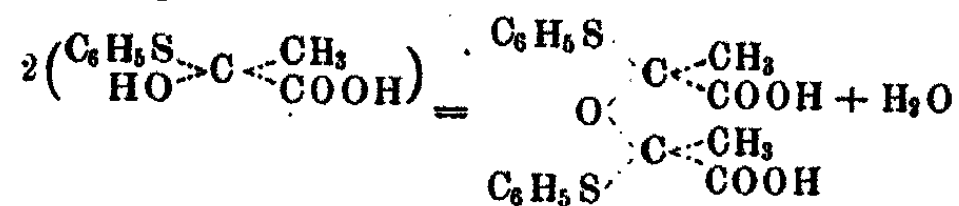
	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_5$
	I.	II.	
C	56.87	—	57.14 pCt.
H	5.20	—	4.76 »
S	—	16.93	16.90 »

Das Silbersalz hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_5\text{Ag}_2$ .

Analyse:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_5\text{Ag}_2$
	I.	II.	
Ag	36.01	—	36.48 pCt.

Die Bildung der Dithiophenyldilactylsäure und ihre Constitution zeigen die folgenden Formeln:



Schliesslich möchte ich darauf hinweisen, dass die Dithiophenyldilactylsäure zu der von Lowen<sup>1)</sup> als Dithiodilactylsäure bezeichneten Substanz nicht in näherer Beziehung steht. Letztere ist das durch Oxydation aus der Thiomilchsäure gebildete Disulfid  $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2$ , während der hier beschriebene Körper als ein Substitutionsprodukt der Dilactylsäure  $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$  aufzufassen ist und deshalb nicht wohl anders bezeichnet werden kann.

Freiburg i./B., den 22. Januar 1885.

#### 44. Walther Hempel: Die Sauerstoffbestimmung in der atmosphärischen Luft.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die geologischen Forschungen ist erwiesen, dass vor langen Zeiten andere Pflanzen und Thiere auf der Erde vorhanden waren als heute. Die Existenz derselben war bedingt in der von dem jetzigen Zustand abweichenden Wärmevertheilung und der verschiedenen Beschaffenheit der Atmosphäre. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselbe reicher an Wasserdampf und Kohlensäure war, es liegen jedoch keinerlei Beobachtungen vor, die irgend einen Schluss über die Menge des damals vorhandenen Sauerstoffs ermöglichten. Unbestreitbar ist, dass die Erdatmosphäre in den verschiedenen Bildungsperioden unseres Planeten ganz ausserordentliche Aenderungen erfahren haben muss, es ist ferner in höchstem Maasse wahrscheinlich, dass dieselben noch fortdauern und mit der Zeit, im Laufe der Jahrtausende, andere Pflanzen und Thiere auf unserer Erde leben werden. Durch Jolly's schöne Arbeiten wissen wir, dass der Sauerstoffgehalt einzelner Orte einer fortwährenden Schwankung unterworfen ist. In Erwägung dieser Thatsachen muss es darum von der grössten Bedeutung für die Naturerkenntniss erscheinen, die Zusammensetzung der Erdatmosphäre so genau als möglich zu erforschen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 790.

Derartige Untersuchungen dürften für spätere Zeiten von der gleichen Bedeutung sein, wie die Aufzeichnungen der Egyptianer über die Mond- und Sonnenfinsternisse es für uns geworden sind.

Die regelmässigen Bestimmungen der Flüchtigkeit, der Temperatur, des Druckes und zum Theil der elektrischen Erscheinungen sind in weit ausgedehntester Weise seit langen Jahren an vielen Orten ausgeführt worden. Ueber den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre liegen eine ganze Anzahl der schönsten Arbeiten vor, es fehlt hingegen gänzlich an einer vom weitergehenden Standpunkt unternommenen Untersuchung des Sauerstoffgehalts der Atmosphäre. Die Arbeiten Jolly's, Morley's und Vogler's, ebenso meine eigenen Analysen lassen eine fortwährende Aenderung des Sauerstoffgehalts unzweifelhaft erscheinen, Schwankungen bis 0.5 pCt. sind beobachtet. Morley's Untersuchungen zeigen, dass ein hoher Barometerstand sehr oft zusammentritt mit einem niederen Sauerstoffgehalt und umgekehrt. Wie gross der mittlere Sauerstoffgehalt einer Anzahl von Orten ist, wissen wir nicht, ebensowenig, was die Maximal und Minimalwerthe sind. Ueber die Sauerstoffvertheilung auf unserem Planeten fehlt jede Kenntniss, die Ursachen der Schwankung sind unerforscht.

Sucht man sich die möglichen Ursachen zu vergegenwärtigen, so findet man Bedingungen für die Schwankungen in kosmischen und terrestrischen Erscheinungen. Da die spektralanalytischen Untersuchungen gelehrt haben, dass die Atmosphäre vieler Planeten und die Schweife der Kometen anders zusammengesetzt sind, als unsere Erdatmosphäre, so werden Schwankungen des Sauerstoffgehaltes in der Luft eintreten müssen, sobald unser Sonnensystem bei seiner Fortbewegung in einen Theil des Weltraums gelangt, welcher andere Gase enthält oder eine Annäherung eines Kometen an unsere Erde erfolgt. Die Uebertragung der materiellen Theilchen wird durch Diffusion und durch die Centrifugalkraft, entsprechend der bekannten W. Siemens'schen Hypothese über die Erhaltung der Energie der Sonne, erfolgen müssen. Ob derartige Aenderungen wirklich stattfinden, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Anders ist es mit den terrestrischen Erscheinungen, da existiren eine ganze Anzahl von Ursachen für die Schwankungen des Sauerstoffgehaltes, welche durch experimentelle Untersuchungen wahrscheinlich erforscht werden können.

Eine der wichtigsten Ursachen für die Schwankung liegt jedenfalls in der Eigenschaft des Wassers, unter übrigens gleichen Verhältnissen, mehr Sauerstoff als Stickstoff zu absorbiren. Jede Schwankung des Druckes oder der Temperatur muss daher an allen Orten wo Luft und Wasser miteinander in Berührung kommen, Schwankungen des Sauerstoffgehaltes bedingen. Die ungeheuren Wassermassen des Meeres, der Flüsse und der Wolken werden im Stande sein, einen grossen Einfluss auf die Zusammensetzung der Atmosphäre auszuüben. Am

Pol wird das Wasser Sauerstoff absorbiren, den es bei seiner langsamen Bewegung nach dem Aequator wieder abgeben muss. Eine Wolke, die aus Regionen geringen Druckes nach der Erde herunter schwebt, wird während ihres Niederganges Sauerstoff binden müssen und umgekehrt. Entsprechende Erscheinungen wird die Schwankung des Barometerstandes hervorrufen. Die Abnahme des Druckes muss eine Vermehrung des Sauerstoffgehaltes der Luft hervorrufen, umgekehrt wird die Steigerung desselben eine Verminderung in der Atmosphäre bedingen, da Wasser unter hohem Druck mehr Sauerstoff bindet als unter niederem.

Bei einem Gewitter wird zur Zeit der starken Abkühlung, welche die elektrischen Entladungen zu begleiten pflegt, durch die Wolken Sauerstoff lebhaft gebunden werden, der sich im Moment der Hagelbildung beim Gefrieren zum Theil wieder ausscheiden wird. Ist die Temperaturerniedrigung nicht so gross, so wird das herabfallende kalte Regenwasser, indem es auf die warme Erdoberfläche fällt, Sauerstoff abgeben. Die elektrischen Erscheinungen werden selbst einen Einfluss ausüben, da ja bekanntlich bei der elektrischen Entladung, sowohl der stillen als der vom Blitz begleiteten, der Stickstoff durch den Sauerstoff direkt oxydirt wird.

Eine andere Ursache für die fortwährenden Schwankungen des Sauerstoffgehaltes der Luft liegt in der Diffusion warmer und kalter Luftströme gegeneinander. Da der Sauerstoff eine andere Diffusionsgeschwindigkeit hat als der Stickstoff, so werden überall da, wo warme und kalte Luftschichten sich berühren, Entmischungen eintreten müssen.

Der Lebensprocess der Pflanzen und Thiere wird ebenfalls einen gewissen Einfluss ausüben müssen, jedoch scheint es, als ob diese Ursache eine verhältnissmässig sehr schwache Wirkung habe, da der Kohlensäuregehalt der Luft im Vergleich zu den grossen Schwankungen des Sauerstoffgehaltes, eine ausserordentliche Constanz zeigt, eine Aenderung des Sauerstoffgehaltes durch die Vorgänge in den lebenden Pflanzen und Thieren aber immer von einer Aenderung des Kohlensäuregehaltes begleitet sein müsste.

Ausgehend von der Thatsache, dass der in der Luft schwebende Staub zum grossen Theil aus organischen Bestandtheilen besteht, wäre es wohl denkbar, dass unter dem Einflusse der südlichen Sonne und der Feuchtigkeit grosse Quantitäten von Sauerstoff für die Oxydation der Sonnenstäubchen verbraucht würden.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass die Erscheinungen sehr zusammengesetzt sind, so dass die Erforschung derselben nur Aussicht auf Erfolg hat, wenn man gleichzeitig an möglichst vielen Orten Untersuchungen der Luft vornähme.

Von der grössten Bedeutung würde es sein, wenn die Luft, welche sich in der Nähe der Pole und des Aequators befindet, eine längere

Zeit ganz regelmässig auf ihren Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt untersucht würde. Es würde auch dann fraglich sein, ob man einen bestimmten Zusammenhang der Schwankungen des Sauerstoffgehaltes mit irgend welchen anderen Erscheinungen mit Sicherheit konstatiren könnte, da, wie oben gezeigt, zu viele Faktoren zu gleicher Zeit wirksam sind.

Durch derartige Untersuchungen muss es jedoch unbedingt gelingen, die Minimal-, Maximal- und mittleren Sauerstoffgehalte genau festzustellen. Es sind das Werthe, welche mit der grösstmöglichen Genauigkeit bestimmt werden müssen, wenn man sich nicht den Vorwurf machen lassen will, dass man einen der wichtigsten Faktoren für alles Leben auf unserer Erde unerforscht gelassen habe.

Im Herbst 1877 hatte ich, ohne von Jolly's Untersuchungen etwas zu wissen, eine grössere Anzahl von Luftuntersuchungen gemacht, welche einen täglich wechselnden Sauerstoffgehalt ergaben; ich konnte mich aber damals nicht zur Veröffentlichung entschliessen, da ich, entsprechend der herrschenden Ansicht, die Werthe für unmöglich hielt und einen Versuchsfehler in der Methode suchte. Durch vielfache Beschäftigung mit den verschiedensten gasanalytischen Arbeiten ist es mir schliesslich gelungen, aus den zwei Apparaten zur exakten Gasanalyse, welche ich in meinen »Neuen Methoden zur Analyse der Gase« beschrieben habe, einen kombinierten Apparat herzustellen, welcher bei sorgfältiger Handhabung eine Genauigkeit bis zu etwa 0.02 pCt. erreichen lässt, ein sehr schnelles Arbeiten gestattet und in seinen schwer ersetzbaren Theilen nicht zerbrechlich ist.

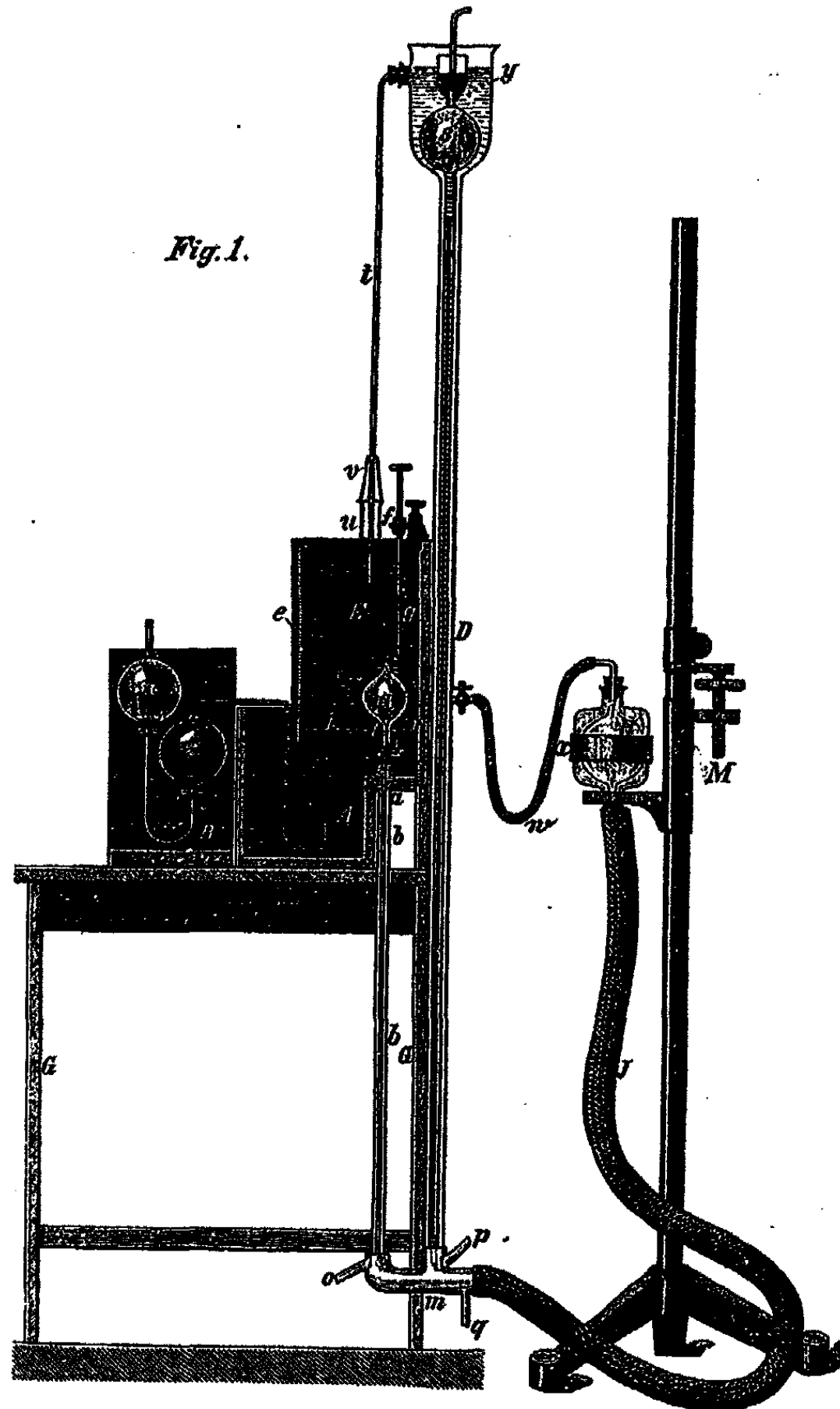
Die Messungen werden bei konstantem Volum, konstanter Temperatur, aber wechselndem Druck ausgeführt. Es wird dies erreicht, indem man die Gase in kleinen Gaskugeln, welche leicht mit einem Barometer in Verbindung gesetzt werden können, durch Senken eines beweglichen mit Quecksilber gefüllten Gefässes bis zu einem bestimmten Volum ausdehnt und dann am Barometer den Druck abliest, welchen dieselben hierauf ausüben. Nach dem Mariotte'schen Gesetz verhalten sich die so gefundenen Werthe wie die Gasvolumen bei gleichem Druck. Es fallen, insofern man nur die Gase in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande misst, die Correktionen für die Tension des Wasserdampfes, der Temperatur und des Barometerstandes vollständig weg.

Die Absorptionen werden in den früher beschriebenen Gaspipetten <sup>1)</sup> ausgeführt.

Figur 1 zeigt eine Durchschnittszeichnung des Apparates. Derselbe besteht aus der eisernen Quecksilberwanne A, welche durch das eiserne

<sup>1)</sup> Walther Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase, S. 100.

Rohr *b* mit dem graduirten Barometerrohr *D* communicirt und auf dem Holzbänkehen *G* befestigt ist. Das Barometerrohr steht bei *m* durch einen



Gummischlauch *J* in Verbindung mit der Niveaokugel *H*. Der obere Theil der Quecksilberwanne ist durch den Wasserbehälter *E* gebildet,



der durch ein Ueberlaufrohr (welches auf der Zeichnung nicht angegeben ist) mit einem Fass durch Glasröhren oder Gummischläuche in Verbindung gesetzt werden kann. Der Wasserbehälter *E* ist durch Glasscheiben begrenzt, von denen die eine *e* nur so tief in das Quecksilber ragt, dass es noch leicht möglich ist, das Capillarrohr der Pipette *B* darunter weg in die Messkugel *C* einzuführen. Zur Aufnahme der Gase dient die Messkugel *C*.

Die Röhren *b* und *D* sind mit weiteren Glasröhren umgeben, der Gummischlauch *J* des beweglichen Niveaus ist doppelt, so dass man die Röhren *b*, *D* und *J* durch Wasser kühlen kann. Aus einem Glasrohr, welches sich in drei Arme theilt (dieses Glasrohr ist auf der Zeichnung weglassen), lässt man beim Gebrauch des Apparates Kühlwasser zu gleicher Zeit durch den Rohrstutzen *o*, *p* und *q* in den Apparat treten. Die Rohrstutzen sind durch Gummischläuche und zwischengesetzte Glashähne mit dem Dreiwegrohr verbunden. Ein Theil des Wassers tritt bei *o* ein, umspült dann das Rohr *b* und tritt durch einen kleinen Kanal bei *r* in den Wasserbehälter *E*. Ein zweiter Strom tritt bei *p* ein, umspült die Barometerröhre *D*, deren Kugel *s* und läuft aus einem Tubulus, der um die Kugel *s* flaschenförmig erweiterten Röhre durch das Ueberlaufrohr *t* in den Wasserbehälter *E*. Das Rohr *t* ist in den Tubulus mit einem Kork eingesetzt. Zur Vermeidung des Spritzens, veranlasst durch die mit dem Wasser fortgerissenen Luftbasen, ist mittelst eines Fadens *v* ein weiteres Röhrchen *u* an *t* gehängt. Ein dritter Wasserstrom tritt bei *q* in den doppelten Gummischlauch *g* und durch die doppelwandige Niveaukugel und den Gummischlauch *w* durch einen kleinen Hahn nach *E*.

Die doppelwandige Kugel ist in einfacher Weise dadurch hergestellt, dass man zwei abgesprengte Flaschen durch ein bei *x* übergelegtes Gummiband zu einer Kugel verbunden hat. Der Schlauch *w* ist durch Kork und Glasröhre mit dem Niveau verbunden.

Durch diese Einrichtung ist es möglich den ganzen Apparat in allen seinen Theilen durch Wasserkühlung auf ganz gleicher Temperatur zu halten.

Ich habe früher die Constanz der Temperatur dadurch erreicht, dass ich den Apparat in direkte Verbindung mit den in der Erde liegenden Röhren der Wasserleitung brachte. Dies hat jedoch den grossen Uebelstand, dass man im Sommer, wo zwischen der Luft- und Bodentemperatur ein grosser Unterschied stattfindet, sehr lange warten muss, bis Temperaturgleichgewicht eintritt, und ferner beschlagen die Apparate dadurch, dass dieselben unter Umständen unter den Thaupunkt der Luft abgekühlt werden, sehr stark. Ich ziehe jetzt vor, den Apparat in einem nach Norden gelegenen Gaszimmer aufzustellen, in welchem zwei Fässer von der Grösse der gewöhnlichen Petroleumfässer aufgestellt sind. Eines derselben steht hoch, das

andere niedrig. Eine kleine eiserne Saugpumpe, wie man solche überall leicht kaufen kann, gestattet, das Wasser aus dem unteren Fass in das obere zu heben. Während der Dauer der Analyse lässt man das Wasser durch passend angebrachte Glasröhren aus dem oberen Fass durch den Apparat nach dem untern Fass laufen und hebt dann, nach Beendigung der Untersuchung, das Wasser wieder in die Höhe. Vorausgesetzt, dass die Temperatur des Zimmers keinen sehr grossen Schwankungen unterworfen ist, gelingt es so leicht mit diesen einfachen Hilfsmitteln, die Temperaturschwankung der Apparate unter  $0.2^{\circ}$  herunterzudrücken. Da das Wasser und der Apparat beim Beginn der Arbeit nicht sehr verschiedene Temperatur haben, so tritt Temperaturgleichgewicht nach sehr kurzer Zeit ein.

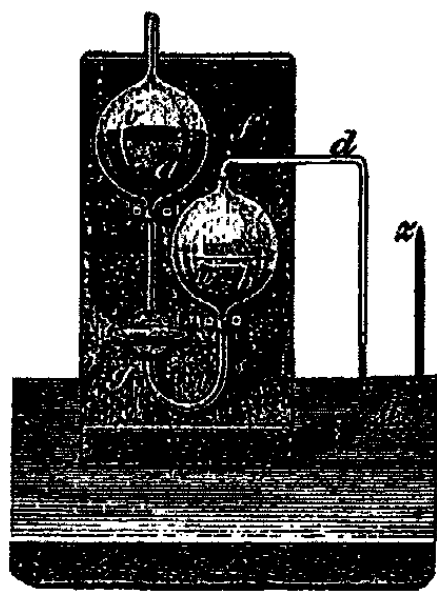
Das Barometerrohr  $D$  des Apparates endet bei  $s$  in eine Kugel, welche bei  $y$  durch ein einfaches Stopfenventil, das in einer schalenförmigen Erweiterung sitzt, geschlossen werden kann. Die Barometerleere wird dadurch hergestellt, dass man die Röhre  $b$  mittelst eines aufgeklemmten Stück Gummis bei  $z$  abschliesst und dann bei geöffnetem Ventil  $y$  durch Heben der Niveaokugel mittelst des Quecksilbers die Luft aus der Kugel  $s$  verdrängt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gelingt es leicht, eine sehr grosse Luftverdünnung herzustellen. Schliesslich bringt man, während die Kugel  $s$  mit Quecksilber fast vollständig gefüllt ist, einige Tropfen Wasser durch das Ventil in die Barometerleere, setzt das Ventil fest ein und giesst in die schalenförmige Erweiterung desselben etwas Quecksilber, wodurch man die Gewissheit erlangt, dass wirklich keine Spuren Luft durch das Ventil in das Barometerrohr gelangen kann, da dasselbe so durch Quecksilber vollständig geschlossen ist.

Um die Messkugel  $C$  leicht in immer gleicher Stellung gegen den Nullpunkt der Röhre  $D$  bringen zu können, sitzt die Klemmvorrichtung  $f$  an einem Schlitten, der mittelst einer Mikrometerschraube vor einer Scala bewegt werden kann. Zum Zweck der Messung wird die Kugel  $C$  fest auf den Gummistopfen bei  $a$  aufgesetzt, dann die Niveaokugel so weit gesenkt, bis der Meniskus der Quecksilbersäule bei  $l$  genau mit dem Fadenkreuz einer an die Quecksilberwanne angeschraubten Lupe coincidirt (diese Lupe ist auf der Zeichnung weggelassen). Die Ablesung an der Barometerröhre, die man am besten mittelst eines Fernrohres vornimmt, giebt dann direkt den Druck des Gases, der natürlich unabhängig ist von dem wechselnden Barometerstand, da das Quecksilber die Barometerleere begrenzt. Ist das zu messende Gas mit Feuchtigkeit gesättigt, so fällt auch die Correktion für die Tension des Wasserdampfes weg, da sich in der Barometerleere Wasserdampf befindet, der bei gleicher Temperatur einen gleich grossen Gegendruck ausübt.

Es wird hierbei vorausgesetzt, dass der Nullpunkt der Scala des Barometerrohres ganz genau in einer Horizontalebene mit dem Fadenkreuz der Lupe liegt. Durch vielfache Arbeiten habe ich mich überzeugt, dass es einfacher ist, dieses Fadenkreuz nur ungefähr in gleiche Ebene mit dem Nullpunkt zu bringen, gleichzeitig auch auf vollkommene Luftleere zu verzichten, nach Aufstellung des Apparates aber durch Vergleich mit einem Barometer den Correctionswerth für beide Fehler zu ermitteln.

Es geschieht dies am Besten in der Weise, dass man eine kleine Messkugel, deren oberer Röhrenansatz bis über das Wasser verlängert und offen ist, mit der Klemme auf den Stopfen *a* aufsetzt, den Meniskus auf das Fadenkreuz einstellt und dann am Barometerrohr abliest. Gleichzeitig nimmt man die Ablesung an einem gewöhnlichen Barometer vor, welches neben dem Apparat aufgehängt ist. Die Differenz zwischen der Ablesung am Apparat und dem Barometerstand, weniger der der Temperatur entsprechenden Tension des Wasserdampfes, entspricht dem Correctionswerth.

Fig. 2.



Verbrennungen werden in einer Explosionspipette ausgeführt, deren Einrichtung Fig. 2 zeigt. Dieselbe hat bei *f* zwei Platindrähte und bei *g* einen Glashahn eingeschmolzen. Die Drähte stehen in Verbindung mit zwei starken Drahtösen, welche zur Aufnahme der Poldrähte des Induktionsapparates dienen. Will man ein Gasgemisch zur Explosion bringen, so füllt man dasselbe in die Pipette, schliesst den Hahn und steckt in das Ende der Capillaren bei *z* eine feine Nähnadel fest ein, welche verhindert, dass während der Explosion durch den starken Druck das Quecksilber aus der Capillaren herausgeschleudert wird.

Ausgehend von den in der Einleitung ausgesprochenen Ideen, habe ich während der letzten Jahre mit dem vorstehend beschriebenen Apparat eine Anzahl von Sauerstoffbestimmungen der Luft ausgeführt und seit dem 25. Januar eine Luftuntersuchungsstation eröffnet, um ganz regelmässig den Sauerstoffgehalt einer Anzahl von Orten der Erde zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist im Königl. Polytechnikum zu Dresden ein nach Norden gelegener einfenstriger Raum hergerichtet, welcher in keinerlei Verbindung mit geheizten Räumen steht. Der Raum hat gewölbte Decke und Fussboden und besitzt sehr starke steinerne Wände. Das Fenster ist doppelt und mit Sorgfalt möglichst luftdicht eingesetzt. Um die Einwirkung der äusseren Temperatur-

schwankung möglichst zu vermeiden, tritt man aus dem angrenzenden Treppenhaus zuerst in einen Vorraum und dann erst durch eine kleine Thür in das eigentliche Gaszimmer. In diesem Hauptraum befindet sich, in etwas über Manneshöhe auf zwei eisernen Trägern aufgestellt, ein geschlossener hölzerner Bottich von ungefähr 2500 L Inhalt, welcher als Wasserbehälter dient. Dieser liefert das Kühlwasser für den im Vorhergehenden beschriebenen Apparat, welcher am Fenster aufgestellt ist. Das Wasser läuft, nachdem es den Apparat passirt hat, in ein kleines Fass, von wo es von Zeit zu Zeit wieder in das Reservoir gepumpt wird. Ausserdem befindet sich in dem Raum ein feines Wild-Fuess'sches Barometer, ein Fuess'sches Thermometer, welches in Zehntelgrade getheilt ist und nach hundertstel Grade leicht zu schätzen gestattet, und mehrere Fernröhre für die Ablesungen.

Der Raum ist mit Wasserleitung und einem Ausguss für schmutziges Wasser versehen. Im Winter wird der Raum, sobald die Temperatur unter  $15^{\circ}$  sinkt, Tag und Nacht mit einem kleinen Gasofen, dessen Gaszuführung mit einem Thermoregulator in Verbindung steht, geheizt und dadurch die Temperatur auf annähernd  $15^{\circ}$  erhalten. Diese Einrichtung hat sich als nothwendig erwiesen, da wir beobachteten, dass das zur Absorption verwendete pyrogallussaure Kali bei einer Temperatur unter  $7^{\circ}$  viel weniger wirksam war. Während bei  $15^{\circ}$  und höheren Temperaturen die letzte Spur von Sauerstoff in einem Zeitraum von 3 Minuten durch Schütteln mit der Lösung des pyrogallussauren Kalis mit Sicherheit entfernt werden konnte, war das bei niedrigen Temperaturen nach 6 Minuten noch nicht vollständig geschehen, ausserdem begann die Flüssigkeit etwas zu schäumen, was bei genauen Bestimmungen sehr hinderlich ist.

Die Luft wird zum Zweck der Untersuchung entweder direkt mit einer Gaspipette, die mit Quecksilber und einigen Tropfen destillirten Wassers gefüllt ist, von dem Dache des Laboratoriums aus der Atmosphäre entnommen, oder sie wird, im Falle die Luft von einem Ort stammt, der entfernt vom Laboratorium gelegen ist, in Glasröhren eingeschmolzen. Die dazu verwendeten Glasröhren haben etwa 100 ccm Inhalt bei einem Durchmesser von circa 25 mm, sie laufen an beiden Enden in etwa 10 mm weite, kurze Glasröhren aus, die an ihren Enden zu ganz feinen Capillarröhren ausgezogen sind. Zum Transport solcher Röhren dient ein verschliessbarer Kasten, in welchem die Lagerung derselben nur an 2 Stellen an den kurzen, 10 mm weiten Ansatzröhren erfolgt, so dass sich alle anderen Theile nach dem Schliessen des Kastens unverrückbar frei schwebend in demselben befinden. Zur Füllung der Röhren werden dieselben an den Punkt gebracht, dessen Luft untersucht werden soll, und dann wird mittelst eines langen Gummischlauches längere Zeit mit dem Munde oder einem Aspirator Luft durchgesaugt. Nachdem ein Luftvolum durchgesaugt

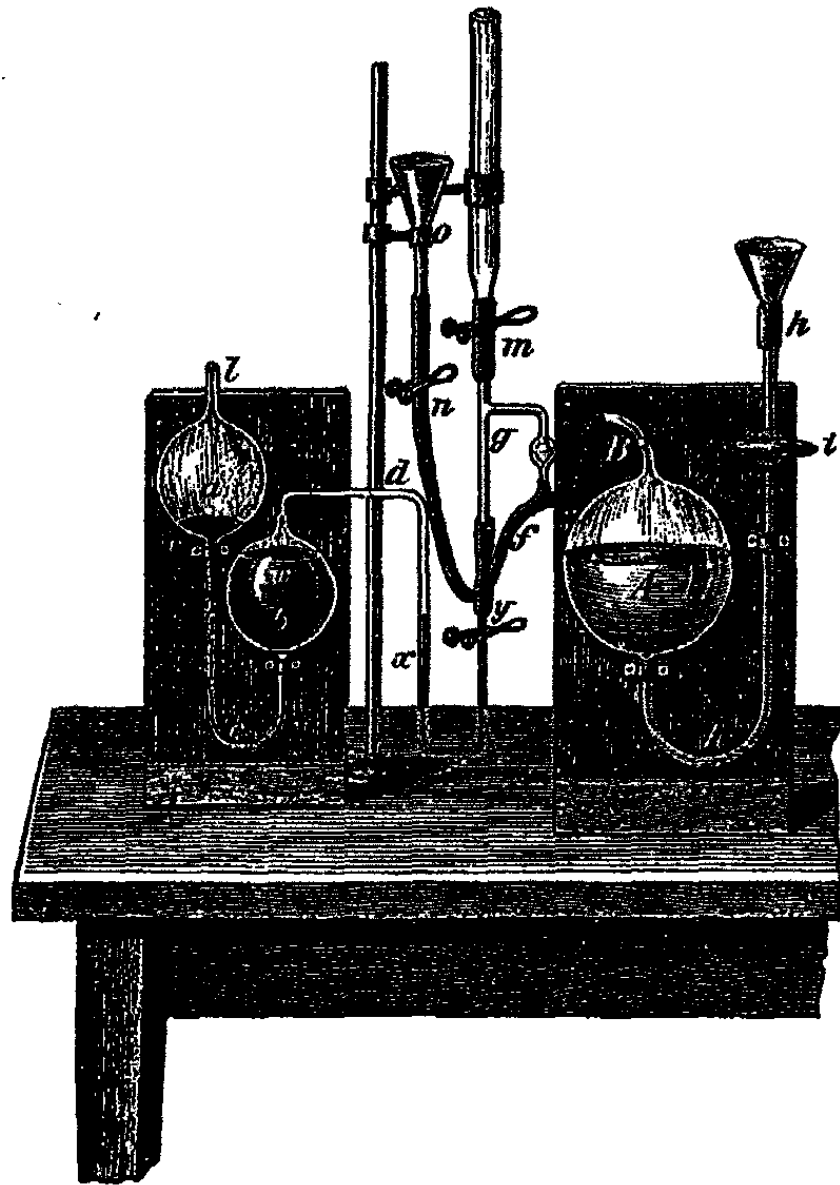
ist, was genügt, um den Inhalt der Röhren etwa 20 Mal zu erneuern, wird dieselbe an beiden Seiten mit etwas Baumwachs vorläufig geschlossen und dann zugeschmolzen, indem man in hinreichender Entfernung von dem Wachs die Capillare einen Augenblick in die Flamme einer Kerze hält und dann das eine Ende der Capillaren abzieht. Diese Röhren werden in der Luftuntersuchungsstation dadurch geöffnet, dass man in dem einen der kurzen Röhrenansätze einen Strich einfeilt und denselben unter Quecksilber aufbricht. Es lassen sich dann die Gase mittelst einer Pipette mit Leichtigkeit herausnehmen und untersuchen. Gleichzeitig muss, wenn irgend möglich, eine Quantität von etwa 1 L Luft nach der Pettenkofer-Hesse'schen Methode auf ihren Kohlen säuregehalt untersucht werden.

Die Bestimmung des Sauerstoffs geschieht durch Absorption mit pyrogallussaurem Kali. Um der Mühe überhoben zu sein, für jede Analyse das pyrogallussaure Kali frisch bereiten zu müssen, ist ein besonderer Apparat vorhanden, welcher unter völligem Ausschluss der Luft gestattet, eine grosse Quantität des Reagenzes aufzubewahren, zu messen und in die Absorptionspipetten überzufüllen. Fig. 3 zeigt die Einrichtung desselben, er besteht aus der grossen Reservoirkugel *A*, welche in das u-förmig gebogene Rohr *B* übergeht, dieses hat bei *f* einen kleinen Rohrstopfen und endet in das capillare Dreiwegstück *g* aus. An die Reservoirkugel schliesst sich auf der anderen Seite das gebogene Rohr *h* an, welches bei *i* einen Glashahn besitzt, bei *k* kann ein kleiner Trichter mittelst eines Gummischlauches aufgesteckt werden. An dem Rohrstopfen *f* befindet sich ein dünner Gummischlauch, an dessen anderem Ende ein Trichter eingesteckt ist, die Enden der Dreiwegcapillaren *g* sind mit Gummistücken und Quetschhähnen verschliessbar. Der Apparat wird zum Gebrauch zunächst ganz mit Quecksilber gefüllt, dann steckt man bei *m* einen Trichter oder ein Rohr an, schliesst die Quetschhähne *n* und *y*, öffnet den Hahn *i* und gieast nun die wässrige Lösung der zu verwendenden Pyrogallussäure in den Trichter. Bringt man hierauf das Ende *k* der Röhre *h* mittelst eines Gummischlauches mit einem Filtrirkolben in Verbindung, den man mittelst einer Wasserluftpumpe luftleer macht, so fliesst das Quecksilber durch *h* in den Filtrirkolben und saugt die eingegossene Lösung der Pyrogallussäure nach; durch Schliessen des Glashahnes *i* kann man sofort das Einfliessen abstellen. Ist die Pyrogallussäure vollkommen eingesaugt, so giebt man die Lösung des Aetzkalis in den Trichter und saugt dies in ganz gleicher Weise ein. Schliesslich werden beide Lösungen im Apparat gut durchgeschüttelt.

Will man eine Pipette mit Reagenz beschicken, so bringt man sie in die Stellung, welche Fig. 3 zeigt. Die Capillare der Pipette wird bei *y* mittelst eines Gummistücks mit dem Dreiwegrohr *g* verbunden. Durch Einblasen, was am Besten mittelst einer kleinen Hand-

gummipumpe geschieht, treibt man das Quecksilber der Pipette bis nach *g*, schliesst dann *m*, *n* und *y* und öffnet *i*, nachdem man in den Trichter *k* etwas Quecksilber gegeben hatte. Senkt man hierauf den Trichter *o*, so kann man durch Öffnen des Quetschhahnes *n* den linken Theil des u-förmigen Röhrchens *B* bis zu einer Marke leicht

Fig. 8.



mit Reagenz füllen, da das Quecksilber das Reagenz aus der Kugel nach *B* treibt. Ist das Reagenz abgemessen, so schliesst man *i*, öffnet *y* und treibt nun durch Heben des Trichters *o* das Reagenz in die Pipette so lange, bis das Quecksilber in der Capillare *x* erscheint. Die Pipette wird hierauf abgenommen, die Capillare *x* in ein Glas mit destillirtem Wasser getaucht und durch vorsichtiges abwechselndes Saugen und Blasen die Capillare von den letzten Spuren von Reagenz in- und auswendig befreit. Nach dem Abtrocknen der Capillaren mit Löschpapier ist die Pipette zum Gebrauch fertig. Zur Absorption wird verwendet eine Lösung, die man erhält, wenn man ein Volumtheil einer 25procentigen Lösung von Pyrogallussäure mit 6 Volumtheilen einer etwa 60procentigen Lösung von Aetzkali mischt.

Diese Lösung hat, wie ich früher gezeigt habe, die Eigenschaft, beim Zusammenkommen mit Sauerstoff keine Spur Kohlenoxydgas zu entwickeln.

Die Gase werden immer in mit Wasserdampf gesättigtem Zustand gemessen, was man sehr leicht dadurch erreicht, dass man die Pipette an einem Orte aufbewahrt, der einige Grad wärmer ist als das Kühlwasser. Die Gase sättigen sich dann in der Pipette mit Wasserdampf, den sie bei der Abkühlung, der sie in den Messkugeln ausgesetzt sind, in Form eines unsichtbaren Wasserstaubes wieder ausscheiden. Die Sättigung der Gase mit Wasserdampf erfolgt so in wenigen Minuten, so dass es möglich wird, eine Sauerstoffbestimmung im Zeitraum von einer halben Stunde auszuführen. Es werden stets zwei Bestimmungen gemacht, die nicht mehr als 0.02 pCt. von einander abweichen dürfen.

Nachfolgend ist ein Theil der Resultate der bis jetzt ausgeführten Analysen gegeben:

#### Analysen vom Herbst 1877.

##### 1. An 5 verschiedenen Tagen gefunden:

20.89    20.76    20.96    20.91    20.90.

##### 1879:

24. April . . .	21.16	27. April . . .	20.83	30. April . . .	20.83
25. » . . .	20.91	28. » . . .	20.87	1. Mai . . .	20.82
26. » . . .	20.92	29. » . . .	20.70	3. » . . .	20.55

Diese Analysen wurden mit dem Seite 93 in meinen »Neuen Methoden zur Analyse der Gase« beschriebenen Apparat gemacht.

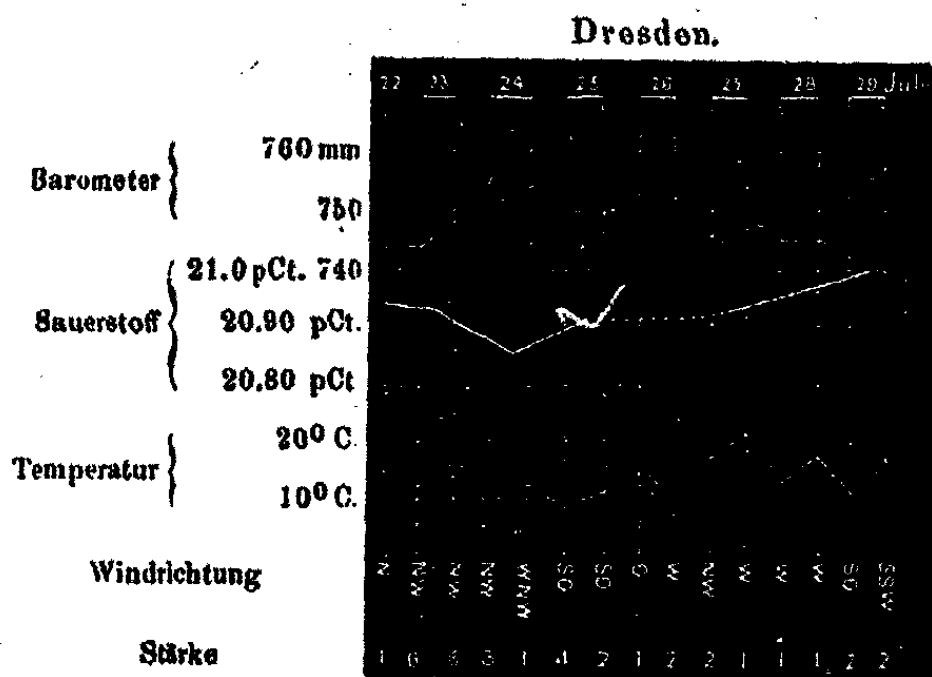
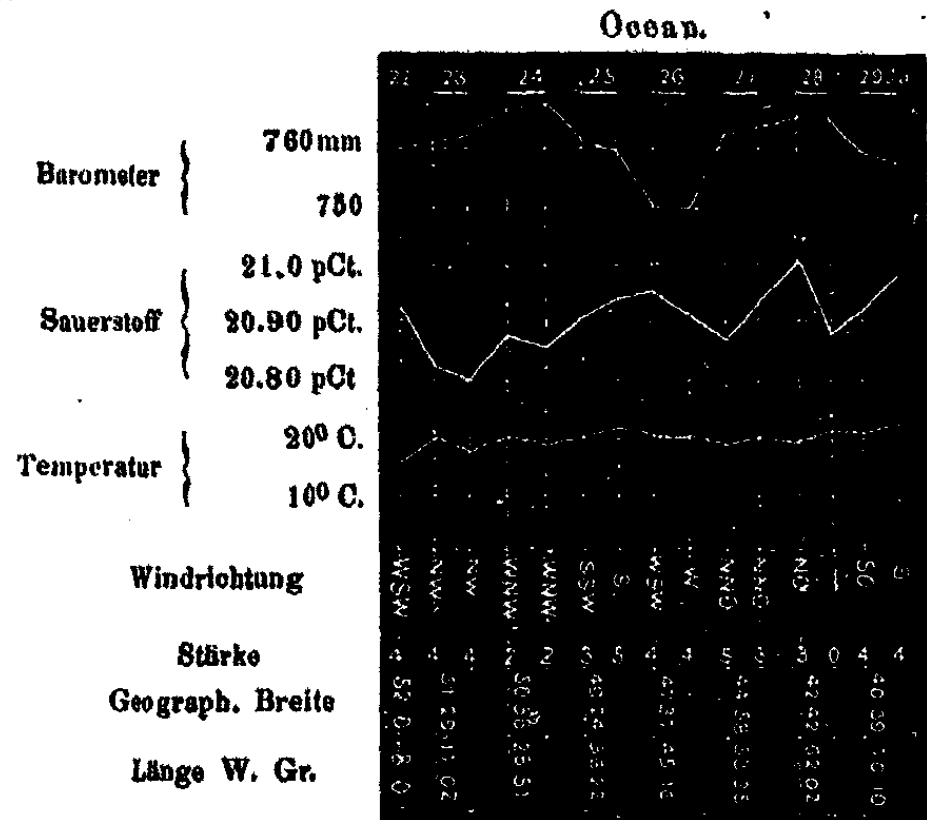
##### 2. Analysen, ausgeführt mit dem Seite 127 meines Buches beschriebenen Apparat:

In der Zeit vom 22. bis 30. Juli 1883 wurden meinerseits täglich Sauerstoffbestimmungen in Dresden gemacht, während Hr. Prof. E. Hagen zu gleicher Zeit die Güte hatte, auf einer Reise zwischen Liverpool und New-York Luftproben zu entnehmen.

Die Sauerstoffgehalte waren:

	Ocean	Dresden
22. Juli früh 8 Uhr . . .	20.94	20.93
23. » . . .	20.80	20.92
24. » . . .	20.88	20.86
25. » . . .	20.91	20.91
26. » . . .	20.95	fehlt
27. » . . .	20.87	20.92
28. » . . .	21.09	20.97
29. » . . .	20.91	21.01
30. » . . .	21.01	20.95

Nachfolgende beide Tafeln geben die übrigen meteorologischen Daten:



Geograph. { Länge 12.45 } Ö. Gr.  
 { Breite 51.5 }

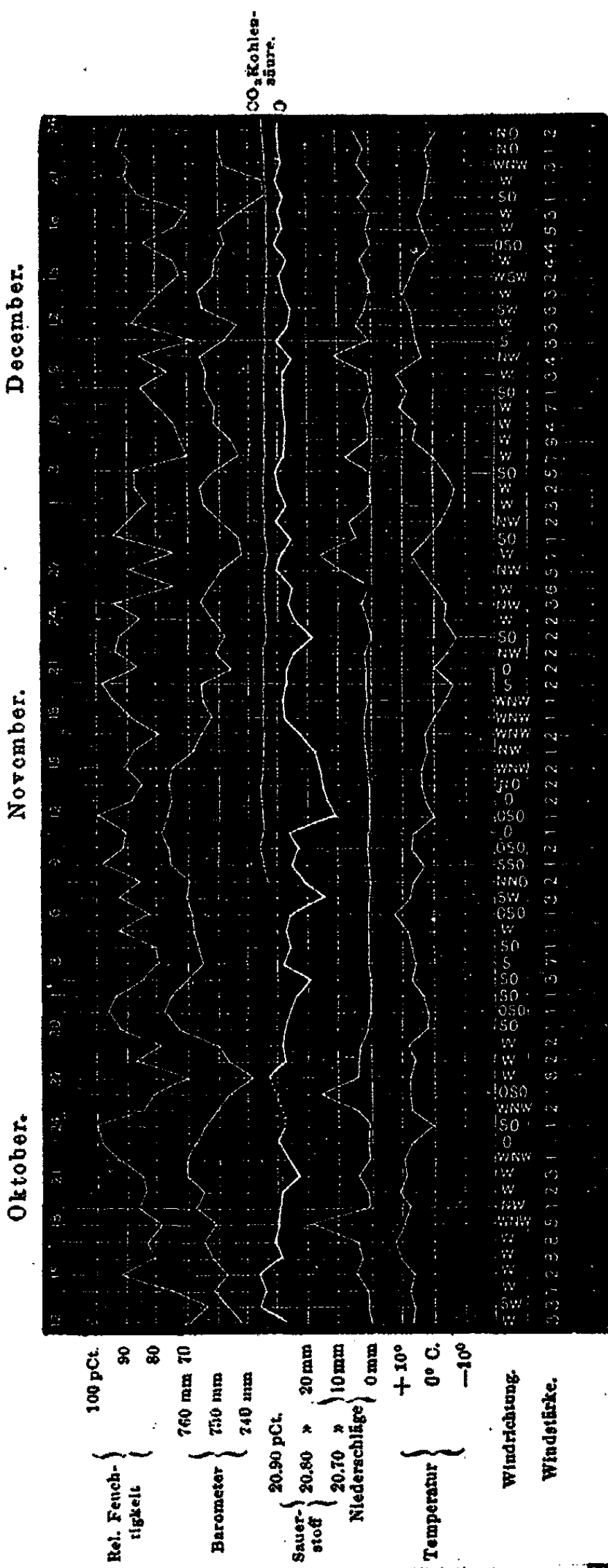
Die überraschende Uebereinstimmung der Sauerstoffgehalte so sehr weit von einander entfernter Orte dürfte vielleicht in Zusammenhang zu bringen sein mit dem geringeren Unterschied in der Breite, in welcher dieselben gelegen waren.

Dresden liegt unter dem 51.5° nördl. Breite und 12.45° östl. Gr. Länge.

Die Luftproben wurden entnommen vom 52°—40.39° nördl. Breite und vom 8°—70.1° Länge. westl. Gr.



Schliesslich hat mein Assistent Hr. Oettel in der Zeit vom 12. Oktober bis 24. December 1884 in der im Vorstehenden beschriebenen Weise regelmässig jeden Tag die Dresdner Luft auf ihren Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung sind nebst den gleichzeitigen Beobachtungen der im Polytechnikum befindlichen meteorologischen Station in der nachfolgenden Tabelle verzeichnet:



CO<sub>2</sub> Kohlen-  
säure.

Am 27. Oktober und 3. November fällt hoher Sauerstoffgehalt mit niederm Barometerstand zusammen, am 21. Oktober und 12. November umgekehrt niedriger Sauerstoffgehalt mit hohem Barometerstand, eine Abhängigkeit, die Morley wiederholt ebenfalls beobachtet hat.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit, welche mit dem im Vorstehenden beschriebenen Gasapparat erreicht werden kann, mögen die zwischen dem 8. November bis 24. December mit demselben ermittelten Zahlen dienen, wobei die Werthe der beiden Analysen, welche von jeder Luftprobe ausgeführt wurden, zum Vergleich untereinander stehen:

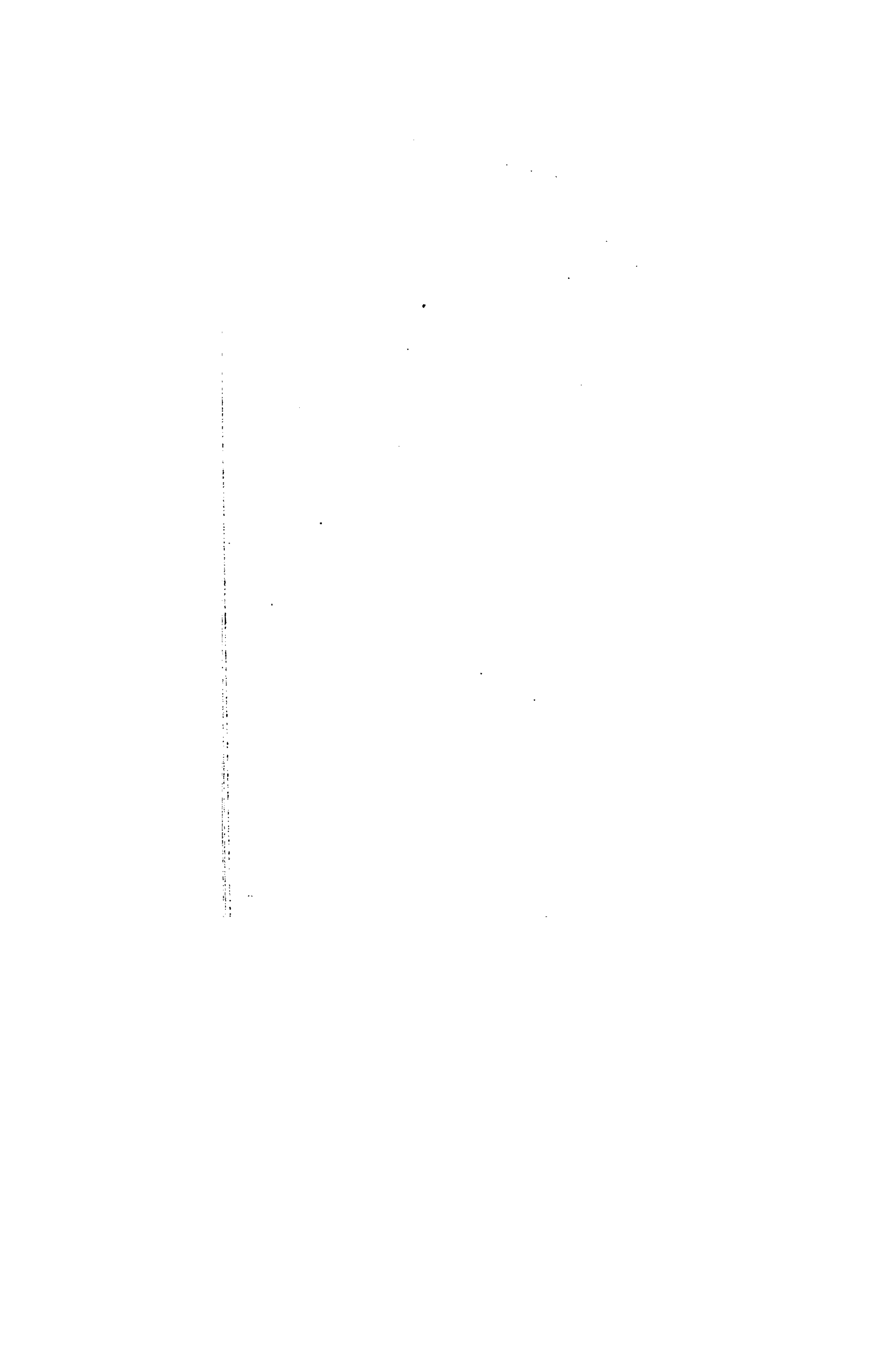
November 1884	O + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	November	O + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
8	{20.84 20.85	0.086 0.087	24	{20.89 20.87	0.038
9	{20.87 20.89	0.039 0.041	25	{20.91 20.90	0.042
10	{20.88 20.86	0.050 0.055	26	{20.89 20.90	0.040
11	{20.90 20.91	0.0389 0.0391	27	{20.938 20.938	0.041
12	{20.74 20.75	0.040 0.044	28	{20.921 20.923	0.033
13	{20.77 20.75	0.044 0.048	29	{20.902 20.898	0.043
14	{20.81 20.78	0.049 0.054	30	{20.942 20.941	0.040
15	{20.82 20.79	0.038 0.041	December 1	{20.912 20.918	0.0416
16	{20.80 20.88	0.0416 0.0430	2	{20.986 20.936	0.042
17	{20.86 20.84	0.040 0.037	3	{20.944 20.938	0.0412
18	{20.92 20.92	0.040 0.044	4	{20.919 20.923	0.0407
19	{20.93 20.92	0.045 0.047	5	{20.922 20.929	0.047
20	{20.91 20.92	0.040 0.044	6	{20.921 20.917	0.0416
21	{20.90 20.92	0.038 0.041	7	{20.921 20.925	0.0409
22	{20.89 20.88	0.046	8	{20.908 20.916	0.0402
23	{20.82 20.82	0.043	9	{20.918 20.914	0.0416

December	O + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	December	O + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
10	{20.888 20.879	0.402	18	{20.918 20.914	0.036
11	{20.933 20.926	0.038	19	{20.930 20.924	0.036
12	{20.899 20.908	0.0402	20	{20.918 20.922	0.036
13	{20.896 20.900	0.038	21	{20.938 20.944	0.040
14	{20.913 20.916	0.035	22	{20.922 20.922	0.038
15	{20.911 20.919	0.032	23	{20.922 20.928	0.037
16	{20.900 20.900	0.035	24	{20.928 20.925	0.038
17	{20.943 20.939	0.035			

## Berichtigungen:

- Jahrg. XVII, No. 5, S. 497, Z. 18 v. o. lies: » =  $u_0$  — Num.« statt » =  $u_0$  + Num.«.
- » » » 18, » 3016, » 9 v. u. lies: »Benzoylgruppe« statt »Benzylgruppe«.
- » » » 18, » 3017, » 4, 5, 6 u. 29 v. o. lies: »Ketat« statt »Ketal«.
- » » » 18, » 3019, » 5 v. o. lies: »Ketat« statt »Ketal«.
- » » » 18, » 3019, » 8 v. u. lies: »Monobromketat« statt »Monobromketal«.
- » XVIII, » 1, » 25, » 4 v. o. lies: »0.22 g« statt »22 g«.
- » » » 1, » 25, » 4 v. o. lies: »0.099 g« statt »0.99 g«.
- » » » 1, » 25, » 5 v. o. lies: »Gefunden« statt »Berechnet«.
- » » » 1, » 25, » 5 v. o.: vertausche »Berechnet« mit »Gefunden«.
- » » » 1, » 98, » 10 v. o. lies: »  $\frac{1}{c} = kt + \text{const.}$  « statt »  $\log_n \left( \frac{1}{c} \right) = kt + \text{const.}$  «.
- » » » 1, » 98, » 12 v. o. lies: »  $\frac{1}{c^2} = kt + \text{const.}$  und  $\frac{1}{c^{n-1}} = kt + \text{const.}$  « statt »  $\frac{1}{c} = kt + \text{const.}$  und  $\frac{1}{c^{n-1}} = kt + \text{const.}$  «.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Februar 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr, im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.



## Sitzung vom 9. Februar 1885.

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

In der heutigen Versammlung der chemischen Gesellschaft gedenken wir Alle zunächst des lieben Vereinsgenossen, den wir seit unserer letzten Sitzung verloren haben. Am 27. Januar ist

### DR. HERMANN RÖMER

dem Schoosse seiner Familie, dem Kreise seiner Freunde, unserem Vereine, dessen Dienste er sich mit hingebendem Pflichteifer gewidmet hatte, in erschreckender Plötzlichkeit entrissen worden. Und mit der Familie, mit den Freunden, mit den Vereinsgenossen trauert auch die Wissenschaft, dass einer treuen Hand, die ihr den Acker so wohl bestellte, die Pflugschaar inmitten der Arbeit so früh entsunken ist.

Der kurze Lebenslauf unseres dahingeschiedenen Freundes ist schnell berichtet. Hermann Römer ist am 31. October 1848 zu Mahlen in Schlesien geboren, wo sein Vater Fabrikdirector war. Bis zu seinem 13. Jahre im elterlichen Hause unterrichtet, besuchte er von da ab mit mehrfach durch schwere Krankheiten veranlassten Unterbrechungen das Friedrichs-Gymnasium in Breslau und später das dortige Realgymnasium zum Heiligen Geist, welches letzteres er mit dem 17. Jahre verliess, um die Landwirthschaft als Beruf zu wählen. Eine entschiedene Vorliebe jedoch für die Pflege der Wissenschaft veranlasste ihn nach zwei Jahren den abgebrochenen Gymnasialunterricht in Breslau wieder aufzunehmen. Nach Ablauf von weiteren zwei Jahren war die Abitarentenprüfung glücklich bestanden und dem Besuche der Universität, seit Jahren das Ziel seines Ehrgeizes, stand nichts mehr im Wege. Im Frühjahr 1870 bezog Römer die Berliner Hochschule, wo er sich alsbald mit vollem Eifer dem Studium der Chemie widmete. Seine erste im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführte Arbeit behandelt einige neue Derivate des normalen Propylalkohols. Die Ergebnisse derselben sind in unseren Berichten mitgetheilt,

ausführlicher in der Dissertation, auf welche er 1873 in Göttingen den philosophischen Doctorgrad erwarb.

Nach seiner Promotion ist Dr. Römer einige Semester als Assistent am hiesigen Laboratorium thätig gewesen, von wo er im Jahre 1875 unter den glücklichsten Verhältnissen auf einige Jahre nach England übersiedelte. Dort hatte er in dem Laboratorium eines hervorragenden Chemikers, des Dr. Edward Schunk in Kersal bei Manchester eine Stellung gefunden, welche ihm nicht nur gestattete, seinen Wünschen entsprechend, auf rein wissenschaftlichem Gebiete weiter zu arbeiten, sondern auch die chemische Industrie in ihrem Grossbetriebe nach den verschiedensten Richtungen kennen zu lernen. Der in Verbindung mit Dr. Schunk verlebten Jahre hat Römer nie aufgehört, als seine Laufbahn endgiltig bestimmend, in freudiger Dankbarkeit zu gedenken.

Im Jahre 1879 nach Deutschland zurückgekehrt, glaubte unser junger Freund die Erfahrungen, welche er in England gesammelt hatte, nicht besser verwerthen zu können, als indem er sich an der hiesigen technischen Hochschule als Privatdocent habilitirte. In dieser Stellung fand er schnell eine befriedigende Lehrwirksamkeit, die ihm gleichwohl Zeit für Experimentalarbeiten und selbst für literarische Beschäftigung liess. In letzterer Richtung zumal hat er während der letzten Jahre für unsere Gesellschaft eine ebenso erspriessliche wie umfangreiche Thätigkeit geübt, indem er als Ordner der Referate an Stelle von Dr. E. Mylius, welcher diese Berichterstattung mit so vielem Glück organisirt hatte, eingetreten war. Mit welcher Sorgfalt, mit welcher Gewissenhaftigkeit sich Römer der von ihm übernommenen Aufgabe gewidmet hat, davon geben die letzten Jahrgänge unserer Berichte ein rühmliches Zeugniß.

In dieser vielseitigen Thätigkeit hatte das Leben unseres Freundes nachgerade die erfreulichste Gestaltung angenommen, insbesondere auch nachdem er sich im Verein mit einer lieblichen Gefährtin eine feste Heimstätte begründet hatte. Seinem Glücke hat nichts gefehlt als die Dauer!

Römer war keine robust ausgestattete Natur; schon von Jugend auf hatte er oft an heftigen Kopfschmerzen gelitten, aber seine Freunde legten diesen Anfällen keinerlei Wichtigkeit bei; sie gingen schnell vorbei und unterbrachen kaum die gewohnte Thätigkeit des Mannes. Wohl hatten sich diese Anfälle während des letzten Jahres öfter eingestellt, allein seine Arbeitskraft und Arbeitslust schienen unvermindert. Als er in der letzten Generalversammlung der Gesellschaft, nachdem bei der Wahl des Vorstandes sein Name aus der Urne hervorgegangen war, diese Wahl mit Dank annahm, erschien er uns in keinerlei Weise anders wie gewöhnlich, und als wir einige Tage später bei heiterem

Festmahl dem scheidenden Freunde Döbner unsere Glückwünsche mit auf den Weg gaben, war Römer der fröhlichsten Einer. Wer hätte, als wir damals auseinander gingen, gedacht, dass der Jüngste im Kreise schon nach so kurzer Frist auf immer Abschied nehmen werde? Die Mehrzahl der versammelten Freunde hat ihn an jenem Abende zum letzten Male gesehen!

Der Inhalt eines Forscherlebens ist die im Dienste der Wissenschaft vollbrachte Arbeit, deshalb müssen wir auch, in wie dürftigen Umrissen immer, noch der chemischen Studien gedenken, welche durch Römer's frühen Tod zu einem so unerwarteten jähen Abschlusse gekommen sind.

Da ist denn zunächst die Reihe von Untersuchungen über Anthracenfarbstoffe zu verzeichnen, welche wir der gemeinsamen Arbeit von Schunk und Römer verdanken. Wir erfahren aus denselben zunächst, dass sich im künstlichen Alizarin eine zur Zeit noch nicht beobachtete isomere Verbindung, die Isoanthraflavinsäure findet, welche mit Kaliumhydrat Anthrapurpurin liefert, während die Anthraflavinsäure, ein bereits früher bekannter Begleiter des künstlichen Alizarins in Flavopurpurin übergeht. Die Zahl der isomeren Bioxyanthrachinone wird aber bald darauf noch um zwei weitere Glieder bereichert, welche die beiden Forscher in dem Anthraflavon, dem bisher für einheitlich gehaltenen Condensationsproducte der Methoxybenzoesäure neben Anthraflavinsäure auffinden. Auch das bei der Bereitung des natürlichen Alizarins als Nebenproduct auftretende Purpurin zieht ihre Aufmerksamkeit auf sich; sie lassen es sich in erster Linie angelegen sein, die Methoden der Trennung beider Stoffe zu verbessern, um Garantien für die chemische Individualität derselben zu gewinnen; alsdann wird das reine Purpurin einer erneuten Prüfung unterworfen, welche zu einer schärferen Charakterisirung seiner Eigenschaften führt; sie stellen dabei unter anderem fest, dass dieser Körper bei hoher Temperatur theilweise in Chinizarin und nicht, wie früher angenommen worden war, in das damit isomere Alizarin übergeht. Und auch in diesem Falle wieder gelingt es ihnen, eine das natürliche Purpurin begleitende Substanz zu isoliren, die Purpuroxanthincarbonensäure, welche sich später mit dem von Stenhouse untersuchten Munjistin, dem Farbstoffe des indischen Krapps, identisch erweist. Hatten sich Schunk und Römer bis dahin vorzugsweise damit beschäftigt, verschiedene isomere Formen der hydroxylierten Anthrachinone zu isoliren und näher zu kennzeichnen, so wandten sie sich nunmehr der Aufgabe zu, die Constitution dieser Verbindungen, soweit sie noch unbekannt war, aufzuklären: die ersten Versuche in dieser Richtung waren dem Studium der Nitroproducte und zwar zunächst derjenigen des Alizarins ge-



widmet. Diese Arbeiten sind indessen, theilweise wohl, weil unser junger Freund um diese Zeit England verliess, noch nicht zum Abschluss gelangt, und aus dem nämlichen Grunde sind gewiss die Untersuchungen über die Rubiansäure, welche, im Anschluss an das bei dem Pflanzenindican Beobachtete, auf ihr Verhalten geprüft wurde, noch nicht vollendet.

Nach Deutschland heimgekehrt, beschäftigte sich Römer nach wie vor mit den Verbindungen der Anthracenreihe, und zwar sind es im Wesentlichen die Reductionsproducte der Abkömmlinge des Anthrachinons, welche seine Aufmerksamkeit fesselten.

So führt er durch Zinkstaub und Ammoniak das Alizarin in Desoxyalizarin und, gemeinschaftlich mit Schwarzer, die Isoantraflavinsäure in die entsprechende Desoxyverbindung über; endlich ist er, als Amidoanthrachinon der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und des Phosphors unterworfen wird, so glücklich, den gesammten Sauerstoff der Substanz zu eliminiren und zu dem bis dahin unbekannt gebliebenen Anthracylamin, dem Anilin der Anthracenreihe zu gelangen. Dagegen blieben die gemeinsam mit Link unternommenen Versuche, vom Amidomethylantrachinon zu einem höheren Homologen des Anthracylamins zu gelangen, erfolglos, weil die Reduction mit Jodwasserstoff entweder bei einer noch sauerstoffhaltigen Verbindung stehen bleibt oder, über das gewünschte Ziel hinaus, zu einem wasserstoffreicheren Körper führt.

Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass Römer die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthrachinon studirt und zwei der dabei entstehenden Producte, ein Mono- und ein Dinitroanthrachinon, genauer charakterisirt hat, indem er sie durch die Amidoverbindung hindurch in bekannte hydroxyilirte Anthrachinonderivate verwandelte.

Noch gedenken wir mit Wehmuth in dieser Stunde des lebenswürdigen Charakters des Dahingeshiedenen, seiner selbstlosen Bescheidenheit, seiner nie müde werdenden Dienstbereitschaft, seiner unverbrüchlichen Treue. Von einer Feinfühligkeit im Verkehr mit den Menschen und zumal mit den Fachgenossen, die Jedermann wohlthätig berührte, ein edel denkender Mann, der sich lieber des Seinigen begab, als dass er Anderen zu nahe getreten wäre, von unwandelbarer Anhänglichkeit an Diejenigen, deren Freundschaft er erprobt hatte, von unauslöschlicher Dankbarkeit für jedwede wohlwollende Kundgebung! So war unser Hermann Römer.

Es war rührend mit anzuhören, wie er während der letzten Tage, die ihm vergönnt waren, in Liebe seiner Freunde gedachte, wie er sie, Einen nach dem Anderen, an seinem Geiste — dem vielleicht in Todesahnung schon befangenen — vorüberziehen liess. Seine Gedanken

weilten zumal mit Vorliebe in Altengland in dem Laboratorium zu Kersal, in dem edelen Familienkreise seines väterlichen Freundes, und der Name Schunk drängte sich wieder und wieder über seine Lippe.

Dass einer so glücklich gearteten Natur, wie der Römer's, die ganze Liebe seiner Familie und die warme Zuneigung seiner Freunde angehörte, bedarf der Erwähnung nicht. Wie sehr ihm insbesondere auch sein langjähriger Arbeitsgenosse zugethan war, wie hoch er ihn schätzte, erhellt aus einem vor wenigen Tagen noch von Dr. Schunk an einen Freund gerichteten Briefe. Es sei mir gestattet, ein Gedenkblatt aus demselben in den Kranz der Erinnerung an den Dahingeshiedenen miteinzuflechten:

»In der stillen Zurückgezogenheit eines Privatlaboratoriums, in dem trauten Verkehr, welcher jahrelang fortgesetzten gemeinsamen Untersuchungen entspringt, lernt man den Charakter des Arbeitsgenossen eben sowohl wie seine Forscherbegabung kennen. Hermann Römer war ein Mann, an den ich nur mit dem Gefühle der aufrichtigsten Freundschaft denken kann. Sein Zartgefühl, seine Herzengüte, seine gewinnenden Umgangsformen, seine männliche Haltung, in der bei aller rücksichtsvollen Nachgiebigkeit ein fester Wille zum Ausdruck kam, hatten ihm überall Achtung und Zuneigung erworben. Während der Jahre, welche er mit uns verlebte, haben wir ihn nie anders als ein Glied der Familie betrachtet.

Im Laboratorium arbeitete Römer mit einem Gleichmuth, den weder der Erfolg noch das Misslingen zu erschüttern vermochte, jedenfalls aber mit einer eisernen Beharrlichkeit, welche nicht erlahmte, ehe er den Gegenstand für völlig erschöpft hielt. Und dieser Zeitpunkt war für ihn erst eingetreten, wenn auch das unscheinbarste Product, welches eine Reaction geliefert hatte, der sorgfältigsten Prüfung unterworfen worden war. Römer hatte ein ganz besonderes Talent, aus trostlosen Gemengen einen Körper im Zustande der Reinheit zu isoliren. Ich erinnere mich zumal eines höchst unerspriesslichen Rückstandes, den wir bei dem Studium einiger aus der Methoxybenzoesäure entstehenden Producte erhielten: er lud so wenig zu weiterer Forschung ein, dass ich schon geneigt war, ihn wegzuzwerfen, aber Römer wollte sich nicht beruhigen und die genauere Untersuchung führte uns schliesslich zur Entdeckung des schönen Körpers, welchen wir unter dem Namen Anthrarufin beschrieben haben.

Es kann mir nicht in den Sinn kommen, über den Werth von Arbeiten zu sprechen, bei denen ich selber mitgewirkt habe, so viel aber will ich sagen, dass wenn denselben irgend welches Verdienst innewohnt, ein grosser Theil desselben meinem jungen Mitarbeiter angehört.«

Noch, theilt der Vorsitzende weiter mit, habe die Gesellschaft einen zweiten schmerzlichen Verlust zu beklagen. Kurz vor der Sitzung sei die Kunde eingelaufen, dass

### DR. ARTHUR CALM,

Privatdocent der Chemie an der Universität Zürich, in den letzten Tagen des Januar einer Lungenentzündung erlegen sei. Eingehendere Mittheilungen über den Verstorbenen habe das Secretariat bislang nicht erhalten.

Die Anwesenden ehren das Gedächtniss der beiden Dahingegangenen, indem sie sich erheben.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. Ed. Hjelt aus Helsingfors.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Geh. Hofrath Prof. Dr. W. Schell, Karlsruhe i./Br.;

Otto Philipp, Apotheker, Berlin;

Fritz Blau,

Gustav Jellinek, } Wien;

Hugo Strache,

Karl Berger,

L. Böhm,

A. Wayss, } Zürich;

Aug. Heuser,

Alfred Hochstetter,

Joseph Seissl, Wien;

Franz Koch, München;

M. Locher,

R. Wäel,

E. Leroy,

H. Stabel,

H. Loretan,

H. Welten,

H. Frankfeld,

P. Mathis,

S. Racine,

Dr. B. Schudel,

} Genf;

H. Low, Manchester;  
 P. Dumas, Genf;  
 Adolph Ziegler, München;  
 Emil Militz, Leverkusen bei Cöln;  
 Dietrich Wiegmann,  
 John Ubric Nef, jun.,  
 Marian Obremsky, } München;  
 Ferd. Koch,  
 Cluss,  
 Hermann Herzog, jun., West Philadelphia, Pa.;  
 H. Gleudinning, Winnington;  
 Dr. H. Lüddens, Höchst a./M.;  
 Hugo Schöne, Leipzig;  
 Franz Walder, Crefeld;  
 A. Biedermann, Zürich (Hottingen);  
 Dr. Carl Hock, Aschaffenburg;  
 Sydney Roberts, Kersal Edge near Manchester;  
 Franz Fürstenberg, } Berlin.  
 Prof. Dr. A. Fraenkel, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Paul Herrmann, Göttingen, agric.-chem. Laborator. (durch Ferd. Tiemann und B. Tollens);  
 O. Kegel, chem. Institut Marburg (durch Th. Zincke und W. Roser);  
 Dr. Wilh. Brass, Poppelsdorf b./Bonn (durch O. Wallach und H. Klinger);  
 Theodor Lehmann, Rostock i./M. (durch Ferd. Tiemann und O. Jacobsen);  
 Wilhelm Merck,  
 Emanuel C. Merck, } Neues chem. Institut Kiel (durch  
 Otto Lange, } A. Ladenburg und L. Rüg-  
 Arthur Liebrecht, } heimer);  
 Heinrich Baurath,  
 Hermann Klotz,  
 Dr. Johannes Lindner, Lehrer a. d. Oberrealschule Elberfeld (durch G. Auerbach und H. König);  
 Dr. Emil Würthner, Chemiker d. Bad. Anilin- und Soda-fabrik, Stuttgart (durch C. Marx und G. Kumpf);  
 Michael Konowaloff, Univers.-Labor. Moskau (durch W. Markownikoff und J. Korblukoff);

August Reh,  
 Friedrich von Dreden, }  
 C. C. Stuhlmann, } chem. Institut Freiburg i./Br.  
 Emil Schmidt, } (durch A. Claus und  
 Fr. Wüst, } C. Willgerodt);  
 Oscar Dyckerhoff,  
 Carl Jörns,

Gerhard Freudenberg-Peters, technische Hochschule  
 München (durch Th. Peters und W. v. Miller);  
 A. von Wertber, Berlinerstr. 11, Charlottenburg (durch A.  
 Herzfeld und J. Biedermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1563. Struve, H. Studien über Blut. Sep.-Abdr.  
 1715. Schottländer, P. Ueber das Salpetersäure-Goldnitrat und einige  
 neue Derivate desselben. Inaug.-Diss. Würzburg 1884.  
 1716. Wegscheider, R. Spektroskopische Notizen über die Farbstoffe  
 grüner Blätter und deren Derivate. Sep.-Abdr.  
 1717. Eugling, Wilhelm. Jahresbericht über die Thätigkeit der land-  
 wirthschaftl.-chemischen Versuchsstation des Landes Vorarlberg in  
 Tisis. 1881—83, Bregenz. 3 Hefte.

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

## Mittheilungen.

### 45. A. Hanssen: Entgegnung.

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

In diesen Berichten Heft XVII vorigen Jahres, Seite 2740, sucht Hr. Shenstone mit Bezugnahme auf seine Veröffentlichung im Journal der Chemical Society darzulegen, dass er mir in dem Studium der Einwirkung von Salzsäure auf Brucin zuvorgekommen sei und bereits gezeigt habe, dass man das Brucin wahrscheinlich als Dimethoxystrychnin auffassen müsse.

Ich habe Kenntniss von dem betreffenden Aufsätze genommen und gefunden, dass Hrn. Shenstone zu seiner Annahme nur das einzige positive Resultat veranlasst haben kann, dass er bei der Einwirkung von Salzsäure auf Brucin, eine Quantität Chloroform erhielt, die der Abspaltung von 2 Methylgruppen (fast 79 pCt.) entsprach. Das vermuthete Dioxystrychnin ist weder bei dieser Behandlung noch bei der mit Jodwasserstoffsäure aufgefunden worden, also von einer Bestätigung derselben durch Analyse ist nicht die Rede, nur eine Farbenreaktion wird als charakteristisch für das noch zu isolirende Dioxystrychnin von Hrn. Shenstone angegeben.

Berücksichtige ich die hohen Temperaturen (bis 180°), die Hr. Shenstone bei seinen Versuchen mit Salzsäure angewendet hat, so scheint mir es doch sehr bedenklich, ohne Weiteres für wahrscheinlich anzunehmen, dass sämtliches abgespaltene Methyl als Oxymethyl im Brucin vorhanden ist, ja es spricht sogar gegen die Erfahrung. Bei meinen Orientirungsversuchen habe ich ebenfalls so hohe Temperaturen wie Hr. Shenstone angewendet, habe bedeutende Methylabspaltung auf diese Weise erzielt, der Röhreninhalt war aber vollständig verharzt. Mit Berücksichtigung meines bei niedriger Temperatur erzielten Resultates bin ich der Ueberzeugung, dass ein Theil des bei so hoher Temperatur, bei der totale Zersetzung stattfindet, abgespaltenen Methyls nicht als Oxymethyl im Brucin gebunden anzunehmen ist.

So lange als Hr. Shenstone demnach weder durch Isolirung, noch durch Analyse, noch durch chemisches Verhalten eines Spaltungsproduktes das vermuthete Dioxystrychnin nachgewiesen hat, so lange behaupte ich, dass im Brucin nur eine Oxymethylgruppe vorhanden ist, und behaupte ferner, dass ich Hrn. Shenstone in Erledigung der Fragen: Sind im Brucin überhaupt Oxymethylgruppen vorhanden? und wieviele? zuvorgekommen bin!

Irrthümlicher Weise wohl ist in den Bericht des Hrn. Shenstone die Angabe gerathen, dass nach meiner Ueberzeugung das Brucin Monomethoxystrychnin sei. Schon eine oberflächliche Vergleichung der diesbezüglichen Formeln lehrt, dass eine solche Anschauung unmöglich ist. In meiner absichtlich kurz gehaltenen, nur positive Resultate enthaltenden Mittheilung ist die Frage, in welcher Beziehung steht das Brucin zum Strychnin, gar nicht berührt worden, weil ich nach meinen Resultaten darüber weder ein Urtheil abgeben, noch eine Vermuthung aufstellen kann. Insofern ist auch das Wort Monomethoxystrychnin in meiner Mittheilung nirgends gebraucht worden.

Kiel, im Januar 1885.

**46. E. Nietzki und Th. Benckiser: Ueber Orthonitranilinsulfosäure und über eine neue Darstellungsmethode des Orthonitranilins.**

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

Im vergangenen Jahre machten wir der Gesellschaft Mittheilung über die Acetylderivate einiger Amidosulfosäuren, welch' Erstere wir durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Salze dieser Sulfosäuren erhielten.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Acetylderivate aromatischer Amine sich in Nitrokörper überführen lassen, veranlasste uns, eine Nitrirung der erwähnten Sulfosäuren zu versuchen.

Das Studium der acetylrten Sulfanilsäure ist in dieser Richtung namentlich deshalb von Interesse, weil hier die Parastelle, welche gewöhnlich bei der Nitrirung zunächst in Angriff genommen wird, durch die Sulfogruppe besetzt ist. Die Nitrogruppe muss hier, falls sie nicht die letztere verdrängt, in die Ortho- oder in die Metastellung zur Amidogruppe treten. Den vorliegenden Analogien zufolge war Orthostellung die wahrscheinlichste.

Für die Nitrirung wurde das Natronsalz der Acetylsulfanilsäure in etwa 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst, und in die gut gekühlte Lösung die berechnete Menge Salpetersäure (welche zuvor mit etwas Schwefelsäure gemischt war) eingetragen.

Es ist nicht nothwendig das Natronsalz in reinem Zustande darzustellen! In den meisten Fällen benutzten wir das direkte Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf sulfanilsaures Natron.

Nach dem Eintragen der Salpetersäure wurde das Gemisch auf Eis gegossen, die Säure mit Kalk abgesättigt und das entstandene leichtlösliche Kalksalz, dessen Lösung tief gelb gefärbt war vom Gyps getrennt.

Die entstandene Verbindung scheint schon während dieser Procedur ihre Acetylgruppe theilweise abzuspalten, wir haben deshalb die Acetylverbindung nicht weiter zu isoliren versucht, sondern die durch Abdampfen concentrirte Lösung des Kalksalzes mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt und zur völligen Abspaltung der Acetylgruppe kurze Zeit gekocht.

Die entstandene Nitroamidosulfosäure bildet ein sehr schön krystallisirendes Kalisalz, welches in einem Ueberschuss von Kalihydrat sehr schwer lösbar ist.

Für seine Darstellung wurde die auf obige Weise erhaltene Lösung der Sulfosäure mit Kaliumcarbonat gesättigt, der noch ausfallende kohlen saure Kalk abfiltrirt, und das Filtrat nach weiterem Concentriren mit überschüssiger Kalilauge versetzt.

Es schieden sich braunschillernde Blättchen eines Kalisalzes ab, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Kalilauge gereinigt wurde. Ein längeres Erhitzen der alkalihaltigen Lösung ist zu vermeiden, da das Salz wie weiter angegeben, dadurch Zersetzung erleidet.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:  $C_6H_3NH_2NO_2KSO_3$ .

	Berechnet	Gefunden
C	28.12	28.03 pCt.
H	1.95	1.98 »
N	10.93	10.55 »
K	15.23	15.05 »

Um über die Stellung der Nitrogruppe in's Klare zu kommen, suchten wir zunächst die Sulfogruppe aus dem Körper zu entfernen. Es gelang dieses durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr.<sup>1)</sup>

Wurde der Körper mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure von 1.2 spec. Gewicht eine Stunde lang auf 170 bis 180° erhitzt, so war eine fast farblose Lösung entstanden, in welcher sich eine sehr geringe Menge theerartiger Schmierer gebildet hatten. Dieselben wurden nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Es schieden sich goldgelbe Blättchen ab, welche sich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser als reines Orthonitroanilin vom Schmelzpunkt 71.5 erwiesen.

<sup>1)</sup> Die Abspaltung der Sulfogruppe durch concentrirte Salzsäure wurde zuerst von Merz und Weith (d. Ber. III. 196) an der  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure beobachtet.



Die Nitrogruppe war hiernach zur Amidogruppe in die Orthostellung getreten.

Wir haben ferner versucht das Acetanilid direkt in eine Sulfosäure zu verwandeln und diese zu nitriren, und erhielten dabei schliesslich eine Amidonitrosulfosäure, welche sich als identisch mit der vorigen erwiesen hat.

Es wurde zu diesem Zweck 1 Theil reines Acetanilid in 4 Theile rauchende Schwefelsäure unter Kühlung eingetragen, und das Gemisch nach vollendeter Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Eine Probe des Produkts löste sich in Wasser völlig klar, beim Erwärmen der Lösung machte sich jedoch bald eine Ausscheidung von Sulfanilsäure bemerkbar. Es wurde dem Gemisch noch ein Theil gewöhnlicher englischer Schwefelsäure zugegeben, und in oben beschriebener Weise die berechnete Salpetersäuremenge unter Kühlung eingetragen. Alsdann wurde mit Eiswasser verdünnt, zunächst das Kalksalz und schliesslich in obiger Weise das Kaliumsalz dargestellt. Lässt man die saure Lösung vor dem Absättigen mit Kalk einige Zeit stehen, so spaltet sich die Acetylgruppe vollständig ab, und ein späteres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ist überflüssig.

Die Ausbeute an krystallisirtem Kalisalz betrug ca. 25 g aus 20 g Acetanilid.

Das Salz zeigt genau die Eigenschaften des aus Sulfanilsäure erhaltenen Produkts, und gab wie dieses beim Erhitzen mit Salzsäure Orthonitroanilin.

Die Abspaltung der Sulfogruppe mit Salzsäure scheint hier fast theoretisch glatt zu verlaufen.

Wir erhielten aus 2 g des Kaliumsalzes 0.8 g fast reines Orthonitranilin, während die Theorie 1.06 g verlangt.

Da das Orthonitranilin bisher zu den schwierig zu beschaffenden Produkten gehört, so dürfte sich die obige Methode, obwohl das Arbeiten mit Salzsäure in geschlossenen Räumen etwas umständlich ist, zu seiner Darstellung eignen.

Kocht man das orthonitranilinsulfosaure Kali längere Zeit mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak, und es entsteht ein leicht lösliches, in langen Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches wahrscheinlich das Salz einer Orthonitrophenolsulfosäure ist.

Wir beabsichtigen demnächst das Verhalten der acetylrten Naphthylaminsulfosäure in obiger Richtung zu studiren.

Basel, Universitätslaboratorium.

## 47. R. Nietzsche und O. Goll: Ueber Azonaphtalin.

(Eingegangen am 28. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit hat Laurent unter dem Namen »Naphase«<sup>1)</sup> einen Körper beschrieben, welchen er durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Aetzkalk darstellte. Derselbe wurde später von Doer<sup>2)</sup> durch Sublimation von Nitronaphtalin mit Zinkstaub, von Schichuzky<sup>3)</sup> durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtylamin mit Bleioxyd erhalten. Nach übereinstimmender Analyse von Doer und Klobukowsky<sup>4)</sup> entspricht die Zusammensetzung des Körpers der einfachsten Formel  $C_{10}H_7N$ . Er wurde deshalb von letztern Chemikern, sowie auch von Schichuzky als Azonaphtalin  $C_{20}H_{14}N_2$  angesehen und figurirt seitdem als solches in allen chemischen Lehr- und Handbüchern.

Obwohl nun nach den vorliegenden Analysen kaum daran zu zweifeln ist, dass dem Körper die obige Zusammensetzung zukommt, sind die, von den verschiedenen Forschern beschriebenen Eigenschaften desselben, nicht solche, wie man sie von einem wirklichen Azonaphtalin erwarten sollte.

Alle Azoverbindungen der Benzolreihe sind stark gefärbt, und da den bekannten Oxy- und Amidoderivaten des Azonaphtalins eine noch stärkere Färbung zukommt, als den entsprechenden Benzolverbindungen, so war zu erwarten, dass das Azonaphtalin mindestens ebenso stark gefärbt ist, als das Azobenzol.

Die Naphase von Laurent bildet jedoch nach der Beschreibung von Doer und Klobukowsky hellgelbe, bei 275° schmelzende Nadeln, welche in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Da nun die Constitution des Körpers bis jetzt in keiner Weise erwiesen ist, versuchten wir Azonaphtalin aus dem Amidoazonaphtalin durch die Griess'sche Reaktion darzustellen.

Das Ersetzen der Amidogruppe des Amidoazonaphtalins durch Wasserstoff ist, wie wir in Erfahrung gebracht haben, von verschiedenen Seiten ohne Erfolg versucht worden. Vermuthlich ist dasselbe an den den Schwierigkeiten, welche mit der Darstellung der Diazoazoverbindung verbunden sind, gescheitert.

Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es uns durch Zersetzen des  $\alpha$ -Diazoazonaphtalins mit kochendem Alkohol einen Körper darzustellen, welcher durch seine Zusammensetzung und Eigenschaften

<sup>1)</sup> Laurent, Ann. Chem. Pharm 109, 384.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 291.

<sup>3)</sup> Diese Berichte V, 365.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 570.

als das  $\alpha$ -Azonaphthalin charakterisirt wird, von der Naphtase Laurent's jedoch völlig verschieden ist.

Das Amidoazonaphthalin ist vor längerer Zeit von Perkin und Curch durch Einwirkung von 1 Mol. Kaliumnitrit und 1 Mol. Aetzkali auf eine wässrige Lösung von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin dargestellt worden. Wir fanden es als zweckmässig, die Perkin'sche Vorschrift dahin abzuändern, dass wir zu einer ziemlich verdünnten Lösung von 2 Mol. salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin 1 Mol. Nitrit fügten, und alsdann die Flüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Sodalösung versetzten. Für die weitere Reinigung wurde die ausgefallene Base in heissem Alkohol gelöst, und diese Lösung bis zur Violettfärbung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten schied sich das Sulfat des Amidoazonaphthalins in Gestalt von braunen, grünlichschillernden Blättchen aus.

Den Schmelzpunkt des reinen Amidoazonaphthalins fanden wir übereinstimmend mit G. Schultz gegen  $180^{\circ}$ , während Perkin und Curch  $135^{\circ}$  angeben. Letztere Angabe beruht daher wahrscheinlich auf einem Druckfehler.

Durch Erhitzen des Amidoazonaphthalins oder seiner Salze mit Aethylnitrit gelang es uns nicht, die Amidogruppe aus demselben zu entfernen, dagegen führte uns folgende Methode zum Ziel: 1 Theil Amidoazonaphthalinsulfat wurde mit etwa 6 Theilen Schwefelsäure, die mit 25 Theilen Wasser verdünnt war, möglichst fein angeschlemmt, und dem Gemisch nach und nach etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt. Nach etwa 12 stündigem Stehen bei einer Temperatur von  $10-15^{\circ}$  hatten sich die Krystalle des schwefelsauren Amidoazonaphthalins in eine braune, flockige Substanz: das »Diazoazonaphthalinsulfat« verwandelt. Dasselbe wurde abfiltrirt, zuerst mit Wasser, dann mit Aetherweingeist gewaschen, und schliesslich mit etwa 60 Theilen 95 procentigem Alkohol (auf 1 Theil der Amidoazoverbindung) einige Stunden gekocht. Es fand dabei reichliche Stickstoff- und Aldehyd-Entwicklung statt. Versetzte man die filtrirte weingeistige Lösung mit Wasser, so fiel ein brauner, flockiger Körper aus, welcher zu weiterer Reinigung mit Alkohol und Thierkohle gekocht wurde. Beim vorsichtigen Versetzen der so erhaltenen alkoholischen Lösung mit Wasser schieden sich feine gelbrothe Nadeln aus, welche, da sie im reineren Zustand in Alkohol sehr schwer löslich waren, wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Die Analyse des Körpers entsprach der Formel des Azonaphthalins:

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2$	Gefunden
C	85.11	85.61 pCt.
H	4.96	5.11 »
N	9.96	10.39 »



Das  $\alpha$ -Azonaphtalin ist unlöslich in Wasser, es löst sich schwierig in Alkohol, leicht in heissem Eisessig und Amylalkohol, sehr leicht in Benzol. Aus Eisessig krystallisirt es in feinen, alizarinrothen Nadeln, welche einen bläulichen Dichroismus zeigen, aus Ligroinbenzol in grösseren dunkelblauschillernden Krystallen. Die Lösungen besitzen eine intensiv orangerothe Farbe, welche der der Azobenzollösung ähnlich ist. Es schmilzt bei  $190^{\circ}$  und sublimirt schon unterhalb seines Schmelzpunktes in dünnen gelben Blättchen, welche beim Reiben eine zinnoberrothe Farbe annehmen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rein blauer Farbe <sup>1)</sup>, und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden. Bei der Behandlung mit Essigsäure und Zinkstaub geht es in einen farblosen Körper über, welcher wahrscheinlich das Hydrazonaphtalin ist. Wir beabsichtigen demnächst die Reduktions- und Umlagerungsprodukte des  $\alpha$ -Azonaphtalins näher zu untersuchen, und ferner die isomeren desselben, die  $\beta$ - und  $\alpha$ - $\beta$ -Verbindung, sowie gemischte Azokörper der Naphtalin- und Benzolreihe darzustellen.

Basel, Universitätslaboratorium.

48. Ludwig Knorr: Einwirkung des Diacetbernsteinsäureesters auf Ammoniak und primäre Aminbasen.

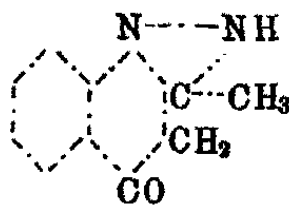
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Acetessigester lässt sich mit primären und secundären aromatischen Aminbasen zu Chinolinderivaten <sup>2)</sup> condensiren.

Bei der Einwirkung des Diacetbernsteinsäureesters auf die aromatischen Amine konnte man dem entsprechend die Bildung von Dichinolinderivaten erwarten.

Wie Acetessigester mit Phenylhydrazin das Methyloxychinizin <sup>3)</sup> von der Formel

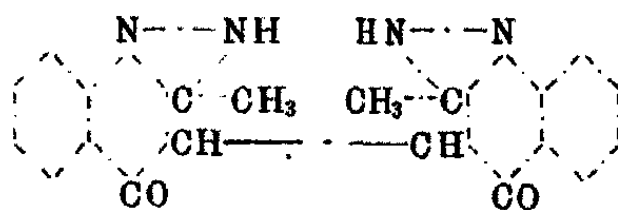


<sup>1)</sup> Die Schwefelsäurelösung der Laurent'schen Naphtase ist nach unseren Beobachtungen violett gefärbt.

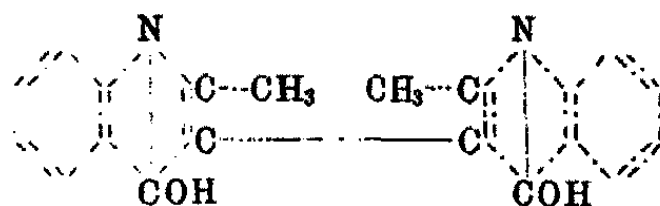
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2593. XVII, 540, 2870.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 2597. XVII, 546, 2032.

bildet, und Diacetbernsteinsäureester in analoger Weise mit Phenylhydrazin unter bestimmten Bedingungen zu dem Di-Methyloxychinizin<sup>1)</sup> von der Formel

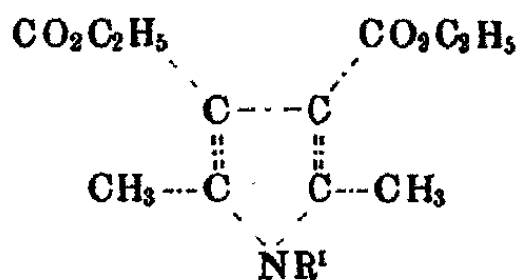


condensirt, so konnte die Condensation von Diacetbernsteinsäureester mit Anilin z. B. zu einem Di- $\gamma$ -Oxychinaldin von der Formel

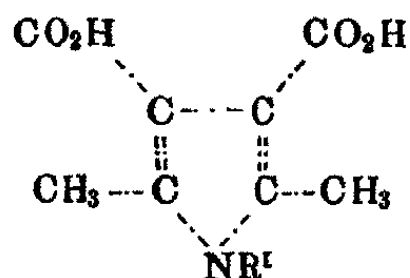


führen.

Das Experiment hat indessen in anderem Sinne entschieden. Diacetbernsteinsäureester vereinigt sich nämlich mit überraschender Leichtigkeit in neutraler oder essigsaurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak und allen primären Aminbasen unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu Pyrrolderivaten von der Formel



Die so gewonnenen Säureester können durch Verseifung mit alkoholischem Kali in die betreffenden Dicarbonsäuren,

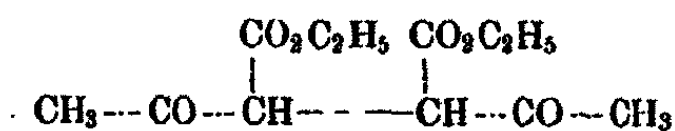


übergeführt werden, welche zwischen 200—300° ohne zu schmelzen

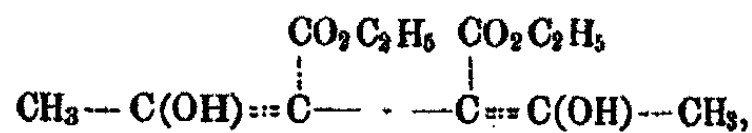
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2057.



derivate aus dem Diacetbernsteinsäureester erklärt sich durch den leichten Uebergang der Form

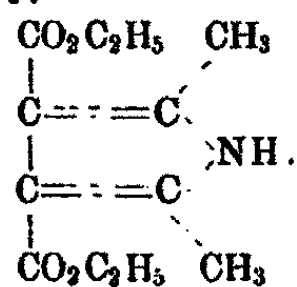


in die labile Form



auf welchen bereits bei der Bildung von Furfuranderivaten<sup>1)</sup> aus dem Diacetbernsteinsäureester aufmerksam gemacht wurde.

Dimethylpyrroldicarbonsäureester,



Diacetbernsteinsäureester löst sich in concentrirtem Ammoniak leicht auf. Diese Lösung lässt nach kurzer Zeit den Dimethylpyrroldicarbonsäureester als gelb gefärbtes Oel fallen, welches bald zu einer festen Krystallmasse erstarrt.

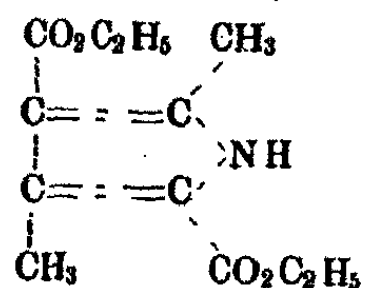
Durch Fällen aus Alkohol oder Eisessig mit Wasser wird der Körper rein und weiss erhalten. Noch bequemer gewinnt man ihn beim Vermischen der essigsauren Lösungen der Componenten. Nach einiger Zeit scheidet sich der Ester aus dieser essigsauren Lösung in feinen Nadeln ab, welche mit H<sub>2</sub>O gewaschen, und im Vacuum getrocknet den Schmelzpunkt 90—91° und die Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> zeigen.

	Gefunden	Berechnet
C	59.8	60.25 pCt.
H	7.42	7.11 „
N	6.2	5.86 „

Dieser Ester ist isomer mit dem früher von mir aus dem Amidoacetessigester gewonnenen Dimethylpyrroldicarbon-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2863; siehe auch C. Paal, diese Berichte XVII, 2756.

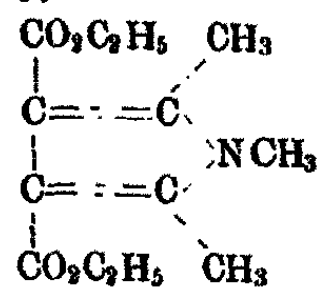
säureester<sup>1)</sup> vom Schmp. 130°. Letzterem kann demnach nur die folgende unsymmetrische Strukturformel



zukommen.

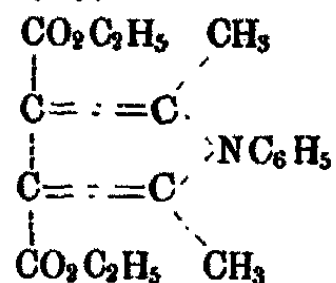
Beide Ester sind in ihrem Gesamtverhalten ausserordentlich ähnlich.

Trimethylpyrroldicarbonsäureester,



entsteht ganz analog dem Dimethylpyrroldicarbonsäureester beim Auflösen von Diäthylbernsteinsäureester in Methylaminlösung, oder beim Vermischen essigsaurer Lösungen beider Componenten. Er krystallisiert in derben Krystallen, die im Vacuum getrocknet den Schmelzpunkt 72° zeigen.

Phenyldimethylpyrroldicarbonsäureester,



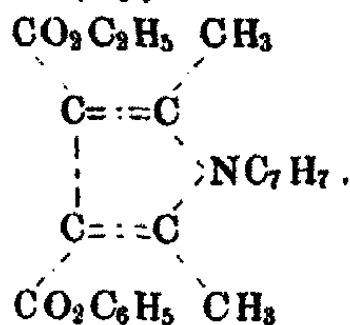
wird in der oben beschriebenen Weise in essigsaurer Lösung als hellgelbes Oel gewonnen, welches nach dem Waschen mit Alkali und Säure und Trocknen über Chlorcalcium im luftverdünnten Raum bei 50 mm Druck unzersetzt bei 280° destilliert. Das farblose Destillat erstarrt nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse. Die Krystalle schmelzen bei 37—38° und besitzen die Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ .

	Gefunden	Berechnet
C	68.47	68.57 pCt.
H	6.67	6.67 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1635.

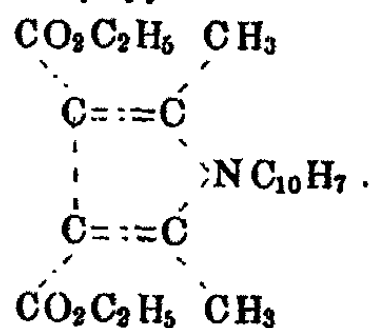


## Paratolyldimethylpyrroldicarbonsäureester,



Man erhält diesen Ester in der schon mehrfach beschriebenen Weise. Er zeichnet sich durch seine besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Aus Aether krystallisirt er in derben, durchsichtigen Krystallen. Beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung aus Wasser gewinnt man ihn in charakteristischen, breiten Tafeln. Aus Aether krystallisirt zeigt er den Schmelzpunkt  $67^\circ$  und die Zusammensetzung  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ .

	Gefunden	Berechnet
C	69.09	69.30 pCt.
H	7.01	6.99 „

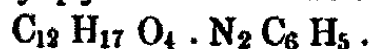
 $\beta$ -Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäureester,

Der  $\beta$ -Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäureester wird beim Vermischen der essigsauren Lösungen seiner Componenten sofort in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt  $124^\circ$  krystallisirt erhalten. Die Analyse des aus Alkohol krystallisirten Präparates führte zur Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ , deren Werthe ich mit den Versuchszahlen zusammenstelle.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	72.36	72.46	72.33 pCt.
H	6.77	6.36	6.30 „
N	—	4.2	3.86 „

Beim Erhitzen mit 20 pCt. Salzsäure im Rohr auf  $100^\circ$  wird der Ester grösstentheils verharzt.

## Phenyldimethylpyridazindicarbonsäureester,



Den im Vorstehenden beschriebenen Estern steht in seiner Bildungsweise und seinem gesammten Verhalten ein Körper sehr nahe, der beim Vermischen äquivalenter Mengen Diacetbernsteinsäureester

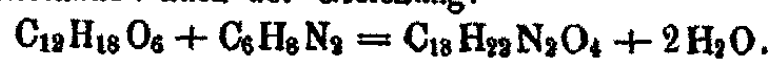
und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung als erstarrendes Oel gewonnen wird.

Durch Krystallisation aus Ligroin wird er in hübschen Prismen vom Schmelzpunkt 127° erhalten.

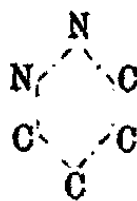
Die Analyse der im Vacuum getrockneten Krystalle gab Zahlen, welche zu der Formel  $C_{18}H_{22}N_2O_4$  führten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden	Berechnet
C	65.12	65.45 pCt.
H	6.72	6.66 »
N	8.62	8.48 »

Der Körper<sup>1)</sup> ist demnach ebenfalls durch Vereinigung gleicher Moleküle der Componenten unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden nach der Gleichung:

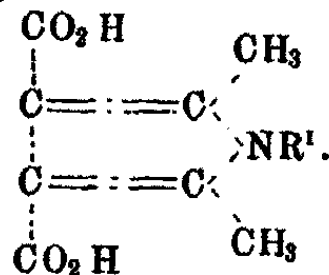


Ich nenne diesen Körper, der vielleicht einen ringförmigen Kern von folgender Struktur<sup>2)</sup>



enthält, Phenyl dimethylpyridazindicarbonsäureester.

## II. Dimethylpyrroldicarbonensäuren der Formel,



Die im Vorhergehenden beschriebenen Ester werden beim Kochen mit starkem alkoholischem Kali mehr oder weniger leicht verseift unter Bildung der entsprechenden Dicarbonensäuren.

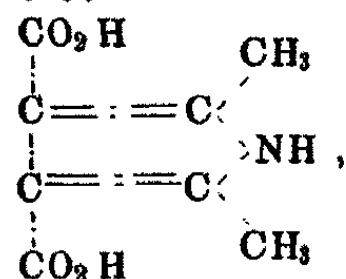
<sup>1)</sup> Ich habe die Bildung dieses Körpers schon früher, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. C. Bülow, beobachtet, ihm damals aber die Formel  $C_{18}H_{24}N_2O_5$  zugeschrieben, da die damals vorgenommene Stickstoffbestimmung den Austritt von 2 Wassermolekülen nicht erkennen liess.

Ber. für $C_{18}H_{24}N_2O_5$	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{22}N_2O_4$
	I.	II.	
N 8.5	8.42	8.21	8.48 pCt

<sup>2)</sup> Zu dieser Klasse von Verbindungen gehört vielleicht auch das von C. Paal (diese Berichte XVII, 914) beschriebene Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf das Acetophenonaceton von der Formel  $C_{17}H_{18}N_2$ .

Bei der Darstellung der

Dimethylpyrroldicarbonensäure,



stiess ich auf dieselben Schwierigkeiten, wie früher bei der Darstellung der isomeren Säure, durch Verseifung des unsymmetrischen Dimethylpyrroldicarbonensäureesters.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die Dimethylpyrroldicarbonensäure frei von der Estersäure zu gewinnen, wie aus der Analyse von Präparaten verschiedener Darstellung hervorgeht.

	Ber. für Estersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4$	Gefunden		Ber. für Dicarbonensäure $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4$
		I.	II.	
C	56.87	53.83	53.9	52.46 pCt.
H	6.16	5.39	5.31	4.92 »

Die an Stickstoff substituirten Ester werden dagegen ausserordentlich leicht verseift.

Mischt man die alkoholische Lösung eines solchen Esters mit einem ziemlichen Ueberschuss von alkoholischem Kali und erwärmt zum Sieden, so ist die Verseifung in wenigen Sekunden zu Ende und die Reaktionsmasse erstarrt unter Ausscheidung des betreffenden neutralen Kalisalzes der Dicarbonensäure.

Diese Kalisalze sind alle unlöslich in Alkohol und werden durch Alkohol aus der concentrirten wässrigen Lösung in flimmernden Krystallen gefällt.

Die Säuren werden am besten durch Auflösen der Kalisalze in heissem Wasser und Zusatz von heisser Essigsäure in freien Krystallen gewonnen. Sie sind alle unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

Die Lösungen der neutralen Kalisalze liefern mit den meisten neutralen Metallsalzlösungen die neutralen Salze von der Formel  $\text{C}_8\text{H}_3\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4\text{NR}^{\text{I}}$  als weisse mikrokrySTALLINISCHE Niederschläge.

Durch Auflösen der Säuren in Ammoniak und Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs erhält man die sauren Ammoniaksalze, aus denen sich wieder alle übrigen sauren Salze der Formel  $\text{C}_8\text{H}_7\text{M}^{\text{I}}\text{O}_4\text{NR}^{\text{I}}$  gewinnen lassen. Dieselben stellen meist weisse krystallinische Niederschläge dar.

Zum Beispiel wurden auf diese Weise gewonnen und analysirt:

das neutrale Kalisalz der Paratolyldimethylpyrroldicarbonensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{13}NO_4K_2$
K	23.5	23.35 pCt.

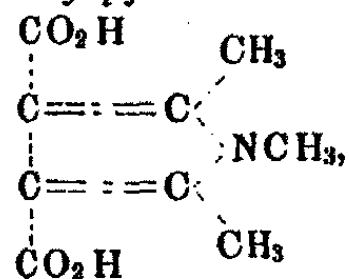
Das saure Silbersalz der Paratolyldimethylpyrroldicarbonensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}AgNO_4$
Ag	28.6	28.42 pCt.

und das neutrale Barytsalz der Phenyldimethylpyridazindicarbonensäure.

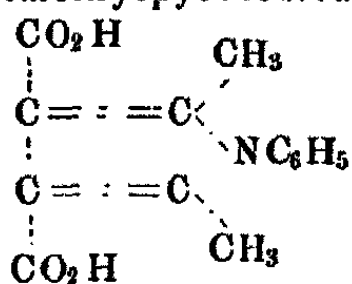
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}BaN_2O_4$
Ba	33.6	33.5 pCt.

Die Trimethylpyrroldicarbonensäure,



wird aus der wässrigen Lösung des neutralen Kalisalzes durch Säuren als fein krystallisirender Niederschlag gefällt, der sich beim Trocknen schwach röthlich färbt und sich bei  $240-245^\circ$  unter stürmischer Kohlensäureentwicklung zersetzt.

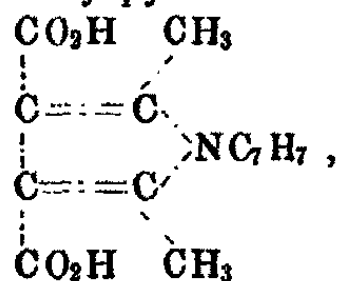
Phenyldimethylpyrroldicarbonensäure,



wird in der angegebenen Weise erhalten, und stellt bei  $130^\circ$  getrocknet ein weisses Pulver von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{13}NO_4$  dar, das sich bei  $224^\circ$  etwa in Kohlensäure und das betreffende Pyrrol spaltet.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_4$
N	5.2	5.4 pCt.

Die Paratolyldimethylpyrroldicarbonensäure,

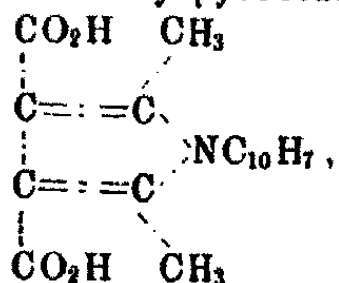


krystallisirt aus Eisessig in hübschen Nadeln, die bei  $130^\circ$  getrocknet die auf die Formel  $C_{15}H_{15}NO_{11}$  stimmenden Zahlen gaben.

	Gefunden	Berechnet
C	65.65	65.93 pCt.
H	5.48	5.49 »

Bei etwa 250° beginnt die Säure in Kohlensäure und Paratolyldimethylpyrrol zu zerfallen.

Die  $\beta$ -Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäure,



ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; sie wird durch Auskochen mit Alkohol und Eisessig rein erhalten.

	Gefunden	Berechnet
C	69.85	69.9 pCt.
H	4.6	4.85 »

Die Zersetzung der Säure in das Pyrrol und Kohlensäure beginnt bei 260°.

Phenyldimethylpyridazindicarbonsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ .

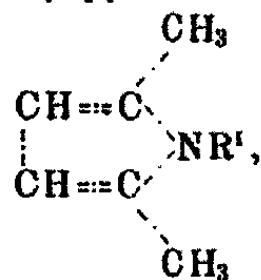
Diese Säure wird in ganz analoger Weise, wie die Pyrroldicarbonsäuren aus ihrem in Alkohol unlöslichen neutralen Kalisalz durch Ausfällen mit heisser Essigsäure in hübschen Nadeln krystallisiert erhalten.

Die Krystalle besitzen bei 130° getrocknet die Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ .

	Gefunden	Berechnet
C	61.18	61.31 pCt.
H	5.22	5.11 »

Bei 220° zerfällt auch die Phenyldimethylpyridazindicarbonsäure in Kohlensäure und ein erstarrendes Oel, das noch nicht näher untersucht ist.

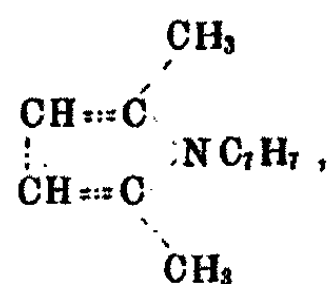
III. Dimethylpyrrole der Formel,



Dieselben werden aus den betreffenden Dicarbonsäuren in quantitativer Ausbeute gewonnen, wenn man diese im Metallbad über ihren

Zersetzungspunkt erhitzt. Sie stellen frisch destillirt farblose Oele dar, die sich an der Luft bald gelb, dann roth färben, mit Wasserdämpfen ausserordentlich leicht flüchtig sind und durch Einwirkung starker Säuren mehr oder weniger leicht verharzen. Die aromatisch substituirten Pyrrole zeichnen sich meist durch ein bedeutendes Krystallisationsvermögen und ziemliche Beständigkeit gegen Säuren aus.

Ich will hier als Repräsentanten kurz das Paratolyldimethylpyrrol,



beschreiben.

Die Paratolyldimethylpyrroldicarbonsäure zerfällt beim Erhitzen ohne zu schmelzen in Kohlensäure und das Paratolyldimethylpyrrol, das als farbloses Oel überdestillirt.

Es siedet völlig unzersetzt bei 255° bei einem Druck von 774 mm und erstarrt in der Vorlage zu einer strahligen Krystallmasse.

Besonders schön krystallisirt es beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung.

Die Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 45—46° und die Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$ .

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	84.22	84.15	84.32 pCt.
H	8.23	8.11	8.11 "

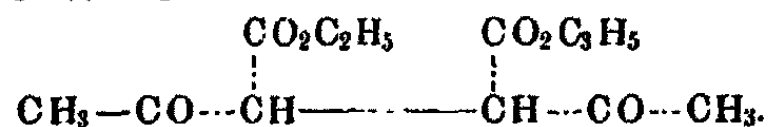
Das Paratolyldimethylpyrrol färbt sich an der Luft bald roth. Es ist unlöslich in Wasser, Alkali und Säuren, leicht löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig und besitzt einen beissenden, daneben angenehmen, an Fichtenharz erinnernden Geruch.

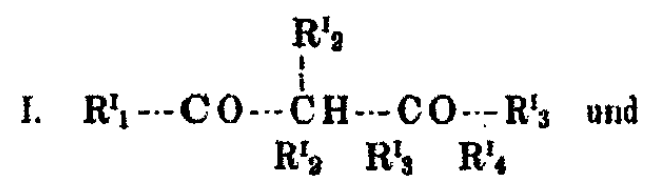
Ueber all diese Produkte soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Ergebnisse laden nach verschiedenen Richtungen zur Weiterforschung ein.

Im Diacetbernsteinsäureester sind die beiden Ketongruppen durch 2 Methylengruppen getrennt.

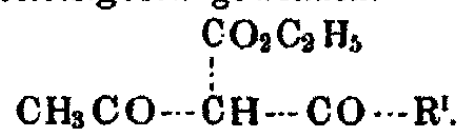


Zunächst erschien es interessant zu untersuchen, ob sich durch Einwirkung von Aminbasen auf Diketone von den Formeln:



auch stickstoffhaltige Ringe mit 4 oder 6 Gliedern gewinnen lassen.

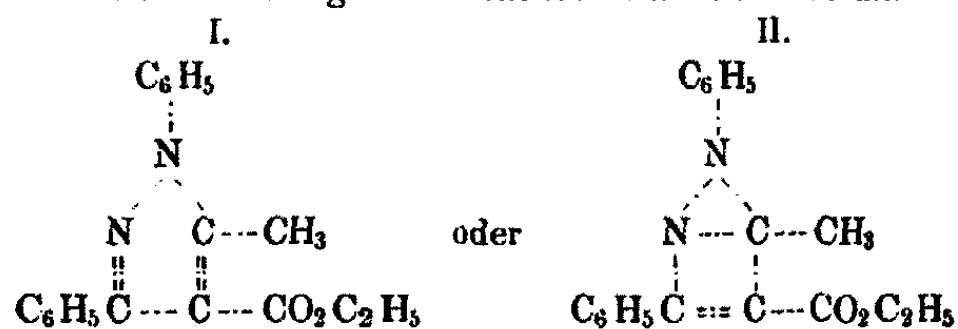
Diketone der ersten Formel werden leicht durch Einführung von Säureradikalen in Acetessigester gewonnen.



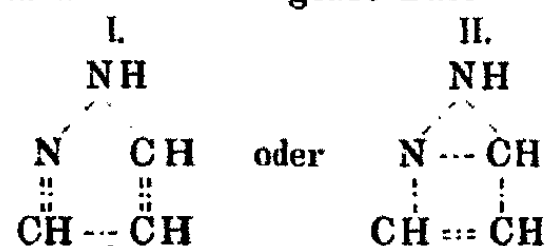
Beim Studium der Einwirkung von Aminbasen auf den Benzoylacetessigester als Repräsentanten dieser Klasse hat sich nun gezeigt, dass keine Neigung zur Bildung eines viergliedrigen Ringes zu bestehen scheint, indem der Benzoylacetessigester durch Amine schon bei 100° in die betreffenden Amide der Essigsäure und Benzoësäure zerlegt wird <sup>1)</sup>.

Dagegen ergab sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Benzoylacetessigester das bemerkenswerthe Resultat, dass diese beiden Körper sich glatt unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu einem ringförmig geschlossenen Molekül mit einem Kern von 5 Gliedern vereinigen lassen.

Ich habe diesen interessanten Körper in Gemeinschaft mit Hrn. Albert Blank <sup>2)</sup> eingehend untersucht und dabei gefunden, dass demselben eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen muss.



Die demselben zu Grunde liegende Base



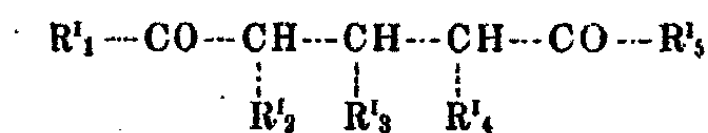
unterscheidet sich vom Pyrrol wie Pyridin vom Benzol.

<sup>1)</sup> Ich beabsichtige diese Versuche unter veränderten Bedingungen zu wiederholen.

<sup>2)</sup> Siehe die folgende Mittheilung.

Sie stellt ein Pyrrol dar, in welchem ein Methinradikal durch 3werthigen Stickstoff ersetzt ist. Ich nenne diese hypothetische Base daher Pyrazol und das oben erwähnte Produkt der Vereinigung von Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin dem entsprechend Methylidiphenylpyrazolcarbonsäureester.

Diketone der Formel II:



sind zur Zeit nicht bekannt. Es bieten sich indess verschiedene Wege zu ihrer Darstellung.

Ich habe bereits Versuche angestellt solche durch Condensation von Aldehyden mit 2 Molekülen Acetessigester und durch Einwirkung von Methylen und Benzalchlorid auf Natracetessigester darzustellen, um ihre Einwirkung auf Aminbasen zu studiren.

Ueber den Erfolg dieser Versuche hoffe ich bald Näheres berichten zu können.

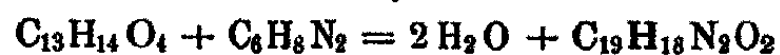
Das weitere Studium des Diacetbernsteinsäureesters behalte ich mir vor.

#### 49. Ludwig Knorr und Albert Blank: Ueber die Einwirkung des Benzoylacetessigesters auf Phenylhydrazin. <sup>1)</sup>

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Der eine von uns hat bei der Condensation von Benzoylacetessigester mit Phenylhydrazin einen Körper von der empirischen Formel  $C_{19}H_{18}N_2O_2$  erhalten, der also durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus je einem Moleküle beider Componenten nach der Gleichung



entstanden ist.

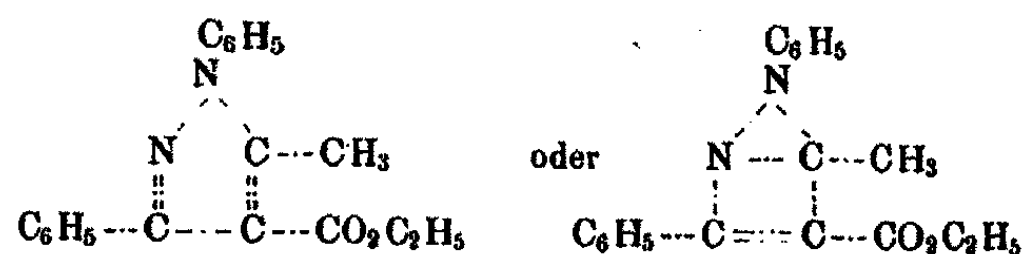
<sup>1)</sup> Der Direction der Fabrik »Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning« sage ich auch an dieser Stelle besten Dank für die Liberalität, mit welcher sie mir wiederholt grössere Quantitäten Phenylhydrazin zur Verfügung stellte.

Knorr.



Wir haben dieses interessante Condensationsprodukt eingehend studirt und dabei gefunden, dass es den Carbonsäureester einer tertiären Base darstellt. Seine Bildung kann also nur in der Weise stattgefunden haben, dass die beiden Keton-Sauerstoffe des Benzoyl-acetessigesters mit den drei am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatomen des Hydrazins und einem Methylene-Wasserstoff als Wasser ausgetreten sind.

Dem Körper kommt demnach eine der beiden Formeln zu



wobei die Stellung von Methyl und Phenyl natürlich unentschieden bleibt.

Der Körper erscheint demnach als Derivat eines Pyrrols, in welchem eine Methinradical durch dreiwertigen Stickstoff ersetzt ist. Wir nennen denselben deshalb Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester. Durch Verseifung wird daraus die Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure erhalten, welche über den Schmelzpunkt erhitzt Kohlensäure abgibt und in's Methyldiphenylpyrazol übergeht.

Wir wollen diese Körper im Folgenden kurz beschreiben.

#### Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester.

Zur Darstellung dieses Körpers erwies sich folgendes Verfahren als zweckmässig.

46 Gewichtstheile Phenylhydrazin wurden allmählich zu 100 Theilen Benzoylacetessigester hinzugefügt. Die Masse erwärmt sich stark und trübt sich sofort durch Ausscheidung von Wasser. Nach kurzer Zeit scheidet die Reaktionsmasse den Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester in Krystallen ab, welche mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Mutterlauge scheidet nach Vermischen mit Aether bei längerem Stehen in offenen Gefässen noch eine weitere Krystallisation des Körpers ab.

Der aus Alkohol oder starker Essigsäure umkrystallisirte Ester schmilzt bei 121–122° und gab bei der Analyse auf die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  stimmende Zahlen

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	74.85	74.26	—	74.51 pCt.
H	5.96	6.07	—	5.85 "
N	—	—	9.46	9.15 "

Der Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester ist löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Aether, Ligroin und starken Säuren. Durch Zusatz von Wasser wird er aus saurer Lösung gefällt. Besonders schön krystallisiert er aus Alkohol, Aether, Ligroin und starker Essigsäure.

In Wasser und Alkali ist er unlöslich. Vorsichtig erhitzt scheint er unzersetzt zu destillieren.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wird er glatt in die Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure übergeführt.

#### Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde der Ester mit überschüssigem starkem alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht, bis sich eine Probe auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübte. Bei Anwendung von 20—30 g Ester nimmt die Verseifung etwa eine Viertelstunde in Anspruch.

Ist die Lösung sehr concentrirt, so scheidet sich gegen Ende der Verseifung das Kalisalz der Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure in schönen derben Krystallen aus.

Nach Verdünnen mit Wasser und Wegkochen des Alkohols fällt verdünnte Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung die Methyldiphenylpyrazoldicarbonsäure in Flocken aus, die beim Erwärmen sofort krystallinisch werden.

Wird reiner Ester verseift, so wird auch die Säure sofort rein erhalten.

Sie besitzt den Schmelzpunkt 205° und gab bei der Analyse die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$
C	73.73	73.38 pCt.
H	5.41	5.04 »
N	9.97	10.07 »

Die Säure löst sich leicht in Alkali, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol und krystallisiert aus Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure. Sie löst sich auch in concentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. In Wasser und verdünnten Säuren ist sie unlöslich.

Sie bildet Salze von der Zusammensetzung  $C_{17}N_2O_2H_{13}M^1$ . Das Ammoniumsalz wird durch Auflösen in Ammoniak und Wegkochen des Ammoniaküberschusses gewonnen. Bei längerem Kochen zerfällt es unter Ausscheidung der Säure. Durch Umsetzung des Ammoniumsalzes wurden Salze von Silber, Uran, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt und Quecksilber als weisse, in hübschen Nadelchen krystallisierende Niederschläge erhalten.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser.

Das bei der Verseifung des Esters gewonnene, oben beschriebene Kalisalz, gab analysirt die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}N_2O_2H$
K	14.3	13.71 pCt.

Das Silbersalz ist lichtbeständig, schmilzt bei  $222^\circ$  und enthält

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}N_2O_2Ag$
Ag	28.00	28.05 pCt.

Wird dasselbe mit Jodmethyl im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt, so bildet sich der Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester zurück.

#### Methyldiphenylpyrazol.

Wird die Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure einige Zeit auf  $240$  bis  $260^\circ$  erhitzt, so verliert sie ein Molekül Kohlensäure und verwandelt sich in Methyldiphenylpyrazol, ein dickflüssiges Oel, das bei  $750$  mm Druck bei  $335^\circ$  unzersetzt destillirt.

Das Destillat erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und besitzt die Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}N_2$ .

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	81.66	82.30	—	82.05 pCt.
H	6.13	6.20	—	5.98 »
N	—	—	11.92	11.97 »

Das Methyldiphenylpyrazol ist eine schwache, tertiäre Base, es ist indifferent gegen salpetrige Säure und liefert mit Jodmethyl eine Jodammoniumverbindung von der Formel  $C_{17}H_{17}N_2J$ .

30procentige Salzsäure zerstört die Base erst bei Temperaturen über  $250^\circ$ .

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, destillirt, wie schon erwähnt, bei  $355^\circ$ , bei  $750$  mm Druck, und schmilzt bei  $63^\circ$ . Die Salze der Base krystallisiren meistens gut, sie werden alle durch Wasser zerlegt.

Hydrochlorat, Nitrat sind leicht löslich in verdünnten Säuren, aus starken Säuren krystallisiren sie in hübschen Nadelchen. Das Hydrochlorat liefert mit den meisten Metallchloriden schön krystallisirende Doppelsalze. Die Doppelsalze mit Zinkchlorid, Quecksilberchlorid und Zinnchlorür krystallisiren aus Salzsäure in linealförmigen Krystallen, das Platindoppelsalz in orangerothern Nadeln, welche mit Salzsäure gewaschen und im Vacuum über Alkali getrocknet zwischen  $160$ — $200^\circ$  unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung  $(C_{16}H_{14}N_2)_2PtCl_6 + 1aq$  haben.

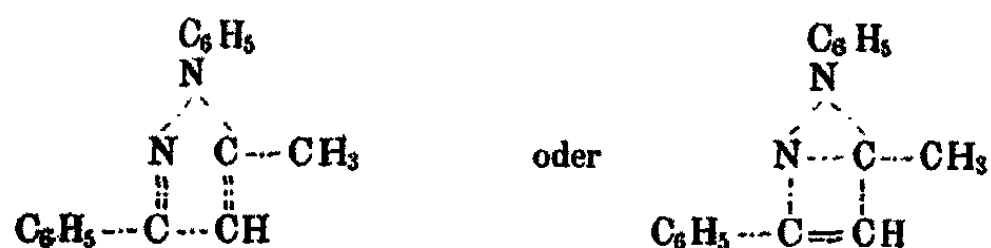
	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	42.81	—	—	—	—	43.00 pCt.
H	3.72	—	—	—	—	3.36 »
Pt	—	21.76	21.57	—	—	21.72 »
H <sub>2</sub> O	—	—	—	1.90	1.95	2.01 »

Sie verlieren ihr Krystallwasser erst bei 130°.

Das getrocknete Salz gab die Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Pt	22.22	22.17 pCt.

Dem Methyldiphenylpyrazol kommt, wie oben ausgeführt wurde, eine von den folgenden Constitutionsformeln zu:



#### Jodmethylat des Methyldiphenylpyrazols.

Das Methyldiphenylpyrazol wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr 6 Stunden auf 110° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde durch Kochen mit schwefeliger Säure entfärbt und nach dem Wegkochen des Alkohols mit Alkali versetzt. Es schied sich das Jodmethylat als rasch erstarrendes Oel ab, das mit Wasser gewaschen und durch Fällen aus Alkohol durch Aether gereinigt wurde. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 187° und besitzt die Zusammensetzung C<sub>17</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>J.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	54.41	54.44	—	54.26 pCt.
H	4.54	4.69	—	4.52 »
N	—	—	7.52	7.45 »

Das Jodmethylat ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkali, Aether, Benzol, Toluol, Ligroin, löslich in Alkohol und Chloroform, kommt aus Alkohol durch Aether in feinen verästelnden Nadeln.

Beim Erhitzen zerfällt es in die Componenten. Durch Silberoxyd wird es in wässriger Lösung in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt. Das Chloroplatinat dieser Base krystallisiert aus Salzsäure in schönen orangeröthen Nadeln, welche bei 241° schmelzen und die Zusammensetzung (C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> besitzen.

	Gefunden	Berechnet
Pt	21.00	20.66 pCt.



	Gefunden	Berechnet
C	81.05	81.36 pCt.
H	6.95	6.78 »
N	11.98	11.86 »

Die Base ist demnach ein Dihydromethyldiphenylpyrazol.

Sie ist löslich in starken Säuren, krystallisirt aus Aether, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkali.

Die Base ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

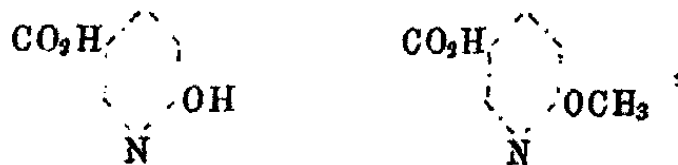
In der sauren Lösung des Dihydromethyldiphenylpyrazols erzeugt salpetrige Säure, ähnlich wie beim Indol, eine intensiv carminrothe Färbung, durch welche sich die geringsten Spuren der Base leicht nachweisen lassen. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Alkali. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird die Base in ein blaugrünes Harz verwandelt, das sich in Eisessig und Chloroform mit smaragdgrüner Farbe löst. Die Bildung dieses Harzes scheint auf einer Oxydation der Base zu beruhen, da auch durch Einwirkung von Platinchlorid, Eisenchlorid u. s. w. solches Harz gebildet wird.

Ueber die Constitution des Dihydromethyldiphenylpyrazols hoffen wir bald weiter berichten zu können.

#### 50. H. v. Pechmann: Zur Constitution der aus Cumalinsäure entstehenden Pyridinderivate.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 31. Januar 1885; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vor Kurzem beschriebene, durch Einwirkung von Ammoniak auf Cumalinsäureäther entstehende Oxynicotinsäure<sup>1)</sup> geht bei der Behandlung mit Jodmethyl und Kali in eine methyilirte Säure über, welche sich als identisch mit der Säure erwiesen hat, die auch durch Einwirkung von Methylamin auf Cumalinsäure gewonnen werden kann. Bei Aufrechthaltung der für die Oxynicotinsäure und die methyilirte Oxynicotinsäure angenommenen Formeln:



<sup>1)</sup> H. v. Pechmann und W. Welsh, diese Berichte XVII, 2384.

wofür namentlich die Analogie mit Carbostyryl den Ausschlag gegeben hat, konnte diese Thatsache nur durch die Annahme einer Umlagerung des Lactams der Cumalmethaminsäure:



erklärt werden.

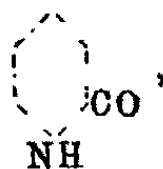
Mannichfache Bedenken gegen das hypothetische dieser Anschauung haben Veranlassung gegeben, die Methoxynicotinsäure einer erneuten Prüfung zu unterziehen und dadurch eine experimentelle Entscheidung zwischen den zwei angeführten Formeln herbeizuführen.

Maassgebend für den dabei einzuschlagenden Weg ist die Wahrnehmung gewesen, dass die Oxynicotinsäure, ähnlich wie es zuerst Weidel<sup>1)</sup> bei der Cinchomeronsäure beobachtet hatte, in heisser alkalischer Lösung leicht von Natriumamalgam unter Entwicklung von Ammoniak angegriffen wird. Demnach war vor auszusehen, dass eine nach dem Schema II. zusammengesetzte Säure ihren Stickstoff ebenfalls als Ammoniak, eine dem Schema I. entsprechende Verbindung dagegen Stickstoff in Form von Methylamin abgeben würde.

Kocht man Methoxynicotinsäure mit Wasser und Natriumamalgam, so entweicht ein ammoniakalisch riechendes Gas, welches durch Auf fangen in Salzsäure und Eindampfen der so erhaltenen Flüssigkeit zu einer farblosen Krystallmasse führte und an der Carbylaminreaktion, sowie dem in goldgelben, hexagonalen Tafeln krystallisirenden Platin doppelsalz und dessen charakteristischen optischen Eigenschaften sicher als Methylamin erkannt wurde.

Zur Controlle dieses Resultates wurde die der Methoxynicotin säure entsprechende, aus Anilin und Cumalinsäure entstehende Phe noxynicotinsäure ebenfalls der Behandlung mit Natriumamalgam unter worfen, wobei, wie jetzt kaum anders zu erwarten, die Bildung reich licher Mengen von Anilin nachgewiesen werden konnte.

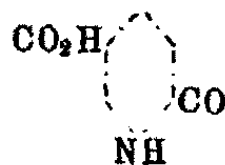
Aus diesem Versuch geht hervor, dass die durch Einwirkung pri märer Basen auf Cumalinsäure entstehenden Säuren als am Stickstoff substituirt Oxynicotinsäuren und als Derivate eines Atomcomplexes:



für welches der Name »Pyridon« vorgeschlagen wird, zu betrachten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1150.

sind. Die Bildung damit identischer Produkte aus der Oxynicotinsäure kann entweder durch die Annahme einer bei der Substitution stattfindenden Umwandlung der Lactam- in die Lactin-form oder noch einfacher dadurch erklärt werden, dass man die Oxynicotinsäure ebenfalls als ein nach dem Schema:



zusammengesetztes Derivat des »Pyridons« auffasst.

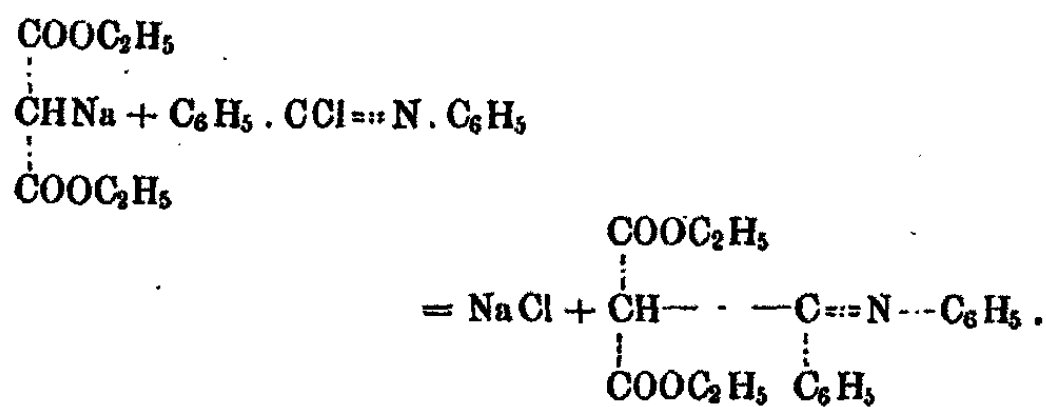
**51. Feodor Just: Ueber eine neue Methode der Einführung stickstoffhaltiger Radikale in den Malonsäureester und Acetessigester.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Einführung stickstoffhaltiger Radikale in den Malonsäureester und Acetessigester eignen sich vorzüglich die Imidchloride.

Lässt man beispielsweise auf Natriummalonsäureester (1 Molekül) in ätherischer Suspension Benzimidimidchlorid (1 Molekül) einwirken, so tritt schon in der Kälte Ausscheidung von Chlornatrium ein und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade reagirt das Reaktionsgemisch neutral. Setzt man behufs Lösung des Chlornatriums Wasser zu, hebt die ätherische Schicht von der wässrigen ab und verdunstet den Aether, so hinterbleibt ein gelblich gefärbtes Oel, das nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, grosse, harte, das Licht ungemein stark brechende Krystalle liefert von der Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ . Ihre Bildung lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:





Ebenso leicht gelingt es denselben Rest zum zweiten Male in den Malonsäureester einzuführen.

Ganz wie mit Natriummalonsäureester verläuft die Reaktion auch mit Natracetessigester und mit der Natriumverbindung des Methyl- und Aethylacetessigesters.

Ich bin damit beschäftigt einerseits die verschiedenen Imidchloride andererseits die verschiedenen Substitutionsprodukte des Malonsäureesters und Acetessigesters der Reaktion zu unterwerfen. Auch soll am Benzoylessigester, am Acetylentetracarbonsäureester und am Diacetsuccinsäureester die allgemeine Anwendbarkeit der Methode geprüft werden.

Durch diese kurze Mittheilung möchte ich mir das bezeichnete Arbeitsgebiet für einige Zeit reserviren.

Chemisches Laboratorium der Universität Würzburg.

#### 52. W. Zuelzer: Zur Bestimmung des Chlors im menschlichen Harn.

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

Nach der Mohr'schen Methode lässt sich bekanntlich das Chlor aus dem Harn direkt nicht titriren, weil auch Harnsäure, Farbstoffe und andere Harnbestandtheile ausser dem Chlor in den Silberniederschlag eingehen. Die Titrirungen aus dem unvorbereiteten Harn fallen deshalb zu hoch aus. Die Methoden, welche von Volhard und Falck, Habel und Fernholz, Latschenberger, Neubauer, Salkowski und anderen zur Beseitigung dieses Uebelstandes angegeben sind, sind mehr oder weniger umständlich.

Ich habe deshalb das folgende einfach ausführbare Verfahren zur Bestimmung des Chlors der Chloride im Harn eingeschlagen.

Ein bestimmtes Harnvolumen, 10—15 ccm, wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitrat ausgefällt. Das Chlorsilber wird abfiltrirt, in Ammoniak gelöst und die Lösung in eine Maassflasche von 300 ccm gebracht. Durch Zusatz von Schwefelammonium (nur eine farblose, möglichst frisch bereitete Lösung ist zu benutzen!) oder besser durch Schwefelkalium<sup>1)</sup> wird das Silber gefällt, alsdann

<sup>1)</sup> Ich benutze eine folgendermaassen vorbereitete Lösung: Ein bestimmtes Volumen einer nicht zu concentrirten Lösung von Aetzkali wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und alsdann das gleiche Volumen der Aetzkalilauge hinzugefügt.

der überschüssig zugesetzte Schwefel durch Cadmiumnitrat niedergeschlagen und bis zur Marke mit Wasser gefüllt. Aus der gut umgeschüttelten Flüssigkeit ist ein aliquoter Theil abzufiltriren, das Filtrat mit Salpetersäure anzusäuern und mit Calciumcarbonat zu neutralisiren.

In dieser Lösung kann das Chlor nach Mohr direkt titrirt werden. Die ganze Procedur ist in einer halben Stunde beendigt.

**53. H. Salkowski: Ueber den Schmelzpunkt und die Trennung von Gemischen von Phenyllessigsäure und Hydrozimmtsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der K. Akademie zu Münster i./W.]

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

Die aromatischen Säuren der Benzoësäurereihe, welche mein Bruder und ich unter den Producten der Fäulniss von Eiweisskörpern auffanden, wurden hierbei meistens zunächst in Gestalt eines Oeles erhalten, welches auch nach der Reinigung durch Destillation in vielen Fällen nicht seiner ganzen Masse nach erstarrte. Wir haben uns früher, als es noch den Anschein hatte, dass jede der angewendeten Eiweisssubstanzen entweder nur Phenyllessigsäure oder Phenylpropionsäure liefere, gewöhnlich damit begnügt, die auskrystallisirte und abgepresste Säure zu untersuchen, den flüssigen Antheil dagegen, dessen Krystallisirbarkeit durch schwer zu beseitigende Verunreinigungen beeinträchtigt schien, zunächst nicht weiter berücksichtigt.

Nachdem sich in späteren Versuchen die oben angedeutete Voraussetzung als nicht zutreffend erwiesen hatte, war es von Interesse, das Verhalten von Gemischen der beiden genannten Säuren in Bezug auf ihren Schmelzpunkt, der den Analogieen zufolge niedriger liegen musste, als ihn die Berechnung aus den Schmelzpunkten der Phenyllessigsäure und Hydrozimmtsäure nach Maassgabe des Mischungsverhältnisses ergeben würde, näher zu untersuchen, sowie eine Methode zur Trennung beider Säuren aufzusuchen.

Was den ersten Punkt betrifft, so fand sich die gehegte Erwartung vollkommen bestätigt, in der Weise, dass es Gemische beider Säuren giebt, welche bei Zimmertemperatur grösstentheils flüssig bleiben.

Vor Mittheilung der Versuchsergebnisse ist noch Folgendes zu bemerken. Da Mischungen von Phenyllessigsäure und Hydrozimmtsäure

keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, sondern allmählich aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, so wurde als »Schmelzpunkt« der Punkt der eben eintretenden völligen Verflüssigung der Masse angesehen. Zur Bestimmung desselben konnte die gewöhnliche Methode nicht angewendet werden, da die Beobachtung kleiner, noch nicht geschmolzener Substanzreste in den Capillarröhrchen sehr schwierig und unsicher ist. Ich fand es zweckmässig, die Schmelzung mit einer etwas grösseren Menge (annähernd 1 g) in dünnwandigen, unten rund geschmolzenen Glasröhren von circa 7 mm Weite vorzunehmen, die neben einem Thermometer in einem grösseren Becherglase mit Wasser sehr langsam angewärmt wurden, während das Wasser durch eine Rührvorrichtung in beständiger Bewegung erhalten wurde. Um übereinstimmende Resultate zu erzielen, muss durch öfteres Schütteln für eine möglichst gleichförmige Mischung der schmelzenden Masse, sowie dafür gesorgt werden, dass dieselbe keine grösseren Krystalle enthält, da diese zum Schmelzen in der durch Schmelzung des Uebrigen entstandenen Flüssigkeit oft längere Zeit gebrauchen, während welcher sich eine Temperatursteigerung über den richtigen Schmelzpunkt kaum vermeiden lässt. Man genügt diesem Erforderniss durch schnelle, mit starkem Schütteln verbundene Abkühlung der zuvor geschmolzenen Masse, wodurch sich nur feine Krystalle bilden. — Dass die in Betreff des »Schmelzpunktes« gemachte Annahme ihre Berechtigung hat, ergibt sich aus der beobachteten Regelmässigkeit der Schmelzpunktänderung mit veränderter Zusammensetzung, die sich am leichtesten aus der unten gegebenen graphischen Darstellung ersuchen lässt. Ausserdem gewährte sie allein die Möglichkeit vergleichbarer Versuche, da Schätzungen des Grades der Schmelzung einer theilweise geschmolzenen Masse grosse Fehlerquellen einschliessen. Uebrigens stimmen die nach dieser Methode für die reinen Säuren erhaltenen Zahlen mit den vorhandenen Angaben über ihren Schmelzpunkt gut überein.

Die folgende Tabelle enthält in Columne III den oben definirten Schmelzpunkt, in Columne IV den Schmelzpunkt der aus den betreffenden geschmolzenen Gemischen beim Abkühlen auskrystallisirten und bei mässiger Zimmerwärme abgepressten Substanz. Auf eine Beschreibung des Aussehens der einzelnen Gemische verzichte ich und bemerke nur soviel, dass sie, je nachdem aus ihnen bei gewöhnlicher Temperatur Phenyllessigsäure oder Hydrozimmtsäure auskrystallisirt, mehr das blättrige Aussehen der ersteren oder das feinnadelige der letzteren zeigen. Man sieht nämlich aus Columne IV, dass aus den geschmolzenen Gemischen je eine oder die andere annähernd reine Säure auskrystallisirt, nur bei No. 5 und 7 zeigt sich eine Abweichung. Für No. 1 bis 3 sowie für No. 9 wurde die betreffende Schmelztemperatur nicht bestimmt, da sowohl aus den bei den benachbarten Nummern erhaltenen Zahlen, als aus dem Aussehen der betreffenden

Krystallisationen zweifellos hervorging, dass sie wesentlich aus Phenyl-essigsäure resp. Hydrozimmtsäure bestanden.

I. No.	II. Gehalt in Procenten an		III. ° Celsius	IV. ° Celsius
	Hydrozimmt- säure	Phenylessig- säure		
0	0	100	77	—
1	10	90	71.5	—
2	20	80	65.5	—
3	30	70	58	—
4	40	60	50	75.5
5	50	50	39.5	64
6	60	40	26.5	73
7	70	30	27	37
8	80	20	33	48
9	90	10	41.5	—
10	100	0	47.5	—

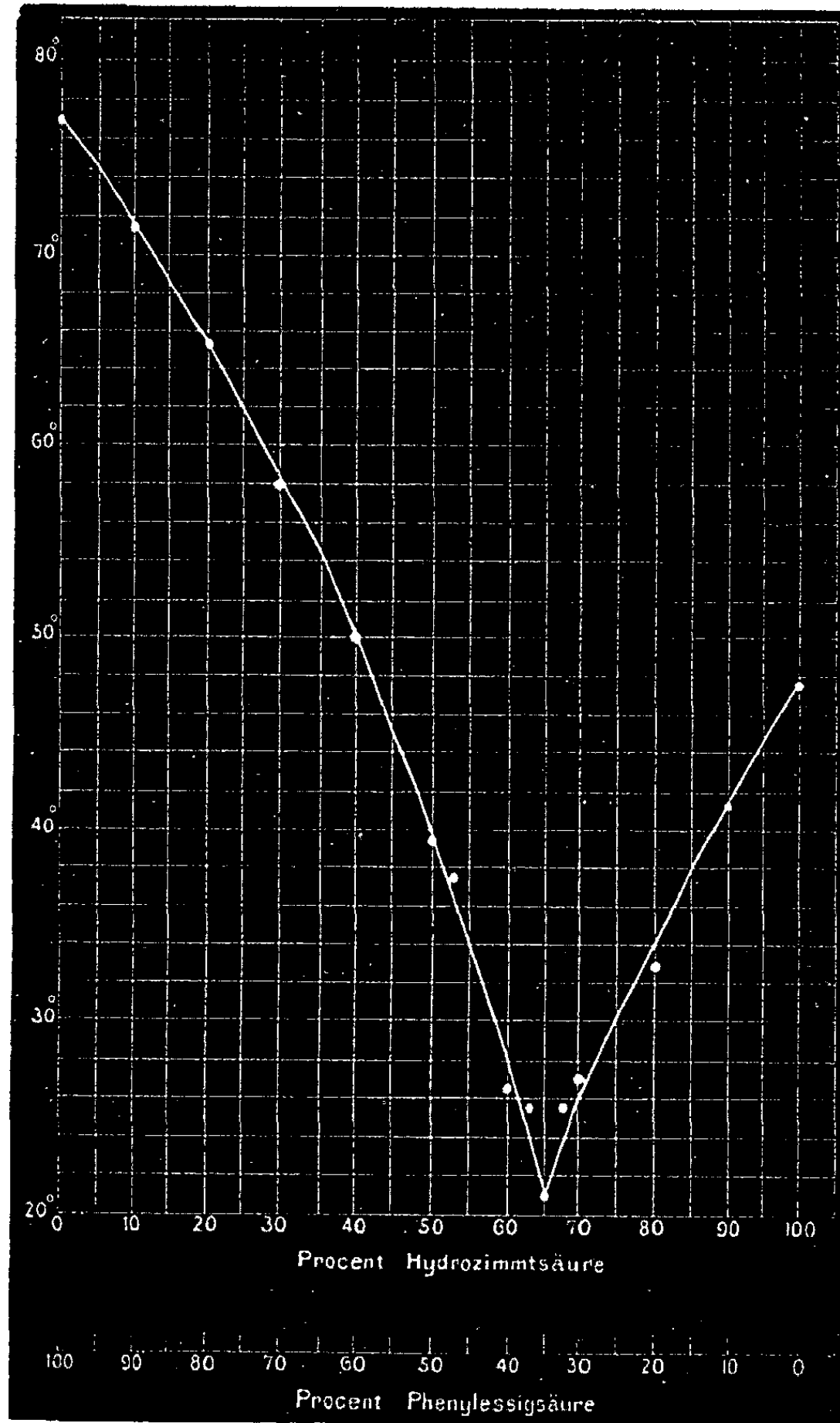
Es wurden dann noch die Schmelzpunkte eines Gemisches molekularer Mengen beider Säuren (entsprechend 52.4 pCt Hydrozimmtsäure und 47.6 pCt. Phenylessigsäure) sowie, um dem Minimum der Schmelztemperatur, wenn möglich, noch näher zu kommen, die folgenden Mischungen untersucht:

Hydrozimmt- säure pCt.	Phenylessig- säure pCt.	Schmelz- punkt
52.4	47.6	37.5°
37.5	62.5	25.5°
35	65	21°
32.5	62.5	25.5°

Das Minimum scheint demnach bei dem Verhältniss 35 : 65 zu liegen.

Trägt man die Procentgehalte der Mischungen als Abscissen, die zugehörigen Schmelzpunkte als Ordinaten in ein Coordinatensystem ein, so ergibt sich folgende Curve: (siehe nachstehende Abbildung auf Seite 324).

Wie man sieht, schliessen sich die einzelnen Beobachtungen dem Lauf der Curve durchschnittlich gut an; die Abweichungen erklären sich wohl hinreichend aus der Schwierigkeit, die Schmelzpunkte solcher Gemische genau zu bestimmen.



**Trennung beider Säuren von einander.**

Aus den obigen Angaben über die Schmelzpunkte der aus den Gemischen beider Säuren bei partieller Krystallisation sich ausscheiden-

den Antheile (bei hinreichender Abkühlung erstarren die Mischungen selbstverständlich vollständig) ergibt sich, dass für die Trennung von dieser fraktionirten Krystallisation Gebrauch gemacht werden kann. So<sub>2</sub> wurden aus 1.885 g eines Gemisches von 1.50 g Hydrozimmtsäure und 1.36 g Phenyllessigsäure (entsprechend den Molekulargewichten  $C_9H_{10}O_2 = 150$ ,  $C_8H_8O_2 = 136$ ; der Rest von 2.86—1.885 g diente zur [Schmelzpunktbestimmung] bei Zimmertemperatur eine Krystallisation erhalten, die nach dem Abpressen 0.385 g wog und bei 74° vollständig flüssig wurde, also dem Verlaufe der Curve nach etwa 95 pCt. Phenyllessigsäure enthielt (berechnet man mit Zugrundelegung dieser Zahl die Zusammensetzung des flüssig gebliebenen Restes im Gewichte von 1.50 g, so ergibt sich diese zu 0.530 g oder 34.7 pCt. Phenyllessigsäure und 0.970 g oder 65.3 pCt. Hydrozimmtsäure, entspricht also der Mischung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt).

Für die weitere Trennung habe ich bisher nur eine Methode versucht, welche sich auf das von Liebig<sup>1)</sup> für die Trennung der Fettsäuren angegebene Prinzip stützt und darin bestand, das mit Natronhydrat halb neutralisirte Gemisch im Dampfstrom zu destilliren. Nach vorhandenen Analogien war zu erwarten, dass sich unter diesen Umständen die Hydrozimmtsäure leichter verflüchtigen würde als die Phenyllessigsäure und dies bestätigte auch die Erfahrung. Da die Verflüchtigung sehr langsam erfolgt, so wurde zunächst nur eine kleine Quantität des Säuregemisches, nämlich jener flüssige Rückstand von 1.50 g angewendet. Die beiden, aus Destillat und Rückstand gewonnenen Antheile wurden nach der Wägung und event. Schmelzpunktbestimmung jeder für sich demselben Verfahren unterworfen u. s. w. Bei der geringen Substanzmenge konnte der Process nur noch ein drittes Mal wiederholt werden; eine weitere Fortsetzung, sowie eine Wiederholung mit grösseren Mengen schien auch deshalb nicht lohnend, weil das umständliche und mühsame Verfahren wenig befriedigende Resultate gab. Aus obigem Quantum wurden auf dem beschriebenen Wege nur noch 0.070 g annähernd reine Phenyllessigsäure (Schmelzp. 70—71°) und 0.281 g reine Hydrozimmtsäure von Schmelzp. 47° (das daraus dargestellte Silbersalz enthielt 41.7 pCt. Silber statt berechneter 42.0 pCt.) erhalten; alle andern Antheile hatten noch intermediäre Schmelzpunkte oder waren flüssig. Im Ganzen waren also aus 1.885 g des Gemisches 0.455 g Phenyllessigsäure und 0.281 g Hydrozimmtsäure isolirt worden.

Wenngleich also die Methode theoretisch richtig ist, so hat sie doch nur geringen praktischen Werth und da wir für unsere Zwecke eine andere (physiologische) Methode dienlich fanden, so habe ich in dieser Richtung keine weiteren Versuche angestellt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 71, 355.

Annähernd schätzen lässt sich die Zusammensetzung eines Gemisches der beiden Säuren auch aus dem Schmelzpunkt, sofern dieser über  $48^{\circ}$  liegt; bei tieferen Temperaturen, welche an sich ein zweideutiges Resultat geben, könnte man die Frage, ob dieselben auf dem absteigenden oder aufsteigenden Ast der Curve liegen, durch Zusatz einer kleinen Menge Phenyllessigsäure entscheiden; wird dadurch der Schmelzpunkt erhöht, so enthält das Gemisch mehr, wird er erniedrigt, so enthält es weniger als 35 pCt. Phenyllessigsäure.

54. G. v. Knorre: Ueber die Wolframate von Baryum, Strontium und Calcium.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den Wolframatn mit dem Verhältniss von Base zu Säure wie 3:7 oder 5:12 (Laurent's Parawolframate) sind nur die Kalium-, Natrium-, Lithium- und Ammoniums Salze und einige Doppelsalze näher untersucht, während die Kenntniss der meisten übrigen hierher gehörigen Salze sehr mangelhaft ist.

Ich habe mich zunächst mit dem Studium der Baryum-, Strontium- und Calciumsalze befasst.

Lotz<sup>1)</sup> beschreibt zwar schon ein Baryumsalz  $3\text{BaO}, 7\text{WO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  und ein Strontiumsalz  $3\text{SrO}, 7\text{WO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , da aber Scheibler<sup>2)</sup> angiebt, dass man durch Fällen eines Erd- oder Metallsalzes mit Natriumparawolframat keine homogenen Körper erhält, so schien mir eine Wiederholung der Versuche wünschenswerth. —

Mischt man eine erwärmte Lösung von Natriumparawolframat ( $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16\text{aq}$  resp.  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 28\text{aq}$ ) mit den erwärmten Lösungen der Chloride (oder Nitrate) von Baryum, Strontium oder Calcium und zwar in einem solchen Verhältniss, dass auf 7 Mol.  $\text{WO}_3$  mehr als 3 Mol.  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  oder  $\text{CaO}$  kommen<sup>3)</sup>, so erhält man weisse Niederschläge, welche sich unter dem Mikroskop als homogen erweisen und welche die Zusammensetzung  $3\text{RO}, 7\text{WO}_3 + x\text{aq}$  (resp.  $5\text{RO}, 12\text{WO}_3 + x\text{aq}$ ) besitzen. Ist aber bei der Fällung Natriumparawolframat im Ueberschusse zugegen, so erhält man keine homogenen Körper.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 91, 60.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 83, 295.

<sup>3)</sup> Es ist zweckmässig, die Lösung des Wolframats in die Lösung der Erdmetallsalze einzutragen.

1. Baryumsalz,  $Ba_3W_7O_{24} + 16H_2O$ .

Fällt man eine Lösung des Natriumparawolframats mit überschüssigem Chlorbaryum, so entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag, welcher bei längerem Erwärmen körnig-krystallinisch wird und welcher durch mehrmaliges Dekantiren mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Der lufttrockene Niederschlag besitzt die Zusammensetzung  $Ba_3W_7O_{24} + 16aq$ , ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und schmilzt bei Rothgluth. Das geschmolzene Salz bildet ein Conglomerat von graublau gefärbten Krystallblättchen.

## Analysen:

Berechnet für $Ba_3W_7O_{24} + 16H_2O$	Gefunden						
	I.			II.			
Ba O 19.36	19.55	—	—	—	19.38	19.55	— pCt.
W O <sub>3</sub> 68.49	—	—	—	—	—	—	68.77 »
H <sub>2</sub> O 12.15	—	12.26	12.15	12.12	—	—	»
100.00.							

Durch Trocknen bei 100° verliert das Salz 8.80 pCt. Wasser; nach dem Trocknen über Schwefelsäure besitzt es die Zusammensetzung  $Ba_3W_7O_{24} + 8H_2O$  und ist demnach identisch mit der schon von Lotz beschriebenen Verbindung.

2. Strontiumsals,  $Sr_3W_7O_{24} + 16H_2O$ .

Das Strontiumsals verhält sich dem Baryumsals ganz analog, ist aber schwerer schmelzbar; es ist unschmelzbar bei Rothgluth und bildet nach dem Glühen ein gelbgrün gefärbtes Pulver. Zur Darstellung des Salzes fügt man die erwärmte Lösung des Natriumparawolframats zu der gleichfalls erwärmten Lösung des Strontiumnitrats oder -chlorids, giesst sofort nach dem Absetzen des Niederschlages die über demselben stehende noch heisse Flüssigkeit<sup>1)</sup> ab und wäscht mehrmals durch Dekantiren mit heissem Wasser aus. Der lufttrockene Niederschlag besitzt die Zusammensetzung  $Sr_3W_7O_{24} + 16aq$ .

## Analysen:

Berechnet für $Sr_3W_7O_{24} + 16H_2O$	Gefunden					
	I.			II.		
Sr O 14.03	14.26	14.23	14.20	—	—	13.82 pCt.
W O <sub>3</sub> 73.02	73.45	73.34	—	—	—	»
H <sub>2</sub> O 12.95	—	—	13.33	13.27	12.91	— »
100.00.						

<sup>1)</sup> Aus derselben scheidet sich nach längerem Stehen eine durchsichtige, zähflüssige, knethbare Masse aus, welche an der Luft zum durchscheinenden Glase eintrocknet und aus unreinem metawolframsaurem Strontium zu bestehen scheint.



Das Präparat I. war aus Strontiumnitrat, das Präparat II. aus Strontiumchlorid hergestellt. Durch Trocknen bei 100° verlor das Salz I. 8.53 pCt. Wasser, durch Glühen 13.27 pCt.; über 100° entweichen also 4.74 pCt. Lotz giebt den Glühverlust seines bei 100° getrockneten, noch 0.63 pCt. Ammoniak enthaltenden Salzes zu 4.76 pCt. an; er hat also offenbar dieselbe Verbindung unter Händen gehabt.

### 3. Calciumsalz, $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 18\text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Salz wird den vorigen Verbindungen ganz analog dargestellt, es ist aber viel löslicher als die letzteren, so dass sich ein Theil desselben aus der vom sofort entstehenden Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit nach einiger Zeit in schön krystallinischer Form abscheidet. Das Salz ist in der Rothgluth unschmelzbar und besitzt nach dem Glühen eine gelbe Farbe. Im lufttrockenen Zustande besitzt der Niederschlag die Zusammensetzung  $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 18\text{H}_2\text{O}$ .

#### Analysen:

Berechnet für $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 18\text{H}_2\text{O}$	I.		Gefunden			pCt.
	II.	III.	II.	III.	IV.	
Ca O	7.94	8.20	7.99	8.05	—	—
W O <sub>3</sub>	76.75	—	76.74	—	—	—
H <sub>2</sub> O	15.31	15.41	—	15.51	15.34	15.47
	100.00.					

Bei 100° getrocknet verlor das Salz I. 8.03 pCt. Wasser. Zuweilen erhält man einen Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 19\text{H}_2\text{O}$  (anscheinend, wenn die Fällung bei niedriger Temperatur stattgefunden und wenn ein grosser Ueberschuss von Chlorcalcium zugegen ist).

Charlottenburg, anorgan. Laboratorium d. techn. Hochschule.

### 55. C. Willgerodt: Ueber Thiobenzoësäure- $\alpha$ -dinitrophenyläther und die gewöhnlichen Aether des $\alpha$ -Dinitrophenylmercaptans. (Eingegangen am 3. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### 1. Thiobenzoësäure- $\alpha$ -dinitrophenyläther,



Diese Verbindung wird dadurch in ziemlich beträchtlichen Mengen sehr bequem gewonnen, dass man  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol mit Kaliumsulfhydrat oder Kaliumsulfid umsetzt und in die gelbe alkoholische Lösung des entstehenden Kaliummercaptides die berechnete Menge Benzoylchlorid eingiesst. Die Umsetzung erfolgt momentan, indem die

gelbe Farbe der Lösung verschwindet und der Aether in fast farblosen Nadeln ausgeschieden wird.

Auch das freie Mercaptan lässt sich leicht in dieselbe Verbindung verwandeln, wenn man dasselbe mit Natriumalkoholat versetzt und darauf für das Natrium des Mercaptides das Benzoylradikal einführt.

Der Thiobenzoësäuredinitrophenyläther krystallisirt aus Alkohol, Eisessig, Ligroïn und wässriger Acetonlösung in langen, fast farblosen, bei 113° schmelzenden Nadeln. Er ist in kaltem Wasser vollständig unlöslich und siedendes Wasser nimmt nur Spuren davon auf. In kochendem Eisessig und siedendem Ligroïn löst er sich schwierig, leichter dagegen in heissem Alkohol. Wird der Thiobenzoësäuredinitrophenyläther mit Aether, Chloroform, Aceton oder auch Benzol übergossen, so erfolgt die Auflösung sofort bei gewöhnlicher Temperatur, und aus den Lösungen scheidet er sich erst beim Verdunsten der Lösungsmittel an den Gefässwänden in Form von Nadeln aus. Auch der Schwefelkohlenstoff ist ein gutes Lösungsmittel für den Aether.

Von wässrigen Laugen wird die vorliegende Verbindung in der Kälte kaum angegriffen; beim Kochen tritt indessen Verseifung ein; dieselbe erfolgt augenblicklich, wenn man alkoholische Lösungen der Alkalien und des Aethers zusammengiessst. Dass sich bei dieser Verseifung Benzoësäure und Dinitrophenylmercaptan bildet, lässt sich dadurch eruiren, dass man die kochende, gelbe Lösung mit Salzsäure übersäuert; schon nach kurzer Zeit geht das in Freiheit gesetzte Mercaptan durch Oxydation mit Luft in Dinitrophenyldisulfid über, das fast vollständig ausgeschieden wird. Die Benzoësäure wurde zum Theil mit Wasserdämpfen überdestillirt, zum Theil aber auch mit Aether ausgezogen und aus Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Säure lag gegen 120° und sie sublimirte in den für die Benzoësäure charakteristischen Krystallen.

In rauchender Salpetersäure löst sich der Thiobenzoësäureäther unter Aufbrausen auf; auf Zusatz von Wasser fällt die entstandene Verbindung aus; auch beim längeren Erhitzen mit conc. Schwefelsäure erfolgt unter starker Entwicklung von schwefliger Säure Auflösung und Bildung einer Sulfosäure, die durch Zusatz von wenig Wasser krystallinisch abgeschieden werden kann; sie löst sich in Alkalien mit prachtvoller bluthrother Farbe, schmilzt noch nicht bei 325°, verkohlt aber, gegen 300° erhitzt.

Die nachfolgenden Analysen stimmen besser auf Benzylalkoholthiodinitrophenyläther,  $H_5C_6 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ , als auf den Aether der Thiobenzoësäure; dass indessen der letztere vorliegt geht nicht nur aus der zweiten gegebenen Darstellungsweise, sowie aus der beschriebenen Verseifung, sondern auch daraus hervor, dass eine schwefelsaure Lösung von Chamäleon selbst beim Kochen auf diese Verbindung nicht einwirkt.

Berechnet für Benzylalkohlthiodinitro- phenyläther		Gefunden	Berechnet für Thiobenzoösäuredinitro- phenyläther
H	3.3	3.36	2.63 pCt.
C	50.9	50.65	51.31 »
N	9.1	9.56	9.2 »
S	10.46	10.38	10.52 »

## 2. Gewöhnliche Aether des $\alpha$ -Dinitrophenylmercaptans.

Die gewöhnlichen Aether des  $\alpha$ -Dinitrophenylmercaptans entstehen, wenn man alkoholische Lösungen der Mercaptide der fixen Alkalien mit Halogenalkylen versetzt und am Rückflusskühler kurze Zeit kocht. Die Umsetzung ist vollendet, wenn die intensive gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist. Ausser den fast geruchlosen Aethern bilden sich Nebenprodukte wie das Dinitrophenyldisulfid und übelriechende, in Alkohol leicht lösliche, feste Verbindungen. — Alle diese Aether lösen sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigäther auf, schwieriger dagegen in Alkohol, Eisessig und Ligroin. Mit Hilfe dieser letzten Lösungsmittel lassen sie sich reinigen. Schöne Krystalle werden auch aus wässrigen Acetonlösungen erzielt. Als vorzügliches Mittel zum Umkrystallisiren der Aether habe ich eine Chloroform-Ligroinlösung erkannt. Man löst die Aether durch Uebergiessen mit Chloroform, trübt die Lösung stark durch Ligroin, erhitzt bis zur wieder eintretenden Lösung und stellt zur Krystallisation hin: man erhält so meist sehr schön ausgebildete Krystalle. In Wasser sind die Aether unlöslich, mittelst alkalischer Lösungen lassen sie sich verseifen.

a) Der Thio- $\alpha$ -dinitrophenyläthyläther krystallisirt aus Alkohol, Eisessig und Ligroin in langen, gelb gefärbten Nadeln, die bei 113° schmelzen; mit rauchender Salpetersäure ist diese Verbindung schwierig zu zersetzen; wird sie damit in Röhren eingeschmolzen und auf 150° erhitzt, so hinterbleibt beim Verjagen der Salpetersäure auf dem Wasserbade ein in schönen, kleinen weissen Krystallen auftretender Körper, der bei 156—158° schmilzt. Der Aether wurde verbrannt:

	Gefunden	Berechnet
C	42.2	42.10 pCt.
H	3.8	3.51 »

b) Der Thio- $\alpha$ -dinitrophenylmethyläther schießt aus Ligroin in kleinen, gelbgefärbten Krystallen an, die bei 126° schmelzen.

c) Der Thio- $\alpha$ -dinitrophenylisopropyläther wird aus Ligroin in ziemlich dicken, gelben Prismen gewonnen, die bei 93—94° schmelzen.

d) Der Isobutyläther schmilzt schon bei 71—72°; er wird aus Ligroin in Form warzenförmiger Gebilde erhalten.

e) Der Benzyläther krystallisiert aus Chloroform-Ligroin in gelblich gefärbten rhomboëdischen Blättchen, die sehr schön ausgebildet sind, und bei 128° schmelzen.

Freiburg i./B., den 1. Februar 1885.

56. C. Willgerodt: Ueber *p*-Nitrophenylmercaptan



(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Versetzt man *p*-Nitrochlorbenzol mit einer alkoholisch-wässrigen Kaliumsulfidlösung, so tritt selbst bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald Gelbfärbung, veranlasst durch das Entstehen des Kaliummercaptides, ein. Die Umsetzung vollzieht sich rascher beim Erwärmen der alkoholischen Lösung nach folgender Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{Cl} + \text{K} \cdot \text{S} \cdot \text{K} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SK} + \text{KCl}$ . Es ist indessen nicht rathsam, durch längeres Kochen die Umsetzung vollständig herbeiführen zu wollen, weil auch hier der Sauerstoff der Luft oxydirend auf die entstehende Verbindung einwirkt und sie in Mononitrophenyldisulfid verwandelt. Aus diesem Grunde koche man nur einige Minuten am Rückflusskühler und versetze alsdann die dunkelgelbe Lösung mit Wasser. Es wird dadurch das noch unveränderte Nitrochlorbenzol im Verein mit Schwefel und Nitrophenyldisulfid ausgefällt, während das Kaliummercaptid in Lösung bleibt.

Beim Uebersäuren des Filtrates mit Salzsäure fällt das Mercaptan nach kurzer Zeit fast vollständig aus; dasselbe wird, um es ganz rein zu erhalten, nochmals in wässriger Lauge gelöst und nach dem Filtriren abermals mit Salzsäure gefällt. Zur Verhütung der Oxydation dieser Substanz hat man sofort zu filtriren und den Rückstand zwischen Fliesspapier zu pressen und schliesslich über Chlorcalcium zu trocknen.

Das *p*-Nitrophenylmercaptan schmilzt bei 77°; steigert man die Temperatur beim Schmelzen auf 210°, so oxydirt sich die Verbindung, was daraus zu ersehen ist, dass die beim Abkühlen des Röhrchens erstarrte Masse bei der zweiten Schmelzpunktnahme erst zwischen 150 und 160° schmilzt. — Die mittelst Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällten Krystalle sind äusserst klein und erscheinen fast

amorph, sie werden aber besser ausgebildet, wenn man sie in Aether, Chloroform oder Aceton löst und die Lösungsmittel verdunsten lässt. In Wasser und Alkohol löst sich das Mercaptan beim Erwärmen reichlich; Aether, Chloroform und Aceton nehmen es sehr leicht schon in der Kälte auf; Eisessig und Ligroin vermögen selbst beim Kochen nur wenig davon zu lösen. Beim Kochen wässriger und alkoholisch-saurer Lösungen verwandelt sich das Mercaptan durch den Luftzutritt in das Disulfid.

Uebergiesst man das Sulfhydrat mit den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden, so erhält man in allen Fällen gelbe Mercaptidlösungen. Die von mir dargestellten Mercaptide des Silbers, des Bleies, des Kupfers und des Nickels sind in Wasser unlöslich. Das Silbersalz ist grau, das Bleisalz orange, das Kupfersalz grünlich gelb, das Nickelsalz aber sehr schön braunroth gefärbt.

Beim Titriren des Mercaptans mit Chamaeleon werden genaue Resultate erhalten. Die abgewogenen Mengen werden zu diesem Zwecke in einem Becherglase mittelst einer Lauge gelöst und darauf mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden und stark übersäuert. Ist dies geschehen, so wird mit Chamaeleon sofort auf roth titirt. Der Schluss der Umsetzung wird sehr scharf angezeigt; so entsprachen 0.0825 g Mercaptan 0.0594 g Eisen und 0.0450 g dieser Substanz 0.03201 g des Metalles. Es wurden somit 10.28 pCt. und 10.1 pCt. Sauerstoff beim Titriren des *p*-Nitrophenylmercaptans verbraucht. Berechnet man auf 1 Molekül dieser Verbindung 1 Sauerstoffatom, so ergeben sich 10.32 pCt.

Der beim Titriren auftretende Niederschlag ist weiss und schmilzt nach dem Trocknen bei 180—181°. Fügt man, sobald die erste Röthung nach einigem Stehen wieder verschwunden ist, wiederum Chamaeleonlösung hinzu, so wird der weisse Niederschlag gefärbt. Das *p*-Nitrophenylmercaptan verhält sich hiernach beim Titriren fast ganz so wie die Thiopikrinsäure.

Die Verbrennung und Schwefelbestimmung des Mercaptans lieferte folgende Daten:

	Gefunden	Berechnet
C	46.2	46.4 pCt.
H	3.0	3.2 »
S	20.7	20.65 »

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich dies Mercaptan durch einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch auszeichnet, der an die Muttersubstanzen erinnert, und dass es, wenngleich es die Haut intensiv gelb färbt, ebenso wie seine Alkalisalze, zum Färben niemals Verwendung finden wird.

Das *p*-Nitrophenyldisulfid,  $(C_6H_4NO_2S)_2$ , entsteht bei der Darstellung des obigen Mercaptans und kann von diesem in der bereits angedeuteten Weise leicht getrennt werden. Man kann es darstellen durch Oxydation des Sulfhydrates.

Gereinigt, krystallisirt dieses Disulfid in farblosen, kurzen, flächenreichen, wohl ausgebildeten Prismen aus Eisessig und schmilzt bei  $181^\circ$ ; in kochendem Alkohol ist es löslich.

Freiburg i./B., den 1. Februar 1885.

#### 57. E. Ostermayer: Zur Kenntniss der Dichinolyline.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zufolge der von verschiedenen Seiten in diesen Berichten und den »Wiener Monatsheften« publicirten Abhandlungen über das aus Benzidin erhaltene Dichinolylin, in welchen entgegen der Meinung W. Roser's diese Base als identisch mit dem Weidel'schen  $\alpha$ -Dichinolylin angesprochen wurde, hat Hr. Roser inzwischen (diese Berichte XVII, 2767) seine frühere Behauptung durch neue experimentelle Belege zu beweisen gesucht. Durch seine erste Publikation (diese Berichte XVII, 1817) war die Identität oder Nichtidentität noch keineswegs festgestellt.

Der Weg, den Hr. Roser nunmehr einschlug, um seiner Ansicht Geltung zu verschaffen, war allerdings auch der zunächst gebotene.

Es musste der Nachweis geliefert werden, dass das Weidel'sche Dichinolylin unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wirklich kein Dijodmethylat gebe.

Die krystallographischen Verschiedenheiten bei der sonst gleichen Krystallform beider Basen wären an und für sich wohl nur von untergeordneter Beweiskraft.

Hr. Weidel war so freundlich mir auf meine Bitte einige Gramm seines  $\alpha$ -Dichinolylins zu überlassen und habe ich damit versucht, das Jodmethylat darzustellen, und zwar im geschlossenen Rohr. Nach zweistündigem Erhitzen auf  $120^\circ$  bestand der Inhalt nach dem Erkalten aus einem Gemisch von hellgelben und dunkeln Nadeln. Ein nochmaliges Erhitzen änderte nichts an dieser Thatsache. Trotz allen Bemühungen konnte ich jedoch aus diesem Gemisch kein constantes analysenreines Produkt erhalten und da ich den anderen Theil des

mir zu Gebote stehenden Materials zur Darstellung des Methylsulfats verwendete, so konnte ich den Versuch mit Jodmethyl nicht wiederholen.

Während es mir nun leider nicht möglich war in dieser Hinsicht die Versuche Roser's entweder zu bestätigen oder zu widerlegen, erhielt ich durch Erhitzen des  $\alpha$ -Dichinolylins mit Methylalkohol und Schwefelsäure in den auf 2 Moleküle Methylsulfat berechneten Mengenverhältnissen trotz wiederholten längeren Erhitzens auf 180° eine vollkommen einheitliche Substanz, die sich sehr wesentlich von dem von Henrichsen und mir beschriebenen (vergl. diese Berichte XVII, 2447) Methylsulfat des Dichinolylins aus Benzidin unterscheidet. Die für jene Verbindung so charakteristische prächtige blauviolette Fluorescenz ihrer sehr verdünnten wässerigen Lösungen, sowie die sehr empfindliche blutrothe Färbung mit Alkalien geht dieser aus dem Weidel'schen Dichinolylin erhaltenen Verbindung vollständig ab.

Das Weidel'sche  $\alpha$ -Dichinolylinmethylsulfat giebt nämlich mit Alkalien auch in concentrirten Lösungen eine citronengelbe Färbung und seine wässerige Lösung zeigt keine Spur von Fluorescenz.

Eine Bestimmung der Schwefelsäure der bei 100° getrockneten Substanz ergab die Formel:  $C_{18}H_{12}N_2CH_3SO_4H$ .

Berechnet	Gefunden
26.25	25.50 pCt.

Es liegt somit ein  $\alpha$ -Dichinolylinmonomethylsulfat vor, während die aus Benzidin erhaltene Base nach unseren Versuchen nur ein Dimethylsulfat liefert.

Da bei diesen beiden correspondirenden Verbindungen zu der verschiedenen Zusammensetzung auch noch die bereits angeführten sonstigen wichtigen Unterschiede in den chemisch-physikalischen Eigenschaften und ihren Reaktionen hinzukommen, so scheint mir gerade diese Verbindung insbesondere den Unterschied beider Basen hervortreten zu lassen und stehe ich infolge dieser meiner neueren Versuche nicht an, der Ansicht W. Roser's, dass wir es in der That mit zwei isomeren Dichinolylinen zu thun haben, vorläufig beizupflichten.

Wiesbaden, im Januar 1855.

Chemisches Laboratorium von Dr. C. Schmitt.

58. A. Weber und N. Wolff: Perchlorphenol aus Perchlorbenzol.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Versuche, welche dem Ressort des hiesigen Laboratoriums angehören, darthun, wird das Perchlordiphenyl beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge in Perchlordiphenol übergeführt. Auch andere Perchlorkohlenstoffe der aromatischen Reihe zeigen ein analoges Verhalten; so lässt sich das Perchlorbenzol leicht in Perchlorphenol verwandeln.

Das zu den nachfolgenden Versuchen benutzte Perchlorbenzol war aus Benzol durch erschöpfendes Chloriren dargestellt worden und schmolz normal bei  $225^{\circ}$ .

Wir erhitzen zunächst je 4 g Perchlorbenzol und Aetznatron mit circa 20 ccm Weingeist während mehrerer Stunden auf  $150-160^{\circ}$ . Der Röhreninhalt bestand aus zwei Schichten, von denen die untere eine mehr pulverige, die obere dagegen eine mehr gallertige Beschaffenheit zeigte. Druck war nach dem Erkalten nicht vorhanden. Durch überschüssiges Wasser ging ein Theil des Röhreninhalts in Lösung, während ein anderer Theil, in der Hauptsache unverändertes Perchlorbenzol, zurückblieb. Die schwach gelblich gefärbte, stark alkalisch reagirende Lösung, scheidet auf Zusatz von überschüssiger Säure, weisse, käsige Flocken aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Benzol rein und in völlig weissen Nadeln erhalten werden, die genau so wie Perchlorphenol bei  $187^{\circ}$  schmelzen. Offenbar war dieser Körper entstanden.

Da übrigens bei den hier erwähnten Versuchen ein grosser Theil des Perchlorbenzols unverändert blieb, auch öfterer Röhrenbruch vorkam, so haben wir bei späteren Versuchen Amylalkohol, noch später aber Glycerin benutzt. Dieses bietet nämlich in Folge seines hoch gelegenen Siedepunktes den grossen Vortheil, dass ohne Verschluss, einfach im offenen Kolben operirt werden kann. Das käufliche, Wasser enthaltende Glycerin, schäumt jedoch stark beim Erhitzen, wenn ihm Aetznatron zugesetzt worden ist, wesshalb wir es zunächst für sich bis auf  $250^{\circ}$  erhitzt, so vollständig entwässert, dann nach und nach mit Aetznatron und schliesslich mit Perchlorbenzol versetzt haben. Das Gemisch wurde unter häufigem Umschwenken des Kolbens etwa eine halbe Stunde bei  $250-280^{\circ}$  erhalten. Während des Erhitzens sublimirte im Kolbenhals sehr reichlich Perchlorbenzol an und musste zeitweise zurückgestossen werden.

Nach dem Erkalten bildete die Reaktionsmasse eine gelblich gefärbte, zähe Flüssigkeit; sie wurde mit Wasser versetzt und von dem unlöslichen, nicht in Reaktion getretenen Perchlorbenzol (was in der



Regel nur ein kleiner Theil der angewandten Menge war) abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Der hierbei erhaltene reichliche, weisse bis weissgraue, käsige Niederschlag bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus warmem Benzol weisse, glänzende Nadelchen vom Habitus des Perchlorphenols; sie sublimirten gleich diesem in langen nadligen Bildungen und zeigten auch denselben Schmelzpunkt, nämlich 187—188°.

Ihre Analyse gab auf Perchlorphenol,  $C_6Cl_5OH$ , stimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	27.27	27.08 pCt.
Wasserstoff	0.52	0.37 »
Chlor	66.31	66.52 »

Zur genaueren Charakterisirung des so erhaltenen Perchlorphenols haben wir dessen Methyläther und Essigsäureester untersucht.

Der Methyläther,  $C_6Cl_5OCH_3$ , entsteht leicht beim Erhitzen von gleichen Molekülen Perchlorphenol und Aetzkali mit einem Ueberschuss an Jodmethyl in einer Lösung von Holzgeist. Schon beim Erkalten der Lösung krystallisirt ein Theil des Aethers aus: durch Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem er leicht löslich ist, erhält man denselben in langen, weissen Nadeln, die bei 108° schmelzen und sich leicht sublimiren lassen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	29.98	30.01 pCt.
Wasserstoff	1.06	1.07 »

Der Essigsäureester des Perchlorphenols,  $C_6Cl_5OC_2H_3O$ , bildet sich unschwer beim anhaltenden Erhitzen dieses Phenols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Der mit Wasser ausgefällte Ester ist in warmem Weingeist sehr leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen, weissen Nadelchen, die zwischen 147—148° schmelzen und leicht sublimirbar sind.

Die Analyse der Verbindung lieferte die erwarteten Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	31.24	31.18 pCt.
Wasserstoff	1.00	0.97 »

Das in üblicher Weise direkt aus Phenol dargestellte Perchlorphenol lieferte unter den oben angeführten Verhältnissen einen Methyläther und Essigsäureester, welche mit den schon beschriebenen Verbindungen wie im Schmelzpunkt, so in allen andern Eigenschaften übereinstimmen und offenbar mit ihnen identisch waren.

Durch veränderte Lebensstellung sind wir verhindert worden, die Einwirkung des Aetznatrons in Glycerinlösung auf Perchlorphenol beim längeren Erhitzen, dann auf andere Halogenkohlenstoffe zu studiren, doch sollen diese Versuche von anderer Seite aufgenommen werden.

Zürich, Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

59. **K. Gasiorowski und A. Wäyss: Zur Kenntniss der Diazoverbindungen.**

(Eingegangen am 5. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Versuche des Herrn J. Effront<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium darthun, entstehen bei der Einwirkung von Zinnsalz auf die Chloride der Diazokohlenwasserstoffe die Kohlenwasserstoffe selbst.

Da Hr. Effront verhindert ist, seine Untersuchung fortzusetzen, so haben wir, auf Wunsch des Hrn. Prof. Merz, einmal die Lösung der bezüglichen Aufgabe, dann aber Versuche unternommen, um das Verhalten der aromatischen Diazochloride auch zu andern Reduktionsmitteln als Zinnsalz festzustellen.

Die Einwirkung von Stannoforniat auf Diazobenzolformiat lieferte Benzol, Diphenyl, zudem ein noch stickstoffhaltiges, gegen 165° kochendes aber hierbei mitunter verpuffendes Oel; übrigens war die Ausbeute an den drei Körpern keine gerade erhebliche resp. entstand in reichlicher Menge mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz.

Mehr Benzol und auch Diphenyl ergab die Reaktion des Diazobenzolformiat mit Zinnsalz.

Als wir auf Diazobenzolformiat Zinnsalz und Salzsäure einwirken liessen, bildete sich in nicht unbeträchtlicher Menge Chlorbenzol.

Diese Beobachtung war Anlass, die Zersetzung des Diazobenzolchlorids in wässriger Lösung beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure zu untersuchen.

So entstand in der That, ausser Phenol, sehr reichlich Chlorbenzol — mehr als die Hälfte vom Gewicht des angewandten Anilins.

Diazobenzolbromid und überschüssige Bromwasserstoffsäure lieferten in einem noch höheren Betrage Brombenzol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2317.

Wir sind mit der einlässlichen Untersuchung der hier angedeuteten Reaktionsverhältnisse beschäftigt und bitten daher, das betreffende Gebiet als vorbehalten anzusehen.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

**60. Oscar Jacobsen: Abbau von Kohlenwasserstoffen durch Umkehrung der Friedel-Crafts'schen Reaktion.**

[Erste Mittheilung.]

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

Als ich vor mehr als drei Jahren den Verlauf der Methylierung des Benzols bei der Behandlung mit Methylchlorid und Aluminiumchlorid untersuchte, fiel es mir auf, dass anscheinend völlig reines Mesitylen bei dieser Behandlung als nächst höher methyliertes Produkt nicht reines Isodurolo, sondern daneben auch etwas Durolo lieferte. Ich glaubte mich anfänglich zu dem Schlusse gezwungen, dass das angewandte Mesitylen aus Steinkohlentheer gewonnen und noch mit etwas Pseudocumol verunreinigt gewesen sei. Kurz darauf aber musste ich mir behufs Untersuchung der Isodurylsäuren grosse Mengen von Isodurolo durch Einwirkung von Methylchlorid und Aluminiumchlorid auf Mesitylen verschaffen. Dabei stellte sich heraus, dass auch aus dem reinsten Mesitylen neben Isodurolo stets Durolo entstand. Das Mesitylen war notorisch aus Aceton gewonnen, es erwies sich auch bei der Ueberführung in seine Sulfonsäure und deren Amid als absolut frei von Pseudocumol, es war endlich durch sorgfältigste Fraktionierung von den letzten Spuren des im Acetonmesitylen zuweilen vorkommenden Metaxylois völlig befreit. Die Menge des entstehenden Durois war oft eine recht erhebliche; ich habe damals aus den Produkten der Methylierung von reinem Mesitylen mehr als 80 g völlig reinen Durois isolirt.

Diese Bildung von Durolo aus Mesitylen bei der Friedel-Crafts'schen Synthese zeigte, dass hier neben dem Aufbau des Isodurois, als des einzig normalen nächsten Produkts der direkten Methylierung, ein Abbau, eine Ersetzung von Methyl durch Wasserstoff stattgefunden hatte, — sei es nun, dass von solchem Abbau schon das Mesitylen betroffen und aus dem Metaxylois dann Pseudocumol und Durolo entstanden war, oder sei es, dass erst die Produkte der weiteren Methy-

lirung, Penta- und Hexamethylbenzol, durch Wiederabgabe von Methylgruppen die Bildung von Durol veranlasst hatten.

Im Allgemeinen musste also angenommen werden, das bei Gegenwart von Aluminiumchlorid neben den bekannten synthetischen Reaktionen, wie:  $C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl$ , auch Reaktionen der entgegengesetzten Art, wie:  $C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl = C_6H_6 + CH_3Cl$ , eintreten könnten.

Direkte Versuche führten sofort zur Bestätigung dieser Annahme.

Ich stellte diese Versuche in der Art an, dass ich die Benzolkohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid theils für sich, theils in einem Strom trockner Salzsäure auf verschiedene Temperaturen erhitzte.

Mit den Resultaten fallen zum Theil einige Beobachtungen zusammen, welche kürzlich von Anschütz und Immendorff gemacht wurden, und die betreffende Mittheilung in dem letzten Heft dieser Berichte XVII, 2816 veranlasst mich, auch die meinige nicht weiter hinauszuschieben.

Hexamethylbenzol wurde mit seinem halben Gewicht Aluminiumchlorid im Paraffinbad auf 190—200° erhitzt. Es trat eine sehr reichliche, rasch und gleichmässig verlaufende Entwicklung von Methylchlorid ein, während ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemenge destillirte. Später wurde wesentlich nur Salzsäure entwickelt, und es hinterblieb eine braune, pechartige Masse, aus welcher sich nichts Krystallisirbares isoliren liess.

Aus dem destillirten, flüssigen Kohlenwasserstoffgemenge wurden in grosser Menge Pentamethylbenzol, Durol und Isodurol in ganz reinem Zustande gewonnen. Von den niedriger siedenden Homologen waren Benzol und Toluol nur in äusserst geringer, Xylole und Trimethylbenzole in grösserer Menge vorhanden. Von Xylole konnte mit Sicherheit nur Metaxylol erkannt werden. Das Trimethylbenzolgemenge enthielt sowohl Pseudocumol, wie Mesitylen. Hemellithol und das noch unbekannt dritte Tetramethylbenzol vermochte ich nicht nachzuweisen.

Bald nach meinen ersten hier beschriebenen Versuchen erfuhr ich durch das Referat in diesen Berichten (1882, XV, S. 1451; vgl. Journ. chem. soc. 1882, I, p. 115), dass die Entstehung von Durol und anderen Homologen beim Erhitzen von Hexamethylbenzol mit Aluminiumchlorid auch von Friedel und Crafts beobachtet worden war, denen somit für die Beobachtung derartiger Vorgänge die Priorität zukommt.

Viel leichter und vollständiger findet die Abspaltung der Methylgruppen aus dem Hexamethylbenzol statt, wenn dieses mit etwas Aluminiumchlorid (etwa  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts) in einem Strom trocknen Salzsäuregases bis nahe über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Unter Anwendung eines langhalsigen Kolbens, in welchem sich die höher

siedenden Produkte theilweise wieder condensirten, erhielt ich so auch Benzol und Toluol in erheblicher Menge.

Pentamethylbenzol und Durol verhielten sich bei beiden Formen des Versuchs durchaus wie das Hexamethylbenzol. Durch Erhitzen mit etwas Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom auf 130—140° wurde unter Entwicklung von Methylchlorid ein schneller Abbau zu den niedriger methylylirten Benzolen erreicht. In dem braunen, pechartigen Rückstand war kein Hexamethylbenzol vorhanden.

Der niedrige Schmelzpunkt des Pentamethylbenzols erlaubte, mit diesem die betreffenden Versuche auch in niedriger Temperatur zu wiederholen. 16 g völlig reines Pentamethylbenzol wurden mit 8 g Aluminiumchlorid 14 Tage lang auf 50—55° erwärmt. Der Kolben war während dieser Zeit durch ein erweitertes, in Quecksilber tauchendes Rohr abgeschlossen. Durch einen Oxydationsprocess, den ich noch nicht weiter verfolgt habe, wurde der Sauerstoff aus der im Kolben enthaltenen Luft vollständig absorbiert. Methylchlorid liess sich nicht erkennen. Das aus der entstandenen halbflüssigen, bräunlichen Masse durch Wasser abgeschiedene Kohlenwasserstoffgemenge enthielt geringe Mengen von Isodurolo. Durol und niedriger siedende Homologe konnten nicht nachgewiesen werden. Die Hauptmenge des Pentamethylbenzols war unverändert geblieben. Beigemengt war ihm aber etwas Hexamethylbenzol, von welchem ein Theil in fast reinem Zustande isolirt werden konnte.

Der Destillationsrückstand enthielt ausserdem zwei feste Körper, deren Menge für ihre völlige Reinigung und weitere Untersuchung nicht ausreichte. Der eine war amorph, schmolz bei 250° und war sowohl in Alkohol, wie in einem kalten Gemisch von Alkohol und Toluol fast unlöslich. Der zweite, in diesem Gemisch löslichere, körnig krystallinische Körper schmolz bei 150—155°.

Bei einem weiteren Versuch wurden 20 g Pentamethylbenzol mit 5 g Aluminiumchlorid in zugeschmolzenen, weiten Glasröhren, welche im Uebrigen mit trockenem Salzsäuregas gefüllt waren, vier Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Neben dem unveränderten Pentamethylbenzol war dann Hexamethylbenzol und in grösserer Menge als nach dem vorigen Versuch Isodurolo, sowie etwas Durol vorhanden. Endlich war wieder eine geringe Quantität des oben erwähnten, gegen 250° schmelzenden Körpers gebildet.

Pseudocumol. 200 g Pseudocumol wurden mit 5 g Aluminiumchlorid bis nahe zum Sieden erhitzt. Die sofort beginnende Entwicklung von Salzsäure und Methylchlorid liess bei dieser geringen Menge des Aluminiumchlorids bald nach, begann aber wieder, wenn von Neuem Aluminiumchlorid zugesetzt wurde. Nach einem Gesamtverbrauch von 25 g wurde die Hitze soweit gesteigert, dass allmählich etwa ein Drittel der Flüssigkeit durch den kurzen Rückflusskühler

hindurch destillierte. Die Untersuchung des Destillats und des Rückstands zeigte, dass ausser unverändertem Pseudocumol vorhanden waren: Benzol, Toluol, Xylole, Durol, Isodurolole und anscheinend eine Spur Pentamethylbenzol. Soweit nach Wägung der noch nicht völlig gereinigten Kohlenwasserstoffe eine ungefähre Schätzung möglich war, betrug das Toluol incl. der nur sehr geringen Menge Benzol weniger als 10 g, das Xylole 50—55 g, das Durol gegen 20 g und das Isodurolole etwa 10 g. Ausserdem blieb, wie in allen Fällen, beim Fraktionieren eine braune, pechartige Masse zurück.

Das erwähnte Xylole bestand im Wesentlichen aus Metaxylole. Es enthielt ausserdem Paraxylole in immerhin so merklicher Menge, dass ein Theil desselben in reiner, fester Form isolirt werden konnte. Dagegen war keine erkennbare Spur von Orthoxylole vorhanden.

Ein zweiter Versuch wurde bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt: 100 g Pseudocumol wurden mit 10 g Aluminiumchlorid in einer Glasstöpselflasche unter sehr häufigem Umschütteln 8 Wochen lang bei 15—25° stehen gelassen. Das durch Wasser abgeschiedene Kohlenwasserstoffgemenge enthielt nur äusserst geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen, die unter 160° siedeten; dagegen liess sich Durol in genügender Menge abscheiden, um eine völlige Reinigung und sichere Erkennung desselben zu ermöglichen.

Endlich wurden 250 g Pseudocumol und 20 g Aluminiumchlorid in einem auf 150—160° erhitzten Paraffinbad der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas ausgesetzt. Der Apparat war so eingerichtet, dass die entweichenden Dämpfe zunächst einen geräumigen, durch Wasserdampf auf 100° gehaltenen Rückflusskühler, dann einen abwärts gerichteten Kühler mit Eiswasser zu passiren hatten, und dass die nicht condensirten Gase endlich über Wasser aufgefangen werden konnten. Schon bei 130—140° begannen mit dem Salzsäuregas, mit welchem der Apparat anfänglich ganz gefüllt worden war, erhebliche Mengen von Methylchlorid aufzutreten. (Das wiederholt mit wenig Wasser gewaschene Gas brannte mit intensiv grün gesäumter Flamme. Es wurde durch Abkühlung auf —10° nicht verdichtet, war in kaltem Wasser mässig leicht, in kaltem Alkohol sehr leicht löslich. Sein durch Bestimmung der Ausströmungsgeschwindigkeit ermitteltes specifisches Gewicht betrug 25.4 gegen Wasserstoff = 1, so dass sich das Molekulargewicht zu 50.8 statt 50.5 berechnete.)

Nach 6 Stunden wurde die Operation unterbrochen. Die Untersuchung des 85 g betragenden Destillats, sowie des aus dem Rückstand abgeschiedenen Kohlenwasserstoffgemenges ergab folgendes: Die Menge des entstandenen Benzols betrug etwa 5 g. Von Toluol, dessen Vorhandensein auch durch die Untersuchung seines Sulfamids bestätigt wurde, mochten gegen 20 g entstanden sein. Das Xylole machte 65—70 g aus, und zwar war es reines Metaxylole. In diesem Falle war also

nicht nur kein Orthoxylol, sondern auch keine erkennbare Menge von Paraxylole gebildet<sup>1)</sup>. Von Trimethylbenzolen war ausser unverändertem, resp. regeneriertem Pseudocumol (gegen 70 g) auch Mesitylen (8–10 g) vorhanden, dagegen kein Hemellithol. Pseudocumol und Mesitylen wurden in Form ihrer Sulfamide von einander getrennt. Das ursprüngliche Pseudocumol war selbstverständlich vorher auf demselben Wege sorgfältigst auf eine etwaige Verunreinigung mit Mesitylen geprüft. An Tetramethylbenzolen endlich waren *mindestens* 20 g Durole gebildet, von welchem ich fast 15 g in ganz reinem Zustande darstellte, und ausserdem etwa 8 g Isodurole, welches als fast reines isoduroleschwefelsaures Baryum gewogen und schliesslich in das charakteristische, bei 118° schmelzende Sulfamid übergeführt wurde. Penta- und Hexamethylbenzol waren nicht vorhanden.

Mesitylen. 100 g Mesitylen wurden mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt und in ganz derselben Weise, wie bei dem vorigen Versuch das Pseudocumol, bei 150–160° mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Während der vierstündigen Dauer des Versuchs entwickelte sich in langsamem, regelmässigem Strom Methylchlorid. Das spezifische Gewicht des letzteren wurde = 24.6 und 24.8 gefunden gegen Wasserstoff = 1. Durch die Fraktionierung des Destillats wurden kleine Mengen von Benzol und Toluol gewonnen. In grösserer Menge war Xylol, und zwar soweit ich zu constatiren vermochte, ausschliesslich Metaxylole entstanden. Der Hauptmenge nach bestand das Destillat und der Rückstand aus unverändertem Mesitylen. Dies Mesitylen enthielt aber jetzt zweifellose Spuren von Pseudocumol, von dem es ursprünglich völlig frei gewesen war. Von höher methylierten Kohlenwasserstoffen waren Isodurole (etwa 16 g) und Durole (gegen 5 g) vorhanden, dagegen kein Penta- und kein Hexamethylbenzol.

Metaxylole. Chemisch reines Metaxylole (100 g) wurde mit einem Fünftel seines Gewichts an Aluminiumchlorid vier Stunden lang am

<sup>1)</sup> Die Thatsache, dass durch Abbau des Pseudocumols nicht Orthoxylol, sondern entweder nur Metaxylole mit etwas Paraxylole entstand, schien nachträglich eine Erklärung dafür zu liefern, dass Ador und Rilliet (diese Berichte XI, 1627; XII, 329) durch die Friedel-Crafts'sche Synthese aus Toluol Metaxylole mit etwas Paraxylole erhielten, während mir diese Reaktion vorwiegend Orthoxylol lieferte (diese Berichte XIV, 2624). Es schien möglich, dass letzteres durch direkten Aufbau, dass dagegen das Metaxylole von Ador und Rilliet wesentlich durch Wiederabbau von vorher schon höher methylierten Kohlenwasserstoffen entstanden war. Ich muss indess bemerken, dass ich bei später wiederholten Versuchen mehrfach, ganz wie Ador und Rilliet, Metaxylole als Hauptprodukt erhielt, und zwar auch in Fällen, wo ich der obigen Annahme gemäss eine vorgängige weitere Methylierung möglichst zu vermeiden suchte. Jedenfalls wird also die Natur der entstehenden Xylole noch von anderen Versuchsbedingungen beeinflusst.

Rückflusskühler im Sieden erhalten. Unter langsamer Entwicklung von Methylchlorid entstand etwas Benzol, in reichlicherer Menge Toluol, ferner Pseudocumol, Mesitylen und etwas Durool. Isodurool vermochte ich nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Ebenso wenig gelang es mir, in dem wiedergewonnenen Xylol die Anwesenheit von Ortho- oder Paraxylol zu constatiren.

Um zu erfahren, ob das Metaxylol, ähnlich wie ich es beim Pseudocumol gefunden hatte, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Aluminiumchlorid verändert werde, schmolz ich 50 g des reinen Kohlenwasserstoffs mit 5 g Aluminiumchlorid in einen Kolben ein, den ich unter häufigem Umschütteln 8 Wochen lang bei 0—20° stehen liess. Weder bei dieser Anordnung des Versuchs, noch in einem zweiten Falle, wo ich einen grossen, mit Salzsäuregas gefüllten Kolben anwandte, wurden Spuren von Homologen oder Isomeren gebildet.

Die Resultate der hier beschriebenen und einiger ähnlicher Versuche glaube ich in folgende Sätze zusammenfassen zu dürfen:

Durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf methylierte Benzole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid können die Methylgruppen als Methylchlorid abgespalten, die Kohlenwasserstoffe also zu ihren niederen Homologen abgebaut werden.

Da aus Aluminiumchlorid und jenen Kohlenwasserstoffen schon Salzsäure entsteht, so tritt jene Reaction, wenn auch weniger leicht und vollständig, ebenfalls ein, wenn nur Aluminiumchlorid und die Kohlenwasserstoffe bei geeigneter Temperatur auf einander wirken.

Das bei jener Reaction entstehende Methylchlorid wird zum Theil zu gleichzeitiger weiterer Methylierung der Kohlenwasserstoffe verwendet. Die höher methylierten Kohlenwasserstoffe können dann wieder einen theilweisen Abbau erleiden, so dass indirekt aus den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen auch solche Homologe (wie z. B. Durool aus Mesitylen) erhalten werden können, welche sich nicht durch einfache Einführung von Methylgruppen von ihnen ableiten lassen. Auf demselben Wege kann ein mehrfach methyliertes Benzol zum Theil in ein damit isomeres, z. B. Mesitylen in Pseudocumol, übergeführt werden.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid, oder von Salzsäure oder Methylchlorid und Aluminiumchlorid auf die methylierten Benzole werden also gleichzeitig Methylgruppen abgespalten und eingeführt, bis zu einem Gleichgewichtszustand, der selbstverständlich von den verschiedensten Bedingungen abhängig sein wird.

Im Allgemeinen ist für die Abspaltung der Methylgruppen durch Salzsäure eine höhere Temperatur günstig, als für die Einführung derselben mittelst Methylchlorid.

Die höher methylierten Benzole sind im Allgemeinen dem Abbau leichter zugänglich, als ihre niederen Homologen.



Bei allen derartigen Reaktionen entstehen nebenher sehr hoch siedende oder nicht mehr unverändert flüchtige Condensationsprodukte. Sie bleiben bei der Destillation als braune, amorphe, weiche oder harzige Massen zurück, aus denen sich in einigen Fällen durch Lösen in Toluol, Fällen durch Alkohol u. s. w. farblose oder gelbliche, feste Kohlenwasserstoffe von hohem Schmelzpunkt isoliren lassen. Einen Fingerzeig für die Deutung derselben giebt bisher nur die von Anschütz und Immendorff gemachte Beobachtung, dass aus siedendem Toluol und Aluminiumchlorid in geringer Menge ein Dimethylantracen entsteht.

Meine nächste Mittheilung soll sich auf den Abbau der Benzolkohlenwasserstoffe mit längeren Seitenketten beziehen. Es mag schon jetzt erwähnt sein, dass sich bei diesen der Abbau mit besonderer Leichtigkeit vollzieht. So genügte z. B. ein sechsstündiges Erhitzen mit Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom auf  $130^{\circ}$ , um aus 100 g Aethylbenzol 36 g fast ganz reines, noch unter  $0^{\circ}$  erstarrendes Benzol zu erhalten.

**61. W. Spring: Beitrag zur Kenntniss der Massenwirkung.**  
(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr A. Potilitzin hat in diesen Berichten (XVII, S. 1308) eine höchst interessante Abhandlung über die Verdrängung des Chlors durch das Brom veröffentlicht. Auch werden in dieser Arbeit, welche als Ergänzung einer schon vor drei Jahren erschienenen zu betrachten ist, die von einer Wärmeabsorption begleiteten Reaktionen einer kritischen Prüfung unterworfen.

Ich hatte mich im Jahre 1879 mit demselben Gegenstand beschäftigt. Leider boten mir die Localverhältnisse des chemischen Laboratoriums der hiesigen Universität beim Arbeiten solche Schwierigkeiten, dass ich die begonnene Arbeit provisorisch hatte aufgeben müssen.

Dennoch glaube ich, dass die damals von mir erhaltenen Resultate durch das Erscheinen der Abhandlung des Herrn Potilitzin an Actualität gewonnen haben und dass die Veröffentlichung derselben meinen geehrten Fachgenossen, insbesondere Herrn Potilitzin von Nutzen sein könnte.

Es sind im folgenden nur die beobachteten Thatsachen ohne etwaige theoretische Betrachtungen zusammengestellt.

1. Leitet man reinen Stickstoff über bei 400—500° erhitztes Chlorblei, so entweicht Chlor in einem allerdings schwachen, aber doch regelmässigen Strom.

2. Kohlensäure übt eine ähnliche Wirkung aus.

3. Ebenso Sauerstoff, nur derart, dass Bleioxyd gebildet wird.

4. Chlorblei wird schon bei 110° durch Wasserdampf langsam zersetzt, indem sich Salzsäure bildet; bei 150° geht die Reaktion schneller voran und beim Schmelzpunkt des Chlorbleis entweicht die Salzsäure in grosser Menge.

5.  $\text{PbO.PbCl}_2$  dem Wasserdampf ausges. giebt  $\text{HCl}$  ab bei 140—200°

6.  $2\text{PbO.PbCl}_2$  » » » » » 312—335°

7.  $3\text{PbO.PbCl}_2$  » » » » » 420—450°

8.  $4\text{PbO.PbCl}_2$  » » » » » 500—550°

9.  $5\text{PbO.PbCl}_2$  » » » » » bei der

höchsten Hitze des Ofens.

10. Leitet man Wasserstoffgas über Kaliumchlorid oder Natriumchlorid, welche sich in einem Platinschiffchen befinden und erwärmt zur Rothgluth, so entweicht Salzsäure und man erhält Kalium, resp. Natrium, welche sich mit dem Platin verbinden.

Es gelang mir von dieser Platinkalium- oder Platinnatriumlegirung eine genügende Quantität zu erhalten, um eine Zersetzung des Wassers hervorbringen zu können. Die Entweichung des Wasserstoffgases war eine regelmässige wie sie mit Quecksilberamalgame stattfindet.

11. Unter denselben Bedingungen findet mit Sauerstoff keine Reaktion statt. (Vergl. 1 bis 3.)

12. Je weniger sich Kaliumhydrat schon gebildet hat, je energischer wird das Chlorkalium durch Wasserdampf zersetzt.

13. Es muss in einem solchen Gemisch mindestens 7  $\text{KCl}$  für 1  $\text{KOH}$  vorhanden sein, damit eine Zersetzung in Salzsäure durch Wasserdampf unter 400° stattfinden kann. Selbst bei Rothgluth bildet sich keine Salzsäure, wenn man nur 3  $\text{KCl}$  für 1  $\text{KOH}$  hat.

14. Für 7  $\text{KCl} + \text{KOH}$  beginnt die Reaktion bei 400°

15. » 8  $\text{KCl} + \text{KOH}$  » » » » 340—350°

16. » 9  $\text{KCl} + \text{KOH}$  » » » » 290—300°

17. » 11  $\text{KCl} + \text{KOH}$  » » » » 200°

18. Wasserdampf verhält sich gegen ein Gemisch von 10  $\text{NaCl}$  und 1  $\text{NaOH}$  wie folgt:

bei 140° . . . nichts,

bei 235° . . . es entweicht Salzsäure nur während kurzer Zeit,

bei 350° . . . eine langsame Entwicklung von Salzsäure, welche bald aufhört,

bei 410° . . . eine langsame Entwicklung von Salzsäure, welche bald aufhört,

bei 500° . . . regelmässige Salzsäureentwicklung.

19. 2.484 g NaCl dem Wasserdampf ausgesetzt, gaben nach 1½ Stunde 0.0148 NaOH und 0.01355 HCl. Es folgt hieraus:

$$\frac{2.4840 \text{ NaCl}}{0.0148 \text{ NaOH}} = 168 \text{ oder } 6 \text{ pCt. NaOH.}$$

20. 0.878 g NaCl gaben nach zwölfstündiger Reaktion und wiederholtem Pulverisieren 0.0111 NaOH.

$$\frac{0.878}{0.0111} = 79.1 \text{ oder } 12.6 \text{ pCt.}$$

21. Ein Gemisch von NaOH und NaCl schmilzt leicht und giebt keine Salzsäure im Wasserdampfstrom.

22. 2 NaCl + NaOH schmilzt leicht und giebt noch keine Salzsäure.

23. 4 NaCl + NaOH schmilzt, aber das Natriumchlorid löst sich nicht vollständig in der geschmolzenen Masse auf. Es wird noch keine Salzsäure gebildet.

24. 6 NaCl + NaOH . . . verhält sich ebenso,

25. 8 NaCl + NaOH . . . sehr schwache Salzsäureentwicklung,

26. 10 NaCl + NaOH . . . sehr deutliche Salzsäureentwicklung.

Die Grenze scheint also zwischen 7 und 8 NaCl auf 1 NaOH zu liegen.

Nähere Details über die Bedingungen, unter welchen die oben erwähnten Reaktionen stattgefunden haben, ebenso über andere Reaktionen, deren Resultat schon vorliegt, welche aber noch näher geprüft werden müssen, werden so bald wie möglich in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlicht werden.

#### 62. F. Urech: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meiner im Jahrgang XVII p. 2177, Z. 15 v. u. erschienenen Mittheilung ist beizufügen: Berthelot hat schon im Jahre 1862 in den Ann. d. chim. et phys. p. 110, also mehrere Jahre vor Guldberg und Waage die richtige Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung für die Esterbildung aus reaktionsäquivalenter Ingredienz Mischung publicirt, und l. c. auch den sehr ungleich grossen Einfluss von gleich viel Äquivalenten Ueberschuss des einen oder andern Ingredienzes auf die Esterificationsgeschwindigkeit durch Versuchsserien mit St. Gilles bestimmt und graphisch dargestellt, was als Ergänzung zu Z. 4 v. u. p. 100, Jahrg. XVIII dieser Berichte hier noch bemerkt sei.

69. Karl Elbs und Otto Wittich: Ueber die Einwirkung des Chlorpikrins und Chloroforms auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium.]

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

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

Ueber einige mit Chlorpikrin und Chloraluminium ausgeführte Synthesen hat der eine von uns schon früher eine kurze Mittheilung gemacht.<sup>1)</sup> Damals wurde auch das Tritolylmethan darzustellen versucht, jedoch ohne günstiges Ergebniss, wesshalb die Versuche vorläufig nicht weitergeführt wurden. Die Angaben von Anschütz und Klein über die vortheilhafte Wirkung des Schwefelkohlenstoffs als Verdünnungsmittel der Reaktionsmasse veranlassten eine Wiederaufnahme der Untersuchung. Das Gemisch von Chlorpikrin und Toluol wurde mit seinem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt, im Uebrigen das gleiche Verfahren, wie bei der Darstellung des Triphenylmethans eingehalten; der Analogie nach war zu erwarten, dass das Produkt, eine schwarzbraune, halb feste Masse, aus einem Gemische von viel Tritolylmethan und Tritolylkarbinol mit wenig Ditolylmethan bestehe; aus dem Harze liess sich jedoch durch kein Lösungsmittel ein reiner Körper gewinnen, weshalb es geschmolzen, mit Zinkstaub gemischt und aus Glasretorten destillirt wurde. So bekam man ein hellgelbes Oel, welches durch einmalige fraktionirte Destillation in einen zwischen 270–290° C. siedenden Antheil und in einen erst oberhalb 360° übergehenden getrennt wurde. Der erstere erwies sich als Ditolylmethan, der zweite, weitaus überwiegende, als Tritolylmethan. Die Ausbeute ist befriedigend. Aller Wahrscheinlichkeit nach besteht das hellgelbe, hochsiedende Oel, welches genau die Zusammensetzung  $C_{22}H_{22}$  hat, aus einem Gemenge mehrerer Stellungsisomeren, woher es auch rühren mag, dass es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, selbst bei  $-10^{\circ}$  C. erst halb fest ist und keine Neigung zu krystallisiren zeigt, Eigenschaften, die angesichts der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit des Triphenylmethans auffallen müssen. Weitere Versuche werden zeigen, ob man das auf obige Weise dargestellte Tritolylmethan als chemisches Individuum auffassen darf und wenn nicht, ob eine Trennung der Isomeren möglich ist.

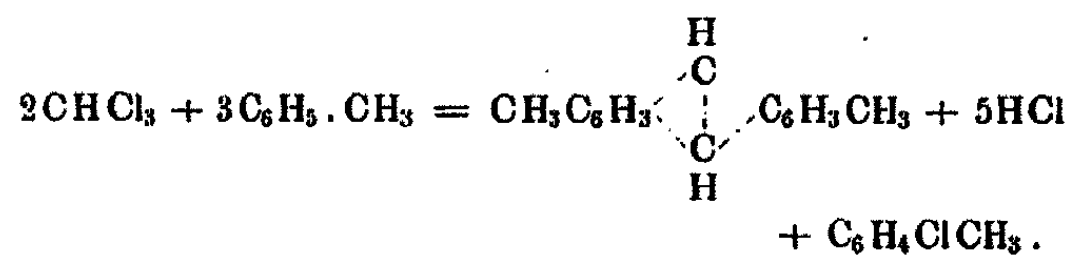
Es war von Interesse zu versuchen, wie die Umsetzung verläuft, wenn man behufs Gewinnung von Tritolylmethan das Chlorpikrin durch Chloroform ersetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1274.

Ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff hat schon Schwarz<sup>1)</sup> die Reaktion ausgeführt, aber kein Tritolylmethan, sondern nur eine geringe Menge eines festen Körpers erhalten, welchen er als Tetratolyläthan bezw. Tetratolyläthylen ansprach. Wir erhielten wenig Ditolylmethan und Tritolylmethan, in guter Ausbeute dagegen einen Körper, der offenbar identisch ist mit dem von Schwarz beschriebenen; die Zusammensetzung, die Löslichkeitsverhältnisse, der Schmelzpunkt (215—216° C.) trafen zu; das chemische Verhalten der Substanz aber wies darauf hin, dass sie ein Anthracenderivat sei. In der That passen die Analysenresultate ebensogut oder noch besser auf ein Dimethylanthracen als auf ein Tetratolyläthan:

Ber. für Tetratolyläthan (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Ber. für Dimethylanthracen		
		$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$		Gefunden
C	92.8		93.2	93.0 pCt.
H	7.2		6.8	7.2 „

Dieses Auftreten von Dimethylanthracen hatte nichts Ueberraschendes, nachdem in letzter Zeit von Friedel und Crafts<sup>2)</sup>, Anschütz und Eltzbacher<sup>3)</sup>, Anschütz und Angelbis<sup>4)</sup> mehrfach darauf hingewiesen worden war, dass unter Umständen bei Synthesen mittelst Chloraluminium Anthracenderivate entstehen. Bei der Bildung des Dimethylanthracens geht die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich:



Wir haben allerdings bisher das obiger Gleichung zufolge auftretende Chlortoluol noch nicht rein dargestellt, aber doch bei der Destillation des überschüssigen, nicht in Reaktion eingegangenen Toluols eine zwischen 125—160° C. siedende Fraktion erhalten, worin das Chlor qualitativ nachgewiesen wurde. Je nach dem Mengenverhältniss der Reagentien schwankt auch der Gehalt des Reaktionsproduktes

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1526.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 41, 322.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 623; XVI, 1435.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 165.

an Dimethylantracen. Wie zu erwarten, erhält man umso mehr Tritolylmethan, je grösser unter sonst gleichen Umständen der Toluolzusatz ist. Die Einwirkung ist stets weit ruhiger mit Chloroform als mit Chlorpikrin und wird ganz entschieden durch Sonnenlicht begünstigt. Besondere Versuche haben dargethan, dass keineswegs die durch den Sonnenschein erfolgende Erwärmung die wirkende Ursache ist. Folgendes Verhältniss hat sich als das beste für die Gewinnung des Dimethylantracens herausgestellt:

3 Theile Toluol, 3 Theile Schwefelkohlenstoff, 1 Theil Chloroform, 2 Theile Chloraluminium.

Von den beiden genauer bekannten Dimethylantracenen scheint das von uns dargestellte verschieden zu sein.

Van Dorp<sup>1)</sup> giebt für das von ihm aus Xylylchlorid gewonnene den Schmelzpunkt 200° C., für das zugehörige Chinon den Schmelzpunkt 153° C. an.

Zincke und Wachendorff<sup>2)</sup> schieden aus Theeröl ein Dimethylantracen vom Schmelzpunkt 224—225° C. aus, dessen Chinon bei 155° C. schmilzt.

Der Schmelzpunkt unserer Substanz liegt bei 215—216° C., einerlei, ob man das Sublimat oder die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle anwendet. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung bekommt man fast in theoretisch berechneter Menge das Chinon, welches in blasgelben Nadeln sublimirt und in fast weissen, haarfeinen Nadeln aus Alkohol krystallisirt; der Schmelzpunkt liegt bei 161—162° C. Mit der weiteren Untersuchung dieses Dimethylantracens und mit der Darstellung anderer homologer Anthracene aus Chloroform, conjugirten Kohlenwasserstoffen und Chloraluminium ist Hr. Walter Motz beschäftigt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 169, 207.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1482.

**64. Julian Schramm: Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen beim Bromiren aromatischer Verbindungen.**

(Auszug aus der im XIII. Bande der Berichte der Krakauer Akademie der Wissenschaften gedruckten Arbeit.)

Erste Mittheilung.

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

In einer unter dem Titel »Ueber die Bildung des Parabrombenzylbromids durch Einwirkung von Brom auf Parabromtoluol, ohne Mitwirkung der Wärme« verfassten Abhandlung (diese Berichte XVII, 2922) habe ich bewiesen, dass bei der Einwirkung von Brom auf rohes Bromtoluol, oder auf eine chloroformische Lösung reinen Parabromtoluols sich sogar bei 0° C. das Parabrombenzylbromid bildet, dass also die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom in der Seitenkette des Parabromtoluols auch ohne Mitwirkung der Wärme erfolgt. Ich habe zugleich erwähnt, dass die genannte Reaktion langsam im zerstreuten Tageslichte von Statten geht, und viel rascher im direkten Sonnenlichte. Beim näheren Studium dieser Einwirkung kam ich nun zur Ueberzeugung, dass dieselbe wirklich nur durch das Licht bedingt wird. Wenn man nämlich reines Bromtoluol in chloroformischer Lösung auch mit ganz kleinen Mengen von Brom färbt (zum Beispiel durch Einblasen von Bromdämpfen in das die genannten Substanzen enthaltende Gefäss), und an einem vollkommen dunklen Orte stehen lässt, so bemerkt man auch nach tagelangem Stehen keine Spur einer chemischen Reaktion. Diese tritt aber allsogleich ein, wenn man die Probe an's Licht bringt, und zwar entfärbt sie sich desto schneller, je stärker das Licht ist, unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff. Auch wenn die Reaktion auf die genannte Weise einmal eingeleitet ist, geht sie bei abermaligem Versetzen der Probe mit Bromdämpfen nicht von Statten. In derselben Richtung verläuft die Reaktion wohl auch in der Wärme entsprechend dem Beilstein'schen Reaktionsprinzip, das dabei entstehende Produkt ist aber bei weitem nicht so rein, wie man es am Licht erhält, so dass hier die Wirkung der Wärme vielmehr nur als Surrogat der Wirkung des Lichtes anzusehen ist. Gelegentlich will ich hier noch erwähnen, dass man das Parabrombenzylbromid in zolllangen und dicken, wasserhellen Prismen erhält, wenn man das Einwirkungsprodukt von 1 Molekül Brom auf rohes Bromtoluol längere Zeit stehen lässt. Mit der Untersuchung der vom Parabrombenzylbromid durch Ausfrieren befreiten Mutterlauge, welche möglicherweise das Orthobrombenzylbromid enthält, sowie mit der Untersuchung der Einwirkung

von Brom auf reines Bromtoluol, bin ich eben beschäftigt, und hoffe darüber bald näheres mittheilen zu können.

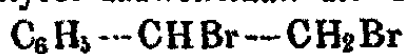
Besonders interessant ist der Einfluss des Lichtes bei der Einwirkung von Brom auf das Aethylbenzol; dieser Kohlenwasserstoff ist nämlich in dem erwähnten Falle nicht nur in hohem Grade gegen Licht empfindlich, sondern liefert sogar je nach der Stärke des mitwirkenden Lichtes verschiedene Bromsubstitutionsprodukte. Fittig's Angaben über die Bildung des Parabromäthylbenzols durch Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol fand schon Thorpe nicht bestätigt, indem er bewiesen hatte, dass das Einwirkungsprodukt von 1 Molekül Brom auf kalt gehaltenes Aethylbenzol sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke vollständig zersetzt, und nur bei einem Drucke von 500 mm bei 148—152° C. übergeht. Weil das Produkt sich beim Erwärmen mit Wasser auf 200° C. in Metastyrol und Bromwasserstoff zersetze, und auch mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat oder Ammoniak leicht das Brom abgab, so kam Thorpe zum Schlusse, dass das Bromatom sich in der Seitenkette des in Rede stehenden Körpers befindet, und dass Fittig's Angaben davon herrühren, dass derselbe mit jodhaltigem Brom einwirkte. Ich fand die Angaben Thorpe's im Wesentlichen bestätigt. Ohne Zusatz von Jod substituirt Brom den Wasserstoff nur in der Seitenkette des Aethylbenzols auch bei 0° C., ich muss aber hervorheben, dass diese Substitution nur unter Mitwirkung des Lichtes erfolgt. Wenn man nämlich Aethylbenzol auch mit einer ganz geringen Menge von Brom färbt und an einem vollkommen dunklen Orte stehen lässt, so bemerkt man auch nach langer Zeit nicht die geringste Spur einer Einwirkung, sobald man aber die Probe ans Licht bringt, tritt die Reaktion rasch ein, die Probe entfärbt sich allsogleich, als wenn man Brom abgeblasen hätte. Dasselbe beobachtet man auch beim Beleuchten der Probe mit Magnesiumlicht. Lässt man nun 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Aethylbenzol im zerstreuten Tageslichte auch bei 0° C. einwirken, indem man Brom tropfenweise zu Aethylbenzol hinzuließen lässt, so bekommt man nach Auswaschen und Trocknen des Produktes eine wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem und zugleich etwas angreifendem Geruch, welche bei -20° C. nicht erstarrt. Bei der Destillation geht sie bei 140—190° C. über unter fortwährender Ausstossung von Bromwasserstoffdämpfen, und in der Retorte bleibt ein dickflüssiger, dunkel gefärbter Rückstand. Ebenso verhält sich das Produkt auch bei wiederholter Destillation, es lässt sich kein bromhaltiger Körper von constantem Siedepunkte daraus isoliren. Die bei 140—160° C. übergehenden Antheile verbinden sich direkt mit Brom und erstarren bald, und der auf diese Weise entstehende feste Körper erwies sich als reines Bibromstyrol. Dasselbe Einwirkungsprodukt von Brom auf Aethylbenzol zersetzt sich auch sehr leicht beim Er-



wärmen mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat unter Ausscheidung von Bromkalium. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich daraus eine gelbliche Flüssigkeit, welche grösstentheils bei 140—170° C. übergeht, und sich mit Brom direkt zu Dibromstyrol verbindet. Der nach wiederholtem Fraktioniren bei 180—190° C. übergehende Antheil verbindet sich nicht mit Brom und ist wahrscheinlich der von Thorpe untersuchte Styrolyläthyläther.

Gemäss den angeführten Eigenschaften unterliegt es keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf Aethylbenzol unter Mitwirkung des Lichtes bei gewöhnlicher Temperatur, und sogar bei 0° C., die Substitution des Wasserstoffatoms in der Seitenkette erfolgt, dass also dabei eine Verbindung von der Constitution  $C_6H_5---C_2H_4Br$  entsteht. Dieselbe erwies sich nun vollkommen identisch mit dem  $\alpha$ -Phenylbromäthyl, welches bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf siedendes Aethylbenzol sich bildet, und dessen Constitution von Radziszewski ermittelt wurde. Ich habe nämlich nach dem von Radziszewski befolgten Verfahren das in Rede stehende Produkt in essigsaurer Lösung mit Silberacetat behandelt; der auf diese Weise erhaltene Essigäther siedete genau bei der von Radziszewski angegebenen Temperatur von 213—216° C., indem er sich dabei theilweise in Styrol und Essigsäure zersetzte. Nach dem Verseifen mit einer wässrigen Lösung von Natronhydrat, welche mit einer geringen Menge von Alkohol versetzt war, erhielt ich den bei 202—204° C. siedenden Phenylisoäthylalkohol, neben ganz geringen Mengen erst über 270° C. siedender Produkte, und wiewohl ich eine ziemlich bedeutende Menge des Produktes auf diese Weise verarbeitet hatte, konnte ich dabei die Anwesenheit des normalen Phenyläthylalkohols nicht konstatiren. Auch durch Behandeln mit Natrium in ätherischer Lösung lieferte die genannte Bromverbindung das von Radziszewski und dann von Engler und Bethge dargestellte Dimethyldiphenyläthan, welches genau den Schmelzpunkt 123.5° C. zeigte. Ich habe auch das Aethylbenzol mit 1 Molekül Brom im direkten Sonnenlichte behandelt, die Reaktion verlief dabei äusserst schnell, sogar stürmisch, beim Eintröpfeln von Brom trat die Entfärbung augenblicklich ein, und das Einwirkungsprodukt lieferte beim Behandeln mit Natrium ebenfalls das bei 123.5° C. schmelzende Dimethyldiphenyläthan. Aus den angeführten Beobachtungen folgt also, dass beim Behandeln des Aethylbenzols mit 1 Molekül Brom sowohl im zerstreuten Tageslichte, als auch im direkten Sonnenlichte, auch bei 0° C. die Substitution des Wasserstoffs in der Seitenkette erfolgt, und zwar an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatom, es bildet sich also unter den angeführten Bedingungen das  $\alpha$ -Phenylbromäthyl  $C_6H_5---CHBr---CH_3$ . Das  $\beta$ -Phenylbromäthyl von der Constitution  $C_6H_5---CH_2---CH_2Br$  entsteht dabei nicht.

Ein noch grösseres Interesse bietet nun das zweite Bromatom, welches man in das Molekül des  $\alpha$ -Phenylbromäthyls einführt; es entstehen nämlich je nach den Bedingungen, unter welchen die Substitution erfolgt, auch ganz verschiedene Produkte. Behandelt man das  $\alpha$ -Phenylbromäthyl mit 1 Molekül Brom, oder auch das Aethylbenzol direkt mit 2 Molekülen Brom im direkten Sonnenlichte, so erfolgt die Substitution des zweiten Wasserstoffatoms durch Brom schwieriger als die des ersten, geht aber doch ziemlich rasch von Statten, und es bildet sich eine wasserhelle ölige Flüssigkeit, welche auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Bei der Destillation zersetzt sie sich vollständig, geht bei 180—250° C. über, unter fortwährender Ausstossung von Bromwasserstoff, und im Kolben bleibt ein dunkel gefärbter Rückstand. Ebenso verhält sie sich auch bei wiederholter Destillation. Weil das genannte Produkt sich sogar bei längerem Stehen in verschlossenen Gefässen langsam unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt und nicht in chemisch reinem Zustande erhalten werden konnte, habe ich es nur nach sorgfältigem Waschen mit verdünnter Natronlauge, Wasser, und Trocknen über Chlorcalcium analysirt, und eine nach K. E. Schulze's Methode durch Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung ausgeführte Brombestimmung ergab mit der Formel  $C_8H_8Br_2$  übereinstimmende Resultate (gefunden 59.4, berechnet 60.6 pCt. Br.). Das Produkt ist also isomer mit Bibromstyrol, und beide Bromatome befinden sich in der Seitenkette. Weil nun das Bibromstyrol unzweifelhaft die Constitution



besitzt, und das erwähnte Produkt aus dem  $\alpha$ -Phenylbromäthyl entsteht, so muss ihm die Constitution  $C_6H_5---CBr_2---CH_3$  zukommen. Es ist also das Phenylbromacetol, analog dem von Friedel durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon dargestellten Phenylchloracetol. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, und das so erhaltene Produkt besitzt einen starken angreifenden Geruch, der wahrscheinlich von dem  $\alpha$ -Bromstyrol  $C_6H_5---CH::CHBr$  herrührt. Diese Zersetzung kann aber nichts gegen die obige Constitution des Phenylbromacetols beweisen, vielmehr verhält es sich dabei ganz analog zu Friedel's Phenylchloracetol, welches beim Kochen mit alkoholischem Kali auch das  $\alpha$ -Chlorstyrol liefert. Ueberhaupt ist die chemische Literatur des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromstyrols ziemlich unklar, es ist nämlich wohl möglich, dass dem  $\alpha$ -Bromstyrol die Constitution  $C_6H_5---CBr::CH_2$  zukommt, wie es schon Erlenmayer für das  $\alpha$ -Chlorstyrol hervorgehoben hatte (diese Berichte XII, 1609). Hoffentlich wird es mir gelingen durch eingehendes Studium der Zersetzungsprodukte des Phenylbromacetols, sowie anderer Bromsubstitutionsprodukte des Aethylbenzols die Frage zu lösen, ich kann schon jetzt erwähnen, dass das Phenylbromacetol auch das dritte Bromatom auf-

nimmt, aber erst beim Erwärmen im Wasserbade und im direkten Sonnenlichte.

Behandelt man das  $\alpha$ -Phenylbromäthyl mit 1 Molekül Brom (oder das Aethylbenzol direkt mit 2 Molekülen Brom) im zerstreuten Tageslichte, so wird das zweite Bromatom nur ziemlich langsam aufgenommen, und die Reaction endigt erst nach etwa 24 Stunden. Noch vor beendigter Einwirkung scheidet sich aus dem Produkte eine bedeutende Menge eines festen Körpers, so dass man schwerlich die Reaction bei 0° C. gleichmässig bis ans Ende führen kann, dazu muss man die breiige Masse durch lauwarmes Wasser im flüssigen Zustande erhalten. Der feste Körper erwies sich vollkommen identisch mit Bibromstyrol, daneben entsteht aber etwa zur Hälfte eine ölige Flüssigkeit, die unzweifelhaft das Phenylbromacetol ist. Ich habe nun den Versuch in der Weise abgeändert, dass ich das am Licht und bei 0° C. dargestellte  $\alpha$ -Phenylbromäthyl bei Abschluss des Tageslichtes (der Einfluss des Gaslichtes ist dabei nicht bemerkbar), aber beim Erwärmen im Wasserbade mit 1 Molekül Brom behandelte. Die Einwirkung verlief ziemlich rasch, auch das Produkt erstarrte nach dem Abkühlen vollständig zu einer harten Masse von Krystallen. Nach freiwilligem Verdampfen eines kleinen Ueberschusses von Brom war das Produkt vollkommen weiss, und erwies sich als reines Bibromstyrol. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um es in einem vollkommen reinen Zustande zu erhalten. Es schmilzt dann bei 72,0—72,5° C. (nach älteren Angaben bei 68—69° C.). Hier kann also die Wärme nicht mehr als Surrogat des Lichtes betrachtet werden, bei Mitwirkung der Wärme erfolgt nämlich die Substitution des zweiten Wasserstoffatoms durch Brom an dem vom Benzolkern entfernteren Kohlenstoffatom der Seitenkette, wie dies theilweise schon im zerstreuten Tageslichte geschieht. Ich bin gegenwärtig bemüht Bedingungen festzustellen, unter welchen das  $\alpha$ -Phenylbromäthyl durch Einwirkung von Brom ohne Mitwirkung der Wärme vollständig in das Bibromstyrol übergeht. Nach Lösung dieser Aufgabe würde der Unterschied zwischen dem Einflusse des Lichtes und der Wärme deutlicher hervortreten, und dann würde man auch der Lösung der Frage nach der Ursache der verschiedenen Einwirkung des Lichtes und der Wärme näher kommen können.

Wie aus dem oben angeführten erhellt, öffnet sich hier ein weites und lohnendes Feld zum Studium chemischer Vorgänge und der entsprechenden Bedingungen. Einige Angaben in der angedeuteten Richtung findet man schon in der chemischen Literatur, Radziszewski erhielt nämlich durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Phenylchloroessigsäure im direkten Sonnenlichte die Phenylbichloroessigsäure, auch ohne Mitwirkung der Wärme. Auch Emmerling und Engler

erhielten aus Acetophenon und Brom bei gewöhnlicher Temperatur das Bromacetophenon, und Hunnius beim Behandeln von Acetophenon mit 2 Molekülen Brom in der Kälte das Dibromacetophenon. Es wird wohl von Interesse sein zu ermitteln, ob auch die letztgenannten Reaktionen unter Mitwirkung des Lichtes erfolgen, oder nicht. Ob bei dem Einflusse des Lichtes chemische Strahlen oder auch Wärmestrahlen thätig sind, ob der Unterschied in dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes und des zerstreuten Tageslichtes beim Bromiren des  $\alpha$ -Phenylbromäthyls von gewöhnlichen und von polarisirten Strahlen herrührt (da bekanntlich reflektirtes Licht polarisirte Strahlen enthält), kann erst durch direkte Versuche ermittelt werden, und die Lösung dieser Fragen verspricht mir das Aethylbenzol, welches in so hohem Grade gegen Licht empfindlich ist. Um systematisch fortzuschreiten, werde ich auch die Einwirkung von Brom auf Benzol und Toluol einem erneuten Studium unterwerfen, um dann auf andere aromatische Verbindungen mit einer und mit mehreren Seitenketten überzugehen.

Lemberg in Galizien, Laboratorium des Prof. Radziszewski.

65. Br. Radziszewski: Ueber die Oxydation mittelst Wasserstoffsperoxyd.

[Zweite Mittheilung.]

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

Das Verhalten der Nitrile gegen Wasserstoffsperoxyd.

Aus den von mir angestellten Untersuchungen folgt, dass die Nitrile mit Wasserstoffsperoxyd in Amide übergehen unter Entwicklung molekularen Sauerstoffs, entsprechend der Gleichung:  $R \cdot CN + 2H_2O_2 = R \cdot CONH_2 + O_2 + H_2O$ . Die Einwirkung erfolgt besonders leicht in alkalischer Reaktion, und bei einer Temperatur von etwa  $40^\circ C$ . Besonders schön lässt sich die Reaktion zeigen, wenn man dazu solche Nitrile anwendet, deren Amide in Wasser schwer löslich sind, wie z. B. die aromatischen Nitrile, Kapronamid, Cyan u. s. w. Wenn man z. B. zu Wasserstoffsperoxyd Benzonitril und etwas Kalilauge hinzufügt, so geht bei der Bruttemperatur auch nach einigen Minuten beim heftigen Schütteln die ganze Menge des Nitrils in vollkommen reines krystallisirtes Benzamid über. Die Reaktion verläuft quantitativ. Besonders interessant ist das Verhalten des Cyans. Beim Auflösen in einer dreiprocentigen Lösung von Wasserstoffsperoxyd

geht dieses Gas schon nach wenigen Minuten, und nach Hinzufügen eines Tropfens Kalilauge sogleich und vollständig in Oxamid über, welches sich in schneeweissen, manchmal bis 6 mm langen Nadeln ausscheidet, wobei gleichzeitig molekularer Sauerstoff entweicht. Die Reaktion verläuft quantitativ — es bilden sich gar keine Nebenprodukte — und kann als Vorlesungsversuch dienen. Die Cyanwasserstoffsäure giebt dabei, wie es schon Atfield beobachtet hatte, auch Oxamid, aber nach meinen Untersuchungen bilden sich dabei auch Nebenprodukte. Man braucht auch keineswegs ganze Monate zu warten, um die Bildung des Oxamids zu constatiren, jedenfalls ist aber dazu die Zeit von einigen Stunden erforderlich. Da aber Formamid mit Wasserstoffsperoxyd kein Oxamid liefert, so bin ich der Meinung, dass bei der Reaktion zuerst ein Theil des Cyanwasserstoffs in Cyan übergeführt wird:  $2\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + (\text{CN})_2$ , und erst das so gebildete Cyan in Oxamid übergeht.

Meine Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Schwefelverbindungen, Rhodanide und Senföle sind soweit vorgeschritten, dass ich darüber werde bald berichten können.

Lemberg in Galizien, Universitätslaboratorium.

#### 66. Oscar Jacobsen: Bromsubstitutionsprodukte des Paraxylols.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]  
(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Monobromparaxylol ist von Jannasch<sup>1)</sup> als eine bei 199.5—200.5 siedende Flüssigkeit beschrieben worden, die in der Kälte zu einer bei 9—10° schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

Ich bin zweimal in die Lage gekommen, mir grössere Mengen dieses Körpers im Zustande höchster Reinheit verschaffen zu müssen, nämlich vor drei Jahren für die Synthese der Isoxylylsäure<sup>2)</sup> und neuerdings für die Vergleichung mit einem aus käuflichem Orthoxylol in geringer Menge als Verunreinigung erhaltenen Bromxylol<sup>3)</sup>.

Beide Male entsprach mein Monobromparaxylol insofern nicht der von Jannasch gegebenen Beschreibung, als es mir nicht gelang, das-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 171, 82; vergl. diese Berichte XVII, 2709.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 2110.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2372.

selbe durch Abkühlen auf  $-15^{\circ}$  zum Erstarren zu bringen. Gelegentlich meiner erwähnten Arbeit über die Bromorthoxylole habe ich das Monobromparaxylole und einige seiner Derivate näher untersucht und, nachdem ich auf seine Reindarstellung die äusserste Sorgfalt verwandt hatte, glaubte ich meine abweichende Beobachtung kurz erwähnen zu müssen.

Das Paraxylole, von welchem ich ausging, bildete schöne, grosse Krystalle, die bei  $13-14^{\circ}$  schmolzen, und von denen bei wochenlanger Aufbewahrung in einem Zimmer, dessen Temperatur häufig auf  $+10^{\circ}$  stieg, auch nicht ein Tropfen Flüssigkeit abfloss. Um es nach dem Schmelzen zum Erstarren zu bringen, war keineswegs die Anwendung von Eiswasser erforderlich.

200 g dieses Paraxyloles destillirten bei einem Barometerstand von 748 mm vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen  $137.5$  und  $138^{\circ}$ .<sup>1)</sup> (Völlig reines Metaxylole siedete unter denselben Bedingungen bei  $138.9-139^{\circ}$ .)

106 g dieses Paraxyloles wurden wie gewöhnlich unter Jodzusatze bromirt. Das Brom enthielt nur Spuren von Chlor. Das gewaschene Rohprodukt war durch Fraktioniren sehr leicht vollständig von dem unangegriffenen kleinen Rest des Paraxyloles zu befreien, viel weniger leicht von den letzten Spuren des immer nebenher entstehenden Dibromparaxyloles. Ich wiederholte die Destillation so oft, bis auch die bis zuletzt zurückbleibenden wenigen Gramme den Bromgehalt des Monobromderivats zeigten.

Das so erhaltene Produkt war völlig frei von in den Seitenketten bromirten Derivaten. Warme, aus Natrium bereitete Natronlauge entzog ihm keine Spur von Brom.

Es siedete unter 755 mm Druck bei  $205.5^{\circ}$  (an einem ganz eintauchenden Thermometer, an welchem Naphtalin bei  $217.5^{\circ}$  siedete). Bei der langsamen Destillation der erhaltenen 94 g stieg der Siedepunkt von Anfang bis zu Ende noch nicht um einen halben Grad.

Da dieses Monobromparaxylole bei  $-10$  bis  $-15^{\circ}$  nicht fest wurde, führte ich dasselbe in seine krystallisirbare Sulfonsäure, in deren Baryum- und Natriumsalz und endlich in ihr Amid über. Alle diese Verbindungen krystallisiren sehr gut und sind für eine eventuelle Reinigung des Bromparaxyloles vorzüglich geeignet. Der Schmelzpunkt des Sulfamids ( $206^{\circ}$ ) war völlig constant. Das aus dem Natriumsalz wie das aus dem Sulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure wieder abgesprengte Monobromparaxylole stimmte im Siedepunkt auf's Schärfste mit dem ursprünglichen überein und — wurde in der Kälte ebenso wenig fest, wie jenes. Die Präparate verweilten wochenlang in einer

<sup>1)</sup> Quecksilberfaden, wie bei allen Angaben, ganz im Dampf.

fast immer unter 0° bleibenden Temperatur, sie wurden stundenlang auf -10 bis 15° abgekühlt, ohne zu erstarren.

Nach der Entgegnung von Jannasch habe ich nochmals 100 g Paraxylole bromirt und wieder genau dasselbe Resultat erzielt.

Trotzdem ist die Angabe von Jannasch, dass das Monobromparaxylole in der Kälte fest wird und bei etwa 9° schmilzt, durchaus richtig und sein Protest berechtigt.

Als ich nämlich mein Bromparaxylole während der strengen Januarkälte im Freien stehen liess, erstarrte der Hauptvorrath in einer Nacht, deren Temperaturminimum -12° betrug, zu einer durchaus festen, harten Masse. Die aus dem Natriumsalz und dem Amid der Sulfonsäure erhaltenen Präparate, die in Glasröhren eingeschmolzen waren, blieben auch jetzt, selbst beim Schütteln, flüssig, erstarrten aber sofort ebenso vollständig, als ein Krystallkörnchen hineingeworfen wurde. Der Schmelzpunkt lag bei allen drei Antheilen zwischen 8.8 und 9.0°. Während des Aufthauens der Hauptmenge blieb ein hineingestelltes Normalthermometer constant bei 8.9°. Durch theilweises Aufthauen und Abfliessenlassen konnte der Schmelzpunkt des Restes nicht über 8.9—9.0° hinaus erhöht werden.

Dieser Schmelzpunkt stimmt also mit dem von Jannasch angegebenen hinreichend genau überein. Zweifellos würden unsere Präparate unter gleichen Bedingungen an einem und demselben Thermometer auch denselben Siedepunkt zeigen.

Dibromparaxylole.  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{6}{Br}$ . Jannasch hat aus diesem Dibromparaxylole Durol dargestellt<sup>1)</sup>, so dass später mit der Constitution des Durols auch diejenige dieser Verbindung bekannt wurde.

Den Schmelzpunkt dieser aus Alkohol in grossen Blättern oder langen, flachen Nadeln krystallisirenden Verbindung fand ich in vollständigster Uebereinstimmung mit Jannasch bei 75.5°. Der Siedepunkt liegt bei 261°. Wenn jene zunächst erhaltenen Krystalle wochenlang unter der alkoholischen Mutterlauge verweilen, so verwandeln sie sich allmählich in derbe, durchsichtige Krystalle, welche ihrem Habitus nach oft für reguläre Oktaeder gehalten werden könnten, aber in Wirklichkeit dem triklinen System angehören. Sehr grosse Krystalle dieser Art bildet das Dibromparaxylole, wenn es sich langsam aus seiner Lösung in der folgenden Verbindung ausscheidet.

Ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Dibromparaxylole entsteht in geringer Menge neben dem festen. Das durch Auskneten mit Wasser und Kalilauge gewaschene Rohprodukt wird mit wenig Alkohol zerrieben und vor der Saugpumpe mit Alkohol gewaschen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1357.

Das theils vom Alkohol gelöste, theils unter der alkoholischen Flüssigkeit als schweres Oel sich ansammelnde flüssige Dibromderivat kann durch wiederholtes Abkühlen und Absaugen von dem beigemengten festen befreit werden.

In einer für die ganz vollständige Reinigung und die Constitutionsbestimmung genügenden Menge habe ich mir bisher diese Verbindung nicht verschaffen können. Sie siedet zwischen 260 und 264°. Ich beeile mich hinzuzufügen, dass sie in einer Kältemischung fest wird.

Ein Tribromderivat lässt sich durch direktes Bromiren aus dem Paraxylol ebensowenig gewinnen, wie aus dem Orthoxylol. Bei Anwendung der dafür erforderlichen Menge Brom erhält man nur Di- und Tetrabromparaxylol.

Tetrabromparaxylol ist selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Aus heissem Toluol krystallisirt es in langen, feinen Nadeln, die bei 253° schmelzen. Es siedet fast unzersetzt bei ungefähr 355°.

#### 87. A. Thöl: Ueber das symmetrische *m*-Xylidin und das entsprechende Xylenol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

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

Von den sechs möglichen Xylenolen sind vier aus den betreffenden Xylolsulfonsäuren dargestellt worden.<sup>1)</sup> Unbekannt sind bisher das 1, 2, 3 Orthoxylenol und das 1, 3, 5 Metaxylenol. Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Jacobsen die Darstellung des letzteren Xylenols aus dem betreffenden Xylidin unternommen.

Wroblewsky<sup>2)</sup> lehrte ein Metaxylidin kennen, welches von dem am längsten bekannten 1, 3, 4 Metaxylidin verschieden ist, und von welchem er die Vermuthung aussprach, dass es die symmetrische Verbindung sei. Wroblewsky hat es unterlassen, zur Begründung dieser Vermuthung darauf hinzuweisen, dass sein Xylidin in seinen Eigenschaften auch mit dem von Schmitz<sup>3)</sup> aus der *p*-Amidomesitylensäure gewonnenen 1, 2, 3 Metaxylidin nicht übereinstimmt, wonach es ohne Weiteres als das symmetrische anzusprechen wäre. Da in der

<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte XI, 23.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 91.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 193, 179.



That die von Schmitz über das 1, 2, 3 Metaxylidin gemachten Angaben für eine genaue Vergleichung nicht ausreichen, so habe auch ich die Verschiedenheit der Xylidine von Schmitz und von Wroblewsky nicht als ausgemacht angenommen, sondern es für geboten gehalten, die Constitution des vermuthlich symmetrischen Xylidins sicher zu bestimmen, bevor ich es als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des angestellten Xylenols benutzte.

Bei der Darstellung dieses Xylidins ging ich von völlig reinem Metaxylol aus und folgte ganz der von Wroblewsky angewandten Methode. Das zuerst dargestellte 1, 3, 4 Metaxylidin wurde acetylirt, das Acetylid nitriert, die Acetylgruppe durch Schwefelsäure abgespalten, die Amidogruppe durch salpetrige Säure und Alkohol entfernt und das so erhaltene zweite Nitrometaxylol schliesslich in das entsprechende Xylidin übergeführt.

Das erwähnte Acetxylid  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH} \cdot C_2H_5O$  schmolz bei  $128^\circ$  ( $127^\circ$  nach Wroblewsky,  $127-128^\circ$  nach Hofmann).

Das Acetnitroxylidin  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH} \cdot C_2H_5O$  bildet bei langsamer Ausscheidung aus warmer, alkoholischer Lösung schwach gelbliche Oktaëder mit stark ausgeprägter Combinationsstreifung.

Aus siedendem Wasser krystallisirt es in fast farblosen Nadeln.

Es schmilzt constant bei  $172-173^\circ$  (genau so giebt Hofmann<sup>1)</sup> an, während Wroblewsky  $180^\circ$  fand).

Das Nitroxylidin  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$ , durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, krystallisirt aus Alkohol in sehr langen, rothen Nadeln, die constant bei  $70^\circ$  schmelzen ( $69^\circ$  Hofmann,  $76^\circ$  Wroblewsky).

Das Nitroxylol  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NO_2}$ , welches aus der vorigen Verbindung durch Behandlung mit salpetriger Säure und Alkohol entsteht, bildet nach der Destillation im Dampfstrom und wiederholter Krystallisation aus Alkohol grosse, flache, fast farblose Nadeln. Schmp.  $71^\circ$ , Siedep.  $255^\circ$  ( $67^\circ$  und  $255^\circ$  Wroblewsky).

Um die Constitution der hier beschriebenen Verbindungen zu bestimmen, oxydirte ich dieses Nitroxylol zu einer Nitrometatolylsäure. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wurde die Oxydation nur sehr langsam und unvollständig erreicht. Durch Chromsäure wurde sie schneller bewirkt, aber grösstentheils zu weit geführt. Am zweckmässigsten erwies sich das Behandeln des in Eisessig gelösten Nitroxylols mit Kaliumpermanganat in Wasserbadhitze.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1297.

Die Nitrometatoluylsäure  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{5}{CO_2}H \cdot \overset{6}{NO_2}$ , welche durch diese Oxydationsmittel erhalten worden war, wurde durch Destillation im Dampfstrom, Ueberführung in das Barymsalz und wiederholte Krystallisation gereinigt. Sie ist sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in kleinen, warzenförmigen Gruppen ab. Aus heissem Wasser, worin sie ziemlich reichlich löslich ist, krystallisirt die Säure in farblosen Nadeln, die zu einer seideglänzenden Masse zusammen-trocknen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $167^\circ$ .

Ihr Baryumsalz ( $4H_2O$ ) krystallisirt aus heissem Wasser in warzenförmigen Gruppen mikroskopischer Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es etwa 325 Theile Wasser zur Lösung.

Von den vier möglichen Nitrometatoluylsäuren sind bisher schon drei dargestellt worden, nämlich:  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2}H \cdot \overset{2}{NO_2}$  (Schmelzpunkt  $219^\circ$ )<sup>1)</sup>,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2}H \cdot \overset{4}{NO_2}$  (Schmelzpunkt  $182^\circ$ )<sup>2)</sup> und  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{5}{CO_2}H \cdot \overset{6}{NO_2}$  (Schmelzpunkt  $211^\circ$ )<sup>3)</sup>

Schon daraus, dass meine Nitrometatoluylsäure mit keiner dieser drei Säuren übereinstimmte, konnte geschlossen werden, dass sie die vierte symmetrische Säure sein müsse. Um dies ausser Zweifel zu stellen, führte ich sie durch Amidiren, Azotiren und Kochen mit Wasser in die entsprechende Oxytoluylsäure über. Die erhaltene Oxytoluylsäure gab mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, sondern einen rothbraunen Niederschlag, der sich in sehr überschüssigem Eisensalz mit dunkelbrauner Farbe löste. Sie war selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Den Schmelzpunkt der einmal umkrystallisirten Säure fand ich bei  $202-203^\circ$ . Wenn auch die zu geringe Menge der Säure mir keine ganz vollständige Reinigung gestattete, so bleibt doch nicht der geringste Zweifel, dass diese Oxytoluylsäure mit der von Jacobsen<sup>4)</sup> dargestellten symmetrischen Säure identisch ist, die in ganz reinem Zustande bei  $208^\circ$  schmilzt. Die von Jacobsen beschriebenen beiden Nitrometatoluylsäuren liefern eisenbläuende Oxytoluylsäuren. Von der Kreuzler'schen Nitrometatoluylsäure ist die meinige schon durch ihren viel niedrigeren Schmelzpunkt hinreichend unterschieden, auch würde jene eine schon bei  $173^\circ$  schmelzende Oxytoluylsäure geben.

Das Nitrometaxylole, dessen symmetrische Constitution hiermit erwiesen war, wurde durch Eisen und Essigsäure reducirt.

<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte XIV, 2353.

<sup>2)</sup> Ebendas.

<sup>3)</sup> Kreuzler, Zeitschr. f. Chem. 1866, 370. Vergl. Jacobsen a. a. O.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 2357.

Das symmetrische *m*-Xylidin  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NH_2}$  erhielt ich als ein farbloses, bei Zutritt von Luft und Licht sich bräunendes Oel, welches bei  $15^\circ$  nicht fest wurde und ganz constant bei  $222^\circ$  siedete. (Quecksilber ganz im Dampf. Wroblewsky fand  $220-221^\circ$ .) Das salzsaure, das salpetersaure und das schwefelsaure Salz stimmten durchaus mit den von Wroblewsky beschriebenen Salzen überein.

Das Acetxylid  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NH} \cdot C_2H_3O$  krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grossen, farblosen Blättern, aus heissem Wasser mehr nadelförmig. Sein Schmelzpunkt blieb beim Umkrystallisiren aus den verschiedenen Lösungsmitteln völlig constant bei  $138^\circ$ . (Wroblewsky giebt  $144.5$  an.)

Symmetrisches *m*-Xylenol  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{OH}$ . Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, schmilzt bei  $64^\circ$  und siedet bei  $219.5^\circ$ . Mit Eisenchlorid giebt es weder in wässriger, noch in alkoholischer Lösung eine auffallende Färbung.

Die Natriumverbindung  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{ONa}$  ist in kalter Natronlauge sehr schwer löslich. Aus heisser krystallisirt sie in grossen glänzenden Blättern.

Das Tribromxylenol krystallisirt aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln, die bei  $162.5^\circ$  schmelzen.

#### 68. Ad. Claus und Th. Muchall: Zur Kenntniss der Chinolincarbonsäure (Cinchoninsäure).

(Eingegangen am 11. Febr.; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn Ad. Claus.)

Bei der Oxydation von mehreren Kilo Cinchonin zu Chinolincarbonsäure haben wir gefunden, dass die Oxydation mittelst Salpetersäure, specifisches Gewicht 1.3 der mittelst Chromsäure vorzuziehen ist. Letztere Methode erfordert bei Anwendung grösserer Mengen einen umständlichen Arbeits- und Zeitaufwand, und die Ausbeute an reiner Chinolincarbonsäure ist nicht viel besser, als bei der unstreitig bequemeren Anwendung von Salpetersäure. Bei der Einwirkung einer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3 entsteht aus dem Cinchonin nach längerem Kochen vorwiegend Chinolincarbonsäure neben etwas Nitrodioxychinolin<sup>1)</sup> während mit rauchender Salpetersäure, specifisches

<sup>1)</sup> Chinolsäure von Weidel. Ann. Chem. Pharm. 173, 92.

Gewicht 1.48, nach anhaltendem langen Kochen ausser etwas Pyridintricarbonsäure hauptsächlich Nitrodioxychinolin entsteht.

Mit Phosphorpentachlorid reagirt die Chinolincarbonsäure, wenn gleiche Moleküle mit einander gemischt sind, erst beim Erhitzen auf über  $100^{\circ}$  C.: hat man das entstandene Phosphoroxychlorid durch Abdestilliren entfernt, so sublimiren bei weiterem Erhitzen, etwa  $150^{\circ}$  C. gelbgefärbte Krystalle, die an der Luft schnell weiss werden. Es ist bemerkenswerth, dass, wenn von vornherein bei der ganzen Reaktion Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, eine Entwicklung von Salzsäure kaum auftritt, und das findet unzweifelhaft seine Erklärung darin, dass das direkt entstandene Produkt das salzsaure Salz des Chinolincarbonsäurechlorids ist. Es ist dieses auf jeden Fall in den zuerst entstehenden gelben Nadeln repräsentirt: freilich konnten wir es in reinem Zustand nicht zur Analyse bringen: statt der für die Formel:  $C_9H_6NHCl : CO_2Cl$  berechneten 30.83 pCt. Chlor wurde bei verschiedenen Analysen ein Chlorgehalt von 15—26 pCt. gefunden, während sich für das reine Chinolincarbonsäurechlorid 18.32 pCt. Chlor, für die salzsaure Chinolincarbonsäure 16.74 pCt. Chlor berechnen.

Die in unsern Analysen gefundenen Resultate finden ihre Erklärung leicht darin, dass das salzsaure Salz des Chlorids höchst unbeständig ist, was sich dadurch documentirt, dass die gelben Nadeln sich sehr schnell in weisse Krystalle verwandeln. Ob die letzteren das einfache Chlorid, oder nicht vielmehr das salzsaure Salz der Chinolincarbonsäure repräsentiren, das zu entscheiden, möchten wir noch weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Die

#### Halogenalkyl-Additionsverbindungen

der Chinolincarbonsäure entstehen fast quantitativ beim Erhitzen gleicher Moleküle Säure und Halogenalkyl auf  $130$ — $170^{\circ}$  C. im geschlossenen Rohr. Von den in dieser Weise erhaltenen Aethylbromid-, Benzylbromid- und Benzylchloridadditionsprodukten wurde vorläufig speciell das Chinolincarbonsäurebenzylbromid näher untersucht.

Das durch Einwirkung von Benzylbromid auf trockne Chinolincarbonsäure bei  $150$ — $160^{\circ}$  C. erhaltene rohe, gelb bis röthlich gefärbte Produkt, krystallisirt nach Auflösen in Alkohol, Digestion mit Thierkohle und Zusatz von Aether in farblosen, seideglänzenden Nadeln.

0.3580 g Substanz gaben durch direkte Fällung mit Silbernitrat 0.1955 g Silberbromid.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7O_2NC_7H_7Br$
Br	23.22	23.25 pCt.

Das Chinolincarbonsäurebenzylbromid schmilzt bei  $130^{\circ}$  (uncorr.) und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether.

Bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen Alkalien und das seiner wässrigen Lösung beim Erwärmen. In letzterem Falle nimmt die Flüssigkeit, evident durch frei gewordene Bromwasserstoffsäure, sehr bald eine stark saure Reaktion an, und nach kurzer Zeit scheint die Dissociation eine vollständige zu sein, denn es krystallisiren nun beim Erkalten wasserhelle, quadratische Tafeln aus, die, von der Mutterlauge befreit, absolut bromfrei sind. Dieselben enthalten 3 Moleküle Krystallwasser.

1.3870 g Substanz verloren nach achtstündigem Trocknen bei 60 bis 70° C. 0.2440 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_2NC_7H_7 + 3H_2O$
$H_2O$	17.59	17.58 pCt.

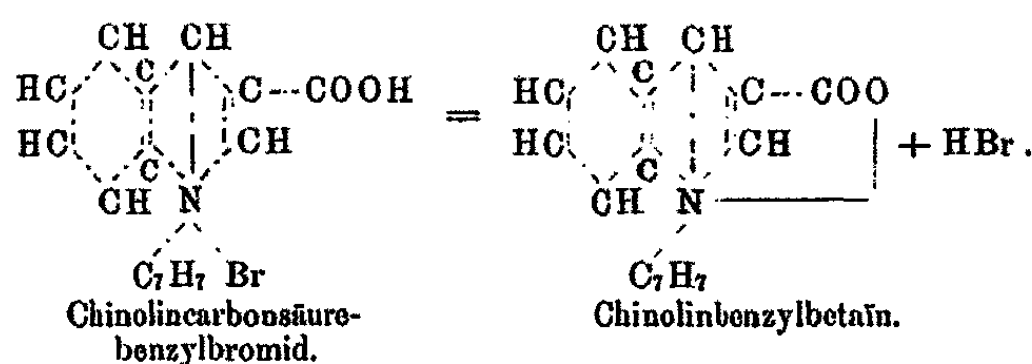
Die entwässerte Substanz zeichnet sich durch grosse Hygroscopicität aus, so dass eine vorläufig ausgeführte Verbrennung Zahlen ergab, die ungefähr auf die Verbindung mit einem Molekül Wasser stimmten. Die Verbrennungen sollen daher unter Anwendung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln wiederholt werden.

Zu einer Stickstoffbestimmung wurde die krystallwasserhaltige Substanz, nur zwischen Fliesspapier abgepresst, also entschieden nicht vollständig vom abhängenden Wasser befreit, verwendet.

0.2005 g Substanz gaben 7.3 ccm Stickstoff bei 18° C. und einem Barometerstand von 745 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8O_2NC_7H_7$
N	4.24	4.41 pCt.

Nach der Entstehung dieses Körpers durch Austritt von Bromwasserstoff aus dem Molekül des Chinolincarbonensäurebenzylbromids muss man denselben als eine dem Betaïn analoge Verbindung ansprechen:



Das Chinolinbenzylbetaïn ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich, unlöslich in Aether und in Chloroform. Es schmilzt im Krystallwasser bei 83—84° C. (uncorr.), wird beim weiteren Erhitzen auf circa 110° C. wieder fest und schmilzt dann wieder unter lebhafter Zersetzung bei 190° C. zu einer rubinrothen Flüssigkeit. Sein

Geschmack ist intensiv bitter. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

In concentrirter Salzsäure löst es sich leicht, und aus dieser Lösung krystallisirt das salzsaure Salz, das mit dem Additionsprodukt von Benzylchlorid und Chinolincarbonsäure identisch ist, und wie jenes beim Erwärmen mit der nöthigen Menge Wasser wieder in Salzsäure und Betaïn dissociirt.

Sowohl aus dem Chinolinbenzylbetaïn, als auch aus dem direkten Additionsprodukt von Benzylbromid und Chinolincarbonsäure entsteht durch Alkalien eine neue Säure (voraussichtlich wohl eine alkyrirte Chinolincarbonsäure), die zwar noch nicht analysenrein erhalten werden konnte, ihren Eigenschaften nach jedoch entschieden als etwas anderes als Chinolincarbonsäure angesprochen werden muss.

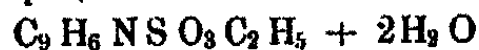
Uebergiesst man die farblosen Krystalle des Betaïns oder des Benzylbromidadditionsproduktes mit Natronlauge, so tritt sehr bald eine intensive Rothfärbung ein, und aus der nach einiger Zeit klar gewordenen, roth gefärbten Lösung, die das Natriumsalz der entstandenen Benzylchinolincarbonsäure enthält, fällt auf Zusatz von Salzsäure ein gelb bis roth gefärbter Niederschlag, der, möglichst gereinigt, aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirt. Elementaranalysen derselben gaben jedoch bis jetzt leider immer mehr oder weniger von den für Benzylchinolincarbonsäure verlangten Werthen abweichende Zahlen, da die Substanz anscheinend immer noch geringe, harzartige und sehr schwer zu entfernende Beimengungen enthält. Die neue Säure unterscheidet sich von der Chinolincarbonsäure wesentlich durch ihre Eigenschaften. Während letztere sich ziemlich leicht in heissem Wasser, nicht aber in Aether löst, ist diese Säure in Wasser nicht und in Aether leicht löslich. Die Chinolincarbonsäure löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren, die neue Säure dagegen selbst nicht in concentrirter Salzsäure.

Wir haben sodann versucht, durch Umsetzung des oben beschriebenen Chlorids mit absolutem Alkohol, sowie durch Einwirkung von Halogenalkylen auf chinolincarbonsaures Silber zu den Estern der letzteren Säure zu gelangen, resp. zu prüfen, ob statt derselben immer das Betaïn gebildet wird, oder ob der Ester als solcher mit den zugehörigen Reaktionen unter Umständen existenzfähig ist. Zu einem definitiven Resultat über diese Frage haben wir jedoch bisher nicht gelangen können, da die gedachten Reaktionen nicht in einfacher und glatter Weise verlaufen, sondern zu gefärbten Verbindungen führen, deren genauere Untersuchung mit manchen Schwierigkeiten verbunden sein dürfte. Immerhin aber lassen uns die bis jetzt erhaltenen Resultate vermuthen, dass beide Isomere erhalten werden können, wenn auch nicht, wie bei dem von Griess beschriebenen Methylbenzbetaïn,

beim Schmelzen unseres Betaïns die gleiche Umlagerung in den isomeren Ester erfolgt: vielmehr scheint in letzterem Fall gleich eine tiefer gehende Zersetzung stattzufinden, indem sich dabei sofort deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Chinolin und Bittermandelöl entwickelt.

Gegenüber den constatirten Eigenschaften der bis jetzt bekannten Betaïne scheinen also die Chinolinbetaïne<sup>1)</sup> mancherlei interessante Abweichungen zu zeigen, deren eingehendes Studium, das wir uns vorbehalten, vielleicht auch Aufschlüsse über die anderen alkylirten Chinolinderivate versprechen dürfte.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich, in Gemeinschaft mit Herrn Happ, bei Gelegenheit einer Untersuchung der synthetisch dargestellten Chinolin-*p*-Sulfonsäure, als wir die Darstellung des Esters dieser Säure anstrebten, zu Resultaten gelangt bin, nach denen diese Sulfonsäure sich wesentlich anders, als die Chinolincarbonsäure verhält. Denn, während die Chinolin-*p*-Sulfonsäure mit Halogenalkylen — wenigstens beim Erhitzen bis auf 200° C. — Additionsprodukte zu bilden nicht im Stande ist, liefert ihr Silbersalz beim Erhitzen mit Halogenalkylen in glatter Umsetzung Produkte, die evident als Chinolinsulfobetaïne anzusprechen sind. So erhielten wir mit Bromäthyl und chinolin-*p*-sulfonsaurem Silber einen schön krystallisirenden Körper, der die Zusammensetzung:



besitzt, und, in Wasser leicht löslich, die allgemeinen Eigenschaften der Betaïne zeigt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{NSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$
C	55.85	55.7 pCt.
H	4.54	4.64 »
N	6.14	5.9 »

Bei der Krystallwasserbestimmung wurden gefunden: 13.17 pCt. Wasser; berechnet: 13.2 pCt. Wasser. Diese Verbindung liefert jedoch beim Erwärmen mit Kalilauge direkt wieder die Chinolin-*p*-sulfonsäure.

Auch Untersuchungen über die Darstellung anderer Sulfo-betaïne habe ich in Angriff nehmen lassen und möchte dieselben uns hiermit vorbehalten haben.

Freiburg i./B., im Februar 1885.

<sup>1)</sup> Ich habe auch Versuche in Angriff nehmen lassen, durch Umsetzung von Chinolin mit Chloroessigsäure und andern gechlorten Säuren Chinolin-betaïne darzustellen.  
A. d. Claus.

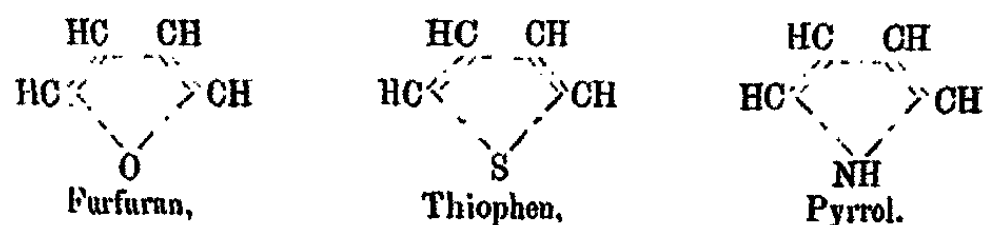
## 69. C. Paal: Synthese von Thiophen- und Pyrrolderivaten.

[I. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

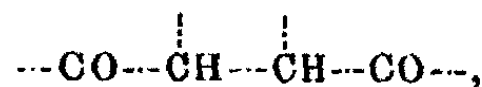
(Eingegangen am 12. Februar.)

Durch V. Meyer's<sup>1)</sup> Entdeckung des Thiophens und seiner Derivate ist eine Reihe von Körpern bekannt geworden, welche einerseits durch ihre grosse, äussere Aehnlichkeit mit dem Benzol und seinen Abkömmlingen auffallen, andererseits durch ihre chemische Zusammensetzung und gewisse Reaktionen auf eine dem Furfuran und Pyrrol analoge Constitution schliessen lassen, wie sie in den folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:



Die allen drei Körpern, resp. deren Derivaten, gemeinsame Eigenschaften mit Isatin und Schwefelsäure Farbstoffe zu erzeugen<sup>2)</sup>, die Existenz je zweier Monocarbonsäuren des Furfurans, Thiophens und Pyrrols, die Entstehung der Furfurancarbonsäure (Brenzschleimsäure) bei der Destillation der Schleimsäure und die des Pyrrols aus schleim-saurem Ammoniak, die von V. Meyer und Sandmeyer<sup>3)</sup> ausgeführte Synthese des Thiophens durch Einwirkung von Aethylen oder Acetylen auf Schwefel und der diesem Vorgange ähnlich verlaufende Process der Entstehung des Pyrrols aus Acetylen und Ammoniak berechtigen wohl zu der Annahme einer gleichartigen Atomgruppierung in den drei erwähnten Körpern.

Vor Kurzem wies ich nach, dass sich durch Einwirkung wasser-entziehender Mittel auf das Acetophenonaceton, dessen Carbonsäure-ester und den Acetonylacetessigester Furfuranderivate bilden<sup>4)</sup>, deren Entstehung in der Weise gedeutet werden muss, dass in der Gruppe



die sich im Diketon und den beiden Estern vorfindet, eine Umlagerung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1465.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1477, XVII, 142, 1034.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 2176.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 2756.







bildete Farbstoff ist sehr beständig, bei langem und starkem Erhitzen geht die Farbe in blauviolett über.<sup>1)</sup>

Die Laubenheimer'sche Reaktion zeigt der Körper in der Kälte nicht. Versetzt man jedoch eine Lösung desselben in Eisessig mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure und erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün. (Phenanthrenchinon, für sich mit Eisessig und Schwefelsäure erhitzt, zeigt diese Färbung nicht.)

	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> S
C	75.80	75.86 pCt.
H	6.09	5.75 »
S	18.64	18.39 »

#### Phenylmethylpyrrol<sup>2)</sup>

erhält man durch einstündiges Erhitzen von Acetophenonaceton mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 150°. Zur Reindarstellung des Körpers schlägt man das beim Phenylmethylthiophen angegebene Verfahren ein. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der Theorie. Die neue Substanz stellt stark glänzende, weisse Blätter dar, welche sich, dem Lichte ausgesetzt, bald oberflächlich roth färben. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Ligroin, Benzol und Eisessig. Die Verbindung sublimirt unter theilweiser Verkohlung in prächtigen, atlasglänzenden Blättern. Der Schmelzpunkt liegt bei 101°. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth. Versetzt man das in Eisessig gelöste Pyrrolderivat mit einer Lösung von Isatin in concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit purpurroth. In Wasser gegossen, scheidet sich der Farbstoff in dunkelvioletten Flocken ab.

Das Phenylmethylpyrrol löst sich in heisser, rauchender Salzsäure und kalter, concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser fällt es unverändert wieder aus. Vermischt man eine alkoholische Lösung desselben mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth und bei langsamer Verdunstung scheidet sich das Pikrat in dunkelrothen Krystallschuppen aus. Dasselbe ist sehr unbeständig, es wird durch kaltes, schneller durch heisses Wasser

<sup>1)</sup> Das Acetophenonaceton, mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt, giebt eine beständige, carminrothe Farbenreaktion.

<sup>2)</sup> In neuester Zeit erhielt L. Knorr durch Einwirkung von Ammoniak auf Diacetbernsteinsäureester einen Dimethylpyrroldicarbonsäureester. Diese Berichte XVII, 2869.

und auch bei längerem Liegen an der Luft in Phenylmethylpyrrol und Pikrinsäure zerlegt.

Trägt man in eine Lösung des neuen Pyrrolkörpers in absolutem Aether, oder besser in Benzol, Kalium ein und erwärmt, so scheidet sich die Kaliumverbindung in weissen Flocken ab. Durch Wasser oder Säuren wird dieselbe zersetzt und konnte das Phenylmethylpyrrol unverändert wiedergewonnen werden.

	Gefunden			Ber. für $C_{11}H_{11}N$
	I.	II.	III.	
C	83.66	84.32	—	84.08 pCt.
H	7.24	7.38	—	7.00 „
N	—	—	8.63	8.92 „

Mit dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentasulfid und Ammoniak auf das Acetylaceton, den Acetylacetessigester und den Acetophenonacetessigester bin ich beschäftigt.

#### 70. C. F. Göhring: Einwirkung von Aldehyd auf Paranitrobenzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. der Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 12. Februar.)

Beim Studium der Condensation des Paranitrobenzaldehydes mit Aceton fanden Baeyer und Becker <sup>1)</sup>, dass die Nitrogruppe in der Parastellung ebenso wirkt wie in der Orthostellung bezüglich der Beständigkeit der durch die Anlagerung von Aldehyd (oder Aceton) an die aromatischen Aldehyde entstehenden Aldole.

In einer gleich darauf erschienenen Abhandlung <sup>2)</sup> theilen Baeyer und Drewsen mit, dass die Condensation des Orthonitrobenzaldehydes mit Aldehyd genau so verläuft, wie diejenige mit Aceton unter Bildung von Orthonitro- $\beta$ -phenylmilchsäurealdehyd, der jedoch eine lockere Verbindung mit Acetaldehyd eingeht.

Auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Baeyer habe ich nun das nitrierte Bittermandelöl der Parareihe auf Aldehyd einwirken lassen und hierbei gefunden, dass auch diese Condensation gerade so vor sich geht, wie die des Paranitroaldehydes mit Aceton, wobei der ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1968.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2205.

bildete Paranitro- $\beta$ -phenylmilchsäurealdehyd sich gleichfalls mit einem Molekül Acetaldehyd verbindet.

Nach der von Baeyer und Drewsen<sup>1)</sup> angegebenen Methode löst man Paranitrobenzaldehyd in frisch bereitetem Aldehyd und lässt in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit eine 2 procentige Natronlauge vorsichtig einfließen bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt. Alsdann bläst man auf einem flachen Uhrglas den überschüssigen Aldehyd weg und reinigt die erstarrte Masse zunächst durch Waschen mit kaltem Wasser. Die Substanz wird so in Form farbloser Prismen erhalten, welche in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich sind, aus reinem Aether umkrystallisirt, bei ca. 115° unter Aufschäumen und Aldehydentwicklung sich zersetzen.

Bei der Analyse wurden stimmende Zahlen für die erwartete Verbindung des Phenylmilchsäurealdehydes mit 1 Molekül Acetaldehyd gefunden.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_4$	$\begin{array}{c} \text{CH(OH)-CH}_2\text{.COH} \\ \text{NO}_2 \end{array} + \text{CH}_3\text{.COH}$	
C	55.23	55.3 pCt.
H	5.43	5.6 »

Während nun bei der gleichen Verbindung der Orthoreihe das Molekül Acetaldehyd nur locker gebunden ist und der Geruch nach Aldehyd schon beim Erwärmen auf 40° auftritt, sitzt hier das Molekül viel fester und man muss die Verbindung mit Wasser kochen, bis die Aldehydentwicklung beginnt. Alsbald geht das Produkt in Lösung, es scheiden sich aber nach kurzer Zeit schwach gefärbte, centimeterlange Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in jeder Weise mit dem gleich zu beschreibenden Paranitrozimmtaldehyd identisch waren.

Trotz der auf verschiedene Weisen angestellten Versuche gelang es mir in der Parareihe ebenso wenig, wie Baeyer und Drewsen in der Orthoreihe den Phenylmilchsäurealdehyd zu isoliren.

#### Paranitrozimmtaldehyd.

Kocht man das Rohprodukt der Condensation ca. 2 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Verjagen des Anhydrides und man erhält bei der Behandlung mit Thierkohle aus heissem Wasser die oben schon erwähnten, langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 135°, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2205.

Die Analyse stimmte auf die Formel:

	Berechnet	Gefunden
für $C_8H_7$	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{---CH---COH}$	
C	66.01	60.8 pCt.
H	3.95	3.8 „

Die Substanz zeigt alle charakteristischen Reaktionen eines Aldehydes, röthet fuchsinschwefelige Säure, reducirt Silberlösung unter Bildung von Paranitrozimmtsäure und giebt mit Bisulfit eine schön krystallinische Verbindung.

#### Paranitro- $\beta$ -phenylmilchsäure.

Um diese Verbindung zu erhalten, wurde zunächst das Condensationsprodukt mit alkalischer Permanganatlösung in der Kälte behandelt, hierbei aber glatt Paranitrobenzoësäure (Schmp. 240°) erhalten.

Frisch gefälltes Silberoxyd dagegen wirkte — wie bei der Ortho-Verbindung — nach längeren Erwärmen auf die verdünnte alkoholische Lösung des Condensationsproduktes ein unter Abscheidung von Silber. Nach dem Ansäuern und Filtriren extrahirt man mit Aether und erhält nach dem Verdunsten desselben die Säure neben einem rothen amorphen, nicht näher untersuchten Körper.

Nach der Behandlung der ätherischen Lösung mit Thierkohle scheidet sich dann die Säure in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 73.2° ab. Auch alle sonstigen Eigenschaften stimmen völlig mit denjenigen der von Basler<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellten Paranitro- $\beta$ -phenylmilchsäure überein.

Als weiterer Beweis, dass diese Säure in der That die gesuchte ist, sei noch angeführt, dass sie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid glatt Paranitrozimmtsäure vom Schmelzpunkt 285° liefert.

#### 71. Heinrich Brunner und William Robert: Ueber Phenolfarbstoffe.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Darstellung von Nitrosoresorcin und Nitrosoorcic durch Einwirkung von Amylnitrit auf die Mononatriumsalze der betreffenden Phenole und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure bemerkten wir, dass sich aus den Waschwassern nach einiger Zeit dunkle Krusten absetzten, die wir anfangs für Azoresorcin und den demselben entsprechenden Orcinfarbstoff hielten; eine eingehendere Untersuchung

<sup>1)</sup> Basler, diese Berichte XVII, 3006.

lehrte jedoch, dass nur geringe Mengen dieser Farbstoffe vorlagen und sich neue, so viel wir wissen noch nicht bekannte Farbkörper gebildet hatten. Wir gehen zunächst auf die nähere Beschreibung der aus Nitrosoresorcin erhaltenen Verbindungen ein.

Die an den Glaswandungen haftenden dunklen Krusten wurden auf einem Saugfilter mit Wasser ausgewaschen, in Ammoniak gelöst, filtrirt und nach dem Uebersättigen mit Salzsäure ein rothbrauner Niederschlag erhalten. Wir hielten denselben zuerst für eine einzige chemische Substanz; die Analysen zeigten aber, dass dem nicht so ist, sondern dass ein in Aether löslicher und ein in Aether unlöslicher Farbstoff vorliegen.

a) In Aether löslicher Farbstoff  $C_{18}H_{15}NO_6$ .

Der oben erwähnte Niederschlag wurde mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine cantharidengrüne Masse, die sich in Alkalien mit schön blauvioletter Farbe und rehbrauner Fluorescenz löst, in concentrirter Salzsäure mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, ohne beim Erhitzen Azoresorufin zu geben.

Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Verbindung:

0.1324 g Substanz gaben 0.3105 g  $CO_2$  und 0.0600 g  $H_2O$ .

0.0833 g Substanz gaben 3.5 ccm Stickstoff bei  $15^{\circ}$  und 720 mm Druck.

Diese, wenn auch nicht sehr scharf stimmenden Zahlen führen zu der Formel  $C_{18}H_{15}NO_6$ .

	Ber. für $C_{18}H_{15}NO_6$	Gefunden
C	63.34	63.95 pCt.
H	4.39	5.03 „
N	4.1	4.56 „

Durch Einwirkung von Brom-Königswasser auf Resorcin erhielt der Eine von uns, in Gemeinschaft mit Charles Krämer, das Bromderivat eines Körpers  $C_{36}H_{26}N_2O_{10}$ <sup>1)</sup>, der höchst wahrscheinlich aus Nitrosoresorcin und Resorcin nach der Gleichung



entsteht. Als Zwischenprodukt nahmen wir die Verbindung  $C_{18}H_{15}NO_6$  an, die durch Verlust zweier Moleküle Wasser alsdann den Farbstoff  $C_{36}H_{26}N_2O_{10}$  bildet:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1874.





Jedenfalls enthält dieser Farbstoff weit mehr Sauerstoff und Stickstoff als der vorhergehende.

Was den Farbstoff anbetrifft, der sich aus den Waschwassern bei der Bereitung des Nitrosorescins ausscheidet, so können wir für heute nur angeben, dass er sich in Alkalien mit rother Farbe löst.

Wir haben bereits Versuche angestellt um zu erforschen, ob die besprochenen Farbstoffe sich nicht auch auf Zusatz von Alkalinitrit zu einer angesäuerten, wässrigen Resorcinlösung bilden, und behalten uns ein eingehendes Studium derselben vor.

Lausanne, den 29. Januar 1885.

## 72. L. Berend: Ueber ein Trimethylchinolin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut zu Kiel.]

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

Im Besitze einer grösseren Menge des bei 63° C. schmelzenden Pseudocumols, welches nach der Methode von A. W. Hofmann dargestellt wurde, bin ich mittelst Skraup's vorzüglicher Methode zu einem Trimethylchinolin gelangt. Dasselbe schmilzt zwischen 42 bis 43° C. und siedet zwischen 285—287° C. (uncorr.). Es erstarrt in Form glänzender, weisser Prismen. Bis jetzt konnte ich kein Lösungsmittel finden, aus welchem es durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann, denn es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ungemein löslich. Aus einer Lösung in wenig Anilin erhielt ich schöne Krystallisationen, die aber nicht reiner sind als die bei der Erstarrung des Destillats erhaltenen, wie die Elementaranalyse No. 3 beweist. Die Verbrennung ergab folgende Daten:

	Gefunden			Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N
	I.	II.	III.	
C	84.62	84.60	84.64	84.21 pCt.
H	7.87	7.81	7.85	7.62 »

Von den Salzen zeichnet sich das salpetersaure am meisten aus. Es ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in schönen, asbestähnlichen Nadeln.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N--HNO <sub>3</sub>
C	61.48	61.53 pCt.
H	6.12	5.98 »

Das Platindoppelsalz ist sehr schwer löslich und krystallisirt in Nadeln von orangerother Farbe; es enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$
$H_2O$	4.47	4.55 pCt.

Die Platinbestimmung ergab:

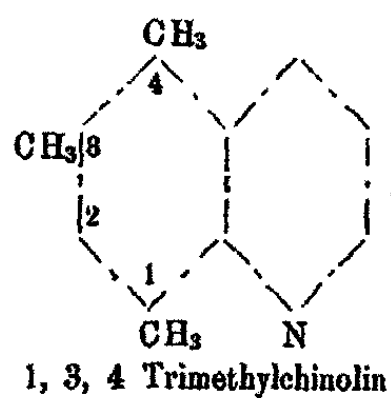
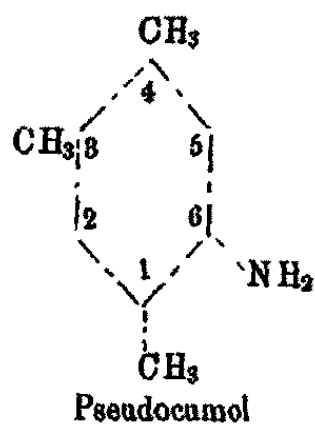
	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$
Pt	25.78	25.89 pCt.

Das saure Sulfat wird erhalten durch Umkrystallisiren der auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base entstehenden Niederschläge aus absolutem Alkohol. Weisse, glänzende Prismen.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{13}N)H_2SO_4$
$H_2SO_4$	36.34	36.41 pCt.

Da das Pseudocumidin als ein 1, 3, 4, 6 Trimethylamidobenzol erkannt ist, so ist das beschriebene Product ein 1, 3, 4 Trimethylchinolin.



Zum Schlusse sage ich den Herren Dr. C. A. Martin und Dr. O. Hörmann, deren Güte ich das Ausgangsmaterial verdanke, meinen ergebensten Dank.

Kiel, den 7. Februar 1885.

## 78. Emil Scherks: Ueber Hydrindonaphtencarbonsäure.

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

(Eingegangen am 12. Februar.)

Baeyer und Perkin haben vor etwa Jahresfrist <sup>1)</sup> durch Einwirkung des Orthoxylylenbromids auf Natriummalonsäureäther die Hydrindonaphtendicarbonsäure dargestellt, welche sie auf Grund ihrer Entstehungsweise als Dicarbonsäure eines naphthalinähnlichen Kohlenwasserstoffs des Hydrindonaphtens aufgefasst haben. Durch Abspaltung von Kohlensäure, die bei der trockenen Destillation der Dicarbonsäure erfolgt, erhielten sie daraus die Monocarbonsäure. Eine weitere Abspaltung von Kohlensäure konnte nicht erzielt werden, und ist es nicht gelungen, den Kohlenwasserstoff selbst zu isoliren.

Da bisher noch keine Derivate eines derartigen Kohlenwasserstoffes bekannt sind, bot das Studium der Hydrindonaphtencarbonsäure erhebliches Interesse dar, und ich habe auf Veranlassung des Herrn Professor Baeyer zunächst die Oxydation dieser Säure näher untersucht.

## 1. Darstellung der Hydrindonaphtenmonocarbonsäure.

Zur Darstellung dieser Säure habe ich mich statt des Malonsäureesters des billigeren Acetessigesters bedient, was für mich insofern noch vortheilhafter war, als ich so direkt die Monocarbonsäure erhielt, indem die Acetylgruppe bei der Verseifung des gebildeten Aethers abgespalten wird. Es ist dies insofern von Interesse, als Perkin bei den Tri- und Tetramethylenderivaten des Acetessigäthers eine derartige Spaltung nicht beobachtet hat.

Zu einer frisch bereiteten noch lauwarmen Lösung von 2 Atomen Natrium in der achtfachen Menge Alkohol setzt man erst die dreifache Menge absolut trockenen Aether, dann die einem Molekül entsprechende Gewichtsmenge Acetessigäther und schliesslich 1 Molekül Xylylenbromid (in der fünffachen Menge Aether gelöst) hinzu. Die Reaktion vollzieht sich alsbald, die Flüssigkeit trübt sich und es scheidet sich reichlich ein weisser feinkörniger Niederschlag ab. Während bei Anwendung von Malonsäureester sich das Reaktionsgemisch stark erwärmt, so zwar, dass der Aether ins Sieden geräth, verläuft die Reaktion in diesem Falle ohne merkliche Erwärmung. Bei der mehrfach wiederholten Darstellung habe ich 20—40 Gramm Xylylenbromid auf einmal in Anwendung gebracht. Man lässt einige Stunden stehen,

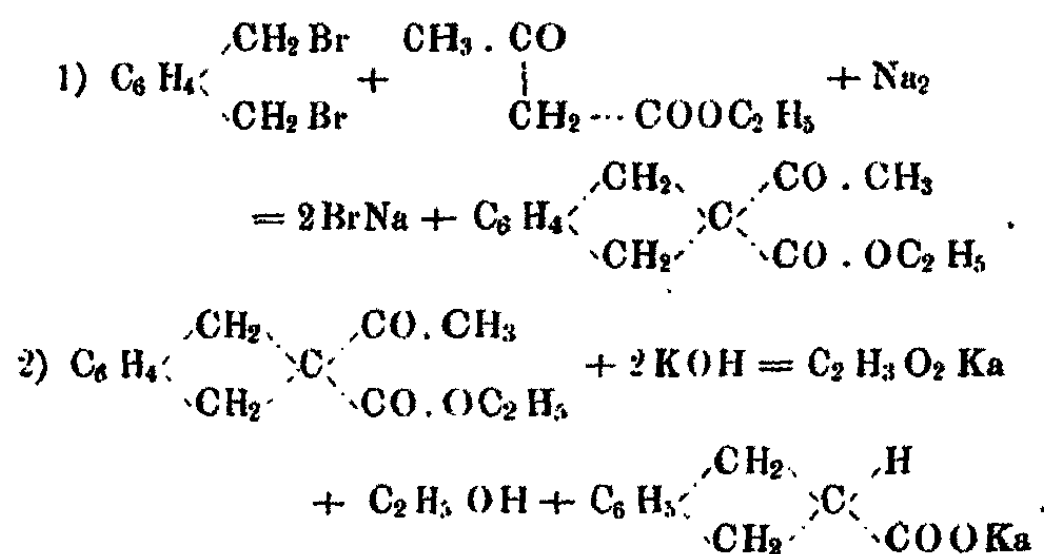
<sup>1)</sup> Baeyer und W. H. Perkin jr., diese Berichte XVII, 122.

destillirt den Aether ab und verseift mit alkoholischem Kali. Die Verseifung erfordert etwas mehr Zeit als bei Anwendung des Malonsäureester, und man muss etwa 1 Stunde im Wasserbade erhitzen. Eine kleine Menge Oel, welche verursacht, dass sich die Flüssigkeit auf Zusatz von viel Wasser trübt, bleibt auch dann noch zurück, doch ist dieselbe unbedeutend. Schliesslich wird der Alkohol abdestillirt, und die letzten Reste desselben in einer offenen Schale auf dem Wasserbade verjagt. Die meist etwas dunkel gefärbte Masse wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Schwefelsäure angesäuert. Die neue Säure scheidet sich flockig und meist noch etwas gelb gefärbt ab. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin sie schwer löslich ist, erhält man sie ganz weiss und rein.

Der Schmelzpunkt wurde zu 130° gefunden, gleichwie bei der aus Malonsäureester erhaltenen Säure.

Die Ausbeute bleibt hinter der aus Malonsäureester etwas zurück, beträgt aber immerhin 50—60 pCt. der theoretischen.

Die Bildung der Säure erfolgt wahrscheinlich nach den folgenden Gleichungen:



## 2. Oxydation der Hydrindonaphtencarbonsäure.

Die Säure wird in einem grossen Ueberschuss von Natronlauge gelöst, im Wasserbad erwärmt und nun Kaliumpermanganat in concentrirter Lösung so lange zugesetzt, bis eine neu hinzugefügte Menge auch nach längerem Erwärmen nicht mehr entfärbt wird. Für 5 g Säure wurden etwa 20 g Permanganat verbraucht. Ein etwaiger Ueberschuss an Permanganat wird durch wenige Tropfen Alkohol zerstört, die alkalische Flüssigkeit filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten einen stark sauren Syrup, der über Schwefelsäure im Vacuum bald krystallinisch erstarrt.

Bei der Oxydation bildet sich neben der hauptsächlich und in grosser Menge entstehenden neuen Säure eine kleine Menge Phtalsäure (die an ihrem Schmelzpunkt und der Bildung von Phtalsäureanhydrid erkannt wurde), welche beseitigt wird, indem man die erstarrte Masse in wenig kaltem Wasser löst, von der ungelöst gebliebenen Phtalsäure abfiltrirt und nun wieder erstarren lässt. Da die Säure selbst schwer rein und trocken zu erhalten ist, wurde zunächst das Baryumsalz analysirt. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt daraus in schön ausgebildeten, sechsseitigen, wasserhellen Tafeln.

Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser. Die Formel



verlangt 9.86 pCt. Wasser, während das untersuchte Salz beim Trocknen zwischen 100—120° 9.42 pCt. verlor.

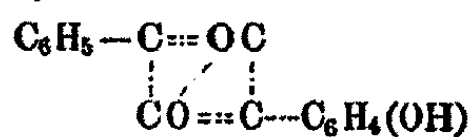
Die Baryumbestimmung ergab:

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}(\text{COO})_2\text{Ba}$	Gefunden
41.64	41.24 pCt.

Eine Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$	Gefunden
C 55.66	54.86 pCt.
H 3.09	3.12 »

Die HHrn. Zincke und Breuer erhielten jüngst<sup>1)</sup> durch Oxydation des aus Styrolenalkohol (resp. aus dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}$ ) erhaltenen Oxychinons



durch Oxydation mit Permanganat eine Säure, der sie ebenfalls die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH}) \text{---} (\text{CO} \text{---} \text{COOH})$  zuschreiben, ohne sich jedoch eingehender mit derselben zu befassen. In der That scheint aber die Säure — wenn auch kleine Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften obwalten — mit der von mir dargestellten identisch zu sein. Die Eigenschaften des Baryumsalzes insbesondere stimmen mit meinen Beobachtungen vollkommen überein. Die von mir erhaltene Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, wie es auch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 226, 54.

Zincke und Breuer für die Ihrige angeben, nur geben die Letzteren an, dass die Säure erst nach monatelangem Stehen im Vacuum erstarrte, während bei mir wenige Tage genügten. Ferner fand ich den Schmelzpunkt zu 138—140, während Zincke und Breuer 177—197° angeben (insofern kein Druckfehler vorliegt). In Chloroform ist die Säure schwer löslich, bleibt jedoch beim Verdunsten des Lösungsmittels als Oel zurück.

Beim Erhitzen der Säure konnte auch ich die Bildung von Phtalsäureanhydrid constatiren. Es bildet sich nämlich, wenn die Säure in einem Röhrchen erhitzt wird, ein Sublimat von feinen weissen Nadeln, die bei 128° schmelzen. Löst man dieselben in Wasser und lässt krystallisiren, so erhält man einen Körper, der bei 184° schmilzt und dabei ebenfalls ein Sublimat liefert, welches bei 128° schmilzt. Es ist also Phtalsäure resp. Phtalsäureanhydrid.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Ausbeute an der neuen Säure nahezu quantitativ genannt werden kann.

### 3. Reduktion der Orthocarbonsäure der Phenylglyoxylsäure. Phtalidcarbonsäure.

Nach den Erfahrungen, welche man über das Verhalten der Phenylglyoxylsäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam gemacht hat, konnte man erwarten, dass die Carbonsäure derselben in gleicher Weise behandelt, die Carbonsäure der Mandelsäure liefern werde. Dies ist nun auch der Fall; indessen ist die Mandelsäure in Folge der Neigung, ein inneres Anhydrid, die Phtalidcarbonsäure, zu bilden, so unbeständig, dass auf ihre Isolirung vorläufig verzichtet wurde.

Zur Reduktion werden 2—3 g Orthocarbonphenylglyoxylsäure in wenig Wasser gelöst, ein grosser Ueberschuss von vierprocentigem Natriumamalgam zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur vollständigen Umwandlung in Phtalidcarbonsäure etwa eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Ist die Lösung nicht allzu verdünnt, dann scheidet sich schon jetzt die Phtalidcarbonsäure in feinen Blättchen ab. Es wird mit Aether ausgeschüttelt, von welchem die Säure sehr leicht aufgenommen wird, so dass 2—3 maliges Ausschütteln genügt, um der Lösung die ganze Menge Phtalidcarbonsäure zu entziehen.

Das ätherische Extrakt hinterlässt beim Verdunsten einen Syrup, der nach wenig Augenblicken zu krystallisiren anfängt und bald ganz erstarrt. In Chloroform und Wasser ist die Säure leicht löslich und wird aus beiden Lösungsmitteln in schönen seideglänzenden Blättchen erhalten. Erwähnenswerth und charakteristisch für die neue Säure ist die grosse Leichtigkeit, mit der sie aus Wasser krystallisirt, trotz-

dem sie darin ziemlich leicht löslich ist. Löst man 1 Theil Säure in etwa 10 Theilen heissem Wasser auf und lässt erkalten, so verstreicht kaum eine Viertelstunde bis zum Beginn der Krystallisation. Der Schmelzpunkt der mehrfach aus Chloroform oder Wasser umkrystallisirten Säure wurde zu  $149.5^{\circ}$  (uncorr.) bestimmt.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Berechnet für die Formel:

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \\   \\ \text{CH} \text{---} \text{O} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$		Gefunden	
		I.	II.
C	60.67	60.69	60.58 pCt.
H	3.37	3.60	3.42 »

Wird Phtalidcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so bleibt sie bis  $180^{\circ}$  unverändert. Bei dieser Temperatur beginnt eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung. Nachdem dieselbe aufgehört hat, lässt man erkalten, wobei der Inhalt des Destillationsgefäßes vollkommen erstarrt. Man übergiesst nun mit siedendem Wasser, in welchem der Körper erst schmilzt und sich nacher auflöst. Derselbe liess sich, wie es zu erwarten war, bald als Phtalid erkennen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt er in feinen Nadeln oder kleinen wasserhellen Tafeln, welche den von Kolbe und Wischin, dann von Hessert angegebenen Formen vollkommen ähnlich sind. Der Schmelzpunkt wurde gleichfalls übereinstimmend bei  $73^{\circ}$  gefunden. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

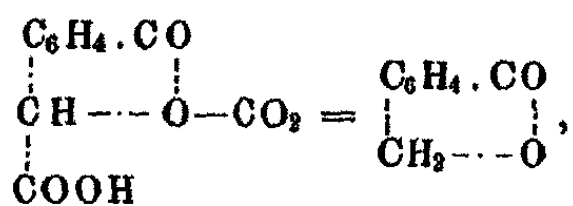
0.0935 Substanz geben  $0.2436\text{CO}_2$  und  $0.038\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \\   \\ \text{C} \text{H}_2 \text{---} \text{O} \end{array}$		Gefunden
C	71.64		71.23 pCt.
H	4.47		4.60 »

Die Zusammenstellung der Formeln der drei erhaltenen neuen Säuren macht den Zusammenhang derselben klar:

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\   \\ \text{CO} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \\   \\ \text{CH} \text{---} \text{O} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$
Orthocarbonsäure der Phenylglyoxylsäure,	Carbonmandelsäure,	Phtalidcarbonsäure.

Die Phtalidcarbonsäure geht durch einfache Kohlensäureabspaltung in Phtalid über,

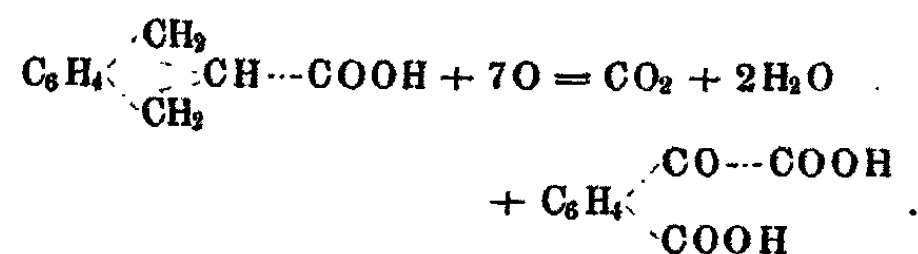


dessen Bildung wohl einen genügenden Beweis für die der Säure selbst zugeschriebene Constitution abgibt. Die Bildung der Phtalidcarbonsäure ist aber ihrerseits ein hinreichender Grund für die Annahme, dass die durch Oxydation der Hydrindonaphthencarbonsäure erhaltene Säure in der That als eine Orthocarbonsäure der Phenylglyoxylsäure aufgefasst werden muss.

Man sieht hieraus, dass bei dieser Oxydation durch Permanganat nicht, wie man nach Analogie der Chinolinderivate annehmen könnte, der Benzol-, sondern der 5gliedrige Ring unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppe gesprengt wird.

Ob diesem Vorgang nach Analogie der von Richard Meyer beobachteten Erscheinungen die Bildung einer Alkoholsäure durch Oxydation des tertiär gebundenen Kohlenstoffatoms vorhergeht, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Der Oxydationsvorgang selbst wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Es geht daraus das interessante Resultat hervor, dass bei Sprengung des fünfgliedrigen Ringes der Säure die Abspaltung eines, dem Ringe zugehörigen Kohlenstoffatoms nicht stattfindet, während bei der Oxydation des Naphtalins bekanntlich 2 Kohlenstoffatome unter Bildung von Phtalsäure eliminirt werden.



## Berichtigungen:

Jahrg. XVII, No. 18, S. 2902, Z. 5 v. u. lies: »Schwefel- und Arsenwasserstoff«  
statt »Schwefel und Arsenwasserstoff«.

» » » 18, » 2902, » 10 v. u. lies: »+6 KOH« statt »+6 K<sub>2</sub> OH«.

---

Nächste Sitzung: Montag, 23. Februar 1885, Abends 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr, im  
Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 23. Februar 1885.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Der Vorsitzende bedauert, die Sitzung mit der Mittheilung von dem Dahinscheiden des auswärtigen Mitgliedes Hrn. J. N. Garret in Fluntern-Zürich eröffnen zu müssen.

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

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

P. Riehm, }  
Wenk, } Karlsruhe i./Br.;  
Lehmann, }  
Richard Otto, Berlin;  
Iwan Bewad, Nowaja-Alexandrya;  
Prof. Dr. J. A. de los Rios, Lima;  
Hugo Nördlinger, Obertürkheim;  
Johannes Schmieder, } Breslau;  
Friedrich Staats, }  
Hugh Binney, } Zürich;  
Oskar Lowman, }  
R. L. Chase, Albany, N. Y. Mass. U. S. A.;  
Dr. Herm. Bauer, }  
Dr. Joseph Klein, } Darmstadt;  
Philipp Reichardt, }  
Jonas Reiss, }  
Ludwig Diehl, }  
Eduard Ristert, }  
E. Richter, } Berlin;  
F. Gross, }  
Paul Challaud, Neuville s./Saône;

Apotheker Th. Lehmann, Görbersdorf;  
 Alfred Coehn, Zürich;  
 Ad. Kaiser, Göttingen;  
 Johannes Kunz,  
 Joseph Rohner, }  
 Adolf Lindemann, } Basel;  
 Richard Siegmund, }  
 Jakob Brack,  
 Joseph Fischer,  
 Dr. Guido Pellizzari, Florenz;  
 Ambrogio Binda, }  
 Robert Schmidt, } Zürich;  
 Robert Lepetit, }  
 Conrad Früh,  
 Jakob Schmid,  
 Alexander Meixner, Frankfurt a./M.;  
 Chas. E. Barmm, Leipzig;  
 Prof. A. Guntz, }  
 Dr. Alfred Perot, } Nancy;  
 Dr. med. Lamblin,  
 Franz Koch, }  
 Joh. Gáspár, } Klausenburg;  
 Karl Jahn, }  
 Maurus Hássák,  
 Dr. Graf Joseph Csáky,  
 Béla von Zajzon, Székely-Udvarhely;  
 Prof. Dr. W. H. Wilson, South-Kensington, London;  
 Prof. Dr. Wilhelm Ostwald, Riga;  
 H. A. Huston, Lafayette, Ind. U. S. A.  
 Moritz Gläser, Bielitz (Oesterr.-Schlesien);  
 Samuel C. Schmuckler, S. B., Reading, Penns.;  
 Albert Weltner, Wiesbaden;  
 E. Mertens, Schöneberg;  
 Dr. William Frear, Washington, D. C., U. S. A.;  
 Dr. Imanuel Munck, Berlin;  
 C. Heydrich, Charlottenburg;  
 Otto Manasse, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

F. W. Busch, cand. pharm., }  
 Kraemerstr. 15, } Rostock (durch O.  
 O. Sohst, Alexandrinenstr. 2, } Jacobsen und H. Meyer);

Dr. Carl Tubbe, Chemiker, Louisenstr. 28, Elberfeld (durch E. Herzog und C. Duisberg);

Robert Wilckens, cand. chem., Karlstrasse, Tübingen (durch K. Klotz und K. Seubert);

Nicolaus v. Klobukow, )

Karl Wohlrab, )

Gustav Luff, )

Georg Panajotow, )

Theodor Zeidler, )

Dmitzi Olschanetzky, )

Johann Hahn, )

Siegmond Waldbott, )

Alexander Dingeldey, )

Emil Zimmer, )

Gerhard Freudenberg, )

Gotthilf Schüle, )

Arthur Simpson, )

München, techn. Hochschule  
(durch W. v. Miller und J.  
Plöchl);

Ernst William Wiltshire, Jasteiner Weg 4, Wiesbaden (durch R. und H. Fresenius);

Gustav Behla, Apotheker, Heilige Geiststr. 52, Berlin (durch C. Liebermann und S. Kleemann);

T. E. Thorpe, Yorkshire College, Leeds (durch A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann);

Adolf Kohner, N. Krausnick-  
strasse 10, )

Emil Lesser, N.O. Neue König-  
strasse 59, )

Berlin (durch H.  
Landolt und R. Weg-  
scheider).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

81. Journal and proceedings of the Royal Society of New South Wales. 1882. Vol. XVI. Sydney 1883.
85. Naturen, 1885. No. 2.
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrgang IX, No. 5. Prag.
151. The Therapeutic Gazzetta. Edited by Wm. Brodie. Vol. VII. 1883. Detroit, Mich., U. S. A.
497. Kahlbaum, Georg W. A. Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. Leipzig 1885.
498. Tolmie, W. Fraser and George M. Dawson. Comparative vocabularies of the Indian tribes of British Columbia. Montreal 1884.
499. Selwyn, Arthur R. C. and G. M. Dawson. Descriptive sketch of the physical geography and geology of the dominium of Canada. Montreal 1884.

500. Counceler, C. und J. v. Schroeder. Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung, geführt am 10. Nov. 1883 zu Berlin. Cassel 1885.
1718. Kauder, Ernst. Produkte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylverbindungen und Weinsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1885.

Der Vorsitzende:  
C. Scheibler.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

### Mittheilungen.

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

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

Im letzten Jahrgang dieser Berichte<sup>1)</sup>, ausführlicher in einer in der Zeitschrift für physiologische Chemie<sup>2)</sup> publicirten Abhandlung, haben wir mitgetheilt, dass wir bei der Spaltung des Conglutins durch Salzsäure optisch aktive, bei der Spaltung des gleichen Eiweissstoffes durch Barytwasser (im verschlossenen Gefäss bei 150—160°) optisch unwirksame Amidosäuren erhielten. Die interessanten Mittheilungen von J. Lewkowitsch<sup>3)</sup> über die Spaltung der inaktiven Mandelsäure in eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Isomere durch Einwirkung von Pilzen veranlassten uns zu untersuchen ob in gleicher Weise die aus dem Conglutin erhaltenen inaktiven Amidosäuren aktiv gemacht werden können. Unsere Versuche, zu denen wir inaktives Leucin und inaktive Glutaminsäure verwendeten<sup>4)</sup>, gaben das gewünschte Resultat, und zwar erhielten wir aus den genannten Körpern durch Einwirkung von *Penicillium glaucum* ein Leucin und eine Glut-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1610.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physiol. Chem. IX, 103.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1568.

<sup>4)</sup> Herrn Dr. Lewkowitsch sind wir zu Dank verpflichtet für Rathschläge, welche er uns in Betreff der Details der Versuchsanordnung auf brieflichem Wege ertheilte.

aminsäure, welche in salzsaurer Lösung nach links drehen, während bekanntlich das gewöhnliche Leucin und die gewöhnliche Glutaminsäure unter den gleichen Umständen rechtsdrehend sind. Näheres über unsere Versuche soll demnächst an anderem Orte in einer ausführlicheren Abhandlung mitgeteilt werden. —

Wir beschäftigten uns auch mit der Frage, aus welchem Grunde wir bei der Spaltung des Conglutins durch Barytwasser optisch unwirksame Produkte erhielten. Es schien angezeigt zu prüfen, ob durch die Einwirkungen, denen während der Spaltung der Eiweisssubstanz die dabei entstehenden Amidosäuren ausgesetzt sind, das optische Verhalten der letzteren eine Aenderung erfährt. Einige mit Leucin angestellte Versuche zeigten, dass man diesen Körper durch Erhitzen mit Barytwasser unter Druck auf 150—160° optisch inaktiv machen kann (schon nach 6—7stündigem Erhitzen war das Drehungsvermögen auf ca.  $\frac{1}{5}$  des ursprünglichen vermindert; mehrtägiges Erhitzen lieferte ein ganz inaktives Leucinpräparat). Durch Erhitzen des Leucins mit Wasser auf 170—180° schien sich das gleiche Ziel nicht erreichen zu lassen (während bekanntlich die Weinsäure sich in solcher Weise in die inaktive Traubensäure verwandeln lässt). Dass man aber auch durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170—180° Amidosäuren inaktiv machen kann, ist aus der Mittheilung zu entnehmen, welche A. Michael und J. Wing über die Darstellung von inaktiver Asparaginsäure vor Kurzem in diesen Berichten<sup>1)</sup> gemacht haben.

Es ist demnach anzunehmen, dass wir bei der Spaltung des Conglutins durch Barytwasser nur deshalb inaktive Producte erhielten, weil die Zersetzung bei 150—160° stattfand und es erscheint möglich, aus Leucin und aus anderen Amidosäuren Isomere von einem dem ursprünglichen entgegengesetzten Drehungsvermögen zu erhalten, indem man jene Körper zunächst in der angegebenen Weise inaktiv macht und sodann der Einwirkung von *Penicillium glaucum* aussetzt.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2984.

75. E. Schulze und E. Bosshard: Ueber das Vorkommen von Glutamin in den Zuckerrüben und über das optische Verhalten desselben.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren haben wir in diesen Berichten<sup>1)</sup> mitgeteilt, dass aus dem Runkelrübensaft durch Ausfällung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds Glutamin ( $C_5H_{10}N_2O_3$ ) zur Abscheidung gebracht werden kann und haben die Eigenschaften dieses Körpers beschrieben<sup>2)</sup>. Dass auch in derjenigen Rübenvarietät, welche man als Zuckerrübe bezeichnet, das genannte Amid sich findet, war deshalb anzunehmen, weil in der Rübenzuckermelasse nach den Untersuchungen Scheibler's Glutaminsäure enthalten ist<sup>3)</sup>. Eine Bestätigung dieser Annahme lieferten einige von uns ausgeführte Versuche; es gelang, aus dem Zuckerrübensaft nach dem in unserer früheren Mittheilung beschriebenen Verfahren einen Körper zu isoliren, welcher in seinen Eigenschaften mit Glutamin übereinstimmte und bei der Zersetzung Glutaminsäure lieferte.

Da bei der polarimetrischen Bestimmung des Zuckers im Rübensaft die in letzterem neben Zucker enthaltenen optisch wirksamen Substanzen einen Fehler hervorbringen, so war es angezeigt, das Glutamin auf sein optisches Verhalten zu untersuchen. Es ergab sich, dass concentrirte, wässrige Glutaminlösungen, welche in 100 ccm circa 4 g Substanz enthielten, keine bestimmbare Drehung der Polarisations-ebene hervorbrachten. Nach dem Zusatz einer Säure aber wurden die Lösungen aktiv; eine Lösung, welche in 20 ccm 1.0 g Glutamin und 0.09 g Schwefelsäure enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat im 200 mm-Rohr  $3^{\circ}$  nach rechts; eine Lösung, welche in 20 ccm 0.541 g Glutamin und 0.06 g Oxalsäure enthielt, drehte unter den gleichen Versuchsbedingungen ungefähr  $1^{\circ}$  nach rechts. Da der Rübensaft wegen seines Gehalts an Oxalsäure und anderen organischen Säuren sauer reagirt, so ist es möglich, dass das in ihm enthaltene Glutamin die Polarisations-ebene dreht; der für die Zucker-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 312.

<sup>2)</sup> Eine ausführlichere Mittheilung über das Glutamin haben wir in den landwirthschaftlichen Versuchsstationen XXIX, S. 295 publicirt.

<sup>3)</sup> Das im Rübensaft vorhandene Glutamin kann nicht unverändert in die Melasse übergehen; beim Kochen des Saftes mit Kalk (bei der sogenannten Scheidung) muss glutaminsaures Calcium gebildet werden.

bestimmung dadurch bedingte Fehler wird aber doch wohl nur ein geringer sein. Gesetzt, dass im Rübensaft 0.5 pCt. Glutamin enthalten ist<sup>1)</sup> und dass letzteres sich so verhält, wie in der mit Oxalsäure versetzten Lösung in dem von uns beschriebenen Versuch, so würde die Drehung nur einige Zehntel Grade der Soleil-Ventzke'schen Scala betragen.

Die Glutaminsäure, welche wir bei Zerlegung des Glutamins mittelst Barytwasser erhielten, war in salzsaurer Lösung stark rechts drehend; ihr Drehungsvermögen stimmte mit demjenigen der durch Zersetzung von Eiweissstoffen mittelst Salzsäure von uns dargestellten Glutaminsäurepräparate überein. Es sei hier daran erinnert, dass die Identität der aus dem Rübensaft gewinnbaren Glutaminsäure und der bei Einwirkung von Säuren auf Eiweissstoffe entstehenden Amidosäure gleichen Namens schon durch frühere Untersuchungen<sup>2)</sup> bewiesen worden ist.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Da das Glutamin durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure vollständig in der Weise zerlegt wird, dass die Hälfte seines Stickstoffs in Ammoniak übergeht, so lässt sich aus der Ammoniakmenge, welche in einer Rübensaftprobe beim Erhitzen mit Salzsäure sich bildet, die Glutaminmenge berechnen, welche in maximo vorhanden gewesen sein kann. Diese Menge betrug für eine Durchschnittsprobe des von uns verwendeten Zuckerrübensaftes 5.96 g pro Liter, für den Saft von Runkelrüben im Mittel ungefähr 4 g pro Liter. Natürlich können diese Zahlen zu hoch sein (auch ist bei Berechnung derselben angenommen worden, dass der Rübensaft vor dem Erhitzen mit Salzsäure gar kein Ammoniak enthielt). Die aus dem Zuckerrübensaft abscheidbare Glutaminmenge betrug circa 1 g pro Liter. Da aber bei der Abscheidung verschiedene Verlustquellen sich geltend machen (man vergl. unsere Abhandlung in den landwirthsch. Versuchstationen XXIX, S. 297), so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass die gewinnbare Glutaminmenge hinter der im Saft im Ganzen vorhandenen Quantität weit zurückbleibt.

<sup>2)</sup> Durch die Untersuchungen, welche der Eine von uns in Verbindung mit Urich ausführte (diese Berichte X, 85, ausführlicher in den landwirthsch. Versuchstationen XX, S. 204), sowie durch die Untersuchungen Scheibler's (diese Berichte XVII, 1725).



76. M. Nencki und N. Sieber: Untersuchungen über den Blutfarbstoff.

(Eingegangen am 21. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinnor.)

IV.<sup>1)</sup>

Die von uns beschriebene Verbindung des Hämins mit Amylalkohol von der Zusammensetzung:  $(C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3)_4C_5H_{12}O$ , im Luftbade bis zu constantem Gewichte bei 130—135° getrocknet, verliert den Amylalkohol vollständig. Bei dieser Temperatur entweicht aber keine Salzsäure, wie überhaupt das Aussehen der Krystalle keine Veränderung erleidet, nur werden sie stark hygroskopisch. Sie sind dann, entsprechend der Formel  $C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3$  zusammengesetzt. Durch Auflösen der bei 130—135° getrockneten Präparate in verdünnter Natronlauge, Fällen des Filtrates mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen des Niederschlages bis zur Entfernung des Chlors, wird daraus reines Hämatin erhalten, dessen Analysen der früher von uns ermittelten Formel:  $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$  entsprechen.

So enthielt ein bei 135° getrocknetes Häminpräparat 62.88 pCt. C, 5.04 pCt. H, 9.08 pCt. N, 5.33 pCt. Cl und 8.94 pCt. Fe.

Die Formel  $C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3$  verlangt 62.91 pCt. C, 5.08 pCt. H, 5.79 pCt. Cl, 9.17 pCt. Fe und 9.17 pCt. N. Der Rest des analysirten Präparates wurde in Hämatin verwandelt, das bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet, bei der Verbrennung folgende Zahlen ergab: 65.01 pCt. C, 5.54 pCt. H, 9.12 pCt. Fe und 9.53 pCt. N.

Die Formel  $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$  verlangt C 64.86, H 5.40 pCt. N und Fe 9.46 pCt.

Ein anderes, ebenso wie das vorherige aus Rinderblut dargestelltes und bei 130—135° getrocknetes Präparat enthielt 62.81 pCt. C, 5.30 pCt. H, 5.49 pCt. Cl und 8.88 pCt. Fe. Ein anderer Theil der analysirten Krystalle wurde in Hämatin verwandelt, das bei der Elementaranalyse 64.60 pCt. C, 5.39 pCt. H und 9.16 pCt. Fe ergab. Wie wir also früher hervorgehoben haben, wird bei der Umwandlung der Häminkrystalle in das Hämatin durch Auflösen der ersteren in Alkalien Salzsäure abgespalten und dafür Wasser in das Molekül aufgenommen, oder vielleicht richtiger das Chlor des Hämins durch Hydroxyl ersetzt.

Die Häminkrystalle lösen sich in etwa 100 Theilen kochenden Eisessigs auf; doch ist Eisessig zum Umkrystallisiren wenig geeignet, da beim Erkalten des heissen Filtrates nur ein geringer Theil des Hämins auskrystallisirt und der grössere in Lösung bleibt. Dagegen werden sowohl die Häminkrystalle, als auch das Hämatin beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid gelöst. Namentlich die ersteren sind

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2270.

darin leicht löslich, so dass in der Siedhitze 7 Gewichtstheile des Anhydrids zur Auflösung von 1 Theil der Häminkrystalle genügen. Längere Zeit am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid gekocht, ändern sowohl das Hämin, wie das Hämatin ihre procentische Zusammensetzung, was auf einen Eintritt der Acetylgruppen in das Molekül schliessen lässt. Die Häminkrystalle scheinen ausserdem mit dem Essigsäureanhydrid eine additionelle Verbindung zu geben. Als wir in einem Versuche 10 g der Häminkrystalle mit dem 9fachen Gewichte des Anhydrids eine Stunde lang am Rückflusskühler kochten, schieden sich aus der heissfiltrirten Lösung beim Erkalten über Schwefelsäure concentrisch gruppirte Krystalle von grosser Unbeständigkeit aus. Man konnte nämlich unter dem Mikroskope verfolgen, wie die Krystalle durch Zusatz von absolutem Alkohol, Eisessig oder Wasser sich zersetzten und in amorphe, körnige Gebilde verwandelt wurden. Auch durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid wird aus den Häminkrystallen keine Salzsäure abgespalten; eine Thatsache, welche zu Gunsten der Annahme spricht, dass in dem Hämin das Chlor nicht als Chlorwasserstoffsäure enthalten, sondern eher an Kohlenstoff oder Eisen gebunden ist. Unsere Untersuchungen über die Einwirkung des Anhydrids auf Hämin und Hämatin sind nicht abgeschlossen. Wir werden später darauf zurückkommen. Sie wurden unterbrochen durch eine krystallinische Proteinsubstanz, welche unsere ganze Aufmerksamkeit auf sich lenkte.

#### V. Das Parahämoglobin.

Die Frage, wie der farbige Bestandtheil der Hämoglobine — das Hämin — mit den Eiweissstoffen verbunden ist, hat uns von Anbeginn unserer Untersuchung beschäftigt. Zu ihrer Beantwortung waren zunächst mehrere Vorfragen zu erledigen.

Von der Thatsache ausgehend, dass die Häminkrystalle leicht Doppelverbindungen eingehen, sahen wir uns veranlasst, zu untersuchen, ob die Hämoglobinkrystalle wirklich absolut chlorfrei sind. Nach Hüfner hat z. B. das Hundehämoglobin annähernd die Formel:  $C_{636}H_{1025}N_{164}FeS_3O_{189}$ . Wenn diese Hämoglobinkrystalle nur eine additionelle Verbindung von Hämin mit Eiweiss wären, etwa nach der Formel:  $C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3 + C_{604}H_{694}N_{160}S_3O_{186}$ , so würde ein solches Molekül nur 0.26 pCt. Cl enthalten und eine so geringe Menge Chlor hätte von den früheren Analytikern entweder übersehen, oder als von Verunreinigung mit Chloralkalien herrührend angesehen werden können. Wir haben deshalb aus Pferdeblut nach dem üblichen Verfahren Hämoglobin dargestellt, in der Absicht, die Krystalle auf ihren Chlorgehalt zu prüfen. Frisches, defibrinirtes Pferdeblut wurde mit dem 9fachen Volumen 4procentiger Kochsalzlösung vermischt und die

nach ruhigem Stehen in flachen Schalen abgeschiedenen Blutkörperchen mit Wasser und Aether, bis die Lösung lackfarben geworden, geschüttelt. Die filtrirte, eiskalte Hämoglobinlösung mit  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens absoluten, ebenfalls auf  $0^{\circ}$  abgekühlten Alkohols versetzt, erstarrte in den meisten Fällen nach 12stündigem Stehen bei  $0^{\circ}$  zu einem Krystallbrei, der abfiltrirt, durch Liegen auf Fliesspapier von dem grössten Theil der Mutterlauge befreit, durch Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser gereinigt wurde. Dieses nur einmal umkrystallisirte, zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepresste, sodann über Schwefelsäure und hierauf bei  $115^{\circ}$  getrocknete Hämoglobin enthielt 0.16 pCt. Cl. Zweimal umkrystallisirtes und dann mit 25 procentigem Alkohol gut ausgewaschenes Hämoglobin war absolut chlorfrei, so dass 7.3414 g der Substanz mit Salpetersäure und etwas salpetersaurem Silber zunächst in einem Erlenmeyer'schen Kolben gekocht, sodann in einer Schale zur Trockne verdunstet und wieder mit Wasser aufgenommen, nicht die geringste Trübung zeigte. Bei diesen Prüfungen auf den Chlorgehalt sahen wir, dass trocknes Hämoglobin von concentrirter Salpetersäure sehr heftig angegriffen und unter Entwicklung rother Dämpfe rasch gelöst wird. Wird das Kochen der salpetersauren Lösung so lange fortgesetzt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, so krystallisirt in den meisten Fällen beim Erkalten noch immer eine organische, sehr beständige Säure aus, die wir Anfangs als ein specifisches Oxydationsprodukt des mit dem Hämin verbundenen Eiweissstoffes angesehen haben. Wir haben deshalb das von unserer Häminbereitung rückständige, mit angesäuertem Amylalkohol extrahirte und fast farblose Eiweiss — das Globin — zunächst scharf getrocknet und sodann in Portionen von je 50 g mit Salpetersäure oxydirt. Wir haben so in grösseren Mengen diese Säure dargestellt und sie als Paranitrobenzoësäure erkannt. Gleichzeitig fanden wir aber, dass nicht allein das Globin, sondern auch andere Eiweissstoffe, wie z. B. das Casein und das Serumweiß mit Salpetersäure oxydirt, ebenfalls Paranitrobenzoësäure liefern. Zu ihrer Darstellung aus den Proteïnsubstanzen hat sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste erwiesen: Ein Gewichtstheil der gepulverten Eiweisssubstanz wird mit dem fünffachen Gewichte rauchender Salpetersäure in einem geräumigen Kolben übergossen und die eintretende, sehr stürmische Reaction durch häufiges Umrühren gemässigt. Hat die Entwicklung rother Dämpfe nachgelassen, so wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis die meiste Salpetersäure entfernt ist. Der hinterbleibende Rückstand besteht vorwiegend aus Oxalsäure, neben der Paranitrobenzoësäure, welche durch kaltes Wasser von einander getrennt werden. Die Paranitrobenzoësäure, welche ungelöst zurückbleibt, wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Blättchen erhalten. Die Elementar-

analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab 50.03 pCt. C, 3.19 pCt. H und 8.19 pCt. N. Die Formel  $C_6H_4(NO_2)CO_2H$  verlangt 50.29 pCt. C, 2.99 pCt. H und 8.39 N. Im Reagenzröhrchen trocken erhitzt, verpuffte die Säure. Der Schmelzpunkt des analysirten Präparates lag bei  $236^\circ$ . Nach Widemann<sup>1)</sup> schmilzt die Paranitrobenzoësäure bei  $238^\circ$ . Wir erhielten zwischen 0.6—1.5 pCt. der rohen Säure von dem Gewichte des angewandten Eiweiss.

Die reinen, zweimal umkrystallisirten und sorgfältig mit 25 procentigem Alkohol ausgewaschenen Hämoglobinkrystalle des Pferdeblutes enthalten ferner keinen Phosphor. 6.4709 g des bei  $115^\circ$  getrockneten Hämoglobins, in einer Silberschaale mit Kali und Salpeter oxydirt, gaben nach dem Auflösen der Schmelze in Salzsäure mit Molybdänsäurelösung nach 12stündigem Stehen eine nicht wägbare Trübung. In zweimal umkrystallisirtem, jedoch nur wenig mit verdünntem Alkohol gewaschenem Präparate fanden wir nach gleicher Methode 0.26 pCt.  $P_2O_5$ . Es geht hieraus sicher hervor, dass die Hämoglobine keine additionellen Verbindungen von salzsaurem, oder etwa phosphorsaurem Hämin mit Eiweissstoffen sind. Einen weiteren Beweis dafür, dass die farbige Gruppe ein untheilbarer Bestandtheil des Hämoglobinmoleküls ist, nämlich die Thatsache, dass das in Wasser lösliche Hämoglobin höchst wahrscheinlich durch Polymerisation in einen Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und total andern Eigenschaften übergeht, haben wir erst später gefunden.

Es war unsere Absicht, die bisherige Vorstellung, dass die Häminkrystalle ein salzsaures Salz des Hämatins sind, durch Darstellung der Salze mit anderen Säuren auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Da aus den rothen Blutkörperchen oder Hämoglobinkrystallen, sobald dieselben nur Spuren von Chloralkalien enthalten, durch Kochen z. B. mit Oxalsäure nicht etwa oxalsaures Hämatin, sondern chlorhaltige und oxalsäurefreie Häminkrystalle entstehen<sup>2)</sup>, so musste zur Darstellung des schwefelsauren oder oxalsauren Salzes absolut chlorfreies Hämoglobin verwendet werden.

Wir haben daher aus Pferdeblut grössere Quantitäten zweimal umkrystallisirten vollkommen chlorfreien Hämoglobins dargestellt und beabsichtigten den lange mit verdünntem Alkohol ausgewaschenen Krystallbrei, nachdem er durch Liegen auf Fließpapier von dem grössten Theil der Mutterlauge befreit war, durch Zusatz des etwa fünf-fachen Volumens 93 procentigen Alkohols zu coaguliren, ähnlich wie wir

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 193, 226.

<sup>2)</sup> Vergl. unsere ausführlichen Mittheilungen im Archiv für exp. Path. u. Pharm. Bd. 18, S. 141, und Cazenouve, Sur l'hématine, Thèse pour le doctorat en médecine. Paris 1876, p. 58.

das früher mit dem Blutkörperchenbrei behufs weiterer Verarbeitung auf das Hämin gethan haben. Da die Masse nicht gleich zu einem Coagulum erstarrte, so setzten wir etwas mehr Alkohol hinzu und liessen sie 16 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 8° ruhig stehen. Die Flüssigkeit verwandelte sich allerdings nach dieser Zeit in eine feste Masse, die aber zu unserer Ueberraschung nicht etwa in Folge der Alkoholeinwirkung aus zersetztem, amorphem Hämoglobin, sondern aus ganz homogenen, rhombischen Prismen von der Farbe des Hämoglobins bestand. Die Krystalle wurden nun abfiltrirt und das absolut farblose Filtrat zeigte uns, dass nichts in Lösung gegangen war. Die Krystalle waren in der That nicht allein in Alkohol oder Aether, sondern auch in Wasser absolut unlöslich und wir erkannten sehr bald, dass wir es hier mit einer isomeren oder polymeren Modifikation der Blutkrystalle zu thun hatten. Wir wollen diese krystallinische Proteïnsubstanz mit dem Namen Parahämoglobin bezeichnen. Die überhaupt zuerst von Reichert beobachteten Blutkrystalle waren der Beschreibung nach jedenfalls nicht Hämoglobin, sondern Parahämoglobin. Auch Kunde erhielt durch Einwirkung von Alkohol auf Meerschweinchenhämoglobin offenbar ebenfalls das entsprechende Parahämoglobin. Doch wurde von Letzterem und den späteren Autoren diese Umwandlung, in der Voraussetzung, dass Alkohol Hämoglobin zersetze, nicht näher untersucht. Ist das Hämoglobin ganz rein, so enthält das daraus dargestellte Parahämoglobin keine körnigen Beimengungen und man kann unmöglich die gut ausgebildeten Krystalle als Pseudomorphosen bezeichnen. Wir werden in unserer ausführlichen Mittheilung noch einmal auf diesen Punkt zurückkommen. Jedenfalls ist diese Substanz durch ihre Entstehungsweise, Zusammensetzung und Eigenschaften nicht allein in der Chemie der Eiweisskörper, sondern der Chemie überhaupt, von hervorragendem Interesse. Wir haben die Krystalle zunächst auf Fliesspapier getrocknet, dann mit viel destillirtem Wasser geschüttelt, wobei sich das ganz unlösliche Parahämoglobin nach einigen Stunden ruhigen Stehens zu Boden setzte, so dass die darüber stehende Flüssigkeit ohne Verlust decantirt werden konnte. Der Bodensatz wurde auf ein Filter gebracht, mit Alkohol und sodann mit Aether sorgfältig ausgewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Bei allen diesen Manipulationen veränderte das Parahämoglobin seine Krystallform nicht im mindesten, wovon man sich durch Vertheilen des Körpers in etwas Alkohol und mikroskopische Besichtigung des Präparates leicht überzeugen konnte. Sie lassen sich auch sehr gut pulvern und geben dann ein hell ziegelrothes Pulver von sammetartigem Aussehen, das über Schwefelsäure getrocknet im Luftbade bei 115—120° noch 1.88 pCt. am Gewichte verliert.

Nach den Bestimmungen Hüfner's<sup>1)</sup> verliert das über Schwefelsäure getrocknete Pferdehäoglobin bei 115° 3.9 pCt. Wasser, demnach genau doppelt so viel als unser Präparat.

Die Elementaranalysen des zunächst über Schwefelsäure, sodann bei 115—120° getrockneten Parahäoglobins aus Pferdeblut ergaben uns folgende Zahlen: Wir stellen sie der leichteren Uebersicht halber mit den Analysen des Pferdehäoglobins von Kossel, Otto und Bücheler zusammen:

	Oxyhäoglobin.			Para-
	Kossel	Otto	Bücheler	häoglobin.
	pCt.	pCt.	pCt.	Nencki u. Sieber pCt.
Kohlenstoff . . .	54.87	54.76	54.40	54.91 u. 54.70
Wasserstoff . . .	6.97	7.03	7.20	7.04 u. 6.97
Stickstoff . . . .	17.31	17.28	17.61	17.04 u. 17.08
Schwefel . . . . .	0.65	0.67	0.65	0.68 —
Eisen . . . . .	0.47	0.45	0.47	0.468 u. 0.467
Sauerstoff . . . .	19.73	19.81	19.67	19.86
	100.00	100.00	100.00	100.00

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung geschah durch Verbrennung mit chromsaurem Blei im offenen Rohre im Sauerstoffstrome. Der Stickstoff wurde aus dem Volumen bestimmt, Schwefel durch Schmelzen mit Kali und Salpeter, das Eisen durch Veraschung grösserer Quantitäten der Substanz, Lösen der Asche in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Wägung nach vorausgehendem Glühen als Eisenoxyd. Wir werden übrigens an anderem Orte ausführlich die Analysen sowohl des Parahäoglobins, wie der vorhergehenden Präparate mittheilen.

Die geringen Differenzen in der procentischen Zusammensetzung des Häoglobins und des Parahäoglobins liegen innerhalb der Fehlergrenzen und es ist zu erwarten, dass die Parahäoglobine anderer Blutarten die gleiche procentische Zusammensetzung wie die zugehörigen Häoglobine haben werden.

Von verdünnten, fixen Alkalien wird das Parahäoglobin beim Umschütteln gelöst. Die braunrothe, alkalische Lösung zeigt im Spectrum einen Absorptionsstreifen im Roth. Säuren erzeugen in der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 8, S. 360.

alkalischen Lösung einen braunen amorphen Niederschlag. Durch verdünnte wässrige Mineralsäuren wird das Parahämoglobin, wenn auch viel langsamer, zersetzt. In alkoholischem Ammoniak halten sie sich dagegen lange unverändert. Mit angesäuertem Alkohol können die Krystalle sogar längere Zeit gekocht werden, ohne sich zu verändern. Sie eignen sich deshalb nicht zur Häminbereitung. Als wir in der Absicht, daraus schwefelsaures Hämin darzustellen, die Krystalle mit Amylalkohol zum Sieden erhitzen und nach dem Ansäuern mit etwas Schwefelsäure noch 10 Minuten lang kochten, blieb fast alles Parahämoglobin unverändert und aus der schwach gefärbten, heiss filtrirten Lösung schieden sich nur wenige amorphe Flocken und Körner aus. Das gleiche Resultat erhielten wir, als wir aus den Krystallen das Hämin mit Amylalkohol und wenig Salzsäure extrahiren wollten. Es ging zwar mehr Hämin in Lösung über, das sich aber ebenfalls beim Erkalten der Lösung amorph abgeschieden hat. Da das reine Oxyhämoglobin, wie wir bei wiederholten Darstellungen gesehen haben, quantitativ in das Parahämoglobin übergeht und das letztere in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist und die Krystallform nicht ändert, im Gegensatz zu den Oxyhämoglobinkrystallen, die sich nur bei niedriger Temperatur unverändert halten, so eignet sich das Parahämoglobin ganz besonders zu Versuchen und Demonstrationen auch in der wärmeren Jahreszeit.

Der Uebergang des in Wasser leicht löslichen Hämoglobins in das Parahämoglobin ist durchaus analog der Umwandlung der löslichen Eiweissstoffe in ihre unlöslichen Modificationen durch die Hitze, oder Alkoholzusatz zu ihren wässrigen Lösungen. Andererseits lässt sich dieser Vorgang wie bei den Aldehyden, oder den Cyanverbindungen nur als Folge einer Atomverschiebung im Molekül auffassen. Diese Atomverschiebung kann entweder nur eine intramolekuläre oder auch eine mit Polymerisation des Moleküls verbundene sein. Dass ein solches Riesenmolekül, wie das Hämoglobin, sich polymerisire, hat für einen physiologischen Chemiker, der bei jedem Gewebe des Thierkörpers höchst complicirt zusammengesetzten Verbindungen begegnet, nichts Befremdendes. Von wesentlicher Bedeutung ist es, dass so oft aus dem Thierkörper chemische Verbindungen möglichst unverändert bei niedriger Temperatur isolirt werden — wir erinnern nur an das Flüssigbleiben des Blutplasma bei 0°, an das Oxyhämoglobin, Myosin, Proton u. dgl. m. —, sie sehr leicht veränderlich und zersetzbar sind.

Loew und Bokorny haben mit Recht behauptet, dass das lebendige protoplasmatische Eiweiss aldehydische Struktur haben müsse und sie haben nachgewiesen, dass die Reduktionsfähigkeit für ammoniakalische Silberlösung nur diesem Eiweiss zukommt. Die Polymerisation des bei niedriger Temperatur und ohne alle Angriffe aus den



rothen Blutzellen isolirten Hämoglobins, ist ein weiterer Beweis dafür, dass der molekulare Bau der lebendigen protoplasmatischen Proteïnsubstanzen, ähnlich wie der der Aldehyde, labile Gruppen enthalten muss. Wir haben schon früher gezeigt, dass der wichtigste Prozess des thierischen Lebens, nämlich die physiologische Oxydation, durch dieses labile, protoplasmatische Eiweiss bewirkt wird und dass alle die Protoplasmagifte, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Metallsalze u. dgl. m., welche die Reduktionsfähigkeit des protoplasmatischen Eiweisses für ammoniakalische Silberlösungen aufheben, dem Organismus einverleibt, die Menge des in den Geweben auftretenden atomistischen Sauerstoffes wesentlich herabsetzen. Vom chemischen Gesichtspunkte aus beruht das Absterben der Gewebe und Aufhören ihrer Funktionen auf einer Atomverschiebung im Molekül des protoplasmatischen Eiweiss und Uebergang in den stabilen Zustand.

Seit den mustergültigen Untersuchungen Schützenberger's wissen wir, dass durch einfache Hydratation das todte Eiweissmolekül vollständig in nur krystalloide Produkte von einfachem molekularem Bau — sie sind fast alle künstlich dargestellt worden — zerlegt werden kann. Mit der Arbeit Schützenberger's hat die analytische Chemie der Eiweisskörper ihren vorläufigen Abschluss gefunden. Wir zweifeln nicht, dass durch Hydratationen und Oxydationen aus den Eiweissstoffen noch verschiedene intermediäre Spaltungsprodukte von hohem Interesse für den thierischen Stoffwechsel isolirt werden. Aber der wesentliche Fortschritt zur Aufklärung der gemeiniglich mit dem Worte »Leben« bezeichneten Erscheinungen ist nur zu erwarten von der Erforschung des Modus, wie diese Spaltungsprodukte mit einander zu den labilen Eiweissmolekülen verkettet sind, wie sie in den lebendigen Zellen enthalten sind. Die Schwierigkeiten, die sich dieser Richtung in der Chemie der Eiweisskörper entgegenstellen, sind nicht unüberwindlich. Die Untersuchungsmethoden werden immer mannichfaltiger und vollkommener und von wesentlichem Vortheil ist hierbei der Umstand, dass allem Anschein nach die meisten dieser labilen Eiweisssubstanzen bei Temperaturen von 0° relativ beständig sind.

Bern, im Februar 1885.





77. **Otto Fischer und Ernst Täuber: Ueber Harmin und Harmalin.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Erkenntniss, dass einige künstlich dargestellte prächtige gelbe Farbstoffe, wie Flavanilin und Chrysanilin zu den Chinolinderivaten gehören, legte die Vermuthung nahe, dass die natürlich vorkommenden gelben Alkaloidfarbstoffe einer ähnlichen molekularen Constitution ihren färbenden Charakter verdanken.

Aus diesem Grunde haben wir das Studium der Alkaloide von *Peganum harmala* wieder aufgenommen, welche zuletzt von Fritzsche<sup>1)</sup> in mehreren sehr umfangreichen Arbeiten behandelt worden sind. Das Harmalin war schon im Jahre 1837 von Goebel<sup>2)</sup> entdeckt worden, während das Harmin von Fritzsche<sup>3)</sup> aufgefunden wurde.

Die beiden Basen wurden von uns genau in der von Fritzsche beschriebenen Weise dargestellt und von einander getrennt, wir verweisen daher auf dessen Vorschrift. Erwähnt sei nur, dass bei der Trennung mittelst Ammoniak einige Vorsicht nöthig ist, da, wenn man letzteres nicht sehr verdünnt und sehr langsam zur Lösung der salzsauren Salze zusetzt, die farrenkrautähnlichen Krystallformen des Harmalins häufig schon dann ausschliesslich auftreten, wenn noch viel Harmin in der Lösung enthalten ist. Um sicher darüber zu sein, ob man es mit reinen Substanzen zu thun hat, empfiehlt es sich, dieselben aus heissem Holzgeist langsam krystallisiren zu lassen; dann kann man auch kleine Mengen Harmin neben viel Harmalin und umgekehrt wenig Harmalin neben viel Harmin noch deutlich erkennen.

Von den Eigenschaften der beiden Alkaloide seien hier folgende kurz hervorgehoben:

Das Harmin krystallisirt aus Holzgeist in ziemlich langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 256—257°, bei welcher Temperatur es sich schwärzt. Es sublimirt theilweise unzersetzt.

Das Harmalin bildet aus Holzgeist krystallisirt kleine deutliche Tafeln, die schwach gelblich sind und bei 238° unter vollständiger Zersetzung schmelzen, nachdem sie schon von 230° an zusammengesintert sind.

Beide Verbindungen sind einsäurige Basen.

<sup>1)</sup> Bullet. de l'acad. de St. Petersb. T. VI, vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 64, 360 ff., 68, 351 ff. 72, 306 ff. 88, 327 ff. 92, 328 und Wörterbuch der Chemie von Fehling.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 38, 363.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 64, 365.

Die Salze des Harmins sind, wie dieses selbst, farblos, in verdünnter Lösung fluoresciren sie indigoblau.

Das Harmalin bildet gefärbte Salze, die in ihrer starken Fluorescenz an die Acridinabkömmlinge erinnern. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf; erwärmt man die Lösung so lange bis Natronlauge nichts mehr fällt und verdünnt dann stark mit Wasser, so erhält man eine Lösung von Harmalinsulfosäure von prächtig himmelblauer Fluorescenz.

Beide Basen geben mit salpetriger Säure weder eine Diazo- noch eine Nitroverbindung.

Kräftige Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Salzsäure entfärben das Harmalin sehr rasch, es entsteht dabei eine neue Base, welche eine Nitroverbindung bildet, ein Zeichen, dass bei der Reduction der Stickstoff betheiligt ist.

Die Elementaranalyse der beiden Verbindungen wurde von uns wiederholt. Die für Harmin gefundenen Zahlen stimmen ziemlich gut zu der von Fritzsche zuletzt dafür aufgestellten Formel  $C_{13}H_{12}N_2O$ , während die für Harmalin gefundenen Werthe ein wenig von den für  $C_{13}H_{14}N_2O$  berechneten abweichen.

Analysen:

	Gefunden für Harmin			Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$
	I.	II.	III.	
C	73.12	72.95	73.26	73.58 pCt.
H	5.74	5.57	5.84	5.66 »

	Gefunden für Harmalin			IV.	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O$
	I.	II.	III.		
C	72.23	72.13	72.36		72.89
H	6.25	6.20	6.43	6.30	6.54

Ob diese Abweichung von einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung herrührt, oder ob dem Harmalin eine andere Formel zukommt, vermochten unsre bisherigen Untersuchungen noch nicht zu entscheiden. Richtig ist jedenfalls die Angabe von Fritzsche, dass Harmalin durch Salpetersäure in Harmin übergeht, jedoch beträgt die Ausbeute dabei nicht über 60 pCt. der Theorie. Auch gelang es uns nicht durch Reduction des Harmins das Harmalin zu regeneriren.

Wir wenden uns nun zur Beschreibung der Umwandlungsproducte der beiden Basen.

#### 1. Harmin.

Einwirkung von Jodmethyl. Wie oben erwähnt enthält das Harmin tertiär gebundenen Stickstoff. Es liefert, demgemäss bei der Behandlung mit Jodmethyl direct ein Jodmethylat von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}N_2OCH_3J$ .

Die Darstellung geschah in folgender Weise:

Harmin ward in Holzgeist gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler gekocht. Schon nach wenigen Minuten schieden sich weisse Nadeln aus, nach 1—2 Stunden war die Reaction beendet. Die Jodmethylverbindung krystallisirt aus heissem Wasser und aus Holzgeist in schönen langen Nadeln, die sich beim Erhitzen von 282° an dunkel färben, zusammensintern und bei 298° vollständig schmelzen.

Analyse:

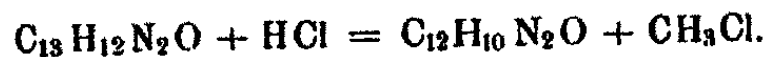
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_2OJ$
J	35.80	35.87

Durch Alkalien und feuchtes Silberoxyd wird das Jodid in eine Ammoniumbase verwandelt, die in Aether unlöslich ist und durch Platinchlorid in salzsaurer Lösung in feinen, in heissem Wasser löslichen Nadelchen gefällt wird.

Die Einführung eines zweiten Moleküles Jodmethyl gelang nicht, selbst bei höheren Temperaturen im zugeschmolzenen Rohr bleibt das Monojodmethylat unverändert.

Einwirkung von Salzsäure. Harmin wurde mit der 6fachen Menge rauchender Salzsäure 8 Stunden im Rohr bei 140° digerirt. Beim Oeffnen des Rohres entwichen Ströme von Chlormethyl, der Röhreninhalt erstarrte gleichzeitig krystallinisch. Er wurde mit Wasser in eine Schale gespült, zur Verjagung der Salzsäure eingedampft, sodann wieder in Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat versetzt. Es entstand hierdurch ein grau gefärbter Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 321° erhalten wurde. Die Verbindung besitzt den Charakter eines echten Phenols, sie ist in Säuren und in kaustischen Alkalien löslich und wird aus der kalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt; wir nennen sie Harmol.

Aus Harmin entsteht Harmol nach folgender Gleichung:



Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt schon bei niedrigeren Temperaturen in gleicher Weise wie Salzsäure.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O$
C	73.04	72.73 pCt.
H	5.20	5.05 >
N	13.61	14.14 >

Harmol zeigt nur in saurer Lösung eine der des Harmins ähnliche violette Fluorescenz. Es ist in Wasser kaum, in absolutem Alkohol schwer, in wässrigem Alkohol ziemlich leicht löslich. Mit

Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid nur ganz schwach erwärmt, liefert es ein in Wasser ausserordentlich leicht lösliches Chlorid.

Oxydation des Harmins mit Chromsäure. 4 g Harmin wurden in 120 g Wasser und 16 g Schwefelsäure (conc.) gelöst und zu der siedenden Flüssigkeit eine Lösung von 10 g Chromsäure in 50 g Wasser innerhalb 2 Stunden in kleinen Portionen zugefügt. Nach mehrstündigem, oft erst nach tagelangem Stehen des erkalteten Oxydationsgemisches schied sich eine gelblich weisse Masse an den Waudungen des Gefässes ab. Dieselbe enthielt eine organische Säure und unverändertes schwefelsaures Harmin. Durch Behandeln des Gemenges mit verdünnter Natronlauge, Filtriren und Fällen des Filtrats mit Schwefelsäure wurde die Säure rein dargestellt. Sowohl durch Krystallisiren aus heissem Wasser, wie auch durch Fällen der heissen sehr verdünnten ammoniakalischen Lösung mit Säuren, lässt sie sich in schönen seidenglänzenden Nadelchen erhalten. Die Ausbeute überstieg niemals 25 pCt. des angewandten Harmins. Nach ihrer Entstehung aus diesem nennen wir sie Harminsäure. Sie besitzt die Zusammensetzung  $C_{10}H_8N_2O_4$ .

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4$
C	54.13	54.54 pCt.
H	3.73	3.63 >
N	12.98	12.73 >

In heissem Wasser ist die Säure schwer löslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol fast ganz unlöslich.

Das Ammonsalz lieferte

mit Silbernitrat eine gelatinöse Fällung,  
mit Chlorbaryum und Chlorcalcium nur bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak einen weissen Niederschlag,  
mit Kupfersalzen einen gelblichen Niederschlag,  
mit Eisenchlorid einen weissen Niederschlag,  
mit Blei-, Zinn-, Quecksilber-, Kobalt- und Nickelsalzen ebenfalls weisse Fällungen.

Verhalten der Harminsäure beim Erhitzen. Die Säure färbt sich von  $300^\circ$  an dunkel, schmilzt bei  $345^\circ$  unter Zersetzung, indem sie Kohlensäure abspaltet und ein krystallinisches Sublimat liefert. Das letztere besitzt ausgesprochen basische Eigenschaften, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, in Wasser ziemlich leicht, schwerer in Aether und Benzol. Für die Analyse wurde die Verbindung aus ganz absolutem Aether krystallisirt und im Vacuum getrocknet.

Analyse:	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2$
C	72.87	72.72 pCt.
H	6.18	6.06 „

Eine Dampfdichtebestimmung der Base konnte aus dem Grunde nur ein annähernd richtiges Resultat liefern, da dieselbe beim Erhitzen eine geringe Zersetzung erleidet.

Es wurde nämlich die Dampfdichte zu 4.2 gefunden (auf Luft bezogen), die berechnete ist 4.57. Die Verbindung entsteht aus Harminsäure nach folgender Gleichung:



in nahezu theoretischer Menge.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 183°. Von den Salzen sind das Platin- und das Goldsalz charakteristisch. Beide sind in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisiren aus heissem Wasser in schönen gelben Nadelchen.

Analyse des Platinsalzes:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_8N_2HCl)_2PtCl_4$
Pt	28.91	28.88 pCt.

Aus den beschriebenen Thatsachen ergibt sich, dass bei der Oxydation der Harmins mit Chromsäure das im Harmin vorhandene Methoxyl, sowie 2 Kohlenstoffatome abgespalten, während 2 andere Kohlenstoffatome in Carboxylgruppen übergeführt werden. Da nun das Harmol ein echtes aromatisches Phenol ist, so ergibt sich weiter, dass bei der Bildung der Harminsäure ein im Harmin vorhandener Benzolring in derselben Weise oxydirt wird, wie dies bei der Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin geschieht.

Für die Constitution des Harmins gewinnt somit die Verbindung  $C_8H_8N_2$ , die noch beide Stickstoffatome des Ausgangsmaterials enthält, die ferner, ebenso wie Harmin eine einsäurige Base ist, ein entscheidendes Interesse.

Aus den Eigenschaften dieser Substanz, sowie des Harmins, muss man wohl schliessen, dass der Stickstoff in ihr in ringförmiger Bindung mit dem Kohlenstoff sich befindet. Die Base könnte dann entweder zwei Pyridinringe in derselben Weise mit einander verkettet enthalten, wie zwei Benzolringe zum Naphtalin verkettet sind, oder aber es können beide Stickstoffatome sich in demselben Kern befinden, dann würde die Muttersubstanz des Harmins etwa eine Chinoxalin-ähnliche sein.

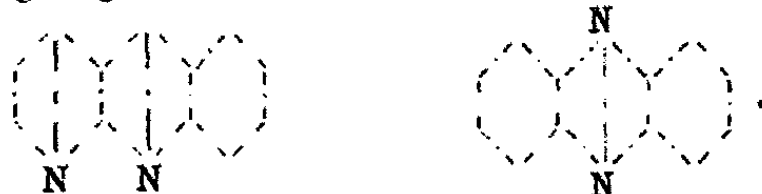
In beiden Fällen müsste ausserdem Reduktion stattgefunden haben, da die Base  $C_8H_8N_2$  2 Wasserstoffatome mehr enthält als das Chinoxalin, sowie das noch unbekanntes oben erwähnte Pyridinderivat.

Diese Reduktion kann nur am Kohlenstoff, nicht am Stickstoff eingetreten sein, weil die Base keine Nitroverbindung liefert.

Für die Verbindung  $C_3H_8N_2$  ergibt sich dann vielleicht eins der beiden folgenden Formelbilder:



wonach man für das Harmin zu einer der beiden folgenden Anschauungen gelangen würde:



Beide Formelbilder erinnern an das Acridin, womit auch die Fluorescenz der Abkömmlinge des Harmins im Einklange steht.

Wir geben diese Anschauung vorläufig noch mit aller Reserve, und werden unsere Untersuchungen fortsetzen, sobald wir in den Besitz des nöthigen Materials gelangt sind.

## 2. Harmalin.

Einwirkung von Jodmethyl. Jodmethyl wirkt auf Harmalin genau in derselben Weise ein wie auf Harmin. Es bildet sich dabei eine Jodmethylverbindung, die sich durch gelbliche Farbe, grössere Löslichkeit und den Schmelzpunkt  $260^\circ$  von der des Harmins unterscheidet, im Uebrigen sind die Eigenschaften mit der entsprechenden Harminverbindung übereinstimmend.

Analyse:		
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{17}N_2OJ$
J	35.34	35.67 pCt.

Einwirkung von Salzsäure. Auch Salzsäure wirkt auf Harmalin in derselben Weise ein wie auf Harmin. Das dabei entstehende Phenol, welches wir Harmalol nennen, besitzt die Eigenschaften eines wirklichen Farbstoffs. Es bildet ein orange- bis ziegelrothes krystallinisches Pulver, das in Wasser einigermaassen löslich ist. Seine wässrige Lösung besitzt eine prächtige, an die des Acridins erinnernde grüne Fluorescenz, die durch Alkali fast verschwindet, durch Säure schwächer wird. Die Faser wird durch die wässrige Lösung, selbst in grosser Verdünnung noch, intensiv gelb gefärbt.

Beim Erhitzen färbt sich die Substanz schon von  $180^\circ$  an dunkel und schmilzt bei  $212^\circ$  unter Blasenentwicklung.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser in kleinen gelben Nadeln.

Durch Oxydation mit Chromsäure konnte Harminsäure aus Harmalin bisher nicht gewonnen werden.

Neben Harmin und Harmalin findet sich in den Samen von *Peganum Harmala* noch ein intensiv gelber Farbstoff.

Da derselbe in Alkalien und Säuren löslich ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Farbstoff mit Harmalol identisch ist.

Dies, sowie den Zusammenhang zwischen Harmin und Harmalin endgültig festzustellen, bleibt ebenfalls späteren Untersuchungen vorbehalten.

**78. A. Winkelmann: Zu der Abhandlung des Hrn. Landolt:  
»Ueber die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in  
wässrigen Lösungen«.**

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der oben citirten Arbeit<sup>1)</sup> hat Hr. Landolt gezeigt, dass die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in ihren wässrigen Lösungen von der Wassermenge und von der Temperatur abhängt. Die von Hrn. Landolt aufgestellte Formel, welche seine sämtlichen Versuche umfasst, lautet:

$$E_t = n(0.6428 - 0.02553 \cdot t + 0.000272 t^2) \quad (I)$$

Hier bezeichnet E die Existenzdauer, n die Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil  $H_2S_2O_3$  und t die Temperatur.

Während die obige Formel eine sehr einfache Beziehung der Existenzdauer zur Wassermenge n darstellt, ist die Abhängigkeit derselben von der Temperatur eine complicirte. Es soll im Folgenden eine Betrachtung mitgetheilt werden, welche unter Annahme gewisser Hypothesen auch hierfür einen einfachen Zusammenhang ergibt.

Das Zerfallen der unterschwefligen Säure in schweflige Säure und Schwefel und die dadurch eintretende Trübung der Mischung wird bedingt durch den Zusammenstoß bestimmter Moleküle. Je häufiger und je stärker diese Moleküle pro Volumeinheit zusammen-

<sup>1)</sup> Landolt, diese Berichte XVI, 2958.

stossen, um so schneller wird der Schwefel ausgeschieden, um so kürzer ist daher die Existenzdauer der unterschwefligen Säure. Beschränkt man sich bloss auf den Einfluss der Temperatur, so ist es nicht nothwendig, die Moleküle selbst, deren Zusammenstoss maassgebend ist, näher zu bestimmen, sondern es genügt, die Aenderungen zu betrachten, welche diese Stösse durch Temperaturänderungen erleiden.

Nimmt man an, dass die mittlere Geschwindigkeit der Gewichtsmoleküle bei einer bestimmten Temperatur  $v$  sei, so ist die Stärke eines Stosses proportional  $v$ , und da ferner die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit *ceteris paribus* ebenfalls proportional  $v^2$  oder dem Quadrat der Geschwindigkeit ist. Die Existenzdauer wird daher umgekehrt proportional  $v^2$  sein, oder

$$E = \frac{n \cdot a}{v^2}$$

wo  $a$  eine Constante bezeichnet.

Ueber die Geschwindigkeit der Moleküle im flüssigen Zustande ist nun direkt nichts weiter bekannt, als dass dieselbe mit wachsender Temperatur zunimmt. Betrachtet man aber die Erklärung des Verdampfungsprocesses, wie sie von Clausius gegeben wurde, so liegt die Annahme nahe, dass die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle in einer nahen Beziehung zu dem Drucke des gesättigten Dampfes der gleichen Flüssigkeit stehe. Unter der Voraussetzung, dass dieser Druck proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit  $v$  ist, wird die Existenzdauer

$$E_t = \frac{n \cdot A}{p_t} \quad (\text{II})$$

wo  $p_t$  den Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur  $t$  und  $A$  eine Constante bezeichnet.

Die Formel (II) wurde an den Beobachtungen Landolt's geprüft. Da das Wasser in den Mischungen immer bedeutend vorherrschend war, wurden für  $p_t$  die Drucke des gesättigten Wasserdampfes eingeführt; die Constante  $A$  wurde 3.85 gesetzt. Das Resultat der Prüfung ist in der folgenden Tabelle mitgetheilt; gleichzeitig sind die Werthe angegeben, welche Hr. Landolt nach der Formel (I) berechnet hat.



No. der Mischung	t = 10°; p = 9.14.				t = 20°; p = 17.86.				t = 30°; p = 31.51.						
	E		Differenz		E		Differenz		E		Differenz				
	beob.	ber. L.	ber. W.	L.	W.	beob.	ber. L.	ber. W.	L.	W.	beob.	ber. L.	ber. W.	L.	W.
I.	21.7	21.4	21.7	-0.3	0.0	11.5	12.4	11.4	+0.9	-0.1	6.5	6.3	6.3	-0.2	-0.2
II.	28.8	28.6	29.1	-0.2	+0.3	16.1	16.6	15.3	+0.5	-0.8	8.7	8.4	8.4	-0.3	-0.3
III.	43.3	43.2	43.9	-0.1	+0.6	24.0	25.1	23.1	+1.1	-0.9	12.8	12.7	12.7	-0.1	-0.1
IV.	58.0	57.7	58.6	-0.3	+0.6	32.6	33.5	30.8	+0.9	-1.8	16.5	16.9	17.0	+0.4	+0.5
V.	74.0	72.2	73.4	-1.8	-0.6	40.4	42.0	38.6	+1.6	-1.8	20.6	21.2	21.3	+0.6	+0.7
VI.	86.2	86.7	88.1	+0.5	+1.9	48.4	50.4	46.4	+2.0	-2.0	25.5	25.5	25.6	0.0	+0.1
VII.	102.1	101.3	102.9	-0.8	+0.8	56.9	58.8	54.2	+1.9	-2.7	29.6	29.7	29.8	+0.1	+0.2
VIII.	118.4	115.8	117.6	-2.6	-0.8	64.0	67.3	61.9	+3.3	-2.1	33.0	34.0	34.1	+1.0	+1.1
			Summa	6.6	5.6				12.2	12.2				2.7	3.2

No. der Mischung	t = 40°; p = 54.87.						t = 50°; p = 91.98.					
	beob.		E berechn.		Differenz		beob.		E berechn.		Differenz	
	L.	W.	L.	W.	L.	W.	L.	W.	L.	W.	L.	W.
I.	3.6	3.6	2.9	3.6	-0.7	0.0	2.2	2.2	2.4	2.2	+0.2	0.0
II.	4.7	4.8	3.9	4.8	-0.8	+0.1	3.1	3.1	3.2	2.9	+0.1	-0.2
III.	7.1	7.3	6.0	7.3	-1.1	+0.2	4.4	4.4	4.8	4.4	+0.4	0.0
IV.	9.2	9.7	7.9	9.7	-1.3	+0.5	5.6	5.6	6.4	5.8	+0.8	+0.2
V.	11.4	12.2	9.9	12.2	-1.5	+0.8	7.1	7.1	8.1	7.3	+1.0	+0.2
VI.	14.6	14.7	11.9	14.7	-2.7	+0.1	8.5	8.5	9.7	8.8	+1.2	+0.3
VII.	16.4	17.1	13.9	17.1	-2.5	+0.7	10.3	10.3	11.3	10.2	+1.0	-0.1
VIII.	19.5	19.6	15.9	19.6	-3.6	+0.1	11.4	11.4	12.9	11.7	+1.5	+0.3
		Summa			14.2	2.5					6.2	1.3

Die Summen der Differenzen sind ohne Rücksicht auf das Vorzeichen gebildet.

Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich, dass die Formel (II), welche nur eine Constante enthält, die Beobachtungen besser darstellt (wenigstens in den höheren Temperaturen von 40° und 50°), als die Formel (I) mit drei Constanten. Zur weiteren Prüfung der Gleichung (II) wäre es wünschenswerth, Beobachtungen anzustellen, bei denen nicht Wasser, sondern eine andere Flüssigkeit im Ueberschuss vorhanden ist, oder bei denen wenigstens der Druck der gesättigten Dämpfe einen grösseren Unterschied gegenüber dem Drucke der Wasserdämpfe zeigt.

Hoheheim, im Februar 1885.

#### 79. Ad. Claus: Ueber die alkylirten Chinolinderivate.

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

In dem letzten Hefte dieser Berichte, pag. 29 hat Herr Bernthsen über einige Versuche berichtet, mit denen er meint, die von mir aufgestellte Ansicht, nach welcher die aus den Halogenalkyladditionsprodukten des Chinolins sich ableitenden Basen nicht als Ammoniumhydroxyde aufgefasst werden dürfen, widerlegt zu haben. — Wie wenig die von Herrn Bernthsen vorgeführten Versuche zu einer derartigen Schlussfolgerung berechtigen, mögen die folgenden kurzen Bemerkungen zeigen.

Zunächst glaubt Hr. Bernthsen dadurch, dass er mit Chinaldin die analogen Reaktionen, wie mit Chinolin ausgeführt hat, einen solchen Beweis erhalten zu haben, denn da in dem Chinaldin die  $\alpha$ -Stelle neben dem Chinolinstickstoffatom durch Methyl besetzt ist, in den von mir für die Alkylchinoline gegebenen Formeln aber ein an dieser  $\alpha$ -Stelle befindliches Wasserstoffatom in Anspruch genommen sei, so könnte die von mir gegebene Constitutionsformel nicht richtig sein! dabei hat Hr. Bernthsen aber übersehen, oder wenigstens nicht in Berücksichtigung gezogen, dass es sich bei der von mir entwickelten Ansicht über diese neuen Chinolinbasen bisher noch nicht um die Stellung des mit dem Halogenatom zusammen sich abspaltenden Wasserstoffatoms gehandelt hat und hat handeln können, sondern dass der von mir ausgesprochene Gedanke im wesentlichen darin

bestand, dass für die Bildung der neuen eigenthümlichen Basen nicht Hydroxyl für Halogen eingeführt, sondern Halogenwasserstoff abgespalten wird, und dass, wenn ich zur Erklärung des Vorgangs in den von mir gegebenen Formeln gerade das dem Stickstoffatom zunächst stehende, in  $\alpha$ -Stellung befindliche Wasserstoffatom als für die Abspaltung in Funktion getreten dargestellt hatte, dieses Wasserstoffatom nur beispielsweise und der Einfachheit wegen gewählt war, dass aber an die Behauptung, dass es nur dieses Wasserstoffatom, und nicht eben so gut ein jedes Andere, sein könne, welches in Betracht zu ziehen sei, nicht im entferntesten gedacht werden konnte! — Gebe ich Hrn. Bernthsen also gerne zu, dass sein Versuch mit Chinaldin absolut beweist, dass es in diesem Fall nicht ein in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff stehendes Wasserstoffatom sein kann, welches mit Chlor als Salzsäure austritt, dass also, allgemein gesagt, für die Reaktion kein  $\alpha$ -Wasserstoffatom vorhanden zu sein braucht; so kann ich andererseits aber Hrn. Bernthsen um so weniger die Berechtigung gestatten, aus seinem Chinaldin-Versuch den Schluss zu ziehen, dass die Entstehung der Basen überhaupt nicht durch Halogenwasserstoffabspaltung erfolgen könne.

Nicht anders steht es mit dem zweiten Versuch des Hrn. Bernthsen über die Zersetzung des Benzylchinolins in höherer Temperatur: dass diese neuen alkylirten Chinolinderivate nicht unzersetzt flüchtig sind, wusste ich schon lange, und dass aus Benzylchinolin wie Aethylchinolin bei der Destillation wieder etwas Chinolin regenerirt wird, das war schon bei unserer ersten Untersuchung von Himmelmann festgestellt worden; aber ein besonderes Gewicht auf diese Reaktion zu legen, dazu schien mir keine Veranlassung vorhanden: Hatte ich doch diese neuen Basen als in ihren Eigenschaften zwischen den tertiären Aminen und den Ammoniumoxydbasen stehend bezeichnet, und mit der Annahme von fünfwerthigem Stickstoff in ihrem Molekül schien mir ihre Eigenschaft, nicht unzersetzt flüchtig zu sein, in natürlichem Einklang zu stehen! Ebenso konnte bei der grossen Beständigkeit, welche dem Chinolinmolekül eigen ist, nicht auffallen, dass sich dasselbe bei der Zersetzung dieser seiner nichtflüchtigen Abkömmlinge in nicht unbedeutender Menge regenerirt: Inwiefern man aber mit diesem Zersetzungs Vorgang den Beweis dafür geliefert zu haben glauben kann, dass, weil aus diesen Basen wieder Chinolin erhalten werden kann, dieselben Ammoniumoxydhydrate sein, also die Hydroxylgruppe enthalten müssten, das ist mir unerfindlich! Ja selbst wenn Hr. Bernthsen unter den Destillationsprodukten des Benzylchinolins etwas Benzylalkohol hätte auffinden können — was ihm jedoch nicht gelungen ist — so würde ich auch darin bei der grossen Fähigkeit dieser Basen, Wasser festzuhalten, noch keinen

Beweis für des Hrn. Bernthsen Meinung anerkennen können. — Wie ich schon mehrfach hervorgehoben habe, weichen diese Basen von den sogenannten Ammoniumhydroxyden in hervorragend charakteristischen Eigenschaften so wesentlich ab, dass diese Unterschiede mir zwingend erscheinen, in ihnen eine neue Klasse von Verbindungen zu constatiren: Zu diesen Eigenschaften rechne ich vor Allem die Fähigkeit ihrer Salze durch Alkalien zerlegt zu werden, ihre Löslichkeit in Aether und die Eigenschaft ihrer kohlensauren Salze, beim Trocknen (auch über Schwefelsäure) die Kohlensäure zu verlieren! Auch die Eigenschaften der durch Verharzung an der Luft so leicht aus ihnen entstehenden Produkte schienen mir gegen ihre Auffassung als Ammoniumhydroxyde zu sprechen: denn diese in concentrirten Säuren löslichen, aber nicht mehr basischen Verbindungen müssten ihrer Zusammensetzung nach als die Anhydride der Ammoniumhydroxyde erscheinen, von denen man doch entschieden erwarten sollte, dass sie beim genügenden Behandeln mit Säuren wieder die Ammoniumsalze bilden würden, was aber bekanntlich nicht der Fall ist.

Was endlich die Bezeichnung unserer Basen anbetrifft, so sei um für die Zukunft Verwechslungen vorzubeugen, noch eine Bemerkung gestattet: Hr. Bernthsen nennt die Verbindungen in der Ueberschrift seines Aufsatzes allgemein »Ammoniumbasen« und sagt dann einige Zeilen weiter: »ich (Claus) bestritte, dass es Ammoniumbasen seien;« das ist nicht korrekt: Auch nach meiner Auffassung sind diese Verbindungen Ammoniumbasen, insofern sie fünfwerthigen Stickstoff enthalten, und basische Eigenschaften besitzen: Vielmehr bestreite ich nur, dass sie Ammoniumhydroxyde sind, also dass sie zu derjenigen Klasse von Ammoniumbasen gehören, die bis jetzt allein genauer bekannt sind. Es dürfte sich demnach empfehlen die beiden Begriffe: »Ammoniumbasen« (als den weiteren) und »Ammoniumhydroxyde« (als den engeren) auseinander zu halten: Ein Bedürfniss, das übrigens auch andererseits empfunden zu sein scheint, insofern z. B. Hr. Bernthsen selbst an einzelnen Orten von »wirklichen Ammoniumbasen« spricht.

Freiburg i./E., Februar 1885.

80. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrrolmethylketon.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Der grösste Theil der der Pyrrolreihe angehörigen Körper widerstehen nicht der Einwirkung von Salpetersäure: ein Grund, wesshalb bisher so wenig Nitroverbindungen dieser Gruppe bekannt waren. Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Danesi Gelegenheit, zwei Nitroabkömmlinge des Pyrocolls, das Dinitropyrocoll und die Mononitro- $\alpha$ -carbopyrrolsäure zu beschreiben; es waren dies bislang die einzigen bekannten Nitroverbindungen dieser Reihe. Da nun das Pyrocoll, d. h. das Anhydrid der  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure ein sehr beständiger Körper, vielleicht der beständigste der ganzen Reihe, ist, so war es etwas schwierig, einen andern zu finden, der in derselben Weise nicht durch die Einwirkung der Salpetersäure zerstört worden wäre.

Wir haben uns daran gemacht, die Einwirkung der Säure auf das Pyrrolmethylketon oder *ps*-Acetylpyrrol zu versuchen, und haben durch den Versuch unsere Voraussetzungen bestätigt gefunden. Wir geben hier eine kurze Beschreibung der von uns bisher erhaltenen That-sachen und werden später, wenn wir unsere Untersuchung beendet haben, ausführlicher an dieser Stelle hierüber berichten.

Salpetersäure zerstört bei höherer sowie bei gewöhnlicher Temperatur das *ps*-Acetylpyrrol, indem sie es völlig oxydirt. Wir haben daher kleine Mengen dieses Körpers (4—5 g) in eine Reihe von Kölbchen, die rauchende Salpetersäure enthielten und die durch eine Eis-Kochsalzmischung auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt waren, eingetragen. Die Salpetersäure färbt sich anfangs stark rothbraun, aber die Färbung verschwindet wieder beim Umschütteln der Flüssigkeit. Nachdem das Eintragen beendigt, wurde die Säure in auf  $0^{\circ}$  abgekühltes Wasser eingetragen. Die Lösung besitzt eine gelbe Farbe und setzt nach einiger Zeit kleine Nadeln ab, die das »Mononitropyrrylmethylketon,  $C_4H_7(NO_2)NHCOCH_3$ «, darstellen. Diese Verbindung erhält man in grösserer Menge beim Behandeln der wässrigen Lösung mit Aether. Der Aetherauszug seinerseits mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron geschüttelt, färbt sich stark gelb und giebt an letzteres ein Gemenge von Körpern ab, deren Untersuchung uns augenblicklich noch beschäftigt. Die Aetherlösung, die auf diese Weise von fremden Körpern befreit wurde, lässt beim Abdampfen krystallinisches, fast reines Mononitro-*ps*-acetylpyrrol zurück. Die wässrige, mit Aether

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1082.

erschöpfte Flüssigkeit, giebt beim Eindampfen beachtenswerthe Mengen von Oxalsäure.

Um die neue Verbindung völlig zu reinigen, krystallisirt man sie aus Alkohol um und erhält so kleine, leicht gelb gefärbte Prismen, die bei 196—197° schmelzen. Das Mononitropyrrylmethylketon löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Kalilauge; die alkalische Lösung ist gelb und lässt beim Eindampfen kleine Nadelchen, die sich in Wasser wieder lösen. Beim Behandeln einer wässrigen, warmen Lösung des Körpers mit salpetersaurem Silber tritt keine sichtbare Einwirkung ein, fügt man jedoch einige Tropfen Ammoniak hinzu, so erhält man beim Abkühlen eine Fällung von kleinen gelben Nadeln, die eine der Formel  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{NAg} \cdot \text{COCH}_3$  entsprechende Zusammensetzung besitzen.

Wir werden die Reduktion dieser, sowie die der übrigen sich wahrscheinlich bei der Einwirkung bildenden Nitroverbindungen versuchen, und hoffen hierüber bald ausführlich berichten zu können.

Roma, Istituto chimico, 4. Januar 1885.

**Sl. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf die Kaliumverbindung des Pyrrols.**  
(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entstehen bei der Einwirkung des Acetylchlorids auf Pyrrolkalium neben viel Acetylpyrrol auch kleine Mengen des damit isomeren Pyrrylmethylketons<sup>1)</sup>, es war daher zu erwarten, dass durch Behandlung des Pyrrolkaliums mit Chlorkohlenoxyd neben Carbonylpyrrol,  $\text{CO}(\text{NC}_4\text{H}_4)_2$ , auch ein ketonartiger Körper von der Formel

$$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{NH} \end{array}$$

entstehen würde, welcher nach der neulich vorgeschlagenen Bezeichnungsweise<sup>2)</sup> Dipyrrylketon genannt werden könnte.

Die Reaktion, die wir nun beschreiben werden, verläuft auch wirklich in der erwarteten Weise. Das Chlorkohlenoxyd wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig auf das Pyrrolkalium ein,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2353.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2945.

so dass es nothwendig ist, absoluten Aether als Verdünnungsmittel anzuwenden. Wir haben eine Lösung von 10 g Phosgen in 50 g Benzol<sup>1)</sup> in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben eintropfen lassen, in welchem sich 20 g (berechnet 21.21) Pyrrolkalium befanden, die in 250 ccm absoluten Aether vertheilt waren. Die Reaktion beginnt in der Regel erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade, wird dann aber gleich so heftig, dass man den Kolben von aussen kühlen muss. Wenn die stürmische Reaktion nachgelassen hat, erhitzt man noch während einer Stunde auf dem Wasserbade. Der Kolbeninhalt besteht aus einer gelben Flüssigkeit und aus einem braunen Bodensatz, der das in der Reaktion entstandene Chlorkalium enthält. Man filtrirt und wäscht den Rückstand mit wasserfreiem Aether aus; beim Abdestilliren des Filtrates hinterbleibt ein dickflüssiges, fast schwarzgefärbtes Oel, welches nur sehr langsam krystallisirt und mit Wasserdämpfen destillirt wurde.

Im Anfang geht eine ölige Flüssigkeit über, die noch benzolhaltig ist, später, wenn die öligen Tropfen fest zu werden beginnen, wechselt man die Vorlage und fängt so ein zum Theil schon im Kühlrohre erstarrendes Oel auf. Die Operation wird so lange fortgesetzt, bis nur mehr reines Wasser überdestillirt. Der Rückstand besteht aus einer gelbbraunen Flüssigkeit und aus einer harzigen Masse.

Der mit Wasserdämpfen flüchtige feste Körper ist

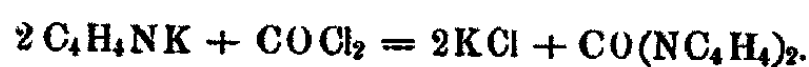
das Carbonylpyrrol oder Ditetrolharnstoff



welcher mit Aether dem wässerigen Destillate, in welchem er vertheilt war, entzogen wird. Beim Verdaunen des Aethers hinterbleibt die neue Verbindung als strahlig-krystallinische Masse zurück. Zur Reinigung wird dieselbe aus heissem Petroläther unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält beim Erkalten der Lösung grosse, weisse Krystalle, die bei 62–63° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden		Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O
C	67.53	67.18	67.50
H	5.47	5.26	5.00.

Die Bildung des Carbonylpyrrols kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



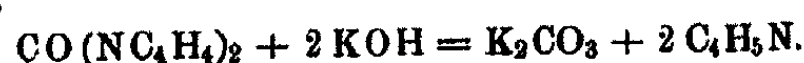
Aus 30 g Pyrrolkalium wurden 15 g der neuen Verbindung erhalten.

<sup>1)</sup> Wir haben die 20procentige Phosgenlösung in Benzol von C. A. F. Kahlbaum angewendet.



Das Carbonylpyrrol ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und siedet unzersetzt gegen 238°. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Petroläther und ist unlöslich in Wasser. Behandelt man seine alkoholische Lösung mit Silbersalpeter, so erhält man eine schmutzigweisse Fällung, die sich auf Zusatz von Ammoniak vermehrt, aber in einem Ueberschuss des letzteren löslich ist. Nach kurzer Zeit schwärzt sich die entstandene Fällung unter Bildung eines Silberspiegels. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das Acetylpyrrol.

Wässrige Salzsäure wirkt nicht in der Kälte auf das Carbonylpyrrol ein; beim Erhitzen erhält man eine rothbraune Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen neben unveränderter Substanz braune Flocken eines harzartigen Körpers ausscheiden. Von siedender Kalilauge wird das Carbonylpyrrol leicht in Pyrrol und Kohlensäure gespalten:



Lässt man eine verdünnte Lösung des Carbonylpyrrols in Petroläther langsam verdunsten, so erhält man leicht grosse, gut ausgebildete Krystalle, die fast immer im Inneren hohl sind, und deshalb erhebliche Mengen von Mutterlauge einschliessen.

Die krystallographischen Messungen, die wir Herrn G. La Valle verdanken, theilen wir weiter unten mit. Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das Pyrrolcarbamid, oder Monotetrolharnstoff<sup>1)</sup>, dargestellt, um seine Krystallform mit jener des Carbonylpyrrols zu vergleichen. Herr G. La Valle, der auch diese Verbindung krystallographisch untersucht hat, findet, dass diese Körper krystallographisch sehr ähnlich sind, während der Monotetrolharnstoff in keiner krystallographischen Beziehung zu dem isomeren Carbopyrrolamid steht.

Wir wollen an dieser Stelle noch Einiges über das Pyrrolcarbamid hinzufügen zu dem, was seiner Zeit Ciamician und Dennstedt<sup>2)</sup> über diese Verbindung mitgetheilt haben. Wir haben gefunden, dass bei der Darstellung des Tetrolurethans, aus dem man durch Behandlung mit Ammoniak den Tetrolharnstoff erhält, es vortheilhafter ist, eine stärkere Verdünnung, als die damals angegebene, zu gebrauchen. Es empfiehlt sich auf 25 g Pyrrolkalium 100 ccm wasserfreien Aether zu verwenden; auf diese Weise ist die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf das Pyrrolkalium eine weniger heftige. Wir haben noch gefunden, dass der Schmelzpunkt des Monotetrolharnstoffs bei 165—166° liegt, anstatt bei 167°, wie damals angegeben wurde.

<sup>1)</sup> Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XV, 2580.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2580.

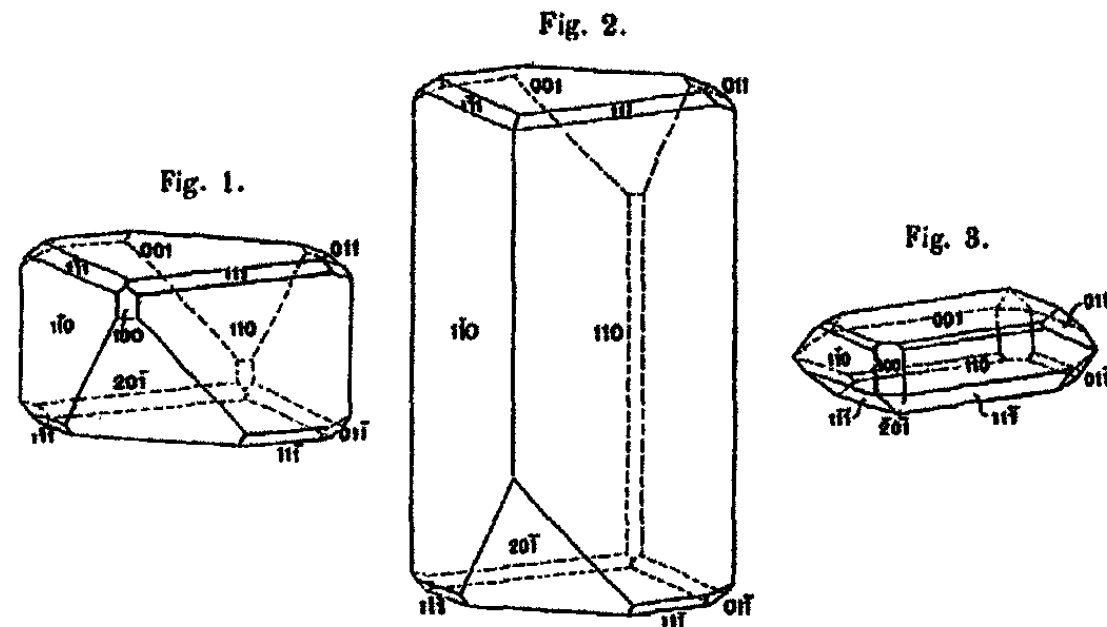
## Krystallform des Carbonylpyrrols.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1.168836 : 1 : 0.718899,$$

$$\beta = 87^\circ 10'.$$

Beobachtete Formen und Combinationen:

(110), (100), (001), (011), (111), ( $\bar{1}11$ ), ( $\bar{2}01$ ).

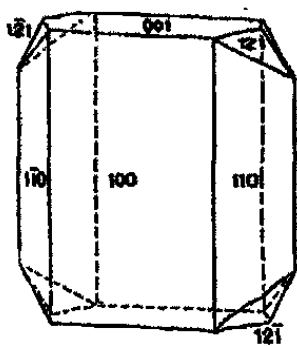
Winkel	Gemessen	Berechnet
100 : 001	87° 10' —	*
110 : 010	40° 35' —	*
111 : 110	45° 38' —	*
111 : 001	42° 34' —	42° 31' 18"
111 : 100	61° 38' —	61° 37' 20"
111 : 010	59° 5' 30"	59° 5' 52"
111 : 011	26° 2' —	26° 4' 36"
011 : $\bar{1}11$	27° 7' —	26° 59' 43"
$\bar{1}11$ : 001	44° 22' —	44° 15' 44"
$\bar{2}01$ : $\bar{1}00$	40° 7' —	40° 13' 44"
$\bar{2}01$ : $\bar{1}10$	60° 13' —	60° 13' 10"
$\bar{2}01$ : 011	60° 30' —	60° 26' 27"
011 : 001	35° 45' —	35° 40' 45"

Da die Krystalle im Inneren immer hohl sind, konnten die optischen Eigenschaften derselben nicht untersucht werden.

Es ist bemerkenswerth, dass der Habitus der Krystalle sehr veränderlich ist, obwohl immer dieselben Formen auftreten. Aus verdünnten Lösungen wurden Krystalle erhalten vom Aussehen der Fig. 1

und 3, während man aus concentrirten Lösungen nur Krystalle wie in Fig. 2 erhielt.

Fig. 4.



Krystallform des Monotetrolharnstoffs oder Pyrrolcarbamid.

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 1.25152 : 1 : 0.792196$

$\beta = 89^\circ 33'$ .

Beobachtete Formen und Combinationen:

(100), (001), (110), (121), ( $\bar{1}21$ ).

Winkel	n	Gemessen	Grenzwerte	Berechnet
100 : 001	4	89° 33'	89° 40' — 89° 28'	*
121 : 100	4	71° 7'	— — — —	*
121 : 001	2	59° 30'	— — — —	*
110 : 100	6	50° 52'	50° 38' — 51° 4'	51° 22' 20"
110 : 121	1	34° 22'	— — — —	34° 11' 50"
110 : 001	4	89° 50'	89° 56' — 89° 45'	89° 43' 9"
121 : $\bar{1}21$	1	38° 3'	— — — —	37° 20' 10"
121 : $12\bar{1}$	2	59° 28'	— — — —	59° 45' —

Spaltbarkeit leicht und vollkommen nach (100). Auf der Fläche (100) ist die Interferenzfigur mit stark geneigter Dispersion sichtbar.

Der Habitus der Krystalle entspricht immer der Darstellung in Fig. 4.

Aus der krystallographischen Untersuchung dieser beiden Körper geht hervor, dass, wenn man auch dieselben nicht als isomorph betrachten kann, doch die Aehnlichkeit der beiden Krystallbildungen sowohl aus dem Vergleiche der Constanten, wie auch aus dem folgenden Winkel erkennbar ist.

Winkel	Monotetrolharnstoff	Ditetrolharnstoff
100 : 001	89° 33'	87° 10'
110 : 100	50° 52'	49° 25'
110 : 001	89° 50'	88° 12'

Es muss jedoch bemerkt werden, dass in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften so mancher Unterschied hervortritt, so z. B. ist die Spaltbarkeit bei dem einen deutlich vorhanden, während sie bei dem anderen gänzlich fehlt, und ferner ist die Entwicklung der Formen bei den zwei Körpern eine durchaus verschiedene.

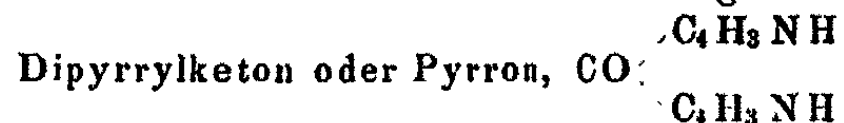
Das bei der Destillation des rohen Reaktionsproduktes mit Wasserdämpfen zunächst übergehende Oel wurde vom Wasser getrennt und

mit Chlorecalcium getrocknet. Es ist chlorhaltig und siedet nicht ohne Zersetzung zwischen 80° und 230°. Wir haben daher das Produkt einer neuen Darstellung bei einem Drucke von circa 25 bis 30 mm destillirt und in folgende Fraktionen getheilt. Die erste, welche bis 50° reicht, besteht nur aus phosgenhaltigem Benzol, die zweite, welche die grösste von allen ist, wurde zwischen 50° und 60° aufgefangen; schliesslich wurden noch zwei Fraktionen von 60°—100° und von 100° und 145° abgesondert.

Die letzte erstarrt nach kurzer Zeit fast vollständig und besteht zum grössten Theile aus dem schon beschriebenen Carbonylpyrrol. Die Hauptfraktion 50°—60° ging beim nochmaligen Destilliren hauptsächlich bei 54°—55° bei einem Druck von 25 mm über. Die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei gewöhnlichem Drucke, unter theilweiser Zersetzung, bei 130°—135° und ist chlorhaltig; bei der Analyse ergab sich jedoch, dass sie nur 1.5 pCt. Chlor enthielt. Man hat es daher wahrscheinlich nur mit phosgenhaltigem Pyrrol zu thun, worauf auch der Siedepunkt dieser Fraktion hindeutet. Die Gegenwart von Phosgen ist die Ursache der theilweisen Zersetzung beim Sieden unter gewöhnlichem Druck. Es bliebe noch die Fraktion 60°—100° über, dieselbe war jedoch sehr unbedeutend und zeigte keinen constanten Siedepunkt, so dass wohl darin nur ein Gemenge von Pyrrol und Carbonylpyrrol vorlag.

Wir halten es daher nicht für unwahrscheinlich, dass in dem flüssigen Antheil des Reaktionsproduktes keine neue Verbindung enthalten sei.

Die bei der Destillation zurückbleibende Flüssigkeit enthält das



Zur Gewinnung desselben filtrirt man die noch siedende Lösung von der harzigen, darin suspendirten Masse ab und wäscht letztere wiederholt mit siedendem Wasser aus. Das Filtrat trübt sich beim Abkühlen und nach kurzer Zeit scheidet sich die neue Substanz als schmutzig weisse Flocken ab. Durch wiederholtes Ausziehen mit Aether erhält man letztere in Form von braungefärbten Nadeln, die zunächst aus verdünntem Alkohol, dann aus siedendem Benzol umkrystallisirt werden. Beim Abkühlen scheidet sich der neue Körper in Form von concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln aus, die bei 160° schmelzen. Aus 90 g Pyrrolkalium erhält man 2.5 g der neuen Verbindung.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O
C	67.27	67.50 pCt.
H	5.15	5.00 "

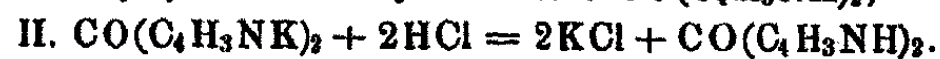
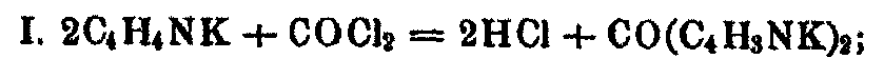
Dipyrrylketon löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und ist fast ganz unlöslich in Petroläther und in Wasser. Von Salzsäure wird es selbst beim Kochen nicht verändert, ebenso von Aetzkali; dadurch unterscheidet es sich wesentlich von seinem Isomeren, dem Carbonylpyrrol.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Dipyrrylketons mit Silbernitrat, so erhält man auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak einen gelben Niederschlag, welcher die Silberverbindung:



darstellt.

Bei der Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf das Pyrrolkalium entsteht also vorwiegend Carbonylpyrrol; in untergeordneter Menge jedoch bildet sich auch das Dipyrrylketon, dessen Entstehung durch die folgenden zwei Gleichungen dargestellt werden kann:



Das Dipyrrylketon konnte bisher auf keine andere Art erhalten werden, da bekanntlich bei der trockenen Destillation des carbopyrrolsauren Kalkes nur Pyrrol entsteht<sup>1)</sup>.

Rom. Istituto Chimico, 4. Januar 1885.

## 82. Ed. Seelig: Ueber Trichlortoluole<sup>2)</sup>.

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

Den Ausgangspunkt beifolgender Arbeit, welche im Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München in den Jahren 1883 und 1884 auf Anregung von Herrn Professor Baeyer in Ausführung kam, bildete das Trichlortoluol ( $\alpha$ -Trichlortoluol vom Schmelzpunkt 82°), welches in mehr oder minder hohem Grade der Reinheit schon mehrfach<sup>3)</sup> Gegenstand der Untersuchung war und zum Theil schon als

<sup>1)</sup> Siehe Ciamician und Silber, diese Berichte XVII, 1152.

<sup>2)</sup> Unter dem Titel »Ueber gechlorte Toluole und ihre Derivate« wurde diese Arbeit der philosophischen Fakultät in Freiburg als Dissertation eingereicht. Dieselbe ist zu haben bei E. L. Knecht, Buchhandlung, Dresden, Bismarck-Platz 7. (Preis 2 M.)

<sup>3)</sup> Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 139, 326; Jahresbericht 1866, 594; Schultz, Ann. Chem. Pharm. 187, 274.

das einzige Trichlortoluol betrachtet wurde<sup>1)</sup>, welches sich bei Chlorirung des Toluols bilde.

Glatt ist die Chlorirung des Toluols im Kern selbst unter sonst günstigen Umständen insofern nicht, als dabei nicht unbeträchtliche Mengen ungenügend, andere ebenso beträchtliche zu stark chlorirt werden, wesshalb nach ca. 5—6maligem Fractioniren nur ca.  $\frac{2}{3}$  an rohem Trichlortoluol erhalten werden, welches innerhalb ca. 7° (228 bis 235°) aufgefangen, selbst wieder nur zu etwa 90 pCt. aus Trichlortoluol besteht.

Mittelt Methylalkohol konnte aus demselben durch fraktionirte Krystallisation noch ein weiteres Trichlortoluol vom Schmelzpunkt 41° isolirt werden<sup>2)</sup>. — Der Siedepunkt des letzteren ( $\beta$ -Trichlortoluol) ergab sich zu 231—232°, der von  $\alpha$ -Trichlortoluol (Schmelzpunkt 82°) zu 229—230°.

Geigneter zur Trennung der beiden Trichlortoluole erwies sich jedoch Behandlung des rohen Trichlortoluols — das bei ca. 20° zu schmelzen beginnt und bei ca. 30° schon vollständig flüssig ist — mit etwa 2 Theilen rauchender Schwefelsäure, von welcher letzterer  $\beta$ -Trichlortoluol leicht in 2 isomere Sulfosäuren verwandelt wird, wogegen  $\alpha$ -Trichlortoluol fast vollständig intakt bleibt und nach geeignetem Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser bei Temperaturen von 150° (Temperatur der Flüssigkeit, nicht des Dampfes) mittelst überhitztem Wasserdampf leicht abgetrieben werden kann.

Einmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol lieferte dasselbe im Zustande der Reinheit.

Bei weiterem Erhitzen der die  $\beta$ -Trichlortoluolsulfosäuren enthaltenden Schwefelsäure — wobei behufs Festhaltung entsprechender Temperaturen ständig überhitzter Wasserdampf durchgeleitet wurde — stellte sich von 160° ab entsprechend der zuerst von Armstrong und Miller<sup>3)</sup> an anderen Sulfosäuren gemachten Beobachtung zunächst Abspaltung der Sulfogruppe aus den das Trichlortoluol verunreinigenden Dichlortoluolen ein. — Dem folgte von 210° ab die Abspaltung derselben aus  $\beta$ -Trichlortoluol, welches letzteres durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt wurde. — Die Ausbeute war allem Anschein nach eine quantitative und ergab im rohen Trichlortoluol nahezu gleiche Mengen an  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Trichlortoluol.

<sup>1)</sup> Boilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 146, 325; Schultz, Ann. Chem. Pharm. 187, 281.

<sup>2)</sup> Vermuthet wurde ein solches schon von Aronheim und Dietrich, diese Berichte VIII, 1405.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 2750. Vergleiche auch diese Berichte XVII Ref. 523. sowie Friedel und Crafts, diese Berichte XVII Ref. 438.

Es wurde dann auch der Versuch gemacht, Tetrachlortoluol darzustellen, wobei allerdings in Folge längerer Aufbewahrung des als Ausgangsmaterial dienenden rohen Trichlortoluols, das von dem Chlorüberträger (Molybdänpentachlorid) noch nicht abdestillirt war, die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen erschien, dass durch Feuchtigkeitsaufnahme die Wirksamkeit der ursprünglich angewandten Menge des Chlorüberträgers (3 g) vernichtet und auch die Wirkung der nachträglich noch zugesetzten Menge desselben (2 g) in Frage gestellt wurde<sup>1)</sup>. — Trotz der dem Tetrachlortoluol entsprechenden Gewichtszunahme war ein beim Abdestilliren nahezu zur Hälfte verkohlendes Rohprodukt erhalten worden, welches zum weit überwiegenden Theil aus Penta-, zum geringeren aus Tetrachlortoluol bestand. — Der Schmelzpunkt des letzteren (96°) erhält sich erst nach ca. 23maligem Fraktioniren beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol konstant. — In Betreff seiner Einheitlichkeit machte das erhaltene Tetrachlortoluol aber doch noch einen etwas zweifelhaften Eindruck.

#### Nitro- und Amidotrighlortoluole.

Die Darstellung der Nitroverbindungen gestaltete sich an der Hand des schon von Schultz<sup>2)</sup> für die  $\alpha$ -Verbindungen eingehaltenen Verfahrens verhältnissmässig leicht und geschah einestheils (Mononitroverbindungen) mittelst rauchender Salpetersäure, andertheils (Dinitroverbindungen) mittelst eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure. —

$\alpha$ -Monitroverbindung wurde derart aus Aethylalkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 92°,  $\beta$ -Mononitrotrighlortoluol in gelblichen laugen spröden Nadeln vom Schmelzpunkt 60° erhalten. —  $\alpha$ -Dinitroverbindung dagegen krystallisirte aus Aethylalkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, bald in glänzenden farblosen Blättchen, bald in Nadeln vom Schmelzpunkt 227°, die in Alkohol bedeutend leichter lösliche  $\beta$ -Dinitroverbindung dann in gelblich weissen, kurzstengligen Nadeln vom Schmelzpunkt 141°.

Auch die Reduktion der Mononitrotrighlortoluole zu Trighlortoluidinen verlief mittelst Zinn und Salzsäure unter Zuziehung von Wärme in ziemlich befriedigender Weise. — Bei Reduktion der Dinitroverbindungen aber bedurfte es eines aus Zinnchlorür und Salzsäure bestehenden Reduktionsgemisches — in welches die zum Theil ( $\alpha$ -) in Eisessig —, zum Theil ( $\beta$ -) in alkoholischer Lösung befindlichen Dinitroverbindungen möglichst heiss eingetragen wurden —, um annähernd

<sup>1)</sup> Was übrigens in Anbetracht der beim Aufbewahren des rohen Trichlortoluols beobachteten Vorsichtsmaassregeln wenig wahrscheinlich ist.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 278.

zufriedenstellende Ausbeuten an Toluylendiaminen zu erhalten. — Letztere schieden sich in Verbindung mit Zinn und Salzsäure beim Erkalten der Reduktionsgemische in krystallisirter Form ab und wurden nach dem Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure durch Eintragen dieser salzsauren Lösungen in kalte überschüssige Natronlauge ausgefällt und durch Umkrystallisiren vollends gereinigt, wobei für  $\alpha$ -Trichlortoluylendiamin, welches bei  $196^{\circ}$  schmilzt und schöne weisse, nadelförmige Krystalle bildet, Aethylalkohol sich als geeignet erwies, für  $\beta$ -Trichlortoluylendiamin dagegen, bei welchem während des Umkrystallisirens leicht eine röthliche Färbung sich einstellte, höher (von  $50-60^{\circ}$  ab) siedendes Ligroin verwendet wurde. — Der Schmelzpunkt des  $\beta$ -Diamins ergab sich bald zu  $195^{\circ}$ , bald zu  $200^{\circ}$ , bald zu  $207^{\circ}$ . — Dabei war aber auch schon Zersetzung bemerkbar.

Eine Verbindung mit Salzsäure, welche übrigens durch heisses Wasser schon zersetzt wird, scheint auch  $\beta$ -Trichlortoluidin zu bilden, wurde desshalb derselben Reinigung, wie die bei Reduktion der Dinitroverbindungen erhaltenen Abscheidungen unterzogen, während  $\alpha$ -Trichlortoluidin in der Form, in welcher es sich aus den salzsauren Zinnchlorürlösungen abgeschieden hatte, unmittelbar aus Aethylalkohol umkrystallisirt werden konnte und schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt  $94-95^{\circ}$  lieferte. — Zum Umkrystallisiren von  $\beta$ -Trichlortoluidin fand Ligroin Verwendung. — Die äusserst zarten, etwas schmutzig weissen Nadelchen desselben besaßen den Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ .

#### Amidonitrotrichlortoluole.

Alkoholisches Ammoniak setzt sich bei  $80-100^{\circ}$  leicht mit den Dinitroverbindungen unter Austritt von  $\text{NO}_2$  und gleichzeitigem Eintritt von  $\text{NH}_2$  an Stelle von  $\text{NO}_2$  um zu Amidonitrotrichlortoluolen, von denen die  $\alpha$ -Verbindung schön orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $191^{\circ}$ ,  $\beta$ -Amidonitroverbindung orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt  $192^{\circ}$  bildet.

#### Acetylirung der Trichlortoluylendiamine.

6stündiges Kochen von  $\alpha$ -Diamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ergab ein durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol in die Form wasserheller Nadelchen vom Schmelzpunkt  $220^{\circ}$  gebrachtes Tetracetylderivat; 40—50stündiges Kochen von  $\beta$ -Diamin mit Eisessig dagegen eine bei ca.  $300^{\circ}$  schmelzende, aus Alkohol in etwas bräunlichen Nadeln krystallisirende Anhydrobase, womit der Beweis für  $\beta$ -Diamin als Orthodiamin erbracht war, das die beiden benachbarten Amidogruppen nur entweder in nächster Nachbarschaft zu  $\text{CH}_3$ , oder aber in Parametastellung zu demselben enthalten konnte.



Ueber die Constitution von  $\alpha$ -Diamin gab die leichte Ueberföhrbarkeit desselben in das schon von Hayduck<sup>1)</sup> beschriebene Trichlortoluchinon vom Schmelzpunkt 232° Aufschluss. — Den beiden noch freien Stellen von  $\alpha$ -Trichlortoluol kommt sonach Parastellung zu, wöch' letztere für die Constitution von  $\alpha$ -Trichlortoluol nur eine Deutung, nämlich 3:4:6, oder — was gleichbedeutend — 2:4:5 zulässt.

#### Monochlortoluole.

Als endgiltiger Beweis für die Constitution von  $\beta$ -Trichlortoluol wurde die Ableitbarkeit desselben aus Parachlortoluol betrachtet, wöch' letzteres — da Orthochlortoluol von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure bei ca. 150—160° merklich leichter, als Parachlortoluol angegriffen wird — aus rohem Monochlortoluol in ähnlicher Weise isolirt werden konnte, wie  $\alpha$ -Trichlortoluol. — Vollständige Entfernung des Orthochlortoluols aus dem Parachlortoluol auf diesem Wege scheint jedoch schwierig zu sein<sup>2)</sup>. — Die Verunreinigungen durch dasselbe waren aber allem Anschein nach gering, wogegen das bei Chlorirung von solchem Parachlortoluol entstehende Trichlortoluol zu ca.  $\frac{1}{3}$  aus  $\beta$ -, zu  $\frac{2}{3}$  aus  $\alpha$ -Trichlortoluol bestand. —  $\beta$ -Trichlortoluol musste hienach auch die Parastellung durch Chlor besetzt enthalten, konnte somit nur die Constitution 2:3:4 besitzen.

Auch die Abspaltung von Orthochlortoluol aus der unter Vermittlung des Kalk- und Natronsalzes gereinigten Sulfosäure liess sich in ähnlicher Weise wie die von  $\beta$ -Trichlortoluol bewerkstelligen. — Das aus Orthochlortoluol abgeleitete Trichlortoluol bestand zu  $\frac{1}{4}$  aus  $\alpha$ -, zu  $\frac{3}{4}$  aus  $\beta$ -Trichlortoluol.

#### Benzalchloride — Aldehyde — Säuren.

Bei Darstellung der Benzalchloride erschien es rathsam, ausschliesslich durch Einleiten des Chlors in die siedenden Trichlortoluole und nicht durch Einleiten des Chlors in den Dampf derselben zu chloriren. — Dabei wurde ausser dem schon von Beilstein und Kuhlberg<sup>3)</sup> nachgewiesenen flüssigen  $\alpha$ -Trichlorbenzalchlorid vom Siedepunkt 280—281° ein nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 84° schmelzendes  $\beta$ -Trichlorbenzalchlorid erhalten. — Der Siedepunkt lag ähnlich, wie der von  $\alpha$ -Trichlorbenzalchlorid.

Beide Benzalchloride lieferten beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure gut krystallisirende und ziemlich beständige Aldehyde,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 210.

<sup>2)</sup> Der diesbezügliche Versuch bedarf desshalb immerhin noch der Wiederholung und Bestätigung mit reinem Parachlortoluol.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 150, 299.

von denen  $\alpha$ -Trichlorbenzaldehyd aus Aethylalkohol krystallisiert, den Schmelzpunkt 112—113°,  $\beta$ -Aldehyd den Schmelzpunkt 90° besass.

Oxydation von  $\beta$ -Aldehyd mittelst Permanganat führte zu einer  $\beta$ -Trichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 129°, Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu einer  $\beta$ -Trichlorzimmtsäure vom Schmelzpunkt 185°, sowie zu einer  $\alpha$ -Trichlorzimmtsäure vom Schmelzpunkt 200—201°.

Bei Chlorirung des Toluols treten nun nach Vorstehendem zwei isomere Trichlortoluole auf, nämlich:

	Schmelzpunkt
$\alpha$ -Trichlortoluol (2:4:5) . . . . .	82°
$\beta$ -Trichlortoluol (2:3:4) . . . . .	41°

Derivate derselben sind:

$\alpha$ -Trichlorbenzalchlorid (Beilstein und Kuhlberg)	?
$\beta$ -Trichlorbenzalchlorid . . . . .	84°
$\alpha$ -Trichlorbenzaldehyd (Beilstein und Kuhlberg)	112°
$\beta$ -Trichlorbenzaldehyd . . . . .	90°
$\alpha$ -Trichlorbenzoësäure (Jannasch) . . . . .	163°
$\beta$ -Trichlorbenzoësäure . . . . .	129°
$\alpha$ -Trichlorzimmtsäure . . . . .	201°
$\beta$ -Trichlorzimmtsäure . . . . .	185°
$\alpha$ -Mononitrotrichlortoluol (Schultz) . . . . .	92°
$\beta$ -Mononitrotrichlortoluol . . . . .	60°
$\alpha$ -Dinitrotrichlortoluol (Schultz) . . . . .	227°
$\beta$ -Dinitrotrichlortoluol . . . . .	141°
$\alpha$ -Trichlortoluidin (Schultz) . . . . .	95°
$\beta$ -Trichlortoluidin . . . . .	105°
$\alpha$ -Amidonitrotrichlortoluol . . . . .	191°
$\beta$ -Amidonitrotrichlortoluol . . . . .	192°
$\alpha$ -Trichlortolylendiamin . . . . .	196°
$\beta$ -Trichlortolylendiamin . . . . .	207°
Trichlortolachinon (Hayduck) aus $\alpha$ -Diamin . . . . .	233°
Anhydrobase von $\beta$ -Diamin . . . . .	310°

Ihrer beiderseitigen Ableitung aus Para- wie Orthochlortoluol zufolge sind für beide Trichlortoluole zum Mindesten je zwei Entstehungsweisen in Betracht zu ziehen und da nach Schultz<sup>1)</sup> bei Chlorirung von Toluol 3 verschiedene Dichlortoluole, nämlich 3:4, 2:4 und 2:3 (2:5?) auftreten, so können unter Umständen auch 3, wenn nicht 4 verschiedene Entstehungsweisen in Betracht kommen. — Die thatsächlich zutreffenden Entstehungsweisen dürften allerdings erst

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 285.

mit Feststellung der aus Para-, sowie der aus Orthochlortoluol sich ableitenden Dichlortoluole ihre endgiltige Erledigung finden.

Die ausführliche Besprechung vorstehender Körper, ihrer Darstellungsweisen und ihrer Beziehungen zu einander und ferner die analytischen Belege für ihre Zusammensetzung finden sich in der Dissertation und auch in Betreff der in der Dissertation enthaltenen Betrachtungen über gegenseitige Stellungnahme und Beeinflussung von Radikalen, sowie über den Einfluss derselben auf Farbe, Schmelz- und Siedepunkt muss auf dieselbe verwiesen werden.

Dresden, Org. Laboratorium von Herrn Professor Schmitt.

**88. J. L. de Fremery: Analyse zweier Californischer Weine.**

(Eingegangen am 19. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die beiden Weine, deren Analysen hier angegeben sind, stammen aus Sonoma County California. Ich verdanke dieselben der Freundlichkeit des Herrn C. Wetmore, chief Executive Officer of the Board of Viticultural Commissioners of California, der sie aus dem Hause Gundlach & Co. in San Francisco bezogen hat.

Der Zinfandel (1881) ist ein Rothwein von violettrother Farbe, der Cabinet Gutedel (1878) ein Weisswein von gelber Farbe.

In 100 ccm Wein fanden sich:

	Cabinet Gutedel	Zinfandel
Specificsches Gewicht (bei 15°) . . . . .	0.99073	0.99232
Alkohol, Gewichts-Procente . . . . .	10.45	9.8
Extrakt . . . . .	2.0908	2.1270
Mineralstoffe . . . . .	0.1978	0.2218
Flüchtige Säure (auf Essigsäure berechnet)	0.0804	0.0972
Fixe Säure (auf Weinsäure berechnet) .	0.4845	0.4110
Weinstein . . . . .	0.1579	0.1428
Freie Weinsäure . . . . .	0.0060	—
Andere freie Säure (auf Weinsäure be- rechnet) . . . . .	0.5850	0.5325

	Cabinet Gutedel	Zinfandel
Schwefelsäure . . . . .	0.0384	0.0168
Phosphorsäure . . . . .	0.0220	0.0193
Chlor . . . . .	0.0036	0.0054
Kalk . . . . .	0.0056	0.0084
Magnesia . . . . .	0.0170	0.0160
Eisen . . . . .	0.0009	0.0010
Thonerde . . . . .	0.0003	0.0001
Kali . . . . .	0.0973	0.1055
Natron . . . . .	0.0049	0.0035
Glycerin . . . . .	0.6133	0.5647
Zucker . . . . .	0.0165	0.0276
Polarisation . . . . .	+ 0.2	± 0
'    (nach Invertirung) . . . . .	± 0	± 0

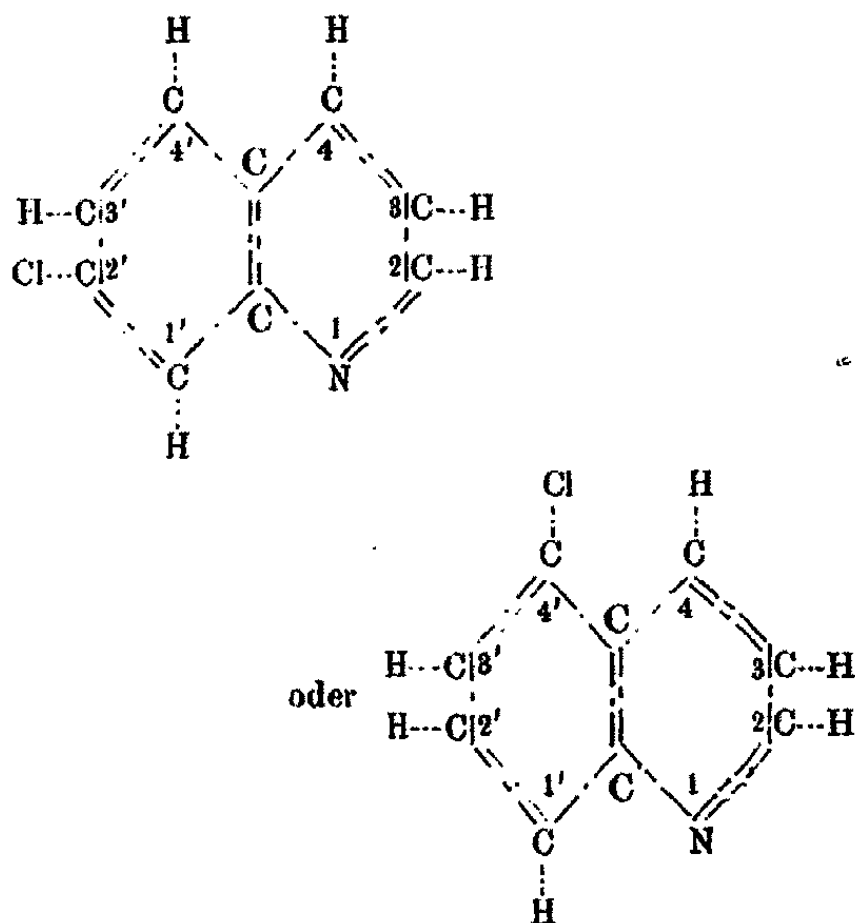
Es wurden noch die folgenden Bestimmungen ausgeführt, die ich aber der wenig zuverlässigen Methoden halber besonders aufführe:

	Cabinet Gutedel	Zinfandel
Bernsteinsäure . . . . .	0.0068	0.0097
Aepfelsäure . . . . .	0.0324	0.0922
Citronensäure . . . . .	—	—
Borsäure . . . . .	—	—
Salicylsäure . . . . .	—	—
Schwefelige Säure . . . . .	Spur	—
Kohlensäure . . . . .	Spur	—
Schwefelwasserstoff . . . . .	—	—
Salpetersäure . . . . .	—	—
Gummi und Dextrin . . . . .	—	—
Gerbstoff (auf Tannin berechnet) . . . . .	0.0317	0.1554
Farbstoff * * * . . . . .	0.0085	0.0520
Fuchsin . . . . .	—	—
Rosanilinsulfonsäurenatron . . . . .	—	—

84. W. La Coste und J. Bodewig: Ueber Methylformyl-*o*-amidochlorbenzoesäure und Methylpseudochlorisatin aus *m*-Chlorchinolinmethylchlorid.

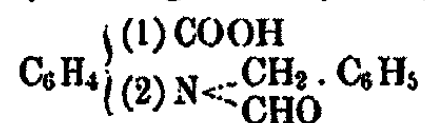
[Aus dem organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 20. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dem im Benzolkern substituirten *m*-Chlorchinolin, über das wir<sup>1)</sup> vor einiger Zeit berichtet haben, muss seiner Entstehung aus *m*-Chloranilin entsprechend, eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



Bei Gelegenheit einiger Versuche, die wir angestellt haben, um Aufschluss über die relative Stellung des Chloratoms in diesem Körper zu erhalten, sind wir zu einem Derivat des Isatins gelangt, dessen Entstehung aus einem Chinolinderivat nicht ohne Interesse sein dürfte.

Vor einiger Zeit haben Claus und Glyckherr<sup>2)</sup> gezeigt, dass bei der Oxydation des Chinolinbenzylchlorids mit Kaliumpermanganat unter Spaltung des Pyridinringes Benzylformyl-*o*-amidobenzoësäure

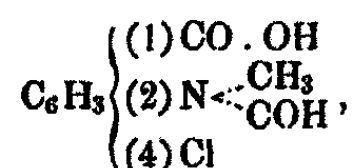


<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 926.

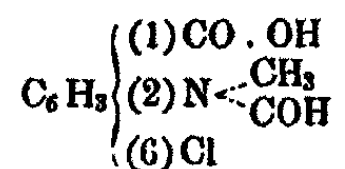
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1233.

gebildet wird; durch Ausdehnung dieser interessanten Reaktion auf die Halogenalkyladditionsprodukte des *m*-Chlorchinolins schien es möglich Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage nach der Constitution dieses Körpers zu gewinnen; unsere in dieser Richtung angestellten Versuche sind jedoch noch nicht vollständig zum Abschluss gelangt.

Die Oxydation des *m*-Chlorchinolinmethylchlorids muss, wenn sie in der gleichen Weise, wie beim Chinolinbenzylchlorid verläuft (was auch wirklich der Fall ist), zwei verschiedene Verbindungen liefern, je nachdem das Chlor im *m*-Chlorchinolin an der Stelle 2' oder 4' steht; in dem einen Falle muss die Oxydation das Methylformyl-derivat einer *p*-Chlor-*o*-amidobenzoësäure



im andern Falle das einer *o*-Chlor-*o*-amidobenzoësäure



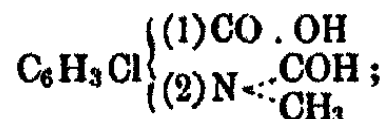
ergeben. Am einfachsten würde sich die Constitution einer solchen Verbindung durch Ueberführung in *p*- oder *o*-Chlorbenzoësäure, also durch Ersetzung der substituirtten Amidgruppe durch Wasserstoff feststellen lassen; alle in diesem Sinne angestellten Versuche waren jedoch ohne Ergebniss, weil die aus dem Oxydationsprodukte erhaltene Methyl-*o*-amidochlorbenzoësäure sich sehr leicht in Chlormethylanilin und Kohlensäure spaltet. Zur Entscheidung der Constitution unserer Verbindung sind wir daher auf den umständlicheren Weg der Synthese der para- oder ortho- Chlormethyl-*o*-amidobenzoësäure angewiesen.

Das *m*-Chlorchinolinmethylchlorid, welches zur Oxydation verwandt wurde, haben wir durch Digeriren einer wässrigen Lösung von reinem, krystallisirtem *m*-Chlorchinolinmethyljodid mit frisch gefälltem Chlorsilber, das in geringem Ueberschuss zugesetzt wurde, dargestellt. Die aus 10 g des Jodids gewonnene Lösung von Chlorchinolinmethylchlorid wurde auf etwa 1 L verdünnt und nach und nach mit einer kalten verdünnten wässrigen Lösung von 18 g Kaliumpermanganat versetzt; dabei machte sich ein starker, unangenehmer Geruch bemerkbar. Die nach Beendigung der Oxydation von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte dunkelgelb gefärbte, neutral oder schwach sauer reagirende Lösung, wird mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Nach 12 stündigem Stehen in der Kälte scheidet sich eine aus mehr oder weniger deutlich ausge-

bildeten Nadeln bestehende, röthlich gefärbte Krystallmasse ab, die aus einem Gemenge eines farblosen Körpers und einer rothen Substanz besteht.

Zur Trennung beider behandelt man die Krystalle mit einer kalten Lösung von Natriumcarbonat, welche die farblose Verbindung leicht löst, während der grösste Theil des rothen Körpers ungelöst hinterbleibt; um die Lösung von letzterem vollständig zu befreien, schüttelt man sie mit kleinen Mengen Chloroform so lange aus, bis dieses farblos bleibt, filtrirt die Lösung durch ein nasses Filter, fügt verdünnte Salzsäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht und krystallisirt denselben unter Anwendung frisch geglüheter Thierkohle aus Alkohol um. Der so erhaltene Körper ist die

Methylformyl-*o*-amidochlorbenzoesäure



dieselbe krystallisirt in feinen weissen Blättchen oder Nadeln, die bei 195° zu erweichen beginnen und bei 201—202° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist in heissem Alkohol, sowie in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien leicht, in kaltem Alkohol bedeutend weniger löslich; in Aether und in Chloroform löst sie sich schwer, von Wasser wird sie auch in der Siedehitze nur in geringer Menge aufgenommen.

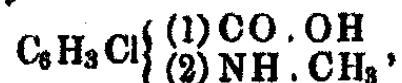
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C <sub>9</sub>	50.58	50.69 pCt.
H <sub>8</sub>	3.75	3.57 >
N	6.58	6.46 >
Cl	16.61	16.58 >
O <sub>3</sub>	22.48	
	100.00	

Wird die Formylverbindung mit wenig, stark verdünnter Salzsäure gekocht, so entsteht unter Abspaltung von Ameisensäure Methylamidochlorbenzoesäure. Bei Anwendung von concentrirter Salzsäure zerfällt die Verbindung schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Kohlensäure und *m*-Chlormonomethylanilin. Das salzsaure Salz dieser Base, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>ClNHCH<sub>3</sub>, HCl, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure, in der es schwerer als in Wasser löslich ist, in grossen, durchsichtigen, vierseitigen Tafeln, oder bei rascher Krystallisation in kleinen, weissen, sternförmig vereinigten Nadeln, welche bei 164° ohne Zersetzung schmelzen und beim Behandeln mit Wasser unter Abscheidung

der freien Base zerfallen. Die letztere bildet ein farbloses Oel, das in der Nähe von 240° siedet.

Die Methyl-*o*-amidochlorbenzoesäure,



lässt sich aus der Formylverbindung am leichtesten durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge gewinnen; sie ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, dem sie eine starke, bläuliche Fluorescenz ertheilt und krystallisirt in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°; ihre Alkalisalze werden von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen.

Die Analyse der Verbindung ergab:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClNO}_2$	Gefunden
C	51.74	51.79 pCt.
H	4.32	4.52 „

Die oben erwähnte rothe Substanz, welche beim Auflösen der Formylverbindung hinterbleibt und deren Menge sich durch Ausschütteln der rothgelb gefärbten Mutterlaugen mit Chloroform vermehren lässt, wird zur Reinigung zunächst in Chloroform gelöst; das Filtrat versetzt man mit Wasser, destillirt das Chloroform ab und löst den Rückstand in einer grössern Menge siedenden Wassers, aus dem sich der Körper beim Erkalten in rothen Nadeln abscheidet; Thierkohle entzieht ihn beim Kochen der wässerigen Lösung. Seinem Verhalten, seiner Entstehung, sowie den Ergebnissen der Analyse zu Folge, hat man den Körper als



zu betrachten. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether; von Chloroform wird sie sehr leicht aufgenommen. Aus heisser wässriger Lösung krystallisirt sie in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln von hochrother Farbe, welche viel äussere Aehnlichkeit mit Alizarin haben. Das Methylpseudochlorisatin schmilzt bei 191° und ist unzersetzt flüchtig; es sublimirt; wenn auch schwierig, in feinen rothen Nadeln. Mit Steinkohlentheerbenzol und concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert es ein in Aether mit kornblumenblauer Farbe lösliches Indophenin. Die Färbung geht jedoch rasch in ein schmutziges Violett über.

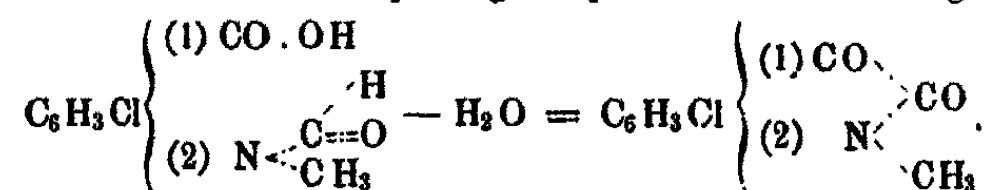
In einer kalten Lösung der kohlensuren Alkalien ist das Methylpseudochlorisatin fast unlöslich, in verdünntem Ammoniak löst es sich schwer, in den ätzenden Alkalien leicht mit hellgelber Farbe, während seine sonstigen Lösungen rothgelb gefärbt sind. Die Verbindung besitzt



nur schwach saure Eigenschaften und wird aus ihrer Lösung in Barytwasser schon durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C <sub>9</sub>	55.24	55.29 pCt.
H <sub>6</sub>	3.07	3.33 >
N	7.19	7.10 >
Cl	18.13	18.12 >
O <sub>2</sub>	16.37	— >
	100.00.	

Die Frage, in welcher Weise die Bildung des Methylpseudochlorisatins aus *m*-Chlorchinolinmethylchlorid erfolgt, namentlich ob der Körper direkt aus dem Chinolinderivat oder aus einem zuvor entstandenen Zwischenprodukt hervorgeht, haben wir bis jetzt noch nicht entscheiden können. Am nächsten liegt wohl die Vermuthung, das Methylpseudochlorisatin entstehe aus der Methylformyl-*o*-amidochlorbenzoesäure durch Wasserabspaltung entsprechend der Gleichung:



Alle Versuche, eine solche Condensation zu bewerkstelligen, haben jedoch bisher zu keinem Resultate geführt.

#### 85. L. Dulk: Ueber Gravitation und Atomgewicht.

(Eingegangen am 20. Februar.)

Da wir mit den Atomgewichten die kleinsten, unzerlegbaren Bestandtheile der Massen bezeichnen, ist der Schluss gerechtfertigt, dass die Atome selbst im Verhältniss ihres Atomgewichtes dem Newtonschen Gesetze folgen.

Da ferner die Gravitation nur abhängig ist von dem Produkt der aufeinander wirkenden Massen und dem Quadrate der Entfernung derselben von einander, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit aber dieser Kraft als unendlich gross angenommen wird — müssen wir, soweit unsere Kenntniss reicht, ausschliesslich die Atome als Erzeuger und zugleich auch als Empfänger der Gravitationskraft betrachten.

Die Gravitation ist also, soweit bekannt, ausschliesslich eine Eigenschaft der Atome, und zugleich die einzige Eigenschaft derselben,

welche in ihrer Wirkung auf das Atom, in dem Atomgewicht, uns das einzige unveränderliche Charakteristikum des Atoms liefert, — denn alle anderen physikalischen Eigenschaften, wie Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt u. s. w., sowie auch das chemische Verhalten der Atome sind Eigenschaften, auf welche wir in grösserem oder geringerem Maasse einen verändernden Einfluss auszuüben im Stande sind.

Weil nun das Atomgewicht das einzige unveränderliche Charakteristikum der Atome ist, sind vielfach und theilweise mit recht interessantem Erfolg Versuche gemacht worden, dasselbe in Beziehung zu bringen zu dem physikalischen und chemischen Verhalten der Atome. Es bedarf aber, wie es scheint, erst noch der Aufstellung einer Hypothese über die Atome, welche einerseits Beziehungen der Atome zum Atomgewicht erkennen lässt, wodurch gewissermassen eine Deutung des Gravitationsgesetzes vermittelt würde, und welche andererseits die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Atome zur Anschauung bringt.

In Folgendem will ich den Versuch einer solchen Hypothese zuerst an dem einfachsten Beispiel, an der Reihe der Alkalimetalle, erläutern, indem ich das Gravitationsgesetz selbst als Ausgangspunkt wähle.

Denken wir uns zwei materielle Punkte von der Masse  $m = 1$  in der Entfernung  $e = 1$  nach dem Gravitationsgesetz aufeinander wirkend, so erhalten wir als gegenseitige Anziehung derselben

$$\frac{m \cdot m}{e^2} = \frac{1^2}{1^2} = 1.$$

Denken wir uns nun, diese Punkte seien durch irgend einen Widerstand verhindert, dieser Anziehung zu folgen, so werden sie, da keine Kraft verloren geht, diese Anziehungskraft auf den äusseren Raum ausüben, d. h. als unveränderliches System mit der Kraft  $\frac{m \cdot m}{e^2}$  der Gravitation folgen.

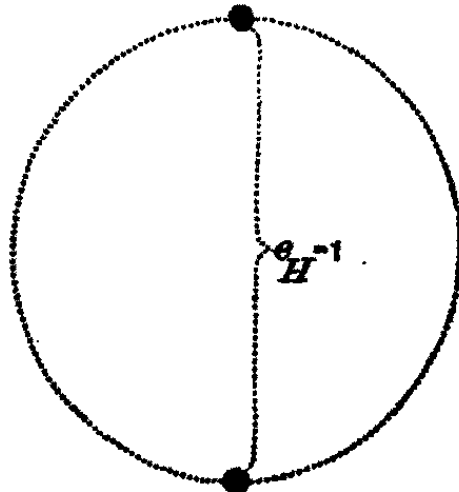
Mit  $m_H = 1$  und  $e_H = 1$  erhalten wir daraus für den Wasserstoff

$$\frac{m_H^2}{e_H^2} = 1,$$

eine Kraft, welche gleich ist dem Atomgewichte des Wasserstoffes.

Dasselbe würde also in nebenstehender Fig. I dargestellt durch zwei Punkte in der Entfernung  $e_H = 1$ .

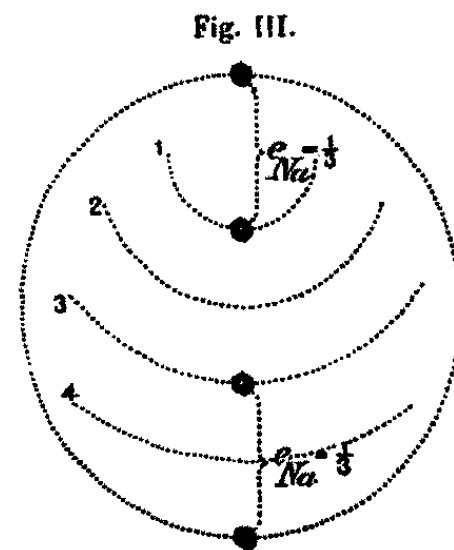
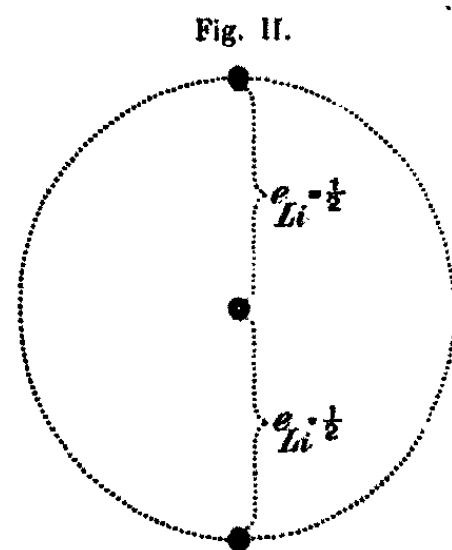
Fig. I.



Nehmen wir zwischen diesen zwei Punkten noch einen dritten Punkt in der Mitte zwischen denselben an, so ist die Entfernung je zweier Punkte  $e_{Li} = \frac{1}{2}$  und die zwischen diesen drei Punkten (welche je die Masse  $m = 1$  haben) wirkenden Anziehungskräfte können gesetzt werden gleich

$$\frac{2 \text{ mm}}{e_{Li}^2} - \frac{\text{mm}}{(2e_{Li})^2} = \frac{2}{\left(\frac{1}{2}\right)^2} - \frac{1}{1^2} = 7.00.$$

Für das Atomgewicht des Lithium hätten wir also die in Fig. II gezeichneten drei Punkte in den Entfernungen  $e_{Li} = \frac{1}{2}$ .



Wird ferner die Entfernung zwischen den zwei äusseren Punkten durch zwei neue Punkte in drei gleiche Theile getheilt, wie es aus nebenstehender Fig. III ersichtlich ist, so werden nach dem Gravitationsgesetz je zwei Punkte, welche in der Entfernung  $e_{Na} = \frac{1}{3}$  stehen, sich mit der Kraft

$$\frac{m^2}{(e_{Na})^2} = \frac{1}{\left(\frac{1}{3}\right)^2} = 9$$

anziehen.

Betrachtet man nun von diesen vier Punkten je zwei zu beiden Seiten des Mittelpunktes als unveränderliches System mit einander verbunden und jedes dieser zwei Punktpaare als System, das nach Aussen der Gravitation folgt, ebenso wie eine Masse.

$$\frac{m^2}{(e_{Na})^2} = \frac{1}{\left(\frac{1}{3}\right)^2} = 9$$

nach Innen aber, d. h. in Beziehung auf die zwischen den beiden Punktpaaren auftretende Anziehung einer, etwa relativ zu nennenden Gravi-

tation folgt, d. h. proportional dem Quadrate der relativen Entfernung in folgender Weise.

Die Mittelpunkte der beiden Punktpaare haben von einander die absolute Entfernung  $= \frac{2}{3}$  und die relative Entfernung

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\frac{e_{Na}}{2}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2}} = 4,$$

oder in anderen Worten: Die relative Entfernung der Punktpaarmittepunkte ist diejenige Zahl, mit welcher die halbe Entfernung der Punkte in jedem einzelnen Punktpaare multipliziert die absolute Entfernung ergibt.

Es wird demnach die relative Gravitation dieser Punktpaare, wenn man jedes derselben gleichsetzt einer Masse = 9,

$$\frac{9^2}{4^2} = 5.06,$$

und als Summe der in dieser Weise in Fig. III bezeichneten Anziehungskräfte:

$$\frac{2m^2}{(e_{Na})^2} + \left(\frac{m^2}{(e_{Na})^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{4^2} = \frac{2 \cdot 1}{\left(\frac{1}{3}\right)^2} + \left(\frac{1}{\left(\frac{1}{3}\right)^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{4^2} = 23.06.$$

Das Atomgewicht des Natriums würde also durch die zwei in Fig. III gezeichneten Punktpaare dargestellt.

Genau ebenso ergibt sich aus Fig. IV das Atomgewicht des Kaliums. Es befinden sich hier die einzelnen Punkte in jedem der zwei Punktpaare in den Entfernungen

$$e_{Ka} = \frac{1}{4},$$

während die beiden äusseren Punkte der Zeichnung in der Entfernung 1 von einander stehen.

Fig. IV.

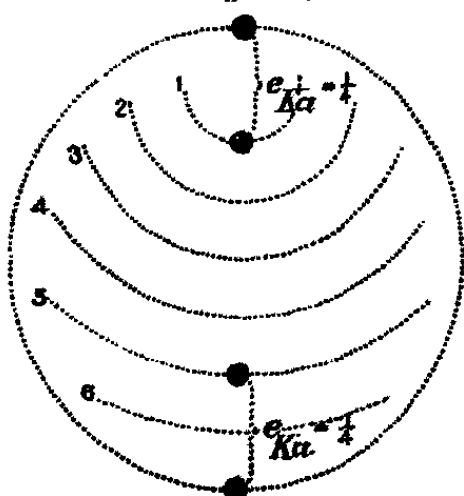
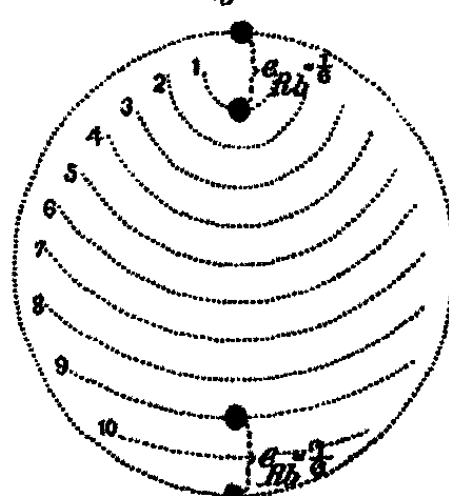


Fig. V.



Die relative Entfernung wird hier = 6 und die Summe der nach Vorhergehendem in Betracht kommenden Anziehungskräfte als

$$\frac{2m^2}{(e_{Ka})^2} + \left(\frac{m^2}{(e_{Ka})^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{6^2} = \frac{2}{\left(\frac{1}{4}\right)^2} + \left(\frac{1}{\left(\frac{1}{4}\right)^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{6^2} = 39.111.$$

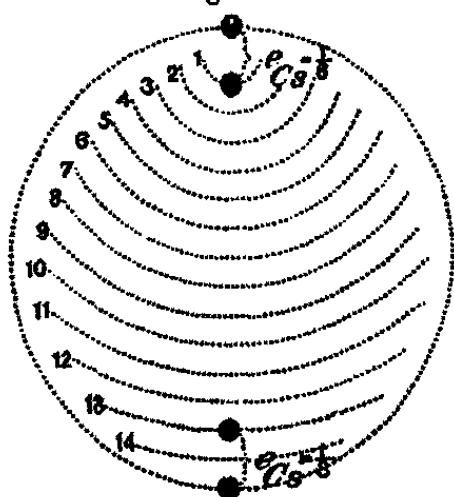
Wiederum in genau derselben Weise ergibt sich aus nebenstehender Fig. V, wenn man den einzelnen Punkten in jedem der zwei Punktpaare die Entfernung

$$e_{rb} = \frac{1}{6}$$

gibt und den beiden äussersten Punkten die Entfernung = 1, die Summe der ähnlich wie in den vorhergehenden Beispielen vorhandenen Anziehungskräfte als

$$\frac{2m^2}{(e_{rb})^2} + \left(\frac{m^2}{e_{rb}^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{10^2} = \frac{2}{\left(\frac{1}{6}\right)^2} + \left(\frac{1}{\left(\frac{1}{6}\right)^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{10^2} = 84.96,$$

Fig. VI.



eine Zahl, welche mit dem Atomgewichte des Rubidium genügend übereinstimmt.

Wird nun schliesslich, wie es nebenstehende Fig. VI zeigt,

$$e_{cs} = \frac{1}{8}$$

angenommen, so ergibt sich in genau derselben Weise, wie bei den drei vorhergehenden Figuren die Summe der Anziehungskräfte als

$$\frac{2m^2}{(e_{cs})^2} + \left(\frac{m^2}{(e_{cs})^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{14^2} = \frac{2}{\left(\frac{1}{8}\right)^2} + \left(\frac{1}{\left(\frac{1}{8}\right)^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{14^2} = 148.9.$$

Nimmt man in diesem Ausdruck die vorstehend bei der dritten Figur beschriebene relative Gravitation nur  $\frac{1}{4}$  so gross; also wenn man anstatt

$$\left(\frac{1}{\left(\frac{1}{8}\right)^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{14^2}$$

nur

$$\frac{1}{4} \left(\frac{1}{\left(\frac{1}{8}\right)^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{14^2}$$

nimmt, so erhält man

$$\frac{2}{\left(\frac{1}{8}\right)^2} + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\left(\frac{1}{8}\right)^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{14^2} = 133.22,$$

eine Zahl, welche mit dem Atomgewichte des Cäsiums genügend übereinstimmt.

Wenn wir also die vorstehend gewonnenen Zahlenresultate zusammenfassen, so ergibt sich, dass diese Figuren, welche in den

einfachsten Beziehungen zu einander stehen, unter Anwendung des nur theilweise modificirten Gravitationsprinzips Kräfte zum Ausdruck bringen, welche denjenigen entsprechen, mit welchen die Massen

1; 7.00; 23.06; 39.111; 84.96 und 133.2

dem Gravitationsgesetz folgen würden.

Da diese Zahlen fast vollständig den genauesten Atomgewichtsbestimmungen gleichen, habe ich keinen Anstand genommen, die in den Figuren enthaltenen Entfernungen  $e$  mit den betreffenden Atomsymbolen zu versehen.

In Folgendem will ich noch zur Unterstützung der Annehmbarkeit meiner Hypothese eine einfache Berechnung der Dichten und Schmelzpunkte der Alkalimetalle, soweit sie genügend bekannt sind, beifügen.

Nach dem Newton'schen Gravitationsgesetz muss, wenn in einem homogenen Körper sämtliche Entfernungen zwischen zwei Atomen gleich gross, d. h.  $= \sqrt[3]{\text{Atomvolum}}$  sind, die Anziehung zweier benachbarter Atome proportional sein dem Ausdruck

$$\frac{(\text{Atom})^2}{(\sqrt[3]{\text{Atomvolum}})^2}$$

und dementsprechend wäre die Anziehung, welche der ganze Körper auf ein einzelnes Atom ausübt, im umgekehrten Verhältniss stehend, nicht zum Quadrate der geradlinigen Entfernung zweier benachbarten Atome, sondern zum Quadrate des Raumes, der ein Atom von den benachbarten trennt, also proportional

$$\frac{(\text{Atom})^2}{(\text{Atomvolum})^2}$$

zu setzen.

Es ergibt sich nun, dass zur Berechnung der Dichte Gleichungen aufzustellen sind, als deren Grundform folgende gelten kann:

$$\frac{(\text{Atom})^2}{(\text{Atomvolum})^2} \cdot \sqrt[3]{\text{Atomvolum}} \cdot e^3 \cdot \text{Constante} = 1.$$

Setzt man in dieser Gleichung

$$\frac{(\text{Atom})^2}{(\text{Atomvolum})^2} = (\text{Specif. Gewicht})^2$$

und das specif. Gewicht

$$\text{für } e_{\text{Li}} = \frac{1}{2}; e_{\text{Na}} = \frac{1}{3}; e_{\text{Ka}} = \frac{1}{4}; e_{\text{Rb}} = \frac{1}{6},$$

so erhält man

für	Li	Na	Ka	Rb
als Constante:	10.06	9.99	24.26	24.42.

Dividirt man diese für Kalium und Rubidium erhaltenen Werthe durch:  $1 + \sqrt{2} = 2.4142$ , so erhält man für dieselben 1.005 resp. 1.011; also Werthe, welche mit denen für Lithium und Natrium erhaltenen fast genau übereinstimmen.

Das Verhältniss  $\frac{1}{1 + \sqrt{2}}$  wird damit zu erklären sein, dass  $e_{Ka} = \frac{1}{2} e_{Li}$  und ebenso  $e_{Rb} = \frac{1}{2} e_{Na}$  ist.

Etwas Aehnliches ergibt sich bei der Berechnung der Schmelzpunkte, wenn als Grundgleichung folgende aufgestellt wird.

$$\text{Schmelztemperatur} = \frac{(\text{Atom})^2}{(\text{Atomvolum})^2} \cdot e^3 \cdot \text{Constante.}$$

Setzt man nämlich in dieser Gleichung für

$$\frac{(\text{Atom})^2}{(\text{Atomvolum})^2}$$

und für  $e^3$  nacheinander dieselben Werthe ein, welche in der vorhergehenden Gleichung benutzt wurden, und ferner

$$\begin{array}{l} \text{für} \quad \quad \quad \text{Li} \quad \quad \quad \text{Na} \\ \text{als Schmelzpunkt} \quad 180 + 273 = 452; \quad 96 + 273 = 369; \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{für} \quad \quad \quad \text{Ka} \quad \quad \quad \text{Rb} \\ \text{als Schmelzpunkt} \quad 63 + 273 = 336; \quad 39 + 273 = 312; \end{array}$$

so erhält man

$$\begin{array}{l} \text{für} \quad \quad \quad \text{Li} \quad \quad \quad \text{Na} \quad \quad \quad \text{Ka} \quad \quad \quad \text{Rb} \\ \text{als Constante} \quad 10410 \quad \quad 10590 \quad \quad 29080 \quad \quad 29170. \end{array}$$

Dividirt man die hier für Kalium und Rubidium erhaltenen Werthe durch  $2\sqrt{2} = 2.8282$ , so erhält man für dieselben 10280 resp. 10310, also Werthe, welche mit den für Lithium und Natrium erhaltenen ziemlich genau übereinstimmen. Das Verhältniss  $\frac{1}{2\sqrt{2}}$  wird auch hier damit zu erklären sein, dass  $e_{Ka} = \frac{1}{2} e_{Li}$  und ebenso  $e_{Rb} = \frac{1}{2} e_{Na}$  ist.

Ausserdem möchte ich hervorheben, dass die bei der Schmelzpunktgleichung erhaltene Constante ca. 10300 angenähert gleich ist der vierten Potenz der bei der Dichtegleichung erhaltenen Constante.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die aus den beiden Gleichungen erhaltenen Zahlenwerthe für die Constanten wohl deshalb nicht vollständige Uebereinstimmung zeigen, weil die Verhältnisse in Wirklichkeit nicht derartig einfach liegen können, dass so einfache Gleichungen denselben vollständig Rechnung tragen können.

In meiner nächsten Mittheilung beabsichtige ich, die in Obigem für die Atomgewichte gegebenen Zahlenwerthe unter einem etwas veränderten Gesichtspunkte zu wiederholen und die Besprechung der anderen Gruppen der Atomgewichte folgen zu lassen.

86. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber die Zersetzung des Zuckers durch Erhitzen mit verdünnten Säuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.)

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

B. Tollens hat gemeinschaftlich mit A. v. Grote und E. Kehler<sup>1)</sup> die Behauptung Mulder's, dass der Zucker durch Säuren und Basen in gleicher Weise zersetzt wird, mit grosser Exaktheit widerlegt und nachgewiesen, dass Kandiszucker mit verdünnter Schwefelsäure gekocht neben Humusstoffen, Ameisensäure, Dextrose und Spuren eines flüchtigen aldehydartigen Körpers<sup>2)</sup> eine eigenthümliche Säure — die sogenannte Lävulinsäure — liefert. Diese wurde von dem Einen von uns auch durch Erhitzen des Rohzuckers mit Salzsäure erhalten und zugleich mit der durch Verseifung des Acetsuccinsäureesters von Nöldecke im Laboratorium von Wislicenus zuerst dargestellten  $\beta$ -Acetopropionsäure identificirt.<sup>3)</sup> In einer späteren Publication<sup>4)</sup> bestätigten die obengenannten Forscher diese Angaben und theilten weiterhin mit, dass ausser aus Lävulose auch aus Dextrose und folglich ebenfalls aus Milchzucker beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure  $\beta$ -Acetopropionsäure gebildet wird. Da diese Säure nach verschiedenen Richtungen hin zu Versuchen auffordert und wir bei den divergirenden Angaben über die Grösse der Ausbeute derselben mehrfach privatim interpellirt wurden, entschlossen wir uns, den überhaupt noch nicht bekannten quantitativen Verlauf der Zersetzung des Zuckers zu studiren. Die bei dieser Untersuchung gewonnenen Resultate wollen wir hier, soweit sie uns allgemeineres Interesse zu bieten scheinen, in Kürze darlegen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass wir eine abgewogene Quantität von feingepulvertem und getrocknetem Kandiszucker mit einem bestimmten Volumen verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, deren Gehalt vorher durch Titrirung genau ermittelt worden war, in einem geräumigen Kolben am Rückflusskühler erhitzen. Nach fünfzehn- bis zwanzigstündigem Kochen filtrirten wir die erkaltete Lösung von den ausgeschiedenen Huminsubstanzen ab, zerrieben letztere in einem Mörser zu einer feinen Masse und extrahirten sie durch Kochen mit Wasser am Rückflusskühler so lange, bis die nach dem Erkalten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 175, 181.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1951.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 2177.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 207—226, u. 227, 221.



abfiltrirten Waschwasser und die Huminsubstanzen selbst nicht mehr sauer reagirten. Tollens hat diese nicht weiter ausgelangt, sondern nur die ihnen anhaftende braungefärbte Flüssigkeit durch Ausdrücken mit den Händen und schliesslich mit einer kräftigen Presse daraus entfernt. Es zeigte sich uns aber alsbald, dass die Huminsubstanzen die Lävulinsäure ausserordentlich fest zurückhalten, während die unorganischen Säuren sich leicht auswaschen lassen. Die gesammten Filtrate, die meist das Zwanzigfache der ursprünglich angewandten Flüssigkeit ausmachten, wurden vereinigt und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. In einem aliquoten Theile derselben ermittelten wir durch Filtriren mit halbnormalem Ammoniak die Gesamttacidität, ein anderer Theil wurde so lange mit Wasserdämpfen destillirt, als die übergehende Flüssigkeit noch sauer reagirte, und dann behufs Bestimmung der flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren das Destillat sowohl, als auch die zurückbleibende Flüssigkeit ebenfalls mit halbnormalem Ammoniak titirt. Schliesslich prüften wir in noch einem Theile der neutralisirten Reaktionsmasse deren Reduktionsvermögen mittelst der Fehling'schen Lösung nach den von Soxlett gegebenen Vorschriften. — Die vollständig ausgewaschenen Huminsubstanzen wurden im Luftbade bei 130° getrocknet und gewogen.

Der leichteren Uebersicht halber wollen wir nur einen der angestellten Versuche ausführlicher beschreiben:

20 g Zucker wurden mit 50 ccm verdünnter Salzsäure, die 140 ccm normales Ammoniak zur Neutralisation erforderten, also 5.11 g Salzsäure enthielten, 17 Stunden im Kochsalzbad am Rückflusskühler erhitzt und in der eben beschriebenen Weise behandelt. Wir erhielten so 3.80 g bei 130° getrockneter Huminsubstanzen und 1000 ccm Flüssigkeit.

Von diesen verwendeten wir:

- a) zur Bestimmung der Gesamttacidität 50 ccm, welche 13 ccm normales Ammoniak gebrauchten, bis durch Tüpfeln die neutrale Reaktion zu erkennen war;
- b) zur Bestimmung der flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren 100 ccm, welche so lange mit Wasserdämpfen destillirt wurden, bis die übergegangene salzsäurefreie Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte.

Der Rückstand erforderte 19.8 ccm norm. Ammoniak,  
das Destillat . . . . . 6.2 » » »

Die Gesamttacidität von den 1000 ccm Flüssigkeit beansprucht also 260 ccm normales Ammoniak; hiervon treffen:

auf nicht übergegangene Salzsäure . . . . .	140 ccm,
» » » organische Säure . . . . .	58 »
» flüchtige organische Säure . . . . .	62 »

- c) zur Bestimmung der unveränderten Dextrose 250 ccm, welche mit Soda neutralisirt und durch Erhitzen auf dem Wasserbade auf 100 ccm eingeeengt wurden. Hiervon waren 22 ccm zur Reduktion von 50 ccm Fehling'scher Lösung erforderlich.

Da beim Erhitzen des Zuckers mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, abgesehen von den unlöslichen Humusstoffen, ausser Acetopropionsäure und Ameisensäure keine andere in Wasser lösliche Säure weder von Tollens, noch von Kiliani<sup>1)</sup> aufgefunden worden ist, so sind bei der Berechnung der quantitativen Zersetzung des Zuckers auch nur diese beiden Säuren zu Grunde gelegt. Es sei hierbei bemerkt, dass das Destillat in der That nur Ameisensäure enthält, die wir in Form ihres Calciumsalzes nachgewiesen haben (Calcium berechnet 30.77 pCt., gefunden 30.45 pCt.). Ob in dem nichtflüchtigen Theil die saure Reaktion ausschliesslich durch die Acetopropionsäure verursacht wird, halten wir noch nicht für sicher festgestellt, nach den von uns erzielten Ausbeuten an dieser Säure aber für ziemlich wahrscheinlich. Eine kleine Fehlerquelle mag bei unserer Berechnungsweise darin liegen, dass etwas von den Huminsubstanzen im Reaktionsgemisch löslich ist. Das Reduktionsvermögen der Flüssigkeit dürfte, da die Salze der Acetopropionsäure und Ameisensäure aus Fehling'scher Lösung kein Kupferoxydul abscheiden, nur dem Gehalt an Dextrose zuzuschreiben sein, zumal sie Tollens isolirt hat, die Lävulose nach unseren Beobachtungen vollständig zerstört wird und unsere analytischen Resultate meist nur wenig abweichen von den Werthen, die sich aus dem gefundenen Drehungsvermögen ergeben.

#### 1. Zersetzung des Rohrzuckers durch verdünnte Schwefelsäure.

Nach den in oben angegebener Weise ausgeführten Versuchen und Berechnungen erhielten wir bei der Zersetzung des Rohrzuckers durch verdünnte Schwefelsäure die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate. Es ist darin einerseits gezeigt, mit welchen Quantitäten wir operirten, andererseits sind die erhaltenen Produkte des Vergleiches halber auf 100 Theile Rohrzucker und die entsprechende Säuremenge umgerechnet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2959.

	Ingredienzien ausgedrückt in Grammen			Zersetzungsprodukte							
				aus der Menge des ange- wandten Zuckers				umgerechnet auf 100 Theile Zucker			
	Zucker	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Humin- substanzen	Dextrose	Aceto- propion- säure	Ameisen- säure	Humin- substanzen	Dextrose	Aceto- propion- säure	Ameisen- säure
1.	150	150	9.48	25.1	62.5	23.8	11.5	16.7	41.7	15.9	7.7
2.	20	25	1.78	3.38	9.45	3.32	1.58	16.6	47.2	16.6	7.9
3.	20	20	1.76	3.5	7.7	3.4	1.6	17.5	38.5	17.0	8.0
4.	50	150	9.48	9.7	18.2	8.9	4.2	19.4	36.4	17.8	8.4
5.	20	50	3.57	2.6	10.6	4.02	1.76	18.0	53.0	20.1	8.8

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass der quantitative Verlauf der Zersetzung des Zuckers in Acetopropionsäure und Ameisensäure nur innerhalb sehr geringer Grenzen variiert, während die Menge der Dextrose und Huminsubstanzen je nach dem Quantum und der Concentration der angewandten Säure in der Art grösseren Schwankungen unterworfen ist, dass der Abnahme von Dextrose eine vermehrte Ausscheidung von Huminsubstanzen entspricht. Nach der sub 5 angegebenen Zersetzung scheint die Ausbeute an Acetopropionsäure am günstigsten zu sein, wenn man den Zucker mit nochmals so viel verdünnter Schwefelsäure erhitzt als Tollens vorgeschlagen hat <sup>1)</sup>.

## 2. Zersetzung des Rohrzuckers durch Salzsäure.

Die Versuche und Berechnungen sind ausgeführt wie bei der Zersetzung des Zuckers mit Schwefelsäure.

	Ingredienzen ausgedrückt in Grammen			Zersetzungsprodukte							
				aus der Menge des ange- wandten Zuckers				umgerechnet auf 100 Theile Zucker			
	Zucker	Wasser	HCl	Humin- substanzen	Dextrose	Aceto- propion- säure	Ameisen- säure	Humin- substanzen	Dextrose	Aceto- propion- säure	Ameisen- säure
1.	150	390	37.5	25.7	45.6	41.87	13.11	15.8	30.4	27.9	8.7
2.	20	60	4.49	3.65	4.54	6.21	2.77	18.2	22.7	31.0	13.8
3.	20	50	5.11	3.80	4.30	6.72	2.85	19.0	21.5	33.6	14.2
4.	20	60	4.49	3.90	3.55	7.00	2.71	19.5	17.7	35.0	13.5
5.	20	50	9.43	5.40	—	7.56	2.99	27.0	—	37.8	14.9

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 209.

Es entsteht also hier gemäss unserer früheren Behauptung viel mehr Acetopropionsäure als aus Zucker und Schwefelsäure. Mit zunehmender Quantität der Acetopropionsäure vermehren sich ebenfalls die Huminsubstanzen und der Dextrosegehalt tritt selbstverständlich zurück. Während nach der ersten Tabelle die Acetopropionsäure zur Ameisensäure sich im Durchschnitt wie 116 : 54 verhält, entsprechen sich hier diese Säuren wie 116 : 46, d. h. sind gleich ihren Molekulargewichten, wie dies auch der Fall sein muss, wenn der Rohrzucker nach der Gleichung



zerfällt. In welcher Weise sich Dextrose und Lävulose bei der Entstehung der Acetopropionsäure betheiligen, werden wir in einer späteren Abhandlung mittheilen.

### 3. Ueber die Natur der Huminsubstanzen.

Die bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Zucker und Kohlehydrate sich bildenden Huminsubstanzen sind von Boullay, Malagutti und namentlich von Mulder eingehender untersucht worden. Gleichwohl sind die verschiedenen Angaben über ihre Zusammensetzung, ihre verschiedenen Modifikationen und ihre Identität mit den bei der Fäulniss vieler organischer und organisirter Körper auftretenden schwarzen und braunen Produkte sehr zweifelhaft. Vor Allem ist die von verschiedenen Seiten aufgestellte Behauptung, dass bei der Zersetzung des Zuckers im luftleeren Raum keine Huminsubstanzen entstehen, und dass diese aus der Luft Stickstoff absorbiren und zu einem integrirenden Bestandtheil verdichten, als unzutreffend zurückzuweisen.

Um einigermaassen einen Einblick in den quantitativen Verlauf der Spaltung des Zuckers zu gewinnen, analysirten wir von verschiedenen Darstellungsweisen herrührende, sorgfältig ausgewaschene und bei 130° bis zu constantem Gewichte getrocknete Huminsubstanzen.

#### Analyse aus Huminsubstanzen:

		aus Rohrzucker und Schwefelsäure:			
I)	C	63.5	63.9	63.7	
	H	4.2	4.4	4.6	
		aus Rohrzucker und Salzsäure:			
II)	C	65.5	65.3	65.3	65.5
	H	4.5	4.4	4.6	4.4

Die sub I gefundenen Zahlen lassen die Annahme einer Formel  $C_{24}H_{18}O_9$  (berechnet C = 64.0 H = 4.0) zu; aus den sub II ange-

fürten Werthen kann etwa die Formel  $C_{48}H_{34}O_{17}$  abgeleitet werden (berechnet C = 65.3 H = 3.85).

Wenn wir auch auf diese Formeln kein besonderes Gewicht legen, so scheinen sie uns doch darauf hinzudeuten, dass die Huminsubstanzen ebenso wie die Acetopropionsäure der Abspaltung der Bestandtheile des Wassers aus dem Zucker ihre Entstehung verdanken. Die Mengen der Huminsubstanzen sind bei der Zersetzung des Rohrzuckers mit Schwefelsäure fast ebenso gross wie bei der Spaltung mittelst Salzsäure, während die Ausbeute an Acetopropionsäure bei den verschiedenartigen Operationen beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist.

Geht man von der aus der Analyse sich ergebenden Zusammensetzung der Humusstoffe aus und berechnet, wie bisher geschehen ist, alle nicht flüchtigen Säuren als Acetopropionsäure sowie die reducirende Substanz als Dextrose, so kann man sich, insofern dies bei der annähernden Genauigkeit, welche unsere Versuche beanspruchen, möglich ist, ein Bild über den quantitativen Zerfall des Zuckers verschaffen. Nach dem Ansätze 342 Rohrzucker = 220.5 Huminsubstanzen = 232 Acetopropionsäure = 360 Dextrose lässt sich zum Beispiel die Tabelle 2 in folgender Weise wiedergeben.

	1.	2.	3.	4.	5.
1. Huminsubstanzen . entsprechen Rohr- zucker . . . . .	15.8 24.5	18.3 28.4	19.0 29.5	19.5 30.3	27 41.4
2. Dextrose . . . . . entsprechen Rohr- zucker . . . . .	30.4 28.6	22.7 21.9	21.5 20.4	17.7 16.8	— —
3. Acetopropionsäure . entsprechen Rohr- zucker . . . . .	27.9 41.1	31 45.7	33.6 48.5	35 51.6	37.8 55.7
	= 94.2	96.0	98.4	98.7	97.1 pCt. statt 100

Ueber die quantitative Zersetzung des Milchzuckers, der Dextrose und Lävulose sowie über die Darstellungsweise der Acetopropionsäure werden wir demnächst berichten.

87. Heinrich Brunner und Ernest Chuard: Ueber  
 $\beta$ -Amidoalizarin.

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

In der Hoffnung, durch Einwirkung mehratomiger Alkohole auf  $\beta$ -Nitroalizarin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure dem Alizarinblau verwandte Körper zu erhalten, haben wir die von dem Einen <sup>1)</sup> von uns begonnene Untersuchung gemeinschaftlich weiter geführt. Dieselbe hat ergeben, dass beim Erhitzen von Erythrit, Mannit, Glycose und Saccharose mit Nitroalizarin und concentrirter Schwefelsäure ein und dasselbe Produkt:  $\beta$ -Amidoalizarin entsteht, dass demnach diese mehratomigen Alkohole mit dem Nitroalizarin nicht in ähnlichem Sinne wie das Glycerin reagiren, und der Verlauf des Vorganges sich wesentlich auf eine Reduktion der Nitrogruppe des Alizarinorange beschränkt, eine Ansicht, die schon von G. Auerbach <sup>2)</sup> ausgesprochen wurde.

Die erwähnten mehratomigen Alkohole beim Erhitzen mit Nitroalizarin und concentrirter Schwefelsäure fast ganz dieselben Erscheinungen hervorrufen, so werden wir die verschiedenen Darstellungsweisen zusammenfassen und heben nur hervor, dass für Mannit die Temperatur auf 150° gesteigert werden muss, was bei den anderen Alkoholen nicht der Fall ist.

1 Theil Nitroalizarin wurde mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, das Gemenge auf 90 — 10° erwärmt und nun 5 Theile Erythrit, Mannit, Glycose oder Saccharose eingetragen. Es beginnt sofort eine lebhaftere Reaktion. Die Masse schäumt auf, verdickt sich, wird dunkelbraun und es entweicht schweflige Säure. Man lässt die Reaktion so lange andauern, bis eine Probe mit Kalilauge eine rein blaue Farbe giebt; dann wird in Wasser gegossen, das sich ausscheidende Pulver bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, getrocknet und mit Alkohol extrahirt. Die nach dem Verdunsten des Alkohols sich ausscheidenden Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt und zeigten alle Eigenschaften des  $\beta$ -Amidoalizarins: Metallglänzende, dunkelrothe Prismen, die theilweise unzeretzt sublimiren. In ätzenden Alkalien lösen sie sich mit blauer Farbe und geben diese Lösungen die für  $\beta$ -Amidoalizarin charakteristischen Absorptionsspectren. In Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 178.

<sup>2)</sup> Das Anthracen und seine Derivate. 2. Aufl., 154.

mit rothgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelber und in Natriumcarbonat mit braunrother Farbe löslich. Thonerdebeizen werden dadurch roth, Eisenbeizen grau violett gefärbt. Bei allen Bereitungsweisen ist die Ausbeute sehr gering.

Angesichts der grossen Uebereinstimmung des aus den verschiedenen Alkoholen gewonnenen Amidoalzarins haben wir uns darauf beschränkt, eine völlige Analyse nur von dem aus Erythrit erhaltenen Produkt auszuführen, und noch Stickstoffbestimmungen des aus Mannit und Saccharose erhaltenen zu machen.

a. Aus Erythrit:

- I. 0.1217 g Substanz gaben 0.2917 g CO<sub>2</sub> und 0.0467 g H<sub>2</sub>O,  
 II. 0.1258 g » » 0.3026 g » » 0.0456 g »  
 III. 0.2230 g » » 10.9 ccm Stickstoff bei 17.5° Temperatur und 724 mm Druck.

b. Aus Mannit:

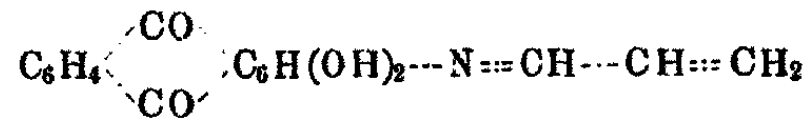
- IV. 0.1380 g Substanz gaben 6.8 ccm Stickstoff bei 23° Temperatur und 719 mm Druck.

c. Aus Saccharose:

- V. 0.1705 g Substanz, in Salmiak verwandelt, erforderten 6.5 ccm  $\frac{1}{10}$  Silbernitratlösung.

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	65.88	65.34	65.59	—	—	— pCt.
H	3.52	4.26	4.02	—	—	— »
N	5.49	—	—	5.38	5.2	5.33 »

Der Umstand, dass keiner dieser mehr als drei Kohlenstoffatome enthaltenden Alkohole Alizarinblau oder eine demselben nahestehende Verbindung liefert, legt den Gedanken nahe, dass die Bildung des Alizarinblaus aus Glycerin durch den Rest C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> bedingt wird, und berechtigt zu dem Schlusse, dem Alizarinblau die von Auerbach <sup>1)</sup> vorgeschlagene Formel C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> von der Constitution



zuzuschreiben, d. h. dasselbe als ein Nitroalizarin zu betrachten, in welchem der Sauerstoff der Nitrogruppe durch den Acroleinrest C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> vertreten ist. Demnach würde --- was ja mit unseren Beobachtungen übereinstimmt — das Nitroalizarin zuerst zu Amidoalizarin reducirt

<sup>1)</sup> Das Anthracen und seine Derivate. 2. Aufl., 156.





88. H. B. Hill und G. T. Hartshorn. Ueber einige Furfuranderivate.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns die Bildung eines Dibromfurfurantetrabromids<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von Brom auf die bei 183—184° schmelzende Monobrombrenzschleimsäure erwähnt. Diesen Körper haben wir nun etwas näher untersucht und möchten einige Resultate der noch nicht vollendeten Untersuchung schon jetzt mittheilen, da uns ein gemeinschaftliches Fortsetzen der Arbeit unmöglich ist. Da die Einwirkung von Brom auf die in Wasser vertheilte Säure nur eine kleine Menge des Furfuranderivats lieferte, haben wir zuerst nach einer ergiebigeren Darstellungsmethode suchen müssen und fanden bald, dass die Reaktion ziemlich glatt in alkalischer Lösung verläuft, mit dem Vortheil, dass auf diese Weise auch das entsprechende Dibromfurfuran sich leicht isoliren lässt. Löst man die Monobrombrenzschleimsäure in überschüssiger Kalilauge auf, und fügt langsam etwas mehr als ein Molekül Brom hinzu — wir haben uns in der Regel eines Wasserstoffstromes bedient — so fällt aus der noch alkalischen Lösung ein schweres farbloses aromatisch-riechendes Oel nieder, welches unter Luftabschluss gewaschen und getrocknet und in einem Kohlensäurestrom unter vermindertem Drucke abdestillirt die Zusammensetzung eines Dibromfurfurans<sup>2)</sup> zeigte.

	Berechnet	Gefunden		
	für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O	I.	II.	III.
C	21.23	21.13	—	— pCt.
H	0.88	0.99	—	— „
Br	70.79	70.87	70.99	70.63 „

Das  $\alpha$ -Dibromfurfuran siedet unverändert unter 15 mm Druck bei 62—63°, und unter gewöhnlichem Drucke (764 mm) im Wasserstoffstrom bei 164—165° (Faden ganz im Dampf) unter unbedeutender Zersetzung. Beim Abkühlen wird es bei 7—8° fest und schmilzt bei 9—10° wieder. In Berührung mit der Luft verändert es sich rasch, es färbt sich gelb, nimmt eine stark saure Reaktion an und nach einiger Zeit wird es in einen scheinbar amorphen, indifferenten, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper verwandelt, welcher nach einer Brombestimmung der Formel C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder aber einem Multiplum derselben zu entsprechen scheint.

	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
Br	66.12	66.21 pCt.

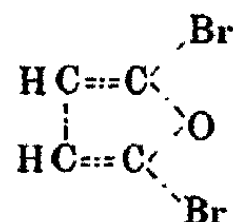
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1132.

<sup>2)</sup> Nach dem »Bulletin de la Société chimique de Paris« hat Henninger in der Sitzung vom 11. Mai 1883 ein Dibromfurfuran beschrieben, diese Beschreibung hat er jedoch unseres Wissens nie veröffentlicht.

Um der vermutheten Polymerisation des Oxydationsprodukts vorzubeugen, haben wir das Oel mit Wasser überschichtet und alsdann längere Zeit mit Luft in Berührung gebracht. Auf diese Weise erhielten wir eine starksaure Lösung, welche neben Bromwasserstoffsäure Maleinsäure enthielt. Das Baryumsalz der letzteren war in Wasser nicht sehr leicht löslich und an der Luft getrocknet enthielt es ein Molekül Wasser.

Ber. für $\text{Ba C}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ 6.69	6.90 pCt.
Ber. für $\text{Ba C}_4\text{H}_3\text{O}_4$	Gefunden
Ba 54.58	54.40 pCt.

Die aus dem Silbersalz gewonnene Säure war in Wasser leicht löslich und schmolz bei  $128-130^\circ$ . Beim Eindampfen der ursprünglichen bromwasserstoffhaltigen Lösung erhielten wir eine schwer lösliche Säure, welche die charakteristischen Eigenschaften der Fumarsäure zeigte. Von verdünnter Salpetersäure wird das Dibromfurfuran heftig angegriffen, in der Wärme entsteht Fumarsäure, bei gemässiger Reaktion in der Kälte wie es scheint auch Maleinsäure. Die leichte Bildung der Maleinsäure durch die Aufnahme von Sauerstoff lässt keinen Zweifel über die  $\alpha$ -Stellung der beiden Bromatome.



Mit Brom verbindet sich das  $\alpha$ -Dibromfurfuran leicht und bildet das schon erwähnte bei  $110-111^\circ$  schmelzende Tetrabromid. Man erhält es noch leichter und in befriedigender Menge, wenn man überschüssiges Brom direkt in eine alkalische Lösung der Monobrombrenzschleimsäure einfließen lässt und das nach einigem Stehen festwerdende Produkt aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt. Bei der Darstellung grösserer Mengen dieses Tetrabromids haben wir einen bei etwa  $55^\circ$  schmelzenden, sehr ähnlichen Körper beobachtet, welcher, obwohl wir ihn noch nicht ganz rein haben abscheiden konnten, ohne Zweifel ein mit dem ersteren isomerer Körper ist. Die folgenden Analysen zeigen die Zusammensetzung der möglichst gereinigten, bei etwa  $55^\circ$  schmelzenden Substanz.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}$	I.	II.	Gefunden	
				III.	IV.
C	8.79	8.87	—	—	— pCt.
H	0.37	0.56	—	—	>
Br	87.90	88.22	88.10	87.68	87.68 >

Wird das bei 110—111° schmelzende  $\alpha$ -Dibromfurfurantetrabromid längere Zeit mit Wasser gekocht, so löst es sich allmählich auf und die Lösung enthält alsdann eine leicht lösliche bei 176—177° schmelzende Säure, welche die Zusammensetzung der Monobromfumarsäure zeigt.

Ber. für $C_4H_3BrO_4$	Gefunden
Br 41.03	41.14 pCt.

Neben der Monobromfumarsäure wird eine zweite in Wasser leicht lösliche Säure gebildet, welche wir noch nicht rein haben darstellen können. Nach dem Schmelzpunkt (120°) und den Eigenschaften dieser Säure zu urtheilen, war sie wohl die Monobrommaleinsäure. Diese beiden Säuren erhielten wir auch bei der Anwendung von sehr viel Wasser zur Verdünnung der gebildeten Bromwasserstoffsäure, wurde dagegen die Lösung von Anfang an durch Zusatz von reinem kohlensaurem Kalk neutral gehalten, so haben wir nur die bei 127—128° schmelzende Monobrommaleinsäure auffinden können:

Ber. für $C_4H_3BrO_4$	Gefunden
Br 41.03	41.24 pCt.

Die Bildung der Monobrommaleinsäure durch die Einwirkung von Wasser liess die nahe Beziehung dieses  $\alpha$ -Tetrabromids zur gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure vermuthen, durch rauchende Salpetersäure wird es jedoch schon in der Kälte glatt in die Isodibrombernsteinsäure übergeführt. Die gebildete Säure war leicht in Wasser löslich, schmolz bei 163—165° und zeigte den richtigen Bromgehalt.

Ber. für $C_4H_4Br_2O_4$	Gefunden
Br 57.97	57.84 pCt.

Das Verhalten des isomeren  $\beta$ -Tetrabromids haben wir leider noch nicht genauer studiren können und wissen nur, dass es durch rauchende Salpetersäure in die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure übergeführt wird. (Br ber. 57.97 gef. 57.98.)

Die Oxydationsprodukte des Tetrabromfurfurans haben wir auch etwas näher studirt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder auch mit Bromwasser wird es langsam angegriffen und in Dibrommaleinsäure übergeführt. Das aus Wasser umkrystallisirte Barytsalz ergab:

Ber. für $BaC_4Br_2O_4 \cdot 2H_2O$	Gefunden
Ba 30.78	30.59 pCt.

Die aus dem Barytsalz gewonnene freie Säure schmolz bei 123—125° und konnte in das bei 114—115° schmelzende Anhydrid durch Sublimation verwandelt werden.

Wird das Tetrabromfurfuran mit Brom zusammengebracht, so bildet sich ein in sechsseitigen Blättchen krytallisirendes, bei 122—123°

schmelzendes Dibromid, welches aus Benzol und später aus Alkohol umkrystallisirt die folgende Zusammensetzung zeigte.

	Ber. für $C_4Br_6O$	Gefunden	
C	8.82	8.81	— pCt.
H	—	0.02	— »
Br	88.82	88.28	88.33 »

Das Tetrabromfurfurandibromid löst sich leicht in Aether oder Chloroform auf, etwas schwerer in Alkohol oder Benzol, in Ligroin oder Schwefelkohlenstoff ist es dagegen ziemlich schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser wird es allmählich zersetzt, es bildet sich Dibrommaleinsäure, es wird jedoch zugleich etwas Brom in Freiheit gesetzt.

#### 89. J. Mauthner: Berichtigung betreffend das Cystin.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im XVII. Band dieser Berichte p. 293 habe ich über Spaltung des Cystins durch Erhitzen mit Wasser auf  $140 - 150^\circ C.$  berichtet und Analysen eines Silbersalzes mitgetheilt, das durch Ausschütteln des angesäuerten Reaktionsproduktes mit Aether, Behandeln des Aetherrückstandes mit Baryumcarbonat und Fällen der Baryumverbindung mit Silbernitrat erhalten war. Auf Grund der negativ ausgefallenen Stickstoffprobe nach Lassaigne hielt ich die Substanz für stickstofffrei. Dieselbe enthält jedoch, wie sich herausstellt, Stickstoff: sie liefert, mit Natronkalk erhitzt, Ammoniak.

Es liegt einer jener Fälle vor, in denen die Stickstoffprobe von Lassaigne in Stiche lässt. Siehe hierüber O. Jacobsen<sup>1)</sup> und C. Graebe<sup>2)</sup>.

Die erwähnte Baryumverbindung ist, wie ich vermuthete, optisch aktiv, und zwar linksdrehend.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2316.

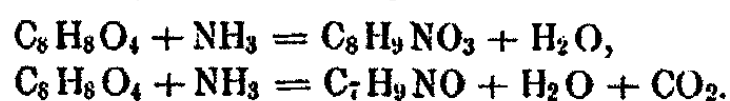
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1178

## 90. Ludwig Haitinger: Ueber die Dehydracetsäure.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Wien am 22. Januar d. J. überreichten Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich darzuthun versucht, dass die Dehydracetsäure ihren Platz im chemischen System neben Chelidonsäure, Mekonsäure etc. findet. Nachdem inzwischen Hr. Perkin (jun.) in Heft 3, pag. 218 dieser Berichte eine dieselbe Substanz betreffende Mittheilung gemacht hat, sehe ich mich genöthigt sowohl zur Wahrung meiner Priorität als auch um jeder Collision der Arbeitsgebiete vorzubeugen auch an dieser Stelle über die Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchungen hier zu referiren.

Behandelt man Dehydracetsäure einige Zeit bei 100° mit wässrigem Ammoniak, so erhält man zwei stickstoffhaltige Körper, deren Entstehung nach folgenden Gleichungen verläuft:



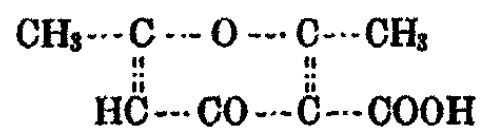
Die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$  ist eine Säure, sie zerfällt, wenn über ihren Schmelzpunkt erhitzt in Kohlensäure und den auch direkt entstehenden Körper  $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ . Letzterer ist eine schwache Base, liefert ein leicht lösliches Chloroplatinat und giebt beim Versetzen mit Bromwasser ein Dibromsubstitutionsprodukt. In seinem gesammten chemischen und physikalischen Verhalten gleicht er vollkommen dem durch Erhitzen dersogenannten Ammonchelidonsäure zu erhaltenden Oxypyridin. Seiner Zusammensetzung nach kann er als ein Oxylutidin aufgefasst werden und thatsächlich erhält man aus ihm durch Destillation mit Zinkstaub ein Lutidin,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ , als eine bei 147–151° siedende Flüssigkeit.

Ein so glatter und einfacher Uebergang von stickstofffreien Körpern zu Derivaten der Pyridinreihe, wie er von der Chelidon- und Dehydracetsäure ausführbar ist, wurde bisher nur höchst selten beobachtet, und wir können daher schon hieraus mit Wahrscheinlichkeit auf die Analogie beider Verbindungen schliessen. Diese Analogie tritt aber bei der Vergleichung der durch kochende Alkalien aus den beiden Säuren entstehenden Spaltungsprodukte um so deutlicher hervor. Dehydracetsäure liefert<sup>2)</sup> zwei Moleküle Essigsäure, ein Molekül Aceton

<sup>1)</sup> Ein kurzer Auszug derselben findet sich in dem Anzeiger der Akademie der Wissenschaften 1885, No. III.

<sup>2)</sup> Oppenheim und Precht, diese Berichte IX, 323.

und ein Molekül Kohlensäure; Chelidonsäure<sup>1)</sup>: zwei Moleküle Oxalsäure und ebenfalls ein Molekül Aceton. Denkt man sich nun in der Chelidonsäure die beiden (bei der Spaltung durch Alkali in die beiden Oxalsäuremoleküle eingehenden) Carboxyle durch Methylgruppen und ausserdem ein Atom Wasserstoff durch die Carboxylgruppe ersetzt, so kommt man zu einer Substanz von der empirischen Zusammensetzung  $C_8H_8O_4$  und unter Zugrundelegung der von Lieben und Haitinger aufgestellten Chelidonsäureformel zu folgender schematischen Darstellung der Dehydracetsäure:



Diese Formulirung lässt überdies auch ganz gut eine Erklärung des Entstehungsprocesses der Säure durch Condensation zweier Moleküle Acetessigesters zu und ist, wie man sieht, identisch mit jener, welche Perkin in der eingangs citirten Abhandlung als wahrscheinlich hingestellt hat. Ohne mich auf eine weitere Betrachtung der von dem genannten Autor zur Begründung dieser Formel vorgebrachten Thatsachen einzulassen, möchte ich nur bemerken, dass es nach der geschilderten grossen Reaktionsfähigkeit der Dehydracetsäure gegenüber dem Ammoniak möglich erscheint, dass die von Perkin dargestellten Hydroxylamin- und Hydrazinderivate nicht die ihnen zugeschriebene Constitution besitzen, sondern vielleicht schon in gewissen Zusammenhang mit den Pyridinderivaten gebracht werden können<sup>2)</sup>.

Die Resultate einer ausführlicheren Untersuchung der Dehydracetsäure in der angedeuteten Richtung, insbesondere auch des aus ihr erhaltenen Lutidins — welches sich als ein Diorthomethylpyridin erweisen sollte — hoffe ich in Bälde in den Monatsheften für Chemie mittheilen zu können.

<sup>1)</sup> Lieben und Haitinger, diese Berichte XVI, 1259; auch Monatshefte für Chemie 1884, 339.

<sup>2)</sup> Vergl. Ost, Journ. für prakt. Chem. 1884, 373, und Lieben und Haitinger, diese Berichte XVII, 1507.

91. J. Volhard und H. Erdmann: Synthetische Darstellung von Thiophen.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Versuche zur Synthese des Thiophens, welche V. Meyer im letzten Heft dieser Berichte mittheilt, veranlassen uns, über unsere auf das gleiche Ziel gerichteten Versuche einen vorläufigen Bericht zu geben.

Wird eine Mischung von Bernsteinsäureanhydrid und Phosphor-pentasulfid erhitzt, so beginnt bei 140° eine heftige Reaktion, welche sich unter Wärmeentbindung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff vollzieht. Das Destillat wird durch Schütteln mit Natronlauge von übelriechenden, schwer flüchtigen Stoffen befreit, mit Natrium digerirt und fraktionirt. Man erhält so eine bei 83—84° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche mit V. Meyer's Thiophen aus Theerbenzol identisch ist.

Das so erhaltene Thiophen löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit anfänglich schön rother Farbe; die Lösung verhält sich weiterhin ganz so, wie V. Meyer für das Thiophen angiebt<sup>1)</sup>. Es zeigt die Indopheninreaktion, die Laubenheimer'sche Reaktion mit Phenanthrenchinon, ebenso die Farbenreaktionen mit Alloxan und mit Benzil. Brom wirkt auf dasselbe energisch ein und verwandelt es innerhalb 24 Stunden in eine feste krystallinische Masse. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet das gebromte Produkt farblose Nadeln, die bei 114° schmelzen; sein Brom- und Schwefelgehalt wurde mit der Zusammensetzung des Tetrabromthiophens übereinstimmend gefunden.

Sehr viel bessere Ausbeute an Thiophen liefert ein Gemisch aus bernsteinsaurem Natron und Phosphortrisulfid. Man erhitzt in einer Retorte über freiem Feuer. Sobald die Reaktion an einer Stelle begonnen hat, was an dem Dunkelwerden der Masse und der eintretenden Gasentwicklung zu bemerken ist, schreitet sie von selbst fort, ohne dass man nöthig hätte, weiter zu erwärmen. In der Vorlage sammelt sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit neben geringen Mengen einer halbfesten Masse, während der Retortenhals sich mit einem gelben krystallinischen Sublimat überzieht. Man destillirt den flüchtigeren Antheil des Uebergangenen aus dem Wasserbade ab, digerirt ihn mit Aetznatron und rektificirt schliesslich über Natrium. Aus je 100 g Natriumsuccinat wurden so mit dem gleichen Gewicht Phosphortrisulfid 20, 23, 22.5 g, mit dem doppelten Gewicht Phosphortrisulfid 25 g reines Thiophen, also beiläufig die Hälfte der möglichen Ausbeute erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1468.

Sulfosuccinyl, sowie sulfobernsteinsaures Kali<sup>1)</sup> geben mit Phosphor-  
trisulfid gleichfalls Thiophen.

Die Umsetzung des bernsteinsauren Salzes mit Schwefelphosphor eignet sich zwar vortrefflich zur Darstellung des Thiophens, über dessen Constitution giebt sie jedoch unmittelbar keinen Aufschluss. Dagegen lässt sich erwarten, dass das Verhalten der homologen und der einfach bis vierfach substituirten Bernsteinsäuren bei dieser Reaktion wichtige Anhaltspunkte für die Constitution des Thiophens liefern wird. Versuche in dieser Richtung sind bereits begonnen. In erster Linie haben wir die am leichtesten zugängliche Brenzweinsäure in Angriff genommen.

Brenzweinsaures Natron verhält sich gegen Phosphor-  
trisulfid ganz wie das bernsteinsaure Salz und liefert ein Methylthiophen (auch nahezu die Hälfte der möglichen Ausbeute), welches mit dem Thiotolen aus Theer zwar den Siedepunkt gemein hat, gleichwohl aber von diesem verschieden zu sein scheint; denn das aus demselben erhaltene, in prachtvollen farblosen Nadeln krystallisirende Bromderivat von der Zusammensetzung des Methyltribromthiophens schmilzt bei 34°, während Meyer und Kreis<sup>2)</sup> den Schmelzpunkt des Tribromthiols zu 74° angeben. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wurde unser Methyltribromthiophen nicht verändert.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass das Thiophen in einer Mischung aus fester Kohlensäure und Aether ganz ähnlich dem Benzol krystallinisch erstarrt. Methylthiophen schied unter gleichen Verhältnissen nur wenige Flocken, vielleicht eine Verunreinigung, aus, der Hauptsache nach blieb es flüssig.

Aus phtalsaurem Natron und Phosphor-  
trisulfid wurden minimale Mengen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, anscheinend krystallinischen Körpers erhalten, im Geruch an Naphtalin erinnernd, der mit Isatin und Schwefelsäure eine schöne grünblaue Färbung giebt. Hydro-  
phtalsaures Natron lieferte etwas mehr, jedoch auch sehr wenig eines Oeles, welches direkt ohne weitere Reinigung die Baeyer'sche und die Laubenheimer'sche Reaction zeigte. Aehnlich verhält sich das Natronsalz aus Phtalid und Aetznatron.

Halle a./S., im Februar 1885.

<sup>1)</sup> Weselsky, diese Berichte II, 518.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 787.



## 92. C. Paal und J. Tafel: Thiophen aus Schleimsäure.

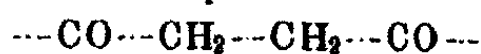
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Wegscheider.)

Im letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> hat der Eine von uns eine Synthese des Phenylmethylthiophens beschrieben, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf das Acetophenonaceton von statten geht.

Die Entstehung dieses Thiophenderivates wurde durch die Annahme erklärt, dass der im Acetophenonaceton enthaltene Atomkomplex



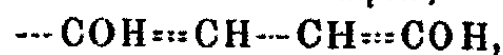
intermediär durch Umlagerung in die labile Gruppe



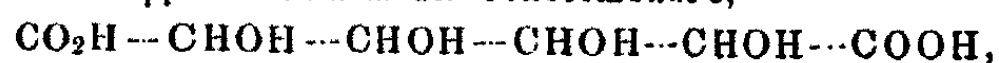
übergehe und diese durch Einwirkung des aus dem Phosphorpentasulfid entwickelten Schwefelwasserstoffs unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser den Thiophenring liefern.

Aus demselben Körper, dem Acetophenonaceton, wurde durch Einwirkung wasserentziehender Mittel ein Furfuranderivat (Phenylmethylfurfuran)<sup>2)</sup>, durch Einwirkung von Ammoniak das entsprechende Pyrrolderivat (loc. cit.) erhalten. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass den drei genannten Körperklassen analoge Constitution zukommt, was ja schon früher<sup>3)</sup> V. Meyer besonders hervorgehoben hat.

Eine dem oben erwähnten Atomkomplex,



ähnliche Gruppe ist auch in der Schleimsäure,



enthalten. Diese geht, wie bekannt, einerseits durch Destillation in ein Furfuranderivat (Brenzschleimsäure), andererseits durch Erhitzen ihres Ammoniaksalzes in Pyrrol über. Der Gedanke lag daher nahe, dass sie, wie das Acetophenonaceton, bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auch ein Thiophenderivat zu bilden im Stande sei.

Diese Erwartung hat sich denn auch bestätigt.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen ist es gelungen, durch Einwirkung von Schwefelbaryum auf Schleimsäure bei höherer Temperatur das Baryumsalz einer Thiophenmonocarbonsäure,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SO}_2$ , zu erhalten. Die Entstehung eines solchen Körpers kann in der Weise ausgelegt werden, dass zunächst die Schleimsäure auf das Schwefel-

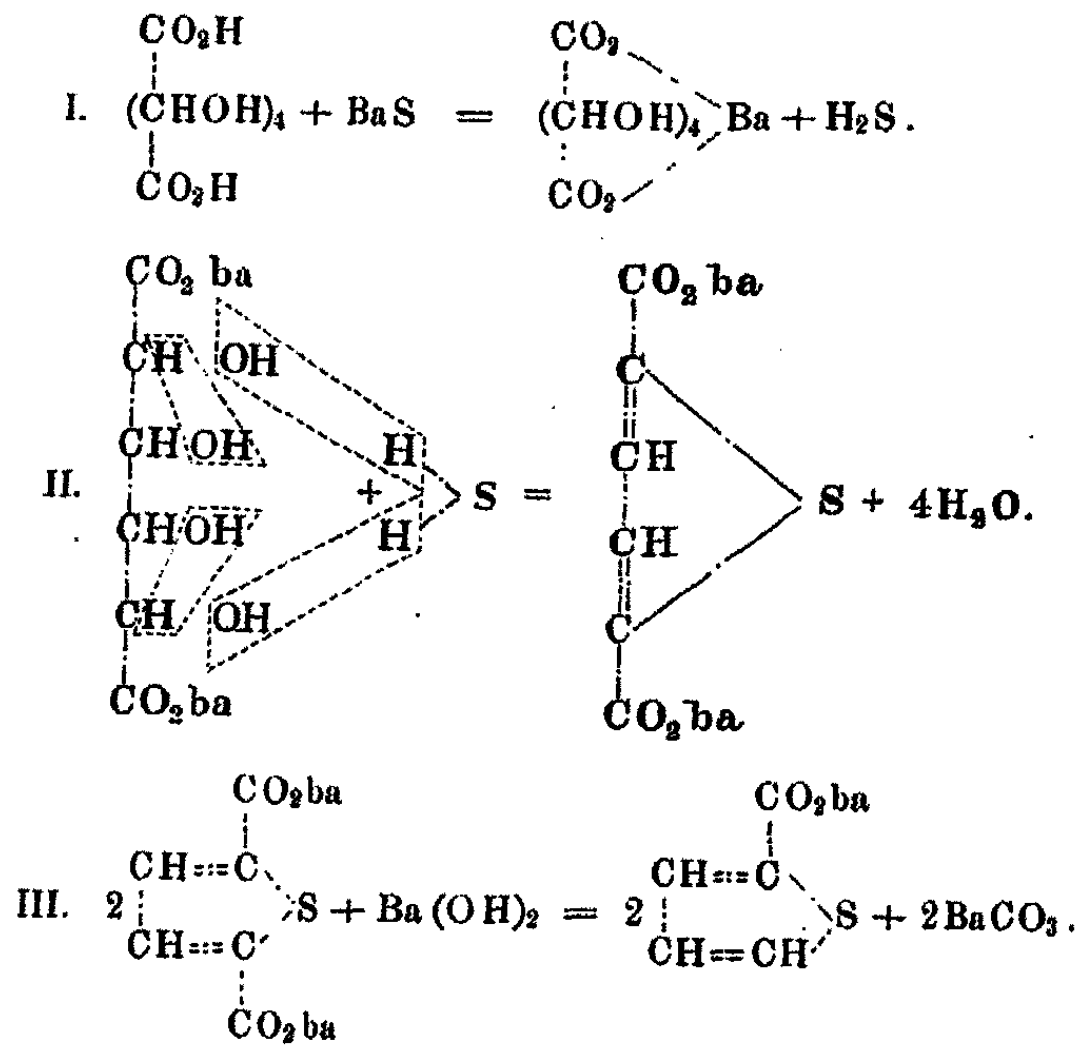
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 367.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2756.

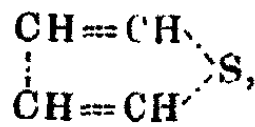
<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1477; XVII, 1036.

baryum einwirkt und der entwickelte Schwefelwasserstoff in statu nascenti intermediär eine Thiophencarbonsäure erzeugt, welche unter Kohlensäureabspaltung in eine Monocarbonsäure resp. ihr Baryumsalz übergeht.

Wir denken uns demnach die Reaktion in drei Phasen verlaufend, welche durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



Aus der Thiophencarbonsäure haben wir durch Destillation ihres Calciumsalzes mit Kalk das Thiophen:



isolirt.

Durch die Arbeiten von V. Meyer und H. Kreis<sup>1)</sup> und von Nahnsen<sup>2)</sup> sind schon die beiden, der Theorie nach möglichen, Thiophenmonocarbonsäuren aus Steinkohlentheerthiophen bekannt geworden.

Die von uns erhaltene Säure hat sich in allen ihren Eigenschaften durchaus identisch mit der von Nahnsen (l. c.) aus Jodthiophen dargestellten Verbindung erwiesen. Da die Constitution der Schleimsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2172.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2192.



gefärbte Filtrat übersättigt man mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen eine krystallinische Masse von äusserst unangenehmem Geruch; dieselbe wird mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle einige Zeit in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gekocht und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich die neue Säure zum Theil in krystallinischen, weissen Flocken ab, welche auf dem Filter gesammelt werden. Aus dem Filtrat lässt sich durch Ausschütteln mit Aether noch eine beträchtliche Menge Thiophencarbonsäure isoliren.

Die Gesamtausbeute an Roh-Thiophensäure beträgt ungefähr 10–12 pCt. der theoretischen Menge. Behufs weiterer Reinigung wird die Substanz sublimirt, oder aus kleinen Retorten destillirt. Die so erhaltene Säure krystallisirt aus Wasser in langen, feinen Nadeln, welche bereits den richtigen Schmelzpunkt  $126\text{--}127^\circ$  zeigen, die aber noch durch geringe Mengen eines schwefelreicheren Körpers verunreinigt sind. Für die Analyse wurde daher die sublimirte Säure in das Silbersalz verwandelt und dieses in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Silberoxyd einige Zeit gekocht, wobei sich etwas Schwefelsilber ausschied. Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt, mit Aether extrahirt und die so erhaltene Säure nochmals aus Wasser unkrystallisirt.

Die synthetische Thiophencarbonsäure zeigt alle von Nahnsen (l. c.) für die aus Jodthiophen dargestellte Carbonsäure angegebenen Eigenschaften. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, aus letzterem krystallisirt sie in flachen Nadeln, in weniger reinem Zustande in langen, dünnen Nadeln. Auch in Chloroform löst sich die Verbindung ziemlich leicht und krystallisirt daraus in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Petroläther löst sie auch in der Hitze nur schwierig, beim Verdunsten krystallisiren sternförmig gruppirte spitzige Pyramiden. Den Schmelzpunkt der sublimirten, wie der aus Wasser unkrystallisirten Säure fanden wir constant zwischen  $126\text{--}127^\circ$  <sup>1)</sup>.

Mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, zeigt sie die charakteristische blaue Farbenreaktion. Ferner weist die Substanz in ihren Reaktionen mit Metallsalzen vollständige Uebereinstimmung mit der aus Theerthiophen dargestellten Säure auf. Besonders charakteristisch scheint uns der durch Eisenchlorid erzeugte, citronengelbe Niederschlag.

Gefunden	Ber. für $C_5H_4SO_2$
S 24.80	25.00 pCt.

Behufs weiterer Identificirung stellten wir aus unserer Säure durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Calciumcarbonat das schon von Nahnsen (loc. cit.) beschriebene Calciumsalz dar. Dasselbe krystal-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2646 (Fussnote).

lisirt, wie wir in Uebereinstimmung mit Nahnsen fanden, in leicht löslichen, zu Büscheln gruppirten Nadeln, welche drei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Gefunden		Berechnet für $(C_5H_3SO_2)_2Ca \cdot 3H_2O$
H <sub>2</sub> O	15.70	15.52 pCt.
Ca	11.35	11.49 „

Das Silbersalz erhielten wir aus viel heissem Wasser in farblosen, kompakten Kryställchen.

#### Thiophen.

Zur Darstellung desselben wurde die Roh-Thiophensäure in das Calciumsalz verwandelt und dieses, mit dem dreifachen Gewicht Kalkhydrat innig gemischt, in kleinen Portionen aus Retorten destillirt. Dabei ging neben Wasser ein wenig gefärbtes, unangenehm riechendes Oel über, welches vom Wasser getrennt und mit Kaliumcarbonat getrocknet wurde. Bei der Destillation ging fast alles zwischen 82—84° als farblose Flüssigkeit über, die aber noch immer einen brenzlichen Geruch zeigte. Sie wurde daher einige Zeit mit Natrium behandelt und von diesem abdestillirt. Das Thiophen wurde so als eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von benzolähnlichem Geruche erhalten, die bei 83—84° (B. 731 mm.) siedete. Die Ausbeute an reinem Thiophen beträgt ungefähr 40 pCt. der theoretischen Menge.

Gefunden		Ber. für $C_4H_4S$
S	37.82	38.09 pCt.

Das synthetische Thiophen zeigt in allen seinen Eigenschaften und Reaktionen völlige Uebereinstimmung mit dem von V. Meyer<sup>1)</sup> beschriebenen Steinkohlentheerthiophen. Insbesondere zeigt es in prächtiger Weise die Farbenreaktionen mit Isatin und Phenanthrenchinon.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1471.

99. J. Traube: Bemerkungen über die Darstellung von Cyanamid.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Versuchen, welche in letzter Zeit in verschiedenen Laboratorien angestellt wurden, Cyanamid nach der bekannten Methode durch Entschweflung des Sulfoharnstoffs darzustellen, zeigte sich, dass der reine Sulfoharnstoff in der Kälte selbst nach tagelangem Stehen unter häufigstem Schütteln niemals vollständig zu entschwefeln ist.

Das Interesse, welches das Cyanamid und seine immerhin einfachste Darstellungsmethode verdient, liess es angezeigt erscheinen, zu prüfen, unter welchen Bedingungen die völlige Entschweflung gelingt.

Der Schmelzpunkt des Sulfoharnstoffs ist von Volhard und anderen zu  $149^{\circ}$  angegeben, obwohl der reine Sulfoharnstoff erst bei  $169^{\circ}$  schmilzt. Es zeigen jedoch die ersten Krystallisationen des nach Volhard's Methode aus Rhodanammonium dargestellten Sulfoharnstoffs Schmelzpunkte, welche um  $149^{\circ}$  herum schwanken. Daher lag die Vermuthung nahe, dass Volhard und diejenigen anderen Forscher, welche nicht auf obengenannte Schwierigkeiten bei der Cyanamidbereitung gestossen waren, zu ihren Entschweflungsversuchen sich eines nicht völlig reinen Sulfoharnstoffs bedient hatten.

In der That zeigte sich auch bei meinen hierauf angestellten Versuchen, dass die ersten Krystallisationen des aus Rhodanammonium dargestellten Sulfoharnstoffs, in nicht zu concentrirter, wässriger Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd behandelt, stets nach 2—3stündigem Schütteln völlig entschwefelt wurden, während reiner Sulfoharnstoff, ganz gleichen Bedingungen unterworfen, auch nach mehrtägigem Stehen unter häufigstem Schütteln nur theilweise in Cyanamid umgewandelt wurde. Um zu entscheiden, ob das dem unreinen Sulfoharnstoff anhaftende Rhodanammonium dasjenige Agens war, welches die Entschweflung begünstigte, wurden den Lösungen des reinen Sulfoharnstoffs so viel Krystalle reinen Rhodanammoniums zugesetzt, dass die Lösung die tiefrothe Eisenreaktion zeigte. Diese Lösungen wurden mit derselben Schnelligkeit entschwefelt, wie diejenigen, welche die unreinen Krystallisationen des Sulfoharnstoffs enthielten.

Die Entschweflung des Sulfoharnstoffs würde demnach wohl kaum als einfacher, sondern als ein secundärer Vorgang aufzufassen sein.

Das Rhodanammonium löst bekanntlich in wässriger Lösung das Quecksilberoxyd unter Bildung von Doppelrhodaniden auf, und macht dadurch dieses Oxyd, dem Sulfoharnstoff gegenüber, reaktionsfähiger. Entsprechende Versuche zeigten, dass das Doppelrhodanid durch Sulfo-

harnstoff unter Abscheidung von Quecksilbersulfid leicht zersetzt wird. Ein näherer Einblick in den betreffenden Vorgang dürfte uns vorläufig versagt sein.

Es sei hier bemerkt, dass auch Rhodanammium enthaltender Sulfoharnstoff in wässriger Lösung ebenso leicht wie durch Quecksilberoxyd durch Bimercurammiumchlorid (weisses unmelzbares Präcipitat) entschweifelt wird. Die Reaktionsprodukte sind Quecksilbersulfid, Cyanamid, Chlorammium und freies Ammoniak. Auch hier dürfte der Vorgang demnach kein einfacher sein.

Will man das Cyanamid darstellen nach der von Cloëz und Cannizzaro angegebenen Methode, durch Einwirkung von Chloreyan auf Ammoniak, so gelangt man schneller und besser zum Ziel, wenn man, anstatt jenes Gas in eine absolut wasserfreie, ätherische Lösung von trockenem Ammoniak zu leiten, eine wässrige Lösung von Ammoniak anwendet. Hierbei wird das Ammoniak gleichfalls quantitativ in Cyanamid umgesetzt. Da ein direktes Eindampfen wegen der zu befürchtenden Polymerisation vermieden werden muss, so wird zweckmässig das Cyanamid durch Blei- oder besser Silberlösung gefällt. Man erhält in letzterem Falle jenes charakteristische, gelbe Silbersalz, welches, in Wasser suspendirt, beim Hindurchleiten eines starken Stromes von Schwefelwasserstoff, unter Abscheidung von Schwefelsilber wieder zu Cyanamid regenerirt wird. Eine Addition von Schwefelwasserstoff an Cyanamid ist hierbei nicht zu befürchten; die Filtrate von Schwefelsilber enthielten, obwohl mit Schwefelwasserstoff gesättigt, nach 6stündigem Stehen keine Spur von Sulfoharnstoff. Vor dem Eindampfen wurden dieselben zweckmässig mit einem Tropfen Essigsäure versetzt. — Uebrigens ist diese Methode der Cyanamidbereitung naturgemäss weit weniger empfehlenswerth, wie die erstgenannte aus Sulfoharnstoff.

Es sei mir gestattet, bei dieser Gelegenheit noch einige von mir mit dem Chloreyan angestellte Versuche zu erwähnen, die, obwohl resultatlos, doch nicht ganz ohne Interesse sein dürften.

In der Hoffnung, vielleicht Cyanamid zu erhalten, wurde Chloreyan durch eine Suspension von Bimercurammiumchlorid geleitet; es erfolgte keine Einwirkung. Ein ähnlicher Versuch, ein Oxycyanamid oder Hydroxylharnstoff durch Behandlung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Chloreyan zu gewinnen, schlug gleichfalls fehl; jenes Salz blieb unverändert. Auch concentrirte wässrige wie alkoholische Lösungen von Harnstoff wurden mit Chloreyan gesättigt, ohne dass eine Einwirkung erfolgt wäre. Ebenso wurde eine concentrirte Lösung von Silbernitrat nicht angegriffen, desgleichen eine ätherische Lösung von Jodoform, eine wässrige Lösung von oxaminsaurem Ammonium und eine wässrige Suspension von Oxamid. Auch über Phosphonium-

jodid wurde feuchtes Chlorcyan geleitet, ohne dass eine Einwirkung festgestellt werden konnte.

Diese Versuche zeigen, gleich denen einer früheren Arbeit (diese Berichte XV), wie wenig reaktionsfähig im Allgemeinen das Chlorcyan ist.

#### 94. F. Mylius: Ueber das Oxyjuglon.

(Eingegangen am 23. Februar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Vor einigen Monaten habe ich in einer kurzen Notiz<sup>1)</sup> über zwei mit einander isomere in den grünen Wallnusschalen vorkommende Phenole berichtet, das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrojuglon, aus deren ersterem das schon seit längerer Zeit bekannte Juglon durch Oxydation entsteht. Die Phenole besitzen die Zusammensetzung  $C_{10}H_8O_3$ , während das Juglon durch die Formel  $C_{10}H_6O_3$  ausgedrückt wird.

Kurz zuvor hatte Bernthsen<sup>2)</sup> das Juglon durch Destillation mit Zinkstaub zu Naphtalin reducirt. Die Phenole durften daher unbedenklich als Trioxynaphtalin, das Juglon als Oxynaphtochinon bezeichnet werden. Eine Reihe von Derivaten, welche ich erhalten hatte, dienten dieser Ansicht als Stütze.

In Folgendem möchte ich mir erlauben, einen Theil meiner Untersuchung ausführlicher mitzuthellen.

Bernthsen und Semper<sup>3)</sup> haben inzwischen ihre angekündigte Arbeit über denselben Gegenstand ausgeführt und liefern in Heft 2 eine umfassende und genaue Beschreibung des Juglons, der ich in allen wesentlichen Punkten beipflichte.

Das Juglon, welches zu meinen Versuchen angewendet wurde, ist durch Oxydation des  $\alpha$ -Hydrojuglons in wässriger Lösung mit Eisenchlorid und Umkrystallisiren des erhaltenen voluminösen Niederschlages aus Petroleumäther gewonnen worden; es stellt orangegelbe Prismen dar, die sich bei etwa  $140^{\circ}$  braun färben, so dass der Schmelzpunkt nicht genau bestimmt werden konnte. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind den von der Theorie geforderten gegenüber gestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2411.

<sup>2)</sup> Bernthsen, diese Berichte XVII, 1945.

<sup>3)</sup> Bernthsen und Semper, diese Berichte XVIII, 203.



	Theorie		Versuch	
	C <sub>10</sub>	120	68.96	69.10
H <sub>6</sub>	6	3.45	4.04	3.65
O <sub>3</sub>	48	27.59	—	—
	174	100.00		

#### Verhalten des Juglons gegen Basen.

Bernthsen und Semper betonen, dass es ihnen nicht gelungen ist, beständige Salze des Juglons herzustellen. Die violette Lösung desselben in Alkali wechselt an der Luft in kurzer Zeit ihre Farbe und wird rothbraun. Wie die eigentlichen Alkalien verhält sich Ammoniak, Baryt- und Kalkwasser; die Verfärbung ist durch Aufnahme von Sauerstoff bedingt; die Oxydation erfolgt nur in alkalischer Lösung; durch diesen Umstand erklärt es sich, dass man eine Kupferverbindung gewinnen kann, wenn man (nach Vogel und Reischauer) die alkoholische Lösung des Juglons mit Kupferacetat versetzt. Das Juglonkupfer ist nahezu unlöslich in Wasser; es bildet mikroskopische dunkelviolette, schiefwinkelige Prismen, aus welchen durch verdünnte Säuren das Juglon wieder in Freiheit gesetzt wird.

Die Analyse entspricht der Zusammensetzung (C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Cu:

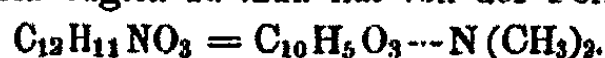
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>20</sub>	240	58.62	57.79	—
H <sub>10</sub>	10	2.45	2.89	—
O <sub>6</sub>	96	23.45	—	—
Cu	63.4	15.48	—	15.80
	409.4	100.00		

Auch in den flüchtigen organischen Basen löst sich das Juglon leicht auf; die durch Methylamin, Aethylamin u. s. w. bewirkte wässrige Lösung verhält sich ganz ähnlich wie die ammoniakalische, d. h. sie ist Anfangs violett und nach kurzer Zeit braunroth; Säuren schlagen alsdann braunschwarze, amorphe Produkte daraus nieder. Durch Ausschütteln mit Aether gelingt es aber immer, kleine Mengen rothgefärbter Krystalle aus diesen Mischungen zu erhalten, welche als Verbindungen des Juglons mit den genannten Basen betrachtet werden müssen.

#### Dimethylamidojuglon.

Trägt man Juglon in verdünnte Dimethylaminlösung ein, so erhält man ebenfalls eine violette Flüssigkeit. Schon nach einigen Minuten bedeckt sich aber die Oberfläche derselben mit einem Netzwerk gelbbrauner Krystalle; unter dem Mikroskop erscheinen sie als rechtwinkelige Tafeln. Die Abscheidung der Krystalle wird befördert, indem

man der braun gefärbten Mischung in flachen Schalen eine grosse Oberfläche giebt und gleichzeitig Sorge trägt, dass immer ein Ueberschuss von Dimethylamin vorhanden ist, den man übrigens auch durch Natronlauge ersetzen kann. Bei einer angewandten Menge von 10 g Juglon ist der ganze Process in einer halben Stunde beendet. Die abfiltrirten und mit Wasser gewaschenen Krystalle können aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden und bilden dann braunviolette, leicht zerbrechliche Tafeln vom Schmelzpunkt 149—150°. Werden sie aus Eisessig unkrystallisirt, so erhalten sie einen schönen Metallglanz. Aus der Analyse ergibt sich, dass man es mit einem durch das Dimethylaminradical substituirten Juglon zu thun hat von der Formel



	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>12</sub>	144	66.35	66.65	—
H <sub>11</sub>	11	5.08	5.23	—
N	14	6.45	—	6.50
O <sub>3</sub>	48	22.12	—	—
	217	100.00		

Da mir auch das  $\alpha$ -Hydrojuglon zur Hand war, so habe ich wiederholt dieses an der Stelle des Juglons zur Darstellung der Verbindung benutzt. Die Ausbeute an Dimethylamidojuglon geht kaum über 30 pCt. der durch die Gleichung



angedeuteten Menge hinaus; die braunschwarzen Massen, welche durch Salzsäure aus der Mutterlauge gefällt werden, sind keine einheitlichen Verbindungen. Die auf dem beschriebenen Wege gewonnene Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Petroleumäther und Eisessig, leichter in den warmen Flüssigkeiten, sehr leicht in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; sie löst sich leicht mit purpurrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser fällt sie wieder unverändert aus.

In Alkalilauge und in Ammoniak ist die Substanz fast unlöslich. Diese letztgenannte Erscheinung ist auffallend, wenn man bedenkt, dass die Verbindung den Rest eines Phenols, also ein Hydroxyl enthält. Man darf jedoch nicht daran zweifeln, dass der Körper den Verbindungen analog ist, welche man durch Digestion der Naphtochinone mit Basen erhalten hat.

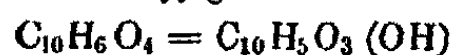
Wird die Chloroformlösung des Dimethylamidojuglons mit Brom versetzt, so scheidet sich aus der Flüssigkeit ein gelbgefärbtes Additionsprodukt in Krystallen ab, welches aber seiner Unbeständigkeit wegen nicht analysirt werden konnte. Beim Erwärmen wird unter

Abgabe von Brom der ursprüngliche Körper zurückgebildet; die Verbindung löst sich mit gelber Farbe in Alkohol, die entstandene Lösung enthält aber bereits Zersetzungsprodukte.

Wenn man eine alkoholische Lösung des Dimethylamidojuglons mit Zinnchlorür erwärmt, so wird es reducirt. Man erhält eine farblose Lösung, aus welcher das Reduktionsprodukt sich nicht mit Aether ausschütteln lässt; die durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Flüssigkeit enthält das salzsaure Dimethylamidohydrojuglon. Eisenchlorid sowie der Sauerstoff der Luft, besonders bei Gegenwart von Alkali führen es wieder in den ursprünglichen Körper zurück.

#### Oxyjuglon.

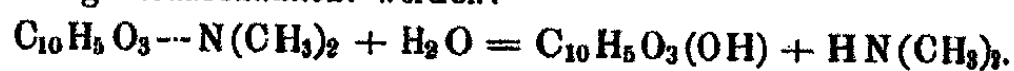
Während das Dimethylamidojuglon in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, erhält man mit concentrirter eine purpurrothe Lösung. Beim Erhitzen derselben schlägt die Farbe plötzlich in ein reines Gelb um und es beginnt eine Ausscheidung gelber Nadeln, welche abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Die schwach gelb gefärbte Mutterlauge hinterlässt bei Verdampfen das in Wasser sehr leicht lösliche Hydrochlorat einer flüchtigen Base; auf Zusatz von Platinchlorid zur concentrirten Lösung entstehen leicht lösliche gelbe Nadeln eines Doppelsalzes: dasselbe ist so gut charakterisirt, dass es auch ohne Analyse als das des Dimethylamins erkannt werden konnte. Die gelben Krystalle, welche sich als zweites Produkt der Zersetzung des Dimethylamidojuglons gebildet hatten, wurden zur Reinigung mit verdünnter Essigsäure ausgekocht; eine leichte Verunreinigung blieb bei dieser Behandlung als braune Masse ungelöst, und aus dem dunkelgelben Filtrat schied sich beim Erkalten die Verbindung im Zustande der Reinheit aus. Sie bildet goldgelbe Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. Fast unlöslich sind sie in Petroleumäther, leicht löslich in Chloroform und Aceton. Beim Erhitzen im Capillarrohr wird die Substanz jenseits 200° dunkler; gegen 220° färbt sie sich vollends schwarz, indem unter Gasentwicklung Zersetzung eintritt. Beim vorsichtigen Erhitzen zwischen Uhrgläsern lässt sie sich ohne Zersetzung sublimiren und stellt dann rhombische Tafeln dar. In der Kälte ist die Substanz geruchlos, ihre Dämpfe verbreiten dagegen einen an den des Juglons erinnernden eigenthümlichen Geruch. Aus der Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung geht hervor, dass der neue Körper ein Oxyjuglon von der Formel



darstellt.

	Theorie		Versuch	
	C <sub>10</sub>	120	63.15	62.70
H <sub>6</sub>	6	3.16	3.50	3.27
O <sub>4</sub>	64	33.69	—	—
	190	100.00		

Die Zersetzung des Dimethylamidojuglons unter dem Einfluss der Salzsäure in Dimethylamin und Oxyjuglon kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Der Vorgang ist ein einfacher Verseifungsprocess. Es fehlt in der Naphtalinreihe nicht an Analogiefällen; so bildet sich z. B. unter ähnlichen Verhältnissen aus dem Anilidonaphtochinon Anilin und Oxy-naphtochinon.

#### Dimethylamin und Benzochinon.

Obwohl der Ort dafür nicht sehr geeignet erscheint, möchte ich hier eines Versuches gedenken, welchen ich mit dem gewöhnlichen Chinon in der oben erwähnten Richtung angestellt habe. Jedem, der das Juglon kennen lernt, fällt seine grosse Aehnlichkeit in der äusseren Erscheinung mit dem Chinon auf. Die Farbe, der durchdringende Geruch, die Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure sind beiden Verbindungen in gleichem Maasse eigen.

Bereits Vogel und Reischauer haben auf diesen Punkt aufmerksam gemacht und Veranlassung genommen, den anfangs mit der Bezeichnung »Nucin« belegten Stoff in »Juglon« umzutaufen, damit die Natur des Körpers schon im Namen angedeutet sei. Die Leichtigkeit, mit welcher das Juglon auf dem geschilderten Wege in das Oxyjuglon übergeführt werden kann, legte die Frage nahe, ob es nicht möglich sei, auf ähnliche Weise vom Benzochinon zu einem Oxychinon zu gelangen.

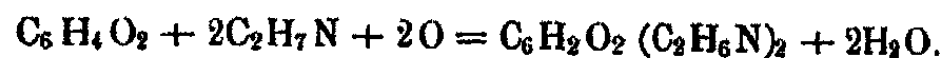
Die Einwirkung des Dimethylamins auf das Chinon ist bisher noch nicht studirt worden.

Wenn man Chinon mit zehnpcentiger Dimethylaminlösung übergiesst, erhält man unter Wärmeentwicklung eine braune Flüssigkeit, aus welcher sich an der Luft allmählich Krystalle abscheiden. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit Wasser erhält man ein Haufwerk roth gefärbter Tafeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 173—174° besitzen. Eine Stickstoffbestimmung bewies, dass in dieser Verbindung, welche sich gegen Lösungsmittel ähnlich verhält wie die oben beschriebene Verbindung aus dem Juglon, nicht ein sondern zwei Dimethylaminradicale enthalten sind. Gefunden wurden 14.42 pCt. Stickstoff, die Formel C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> verlangt 14.43 pCt. Demnach kann diese Substanz dem aus dem Juglon er-

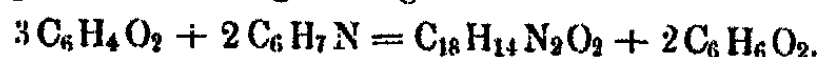
haltenen Körper nicht an die Seite gestellt werden; sie entspricht in ihrer Zusammensetzung den bereits bekannten stickstoffhaltigen Derivaten des Chinons, beispielsweise dem Dianilidochinon. Als Verseifungsprodukt konnte daher auch kein Oxychinon entstehen, man musste vielmehr ein Dioxychinon erwarten. Die Verbindung löst sich in concentrirter Salzsäure; beim Erhitzen der Lösung tritt auch hier Zersetzung ein, indem Dimethylamin abgespalten und eine Säure gebildet wird, die sich in gelben rhombischen Krystallen aus der sauren Flüssigkeit abscheidet. Ob dieser Körper das von der Theorie angedeutete Dioxychinon ist, habe ich noch nicht näher untersucht. Die Ausbeute an der Dimethylaminverbindung ist nicht sehr befriedigend; die abfiltrirte Mutterlauge enthält stets grosse Mengen von amorphen braunen Säuren, welche die weiteren Oxydationsprodukte des Chinons darstellen.

Von den Basen der Fettreihe scheint dem Dimethylamin in besonderem Grade die Eigenschaft zuzukommen, gut krystallisirende Verbindungen mit den Chinonen zu liefern. Auch mit dem  $\alpha$ -Naphthochinon ist eine solche von Plimpton<sup>1)</sup> hergestellt worden.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Verbindungen des Dimethylamins mit den Chinonen unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft gebildet werden:



Einen besonderen Beweis dafür sehe ich in dem Umstande, dass man sie auch erhält, wenn man anstatt von den Chinonen von den Hydrochinonen ausgeht. Die Wirkung des Dimethylamins auf das Chinon ist also eine andere als diejenige des Anilins, welches, wie Hofmann 1863 nachgewiesen hat, zwei Wasserstoffatome aus dem Chinon freimacht, die zugleich mit zwei Wasserstoffatomen des Anilins zur Bildung von Hydrochinon verwendet werden. Die von Hofmann gegebene Gleichung ist folgende:

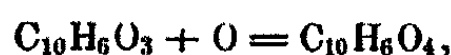


Die übrigen aus der Einwirkung des Juglons auf organische Basen hervorgehenden Körper habe ich nicht näher untersucht; über die mit Hydroxylamin herstellbare Verbindung haben bereits Bernthsen und Semper eingehend berichtet. Dass auch das Anilin auf Juglon einwirkt, ist schon in der vorläufigen Mittheilung von Bernthsen ausgesprochen worden; die entstehenden Produkte sind aber derart beschaffen, dass es mir nicht gelang, auf diesem Wege eine einheitliche Verbindung zu erhalten; wie ich weiter unten besprechen werde, ist es jedoch leicht sie aus dem Oxyjuglon zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Plimpton, diese Berichte XIII, 2084.

## Oxydation des Juglons in alkalischer Lösung.

Da die Darstellung des Oxyjuglons nach dem beschriebenen Verfahren mit einem grossen Aufwand von Material verknüpft ist, so lag es nahe, behufs des eingehenden Studiums dieses Körpers nach einer besseren Methode zu seiner Gewinnung zu suchen. Die Oxydirbarkeit des Juglons in alkalischer Lösung konnte als ein Wink nach dieser Richtung betrachtet werden. Beobachtet man eine in einer Porzellanschale befindliche Lösung von Juglon in sehr verdünnter Natronlauge, so bemerkt man den Eintritt einer Farbescala, welche innerhalb weniger Minuten vom Violett durch Gelb zu Rothbraun führt. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure oder Salzsäure schlagen sich aus der Lösung braune Flocken nieder, die nur zum Theil in Aether löslich sind. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten einen gelb gefärbten Rückstand, in welchem kein Juglon mehr nachweisbar ist, vielmehr besteht er aus Oxyjuglon. Es zeigte sich aber bald, dass auch bei dieser Bildungsweise die Ausbeute weit hinter den gestellten Anforderungen zurückbleibt. Es ist allerdings eine direkte Oxydation des Juglons zu Oxyjuglon eingetreten nach der Gleichung



allein die grosse Menge in Aether unlöslicher Nebenprodukte, welche noch den Charakter von Phenolen besitzen, zeigt an, dass noch andere Reaktionen bei der Oxydation des Juglons an der Luft in Frage kommen. Vielleicht sind die braunen Massen höhere Oxydationsprodukte des Juglons. Die häufig gemachte Beobachtung, dass der Sauerstoff der Luft stärker oxydirt als viele der sonst üblichen Oxydationsmittel, bezieht sich auch auf diesen Fall. Einige Versuche mit rothem Blutlaugensalz, welches bereits hie und da als Oxydationsmittel in alkalischer Lösung Anwendung gefunden hat, führten zur Ausbildung folgender Methode für die Darstellung des Oxyjuglons, welche allen Anforderungen Genüge leistet. Auch hier habe ich als Ausgangsmaterial mit Vortheil das Hydrojuglon benutzt.

10 g Hydrojuglon, in Wasser suspendirt, werden allmählich eingetragen in eine kalte Lösung von 100 g Ferridcyankalium in einem Liter schwacher Natronlauge mit einem Gehalt von etwa 30 g Natriumhydrat. Die Oxydation findet in der Kälte statt und ist in zehn Minuten beendet. Das Hydrojuglon ist durch das Juglon hindurch in das Oxyjuglon übergeführt. Die theoretisch zur Umwandlung nöthige Menge Blutlaugensalz beträgt 75 g; es hat sich aber bewährt, einen Ueberschuss davon anzuwenden. Beim Ansäuern der blutrothen Flüssigkeit durch Schwefelsäure erhält man einen gelbbraunen flockigen Niederschlag von rohem Oxyjuglon, der nun gereinigt werden muss. Man trocknet ihn zu diesem Zweck und kocht ihn wiederholt

mit Benzol aus. Bei dieser Behandlung bleiben die Verunreinigungen des Oxyjuglons zum grössten Theil als braungelbes Pulver zurück. Der nach dem Abdestilliren des Benzols aus den vereinigten Filtraten erhaltene Rückstand ist jedoch noch kein reines Oxyjuglon.

Zur vollkommenen Reinigung löst man ihn in 10procentiger Natronlauge durch Erwärmen auf; beim Erkalten der Lösung erstarrt dieselbe zu einem Brei ziegelrother, zu Büscheln vereinigter Nadeln, welche das Natronsalz des Oxyjuglons, und zwar in reinem Zustande darstellen. Wenn man dasselbe durch Absaugen von der rothbraunen Mutterlauge befreit und mit Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt, so erhält man das reine Oxyjuglon, das mit dem aus der Dimethylaminverbindung gewonnenen vollkommen übereinstimmt. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet es kleine, rhombische Tafeln, citronengelb gefärbt im Gegensatz zu den orangefarbenen Krystallen des Juglons. Wie das aus der Dimethylaminverbindung erhaltene, kann auch das durch direkte Oxydation dargestellte Oxyjuglon nicht unzersetzt geschmolzen werden; es wird unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung bei etwa 220° flüssig. Die Elementaranalyse ergibt die Identität mit dem oben beschriebenen Körper.

Die Formel  $C_{10}H_6O_4$  verlangt die Werthe:

	Theorie	Versuch
C	63.15	62.64
H	3.16	3.27

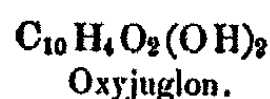
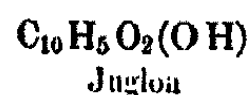
Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt ungefähr 50 pCt. der berechneten Menge.

Dass das Oxyjuglon noch ein Chinon ist, beweist die kirschrothe Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure, sowie die Reducirbarkeit zu einem Hydrochinon. Es lässt sich in alkoholischer Lösung durch Erwärmen mit Zinnchlorür leicht darin überführen; das Phenol bleibt beim Abdampfen der ätherischen Extraktionsflüssigkeit als krystallinische, farblose Masse zurück, welche noch schneller als das Hydrojuglon den Sauerstoff der Luft absorhirt und in das ursprüngliche Chinon zurückverwandelt wird. Aus diesem Grunde ist es auch noch nicht näher untersucht worden.

#### Salze des Oxyjuglons.

Das Oxyjuglon ist selbst in alkalischer Lösung gegen Oxydationsmittel sehr beständig; die Alkalilaugen und Ammoniak geben intensiv gelbroth gefärbte Lösungen, welche ihre Farbe beim Stehen an der Luft nicht mehr verändern; die Haut wird durch diese Lösungen dauernd blutroth gefärbt. Wenn in dem Juglon die Gegenwart eines

Hydroxyle nachgewiesen worden ist, so besitzt das Oxyjuglon deren zwei:



Die Verbindung ist als eine starke Säure zu bezeichnen, die sich nicht nur in Alkalilauge, sondern auch in Ammoniak und Sodalösung leicht auflöst und wohlcharakterisirte, sich von der angeführten Formel ableitende Salze bildet. Bereits oben wurde des nadelförmigen, ziegelrothen Natriumsalzes gedacht. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und in concentrirter Natronlauge, so dass es ohne Schwierigkeit im Zustande der Reinheit gewonnen werden kann. Es enthält kein Krystallwasser. Eine Natriumbestimmung in der bei 100° getrockneten Verbindung ergab 19.32 pCt. Natrium (als Sulfat bestimmt); die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$  verlangt 19.66 pCt.

Das Kalium- und das Ammoniumsalz lassen sich ebenfalls isoliren und wie das Natriumsalz aus Wasser umkrystallisiren; in der äusseren Erscheinung sind sie dem letzteren durchaus ähnlich.

Durch doppelte Umsetzung kann man aus dem Natriumsalz die Salze der schweren Metalle erhalten. Das Kalksalz bildet dunkelrothe, in Wasser schwer lösliche Nadeln; das Barytsalz ist amorph und auffallender Weise braunschwarz gefärbt; das Kupfersalz bildet einen amorphen, carminrothen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° fast schwarz erscheint. Es wurden darin 23.91 pCt. Kupfer gefunden, während sich aus der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{Cu}$  25.21 pCt. berechnen. Aehnliche Eigenschaften wie die Kupferverbindung besitzt das Silbersalz, bei dessen Analyse 52.16 pCt. Silber erhalten wurden, während die Theorie für  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{Ag}_2$  53.46 pCt. verlangt.

Auch die Lösungen vieler anderen Metalle liefern mit dem Oxyjuglonnatrium rothbraun gefärbte, amorphe, in Wasser unlösliche Niederschläge; so die Salze des Cadmium, Blei, Zink, Aluminium und andere.

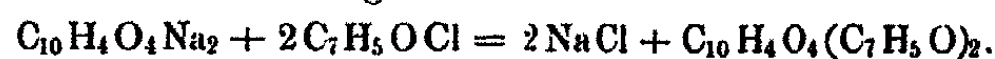
Wenn auch manche der angeführten Analysen der Wiederholung bedürfen, so beweisen sie doch unzweifelhaft, dass die neutralen Salze des Oxyjuglons die Zusammensetzung besitzen:  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{M}^2$ . Dass das Oxyjuglon auch die Fähigkeit hat saure Salze zu liefern, geht schon daraus hervor, dass die wässrige Lösung des neutralen Natriumsalzes noch Oxyjuglon auflöst. Bei dem Versuch, das Kupfersalz durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Oxyjuglon mit Kupferacetatlösung zu gewinnen, erhielt ich ein Präparat, in dem unter dem Mikroskop ausser den carminrothen Flöcken des neutralen Salzes kleine, violettbraun gefärbte Prismen erkennbar waren, die ohne Zweifel dem sauren Salz angehören. Der bei 100° getrocknete Niederschlag enthielt 18.36 pCt. Kupfer, ein Werth, welcher in der Mitte liegt zwischen dem für das neutrale und dem für das saure Salz ge-



forderten. Eine Auflösung des Oxyjuglons in möglichst wenig Ammoniak gab mit Silbernitrat einen Niederschlag, in dem die Menge des darin enthaltenen Silbers 39.17 pCt. betrug, während eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{10}H_5O_4Ag$  36.36 pCt. erfordern würde. Es ist mir noch nicht gelungen, die sauren Salze im Zustande der Reinheit zu gewinnen.

#### Benzoyloxyjuglon.

Es schien mir von Wichtigkeit, die Dibasicität des Oxyjuglons auch durch die Analyse eines Säurederivates zu beweisen; eine Acetylverbindung lässt sich durch Digestion des Natriumsalzes mit Acetylchlorid erhalten, jedoch sind die Ausbeuten so unbefriedigend, dass ich auf die Darstellung in grösserer Menge verzichten musste. Viel leichter gewinnt man die entsprechende Benzoylverbindung durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxyjuglonnatrium beim Erwärmen. Die Reaktion verläuft ruhig und fast ohne Bildung von Nebenprodukten nach der Gleichung:



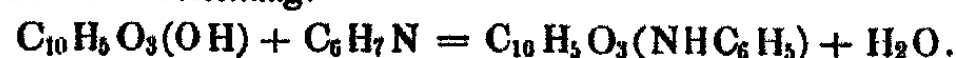
Man kann das entstandene Produkt vom Kochsalz und dem überschüssigen Benzoylchlorid durch Waschen mit Wasser und Alkohol befreien und etwa unangegriffenes Oxyjuglon mit verdünntem Alkali hinwegschaffen. Das aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirte Benzoyloxyjuglon stellt kleine, gelblichweisse, spröde, körnige Krystalle dar vom Schmelzpunkt  $169-170^\circ$ , welche sich in den genannten Lösungsmitteln schwer, in Wasser gar nicht, in Benzol leicht lösen. Mit Alkalien in Berührung erleiden sie in der Kälte keine Zersetzung. Gemäss der Analyse besitzt die Verbindung die erwartete Zusammensetzung  $C_{10}H_4O_4(O C_7H_5)_2 = C_{24}H_{14}O_6$ .

	Theorie		Versuch
C <sub>24</sub>	288	72.36	71.62
H <sub>14</sub>	14	3.52	3.52
O <sub>6</sub>	96	24.12	—
	398	100.00.	

#### Anilidojuglon.

Wie man das Oxyjuglon aus den Verbindungen des Juglons mit Basen gewinnen kann, so kann man es auch als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Verbindungen benutzen. Ganz besonders gilt dies für die Basen der aromatischen Reihe, von denen ich nur das Anilin betreffs seiner Wirkung näher studirt habe; aber auch Ortho- und Paratoluidin und andere reagiren in gleicher Weise. Ein Hydroxyl wird in dem Oxyjuglon durch das Radikal der Base ver-

drängt und man erhält Verbindungen, die der oben beschriebenen Dimethylaminverbindung analog sind. Das Anilin beispielsweise wirkt im Sinne der Gleichung:



Betrachtet man das Oxyjuglon als Säure, so ist die Verbindung das Phenylamid derselben.

Man erhält das Anilidojuglon durch halbstündiges Erhitzen beider Componenten in alkoholischer Lösung; es scheidet sich dabei in rothgefärbten rechtwinkeligen Tafeln aus, welche äusserst schwer löslich in Alkohol sind, sich aber daraus umkrystallisiren lassen und dann den Schmelzpunkt  $230^\circ$  besitzen. Zwischen Uhrgläsern sind sie ohne Zersetzung sublimirbar. Schwefelsäure löst sie mit Purpurfarbe auf, Wasser fällt die ursprüngliche Verbindung; die durch Digestion mit concentrirter Salzsäure erhaltene rothe Flüssigkeit zerfällt beim Kochen wieder in Anilin und Oxyjuglon.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 5.05 pCt. Stickstoff, während die Theorie obiger Formel 5.28 pCt. voraussetzt. Das beste indifferente Lösungsmittel für die Substanz ist Chloroform.

Das Anilidojuglon löst sich, wenn auch schwierig, mit purpurrother Farbe in Alkalien; aus dieser Lösung wird es durch Säuren niedergeschlagen; es kann wie die Dimethylaminverbindung durch Zinnchlorür reducirt werden. Die farblose Hydroverbindung besitzt die Eigenschaften einer Base und geht schon durch den Sauerstoff der Luft wieder in die rothe Verbindung über.

#### Oxydation des Juglons in neutraler oder saurer Mischung.

Während bei der Oxydation des Juglons in alkalischer Lösung, wie erwähnt, das Oxyjuglon entsteht, erhält man von dieser Verbindung keine Spur, wenn die Oxydation in saurer Lösung vorgenommen wird; gegen Eisenchlorid, Chromsäure, Brom- und Chlorwasser zeigt sich das Juglon sehr indifferent; von alkalischer Bromlösung wird es jedoch tiefgreifend verändert; die violette Lösung wird bald farblos und es setzt sich ein krystallischer Niederschlag ab, welcher leicht sublimirt werden kann, dann farblose Prismen vom Schmelzpunkt  $92-93^\circ$  darstellt und sich seinem Geruch und seinen Eigenschaften nach wie Tetrabromkohlenstoff verhält. Hydrojuglon und Oxyjuglon verhalten sich in dieser Hinsicht wie Juglon.

In kalter rauchender Salpetersäure löst sich das Juglon als solches auf und kann aus der Lösung wiederum durch Zusatz von Wasser niedergeschlagen werden; erst beim Kochen werden die von Bernthsen und Semper beschriebenen Produkte gebildet. Auch durch Erhitzen mit Kaliumchromat in essigsaurer Lösung wird das Juglon nur langsam angegriffen; nach halbstündigem Erhitzen sind viel braune amorphe

Substanzen entstanden, allein ein Theil des Juglons ist auch dann noch unverändert in der Lösung; nach Oxyjuglon wurde vergeblich gesucht.

Phipson<sup>1)</sup> sagt vom Juglon, welches er als Regianin bezeichnet: »Es ist so wenig beständig, dass es innerhalb weniger Stunden eine tiefgreifende Zersetzung erfährt, indem ein neuer Körper von sauren Eigenschaften entsteht, dessen Zusammensetzung genau durch die Formel  $C_6H_6O_7$  ausgedrückt wird.« (Regiansäure.) Nach den neueren Untersuchungen findet diese freiwillige Zersetzung des Juglons nicht statt: es ist bekannt, dass man es Jahre lang ohne Veränderung aufbewahren kann. Eine Zersetzung tritt jedoch ein, wie Bernthsen und Semper bestätigen, wenn man das Juglon mit Wasser einige Zeit kocht. Das in der Flüssigkeit suspendirte Juglon nimmt, indem ein Theil mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, allmählich eine dunklere Färbung an, und schliesslich erhält man eine amorphe grünbraune Masse, welche in Wasser und in fast allen anderen indifferenten Lösungsmitteln vollkommen unlöslich ist. Dieses Produkt besitzt weder einen Schmelzpunkt, noch kann es leicht in krystallisirte Produkte übergeführt werden. Es bietet somit kein Kriterium seiner Einheitlichkeit; andererseits liegt aber kein Grund zu der Annahme vor, dass es eine Mischung sei, da es bei wiederholter Darstellung sich in seiner äusseren Erscheinung stets gleich bleibt. Da es mir schien, als sei diese Substanz mit der Regiansäure von Phipson identisch, so glaubte ich sie analysiren zu müssen, um beurtheilen zu können, welcher Grad von Berechtigung der von Phipson aufgestellten Formel zukommt. Die Substanz wurde abfiltrirt und von einer kleinen Menge anhaftenden Juglons durch Extrahiren mit Aether befreit, alsdann bei  $100^\circ$  getrocknet und verbrannt. Es wurden erhalten:

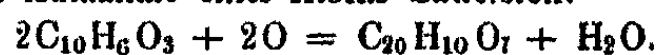
	I.	II.
C	65.07	65.63 pCt.
H	3.14	3.21 »

Da die Substanz jedenfalls den Kern des Juglons noch enthält, so lässt sich, unter der Voraussetzung, dass man es mit einer einheitlichen Verbindung zu thun hat, auf Grund meiner Analysen die Formel aufstellen  $C_{20}H_{10}O_7$ , welche die folgenden Werthe verlangt; die daneben befindlichen Zahlen entsprechen der von Phipson aufgestellten Formel:

	$C_{20}H_{10}O_7$		$C_6H_6O_7$		
$C_{20}$	240	66.29	$C_6$	72	37.89
$H_{10}$	10	2.77	$H_6$	6	3.16
$O_7$	112	30.94	$O_7$	112	58.95
	362	100.00		190	100.00

<sup>1)</sup> Phipson, Compt. rend. 69, 1372.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die durch freiwillige Zersetzung des Juglons beim Kochen mit Wasser gebildete amorphe Substanz nicht diejenige Zusammensetzung besitzt, welche ihr von Phipson beigelegt wurde; auch ist seine Formel schon aus dem Grunde irrationell, weil sie keine Beziehung zu dem Juglon ausdrückt. Wird der Körper als  $C_{20}H_{10}O_7$  betrachtet, so kann man ihn sich entstanden denken durch Zusammenlagerung zweier Juglonmoleküle unter Austritt zweier Wasserstoffatome und Aufnahme eines Atoms Sauerstoff.



Die Eigenschaften der Substanz sind folgende: Sie bildet ein grünbraunes Pulver ohne Geruch und Geschmack, welches bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlt und im Uebrigen den Charakter eines Phenols zeigt. Sie löst sich mit tief violetter Farbe in Alkalilösungen; die Färbung ist nicht an der Luft vergänglich wie die durch Juglon hervorgerufene. Die Verbindungen mit den Alkalien lassen sich durch Fällen mit Alkohol als violette, amorphe Niederschläge erhalten. Das auf diese Weise gewonnene und bei  $100^\circ$  getrocknete Natriumsalz lieferte bei der Analyse 15.35 pCt. Natrium; für die Verbindung  $C_{20}H_7O_7Na_3$  berechnen sich 16.35 pCt. Demnach scheint es, als enthielte der Körper drei Hydroxyle. Noch möchte ich hinzufügen, dass die Substanz von concentrirter Schwefelsäure mit rother Färbung gelöst wird und dass man die violette Alkalilösung durch Zinnchlorür entfärben kann, Eigenschaften, welche die Substanz noch als Chinon erscheinen lassen.

#### Kalischmelze des Hydrojuglons.

##### Meta-Oxybenzoësäure.

Bereits in meiner vorläufigen Notiz habe ich erwähnt, dass beim Schmelzen des Hydrojuglons mit Kali Metoxybenzoësäure entsteht. Diese Säure ist meines Wissens als Spaltungsprodukt von Pflanzenstoffen, noch niemals erhalten worden; ihre Bildung aus dem Hydrojuglon bietet darum einiges Interesse. Wird  $\alpha$ -Hydrojuglon mit 6 oder 8 Theilen Kaliumhydrat zusammengesmolzen (die Operation wurde im Nickeltiegel vorgenommen), so bleibt die Masse geraume Zeit dunkelviolett. Erst wenn beim Erhitzen über  $300^\circ$  eine sichtbare Wasserstoffentwicklung eingetreten ist, entfärbt sich die Schmelze. Wenn man nun die sauer gemachte Auflösung derselben nach der Filtration mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunstet, so erhält man als Rückstand ein braunes Oel von phenolartigem Geruch, das sich bald mit Krystallen durchsetzt.

Dieses Produkt enthält ausser der Metoxybenzoësäure noch verschiedene andere Substanzen, welche auf folgendem Wege getrennt worden sind: Aus dem mit Sodalösung versetzten Rückstand wurden durch Destillation mit Wasserdampf ölige Tropfen gewonnen, die sich

nach Geruch, Geschmack, Löslichkeit und den Reaktionen mit Bromwasser, Eisenchlorid und Millon'schem Reagens als Phenol erwiesen; die davon befreite Flüssigkeit wurde sauer gemacht und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Das beim Ablassen des Aethers Zurückbleibende war krystallinisch und besass noch einen schwachen Geruch, welcher an den des Brenzcatechins erinnerte. Die Substanz wurde mit Chloroform ausgezogen; beim Verdunsten des Chloroforms wurde ein Rückstand gewonnen, der durch Pressen zwischen Filtrirpapier von dem flüssigen Theil befreit und aus Wasser umkrystallisirt wurde; dabei entstanden farblose Nadeln, die beim Erhitzen grossentheils in Phenol und Kohlensäure zerfielen und deren wässrige Lösung durch Bromwasser getrübt und durch Eisenchlorid tief violett gefärbt wurde. Durch diese Reaktionen war die Substanz als Salicylsäure charakterisirt. In der wässrigen Mutterlauge befand sich Brenzcatechin. Es konnte aus der mit Soda versetzten Lösung mit Hilfe von Aether isolirt werden und bildete farblose Krystalle, deren wässrige Lösung ammoniakalische Silberlösung reducirte und sich mit Eisenchlorid grün, auf Zusatz von Natriumcarbonat tief roth färbte. Der mit Chloroform behandelte Rückstand bestand der Hauptsache nach aus Metoxybenzoësäure. Er wurde zunächst der Sublimation unterworfen. Das fast farblose Sublimat enthielt aber noch als Verunreinigung eine beinahe unlösliche Säure, welche beim Auflösen der Substanz in Wasser zurückblieb und durch Sublimation leicht gereinigt werden konnte; sie wurde aber in so kleiner Menge erhalten, dass eine Analyse nicht ausführbar war. Diese Säure bildet nach der Sublimation breite, farblose Nadeln, die, indem sie sich allmählich braun färben, jenseits 250° schmelzen und sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether lösen. Mit Ammoniak, den Alkalien und ihren Carbonaten werden farblose Lösungen erhalten, aus denen die Säure wieder gewonnen werden kann. Die heiss bereitete wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, wohl aber einen gelblich weissen, unlöslichen Niederschlag. Es fehlt mir bis jetzt jeder Anhalt, in welcher Beziehung diese Säure zu der Juglongruppe steht und was sie für eine Zusammensetzung besitzt.

Die wie oben beschrieben von der unlöslichen Säure befreite Oxybenzoësäure wurde abermals sublimirt und dann aus wenig Wasser umkrystallisirt. Durch die Beobachtung ihrer Eigenschaften und durch die Analyse konnte sie leicht identificirt werden. Ich erhielt farblose zu Büscheln oder Warzen vereinigte Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, unlöslich in Chloroform; die wässrige Lösung wird durch Bromwasser nicht getrübt und durch Eisenchlorid nicht gefärbt; der Schmelzpunkt wurde zu 200—201° gefunden; die Säure besitzt einen süßsauren Geschmack und ist unzersetzt sublimirbar; beim Schmelzen mit Kali wird sie schwer in Kohlensäure und

Phenol gespalten. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten, die mit den für  $C_7H_6O_3$  berechneten zusammengestellt sind:

	Théorie		Versuch
C <sub>7</sub>	84	60.87	61.42
H <sub>6</sub>	6	4.35	4.46
O <sub>3</sub>	48	34.78	—
	138	100.00	

Durch Schmelzen des Hydrojuglons mit Kali ist demnach erzeugt worden:

1. Methoxybenzoesäure. — 2. Phenol. — 3. Salicylsäure.
4. Brenzcatechin. — 5. Eine schwer lösliche Säure von unbekannter Zusammensetzung.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dass das Hauptprodukt der Reaktion die Methoxybenzoesäure ist; sie zerfällt ihrerseits zum Theil in Kohlensäure und Phenol, welches zur Bildung kleiner Mengen von Salicylsäure und von Brenzcatechin führt.

#### Constitution des Juglons.

Hydrojuglon,  $C_{10}H_8O_3$ , Juglon,  $C_{10}H_6O_3$ , Oxyjuglon,  $C_{10}H_6O_4$ , bilden eine Gruppe von Naphthalinderivaten, welche in ihren Eigenschaften dem  $\alpha$ -Hydronaphtochinon,  $C_{10}H_8O_2$ ,  $\alpha$ -Naphtochinon,  $C_{10}H_6O_2$ , und Oxynaphtochinon,  $C_{10}H_6O_3$ , parallel sind. Es sind die Hydroxylderivate der letztgenannten Verbindungen. Es ist daran zu erinnern, dass das Juglon bezüglich seines Charakters dem  $\alpha$ -Naphtochinon viel näher steht als dem einzigen bis jetzt bekannten Oxynaphtochinon, welches mit dem Juglon isomer ist, aber seiner Natur nach mit dem Oxyjuglon verglichen werden muss.

Zur Erläuterung diene folgende Zusammenstellung:

$\alpha$ -Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$ , und Juglon, $C_{10}H_6O_3$ .	}	Gelbe Krystalle von starkem Chinongeruch, mit Wasserdämpfen flüchtig; beim Erhitzen mit Wasser oder mit Salzsäure sich in amorphe unlösliche Stoffe zersetzend. Liefern mit Basen stickstoffhaltige Substitutionsprodukte, mit Hydroxylamin Chinonoxime. Ihre Lösung in Alkali oxydirt sich an der Luft.
Oxynaphtochinon, $C_{10}H_6O_3$ , und Oxyjuglon, $C_{10}H_6O_4$ .	}	Gelbe Krystalle ohne Geruch, nicht mit Wasserdämpfen flüchtig; sich beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure nicht verändernd. Liefern mit organischen Basen keine Substitutionsprodukte, sondern unter Austritt von Wasser die oben genannten Verbindungen. Die Lösung in Alkali ist an der Luft beständig; die Alkalisalze sind krystallisirt und roth gefärbt.

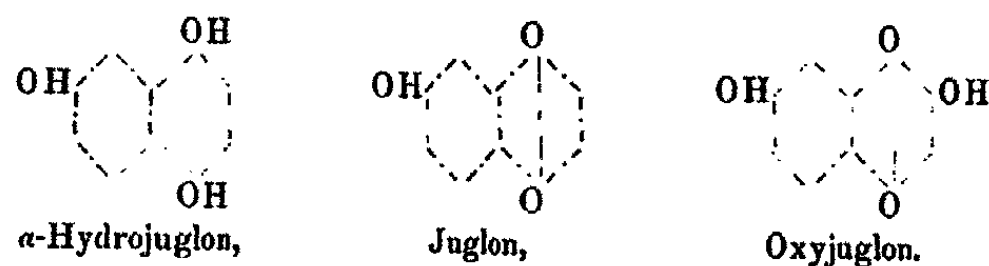
Das Oxyjuglon schliesst sich demnach dem sauerstoffärmeren Oxynaphtochinon in jeder Beziehung an. Obwohl es dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die beiden bis jetzt bekannten Dioxynaphtochinone, ist es doch von ihnen durchaus verschieden.

Aus der soeben durchgeführten Vergleichung ergibt sich, dass das in dem Juglon vorhandene Hydroxyl eine andere Rolle spielt, als dasjenige, welches durch Oxydation der Chinone in das Molekül derselben eingeführt wird. Während das durch Oxydation des Naphtochinons entstandene Oxynaphtochinon eine starke Säure ist, verhält sich das damit isomere Juglon wie ein Phenol und erhält die Eigenschaften einer Säure erst durch Ueberführung in das Oxyjuglon. Aus diesem Grunde ist es mir auch nicht wahrscheinlich, dass man zur Synthese des Juglons vom Naphtochinon wird ausgehen können.

Auch Bernthsen und Semper sind der Ansicht, dass das Juglon sich von dem  $\alpha$ -Naphtochinon und nicht von dem  $\beta$ -Naphtochinon ableitet. Als einen direkten Beweis dafür darf man die Schwerlöslichkeit des Dimethylamido- und des Anilidojuglons in Alkali ansehen. Wäre das Juglon ein  $\beta$ -Chinon, so würden die genannten Verbindungen sich wie Säuren verhalten gleich denjenigen des  $\beta$ -Naphtochinons.

Die Frage nach der Constitution des Juglons ist bereits von Bernthsen und Semper discutirt worden. Ich muss mich ihren Ausführungen in jeder Hinsicht anschliessen. Der eigenartige Charakter des Hydroxyls im Juglon deutet darauf hin, und die Bildung der Methoxybenzoesäure beweist es, dass das Hydroxyl in dem durch die Chinonsauerstoffatome nicht angegriffenen Benzolrest sich befindet. Auch die Entstehung der als ein Derivat einer Oxyphthalsäure betrachteten Juglonsäure von Bernthsen und Semper spricht für diese Ansicht.

Die drei genannten zur Juglongruppe gehörigen Verbindungen können daher durch Schemata ausgedrückt werden wie die folgenden, welche aber noch mehrfache Variation zulassen:



Im Vorstehenden ist derjenige Theil meiner im Juli vorigen Jahres begonnenen Arbeit über das Hydrojuglon ausführlich mitgetheilt worden, welcher das Arbeitsgebiet von Bernthsen und Semper streift. Die Mittheilung bewegt sich in den Grenzen, die durch meine vorläufige Publikation gezogen worden sind.

An anderer Stelle gedenke ich auf die Darstellung und Beschreibung der isomeren Hydrojuglone näher einzugehen. Dabei beabsichtige ich auch auf die von Bernthsen und Semper erhobenen Zweifel, dass das Juglon nicht als solches in den Nusschalen vorhanden sei, zu antworten; ich bemerke aber heute schon, dass die von den genannten Forschern geäußerte Hypothese, das Hydrojuglon sei als Glucosid in den reifen Nusschalen enthalten, zwar ausserordentlich naheliegend, aber in dem Grade speculativ erscheint, dass aus dem augenblicklich vorhandenen, sehr spärlichen experimentalen Material eine Entscheidung weder zu ihren Gunsten, noch zu ihren Ungunsten erwartet werden darf.

Da Bernthsen und Semper<sup>1)</sup> ihre Untersuchung über das Juglon fortsetzen, so gedenke ich meine Arbeit nur insofern weiterzuführen, als eine Vervollständigung der mitgetheilten Beobachtungen wünschenswerth erscheint. Insbesondere werde ich auf Versuche zur Synthese des Juglons verzichten. Die pflanzenphysiologische Seite möchte ich dagegen noch weiter verfolgen. Auch gedenke ich meiner Arbeit eine grössere Ausdehnung zu geben und noch andere in der Natur vorkommende Chinone in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Die Chinone sind als Farbstoffe, Bitterstoffe, Säuren etc. in der Natur weit verbreitet. Ich halte es für wahrscheinlich, dass ein grosser Theil von ihnen, wie das Juglon, in den frischen Pflanzen als Hydrochinon enthalten ist. Die Pflanzenstoffe werden zumeist aus Drogen gewonnen, bei deren Einsammlung und Verarbeitung Oxydationsprocesse unvermeidlich sind, welche die leicht veränderlichen Hydrochinone in die Chinone überführen können.

In den letzten Tagen habe ich zufällig Gelegenheit gehabt, mit einer Substanz bekannt zu werden, welche in mancher Hinsicht mit dem Juglon Aehnlichkeit besitzt. Ich habe darum einiges Interesse für sie gewonnen und beabsichtige sie zum Gegenstand einer ausführlicheren Untersuchung zu machen. Bisher stand mir von der Substanz so wenig zur Verfügung (0.5—1 g), dass ich mich auf ganz flüchtige Beobachtungen beschränken musste, über welche ich mir anhangsweise erlauben möchte, kurz zu berichten.

<sup>1)</sup> Die beschriebenen Resultate waren, wie aus meiner Notiz vom 12. October 1884 hervorgeht, im Wesentlichen gewonnen, als ich von der im September erschienenen Arbeit des Herrn Bernthsen Kenntniss erhielt. Im Laufe des Winters habe ich, wie billig, das mühsam gewonnene Material zur Ausarbeitung der Versuche verwendet. Meine Mittheilung hätte ich gern zu Gunsten grösserer Vollständigkeit noch weiter hinausgeschoben, sehe mich aber in Folge der neuen Abhandlung von Bernthsen und Semper veranlasst, nicht länger damit zu zögern. Dass die genannten Herren sich nicht abhalten liessen, ihre angekündigte Arbeit aufzunehmen, finde ich vollkommen gerechtfertigt; für die Sache selbst kann daraus nur ein Vortheil erwachsen.



## Ueber die Pipitzahoinsäure.

Ueber diesen in mehreren Species der mexikanischen Gattung *Perezia* (zu den Compositen gehörig) vorkommenden Stoff liegt bereits eine Mittheilung vor. Liebig erhielt im Jahre 1855 eine kleine Menge davon, welche Weld<sup>1)</sup> analysirte und ihrer Zusammensetzung nach dem Ausdruck  $C_{13}H_{20}O_3$  entsprechend fand. Aus der Zusammensetzung eines ebenfalls analysirten Kupfersalzes geht hervor, dass in der Verbindung ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist. Etwas Näheres über die Natur der Verbindung ist noch nicht bekannt. A. Vignér<sup>2)</sup> hat sich um die Einführung der Droge, aus welcher die Substanz gewonnen wird, der »Radix Pereziae«, wesentliche Verdienste erworben. Ueber die Stammpflanze und die Darstellung der Verbindung hat er in einem 1883 gehaltenen Vortrage ausführliche Mittheilungen gemacht. Es wird die Ansicht ausgesprochen, dass die Pipitzahoinsäure ein Anthrachinon sei.

Die in meinem Besitze befindliche Probe der Substanz stammt aus dem Vorrath des Herrn Vignér.

Die Verbindung ist augenscheinlich ein Chinon. Sie bildet goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $106-107^{\circ}$ , welche beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern ohne Zersetzung sublimiren. Der Dampf verbreitet einen eigenthümlichen an den der Chinone erinnernden Geruch. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine scharlachrothe Färbung, welche aber bald wieder verschwindet. Die gelbe alkoholische Lösung wird durch Zinnchlorür leicht entfärbt. Das entstandene Hydrochinon kann mit Aether ausgeschüttelt und beim Abdunsten des letzteren als farblose, in Wasser unlösliche Masse gewonnen werden; es wird durch Zusatz von Eisenchlorid leicht wieder zum Chinon oxydirt. Mit Alkalilaugen liefert die Pipitzahoinsäure violett gefärbte Lösungen, aus denen die gelbe Verbindung durch Säuren gefällt wird. Auch in Ammoniak ist sie löslich; beim Abdampfen der violetten Lösung bleibt jedoch nur das gelbe Chinon zurück, während das Ammoniak entweicht. Aus diesem Verhalten darf der Schluss gezogen werden, dass man es nicht mit einer echten Säure, sondern mit einem Phenol zu thun hat. Die Pipitzahoinsäure ist ein Oxychinon nach Art des Juglons.

In alkoholischer Lösung erhält man mit Anilin leicht eine Verbindung in kornblumenblauen Nadeln, die mit concentrirter Schwefelsäure eine blaue Lösung geben. Erwärmt man diesen Körper mit concentrirter Salzsäure, so wird die Lösung bald entfärbt; Aether nimmt nun eine farblose Säure daraus auf. Auch mit Hydroxylamin scheint das Chinon zu reagiren. Von Bromwasser und von Salpetersäure wird es leicht zerstört unter Bildung farbloser Produkte.

<sup>1)</sup> Weld, Ann. Chem. Pharm. 95, 188.

<sup>2)</sup> Vignér, Pharmac. Zeitung 1883, No. 77.

Ein Blick auf die Formel  $C_{15}H_{20}O_3$  macht es nicht gerade wahrscheinlich, dass der Körper ein Anthrachinon ist, da in einem solchen die 20 Wasserstoffatome keinen Platz finden. Auch wenn man die Verbindung vom Naphtalin ableiten wollte, würde der hohe Wasserstoffgehalt die Rechnung erschweren. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, dass in dem Molekül  $C_{15}H_{20}O_3$  der Kern des Benzochinons mit Alkylresten vereinigt ist. Die Natur der beim Schmelzen mit Kali entstehenden Produkte scheint diese Meinung zu bestätigen. Man beobachtet dabei die Verflüchtigung ätherisch riechender Substanzen, welche wohl der Fettreihe angehören dürften. Aus der sauer gemachten Schmelze kann man mit Aether zwei Säuren isoliren, von denen die eine jedenfalls in die aliphatische Reihe gehört. Sie bildet ein in Wasser schwer lösliches Oel von dem eigenthümlich schweissartigen Geruch der Säuren mit 7—10 Kohlenstoffatomen; die andere Säure ist fest und in Wasser löslich. Phenol konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Wägt man alles Beobachtete gegen einander ab, so ergibt sich die Möglichkeit, die Formel  $C_{15}H_{20}O_3$  aufzulösen in den Ausdruck  $C_6H_3O_3$  ( $C_9H_{17}$ ), d. h. die Pipitzahinsäure könnte sich von einem Oxychinon  $C_6H_4O_3$  ableiten; in diesem wäre 1 Wasserstoffatom (bei der Annahme einer Seitenkette) durch den Rest eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs ersetzt.

Freiburg i./B., den 20. Februar 1885.

Laboratorium des Prof. Baumann.

95. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber einige ungesättigte Verbindungen der Fettreihe.

(Eingegangen am 24. Februar.)

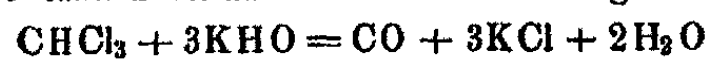
1. Allylalkohol. Würde sich der Allylalkohol  $CH_2:CH.CH_2.OH$  durch wasserentziehende Mittel ebenso zerlegen, wie die Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$ , so konnte man hoffen das symmetrische Allylen  $CH_2:C:CH_2$  leicht und in grosser Menge zu gewinnen, was bis jetzt nur schwer gelingt. Wir liessen deshalb auf Allylalkohol Phosphorsäureanhydrid einwirken, wobei eine sehr stürmische Reaktion eintrat, ohne dass dabei Allylen entwich. Um die Einwirkung zu mässigen, wandten wir Vitriolöl an; aber trotz guter Kühlung war die Einwirkung so heftig, dass totale Verkohlung erfolgte. Auch als wir das Vitriolöl mit der gleichen (und noch grösseren) Menge Wasser vorher

verdünnten, schwärzte sich das Gemenge. Augenscheinlich bilden sich Kondensationsprodukte; niemals beobachteten wir die Bildung eines durch Brom absorbirbaren Gases.

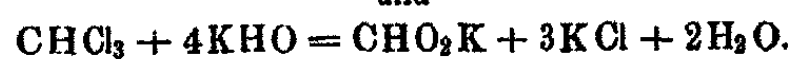
2. Methenyltriäthyläther  $C_{10}H_{16}O_3 = CH(OC_2H_5)_3$ . Zur Darstellung dieses Aethers trugen wir in ein Gemisch aus 35 g Allylalkohol und 24 g Chloroform verdünnt mit dem doppelten Volumen Ligoïn allmählich 16 g Natrium ein. Zuletzt wurde erwärmt und die vom Kochsalz abfiltrirte Lösung destillirt. — Der Methenyltriäthyläther ist flüssig. Siedep.: 196 – 205°.

	Berechnet	Gefunden
C	65.2	65.1 pCt.
H	8.7	8.5 »

Als wir 20 g Allylalkohol mit 55 g Chloroform, 140 g Kali und 200 g Wasser erwärmten, erfolgte eine lebhafte Einwirkung und entwich viel Kohlenoxyd. Die Lösung enthielt Ameisensäure; von dem Methenyltriäthyläther hatte sich aber keine Spur gebildet. Die Reaction war also einfach verlaufen nach der Gleichung:



und



3. Crotonsäure. Wir stellten diese Säure durch Destillation der  $\beta$ -Oxybuttersäure dar. Um letztere Säure zu gewinnen, behandelten wir nach Wislicenus (Ann. Chem. Pharm. 149, 208) Acetylessigsäure-Aethylester mit Natriumamalgam, verwendeten aber dabei eine viel grössere Wassermenge als Wislicenus vorschreibt. Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und direkt destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht sofort Crotonsäure über, diese wird dem Destillat entzogen durch Ausschütteln mit Aether. Die reine, umkrystallisirte Crotonsäure diente uns zur Darstellung einiger Salze, deren Eigenschaften aber gar nicht dem entsprechen, was Claus (Ann. Chem. Pharm. 131, 63) über diese Salze veröffentlicht hat. Augenscheinlich benutzte Claus eine nicht genügend gereinigte Säure.

Das Calciumsalz  $Ca(C_4H_5O_2)_2$  krystallisirt sehr gut. Es ist wasserfrei und löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, etwas weniger in heissem. Oberhalb 220° zersetzt es sich. Gefunden Ca = 19.0 pCt.; ber. = 19.1 pCt.

Das Baryumsalz  $Ba(C_4H_5O_2)_2$  krystallisirt ebenfalls wasserfrei in Blättchen. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol von 90 pCt., wird aber aus der wässrigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt. Gefunden = 44.5 pCt. Ba; berechnet = 44.6 pCt. Auffallenderweise erhielten wir bei einigen Darstellungen anfangs Krystalle, die nur 41.7 pCt. enthielten, während die späteren Krystallisationen den richtigen Baryumgehalt zeigten.

**Crotonsäureamid.** Nach Pinner (diese Berichte XVII, 2008) krystallisiert das Crotonamid in bei 149—152° schmelzenden Nadeln. Wir versuchten diesen Körper darzustellen durch Erhitzen von crotonsäurem Ammoniak (bereitet durch Fällen einer ätherischen Crotonsäurelösung mit Ammoniakgas) im Rohr, durch Behandeln von Crotonsäurechlorid mit Ammoniak und durch Erhitzen von Crotonsäure-Aethylester mit concentrirtem wässrigem Ammoniak auf 100—150°. In allen Fällen erhielten wir nur einen Syrup, der sich ziemlich leicht in Wasser löste. Wir erinnern, dass Pinner sein Crotonamid nicht aus Crotonsäure dargestellt hat.

4. **Sulfobuttersäure,  $C_4H_7SO_3$ .** Crotonsäure verbindet sich mit Alkalisulfiten zu Salzen einer Sulfobuttersäure. Man erhitzt Crotonsäure mit der wässrigen Lösung von Ammonium- oder Kaliumsulfit im Rohr auf 130°.

Das Baryumsalz,  $C_4H_7SO_3 \cdot Ba + 2H_2O$ , ist krystallinisch; es wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Gefunden Wasser = 9.7 und 10.6 pCt. (bei 180°), (berechnet = 10.6 pCt.) und Baryum = 45.2 und 45.3 pCt. (ber. = 45.2 pCt.).

Das Bleisalz,  $C_4H_7SO_3 \cdot Pb$  wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol ölig gefällt, erstarrt aber nach einiger Zeit. Gefunden 55.9 pCt. Pb; berechnet = 55.5 pCt. Pb.

Auch Tiglinsäure und Angelikasäure verbinden sich in höherer Temperatur leicht mit Alkalisulfiten.

St. Petersburg, technologisches Institut.

98. **F. Kinkelin: Ueber eine Darstellungsweise des Metanitrozimmtaldehyds.**

(Eingegangen am 24. Februar.)

G. Peine hat auf Anregung des Hrn. Prof. Tiemann (diese Ber. XVII, 2117) eine Synthese des Zimmtaldehyds beschrieben, die hoffen liess, auf gleichem Wege auch zu den Nitroderivaten dieses Aldehyds zu gelangen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Miller habe ich zunächst den Metanitrobenzaldehyd in Reaktion gezogen und ihn mit Acetaldehyd, Wasser und Natronlauge in den von obigem Herrn angegebenen Verhältnissen 8—10 Tage bei 30° sich selbst überlassen. Es resultirte ein dunkelgelbes Oel, aus welchem nur unbedeutende Mengen von Metanitrozimmtaldehyd isolirt werden konnten. Versuche

mit der Methode, welche Baeyer und Drewsen (diese Ber. XVI, 2205) zur Darstellung des Orthonitrozimmtaldehyds angewendet haben, ergaben noch schlechtere Resultate.

Es ist mir nun gelungen, durch nachfolgende Abänderung der Gewichtsverhältnisse der Ingredienzien und durch Zusatz von Alkohol den gesuchten Aldehyd in einem nur zwölfstündigen Prozess und in vortrefflicher Ausbeute zu gewinnen.

100 g Metanitrobenzaldehyd werden in 2 L Alkohol gelöst, die Lösung wird mit 4 L Wasser versetzt und die so entstandene milchige Flüssigkeit sofort mit 35 g käuflichen Acetaldehyds und 70 g 10procentiger Natronlauge vermischt. Die Reaktion beginnt alsbald, die Mischung färbt sich dunkelbraun und der Metanitrozimmtaldehyd scheidet sich in Flocken aus, die von einem Oele durchtränkt sind. Nach 12 Stunden ist die Reaktion beendet. — Wendet man mehr Aldehyd an, als oben angegeben z. B. in der Menge, wie es Tiemann für den Zimmtaldehyd vorschlägt, so tritt hauptsächlich ein dickes Oel und nur wenig Nitrozimmtaldehyd auf. Letzterer wird nun abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 30—40° getrocknet. Zur weiteren Reinigung wäscht man ihn mit wenig Aether, um das mitentstandene Oel zu entfernen und krystallisirt ihn dann aus heissem, wässerigen Alkohol um. Die Ausbeute ist 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Das oben erwähnte nebenbei sich bildende Oel harrt noch seiner ausführlichen Untersuchung.

Der Metanitrozimmtaldehyd schmilzt bei 116 pCt. Er löst sich schwer in heissem Wasser und krystallisirt daraus in langen, feinen Nadeln. Schwer löslich ist er auch in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich dagegen in Benzol und Eisessig. Aus heissem Alkohol schiessen lange, dünne Prismen an.

0.3115 g gaben 0.6985 g Kohlensäure und 0.1150 g Wasser.

0.3190 » » bei 23° und 704 mm Barom. 24.5 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_9H_7NO_3$	Gefunden
C	61.01	61.15 pCt.
H	3.96	4.10 »
N	7.91	8.04 »

Die Verbindung zeigt den Character eines Aldehyds in der Reduktion einer erwärmten ammoniakalischen Silberlösung und in der Bildung einer Phenylhydrazinverbindung. Auch das entsprechende Anilid wurde dargestellt.

Die Phenylhydrazinverbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in granatrothen Tafeln, die bei 160° schmelzen.

0.2105 g gaben bei 22° und 715 mm Barom. 31 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_2$	Gefunden
N 15.73	15.75 pCt.

Das Anilid ist ein Oel, dessen salzsaure Verbindung aus heissem Alkohol in gelben Nadeln ausfällt.

Um möglicherweise zu einem der gebromten Nitrozimmtaldehyde zu gelangen, welche Zincke und Hagen (diese Ber. XVII, 1814) beschrieben haben und so zugleich die Constitution des einen oder anderen Aldehyds festzustellen, habe ich auf den Metanitrozimmtaldehyd Brom einwirken lassen.

Bromderivate des Metanitrozimmtaldehyds. In Eisessiglösung nimmt der Aldehyd leicht 2 Moleküle Brom auf. Das entstehende Additionsprodukt ist indess ein unbeständiger, öliger Körper, der sich an der Luft unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt. Beim Erwärmen mit einer Lösung von essigsaurem Natron geht dieses Oel unter Bromwasserstoffentwicklung in einen krystallisirten Körper über, welcher der Analyse zufolge ein Monobromprodukt ist.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird die Verbindung rein und stellt dann lange feine Nadeln dar, die unscharf bei  $90^\circ$  schmelzen.

0.3055 g geben 0.4765 g  $CO_2$  und 0.0740 g  $H_2O$ .

Ber. für $C_9H_6BrNO_2$	Gefunden
C 42.19	42.53 pCt.
H 2.34	2.69 »

Phenylhydrazinverbindung, krystallisirt aus heissem Alkohol in goldgelben glänzenden Blättchen, die bei  $120^\circ$  schmelzen.

0.2135 g geben bei  $19^\circ$  und 721 mm Barom. 23.5 ccm Stickstoff.

Ber. f. $C_{15}H_{13}N_3BrO_2$	Gefunden
N 12.12	12.04 pCt.

Der gebromte Aldehyd ist nach seinen Eigenschaften mit keinem der von Zincke und von Hagen dargestellten Monobromnitrozimmtaldehyde identisch.

Es ist zweifellos, dass sich, wie der Metanitrozimmtaldehyd, so auch dessen Isomere in gleich einfacher Weise werden darstellen lassen.

München. Technische Hochschule.

## 97. C. Böttiger: Zur Darstellung der Thiomilchsäure.

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die interessante Mittheilung von E. Baumann<sup>1)</sup>: »Ueber Abkömmlinge der Brenztraubensäure« veranlasst mich, eine sehr einfache Methode<sup>2)</sup> zur Darstellung der Thiomilchsäure anzugeben, auf welche ich schon vor mehreren Jahren, veranlasst durch die Lektüre der Arbeiten von E. Baumann und Külz über Cystin und Mercaptursäuren, verfallen bin. Zu dem Ende schachtelt man eine mit Brenztraubensäure gefüllte Röhre in ein Einschmelzrohr ein, welches mit überschüssigem Schwefelwasserstoffammoniak beschickt ist, und erhitzt zwei Stunden hindurch auf 110°. Die Einschmelzröhre öffnet sich mit geringem Druck; den gelb gefärbten Röhreninhalt säuert man nach dem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelsäure an und extrahirt die Flüssigkeit, ohne den ausgefallenen Schwefel zu beachten, mit Aether. Zur Reinigung der in reichlichster Menge entstehenden Thiomilchsäure verwandelt man dieselbe durch kurzes Kochen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure in den in Wasser unlöslichen Aether oder aber direkt in Salze. \*

Die bei beschriebener Reaktion entstehende Thiomilchsäure ist sowohl frei von Thiodilactylsäure als auch von Dithiodilactylsäure.

Da Baumann gezeigt hat, dass Mercaptane leichter mit Brenztraubensäure reagiren als Schwefelwasserstoff, so dürften Versuche angezeigt sein, Gemische von Brenztraubensäure, Mercaptane und Ammoniak- oder Brenztraubensäure und Sulfhydrate der Aminbasen, zur Reaktion zu bringen.

Worms, den 18. Februar 1885.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 258.

<sup>2)</sup> Dieselbe ist bei Weitem einfacher als die jüngst von Lovén empfohlene. Diese Berichte XVII.

e  
r  
Z  
h  
h  
2  
r  
k  
r

98. Hugo Schiff und E. Pons: Ueber das Amid der Gallussäure.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Zur weiteren Bestätigung der Ansicht, welche die Gerbsäure als ein Anhydrid von 2 Molekülen Gallussäure betrachtet, haben wir im Jahre 1882 in einer kurzen Notiz (diese Berichte XV, 2591) mitgetheilt, dass Gerbsäure, in sauerstoffarmer Atmosphäre mit Ammoniak behandelt, fast der ganzen Masse nach glatt in Gallamid und Ammoniumgallat gespalten wird.



Wir haben nicht nöthig, hierauf zurückzukommen, da inzwischen auch C. Etti (diese Berichte XVII, 1820) die gleiche Betrachtungsweise dargelegt hat. Vergleichsweise hat er diese Umsetzung der Gerbsäure mit der analogen der Milchsäure zusammengestellt; es ist aber offenbar, dass wir es hier mit einer ganz allgemeinen Reaktion der Säureanhydride zu thun haben und dass wir s. Z. nur in diesem Sinne die betreffende Umsetzung als Beweis für eine bestimmte Constitutionsformel der Gerbsäure anführen konnten.

Die Angabe Etti's von der Zersetzung der Gerbsäure mittelst Ammoniak in einer Wasserstoffatmosphäre erspart uns auch unsere die Darstellung des Gallamids betreffenden Versuche ausführlicher darzulegen. Bequemer als Darstellungen in Leuchtgas, oder in durch Kupfer und Ammoniak möglichst von Sauerstoff befreiter und dagegen mit Ammoniak beschickter atmosphärischer Luft hat sich uns die ältere Methode von A. und W. Knop mittelst Ammoniumsulfits erwiesen, und zur Darstellung im Grossen können wir nur diese empfehlen. Man erhält mittelst derselben zunächst ein weit weniger gefärbtes Produkt, da die Gegenwart der schwefligen Säure auch weitergehende innere, etwa auf Kosten von Wasserzersetzung statthabende Oxydationen verhindert, welche in indifferenten Gasen, wie Wasserstoff, Leuchtgas oder Stickstoff doch immerhin ungehindert vor sich gehen. Wir bemerken noch, dass man bei Einwirkung von Ammoniumsulfit auf weingeistige, ziemlich concentrirte Gerbsäurelösungen eine etwas reichlichere Ausbeute erhält als mit wässerigen Lösungen. Dieser Vortheil wird aber dadurch wieder aufgewogen, dass das mit wässerigen Lösungen erhaltene Rohpräparat weniger gefärbt ist und daher bei der Reinigung eine geringere Anzahl von Krystallisationen (aus heisser, verdünnter Salzsäure) erfordert. — Wir haben durch Analyse, Studium der Eigenschaften, sowie durch Umwandlung in Digallussäure mittelst Arsensäure nachgewiesen, dass neben Gallamid nur Gallussäure entsteht, abgesehen von einer geringen Menge brauner, amorpher Substanz.



Mehrere Präparate sehr gut krystallisirten Gallamids wurden analysirt. Bei 100° getrocknet verloren dieselben:

14.02 13.5 14.0 pCt. Wasser,

und die trockenen Präparate ergaben:

C 49.64 50.27 49.27 49.45 pCt.,

H 4.17 4.67 4.27 4.32 »

entsprechend den älteren Analysen von Knop und der Formel:



49.70 pCt. C und 4.15 pCt. H

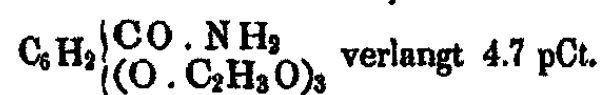
verlangt.

Wasserfreies Gallamid schmilzt bei 243° und erstarrt auch zum grossen Theil wieder krystallinisch, wenn nicht höher erhitzt wird, denn bereits bei 245° erfolgt gänzliche Zersetzung unter Bräunung und Gasentwicklung.

In der früheren Notiz ist bereits erwähnt worden, dass weder Verbindungen mit Säuren, noch eine Uramidosäure, noch ein rothes Furfurolderivat erhalten werden konnte und schon hierdurch die ältere Ansicht, es handle sich hier um eine Amidogallussäure, widerlegt wird. Es war noch der Nachweis zu liefern, dass das Amid seine drei Phenolhydroxyle unverändert enthalte.

Gallamid löst sich leicht und reichlich in erwärmtem Acetanhydrid. Dunstet man die Lösung, nach kurzem Kochen, auf dem Wasserbade ein, so bleibt eine gefärbte, glasige oder harzige Masse, welche keine Eisenreaktion mehr giebt, woraus aber zunächst aus Weingeist oder Essigsäure nichts Krystallinisches zu erhalten ist. Man löst daher in wenig Weingeist, setzt eine geringe Menge weingeistigen Bleiacetats zu, filtrirt, entbleit durch Schwefelwasserstoff, dampft im Vacuo auf ein kleines Volum ab, fällt durch Aether und fraktionirt das gefällte Acetylgallamid aus Aetherweingeist. In dieser Weise gelingt es, mit grossem Verlust, einen Theil in Form fast farbloser Krystallwarzen zu erhalten, welche sich im Vacuum auch nach längerer Zeit (das Präparat war im Sommer 1882 dargestellt) nicht verändern. An der Luft färben sie sich nach wenigen Wochen graugelb und geben dann sowohl mit Bleiacetat eine Fällung, als auch mit Eisenchlorid eine Färbung, welches beides bei der unveränderten Verbindung nicht stattfindet. Ein bereits an der Luft etwas verändertes Präparat ergab bei der Stickstoffbestimmung das folgende Resultat:

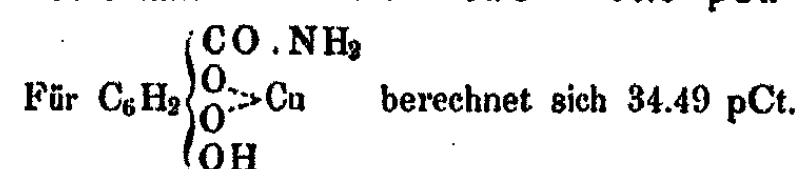
0.470 g gaben 17 ccm bei 4° und 756 mm Barom. = 16.4 ccm corr. = 0.02047 N = 4.4 pCt.



Beim Erwärmen färbt sich das Acetylgallamid und sintert allmählich zusammen, so dass der Schmelzpunkt nicht scharf beobachtet werden kann. Bei 150° ist die Probe vollkommen flüssig, erstarrt aber nicht mehr krystallinisch. Acetylgallamid löst sich in Alkohol, Essigsäure und auch in Wasser, wenig in kochendem Benzol, fast gar nicht in Aether und Chloroform. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und einigen Tropfen Weingeist entwickelt sich reichlich Essigäther. Mit Schwefelsäure allein erhitzt entsteht Rufigallussäure.

Ein Kupferderivat des Gallamids wird als hellblaues Pulver erhalten, wenn man die weingeistige Lösung durch weingeistiges Kupferacetat fällt und über Schwefelsäure trocknet.

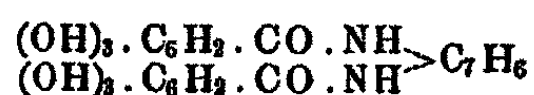
0.9609 hinterliessen 0.3309 CuO = 34.43 pCt.



In gleicher Weise wurde versucht, mittelst der weingeistigen Lösung von Bleiacetat ein Bleiderivat des Gallamids darzustellen. Es wurde so ein schweres, weisses Pulver erhalten, welches, bei 105° getrocknet, 65.9 pCt. PbO enthielt und wohl noch ein Gemenge war von  $C_7H_5PbNO_4$  mit 60 pCt. PbO und  $(C_7H_4NO_4)_2Pb_3$  mit 70 pCt. PbO.

Beide Metallverbindungen waren zu dem Zwecke dargestellt worden, durch Einwirkung von Jodäthyl in entsprechende Aethylverbindungen übergeführt zu werden. Sie wurden damit und mit wenig absolutem Alkohol in geschlossenem Rohr auf 150° erhitzt. Dabei schied sich allerdings reichlich Jodmetall ab, aber es gelang nicht, aus der stark gefärbten Masse ein gut charakterisiertes Produkt abzuscheiden.

Benzaldehyd löst Gallamid in der Wärme auf und oberhalb 150° wirkt er auch unter Wasserabscheidung darauf ein. Anderen analogen Reaktionen entsprechend hätte dabei die Verbindung



erhalten werden sollen. Die erhaltene Verbindung zeigte allerdings das Verhalten, welches einem solchen Körper zukommt, und gab beim Erwärmen mit Säuren wieder Benzaldehyd. Wir haben jedoch nur eine röthliche, spröde Glasmasse erhalten, welche nicht in krystallinische Form zu bringen war und nicht analysirt wurde. Auch bei Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Gallamid, sowie bei Versuchen zur Ueberführung in das entsprechende Nitril wurden nur harzige, nicht zu eingehender Untersuchung geeignete Körper erhalten.

Von Amidon zweibasischer und hexavalenter Säuren kennt man die Amide der Schleimsäure (Malaguti 1846) und der Zuckersäure (Heintz 1859). Von Amidon einbasischer polyvalenter Säuren ist das Gallamid (Knop 1852) das einzige bis jetzt bekannte Glied.

Florenz, Universitätslaboratorium.

### 99. Hugo Schiff: Ueber Oxaldiamidopropionsäure.

(Eingegangen am 25. Februar.)

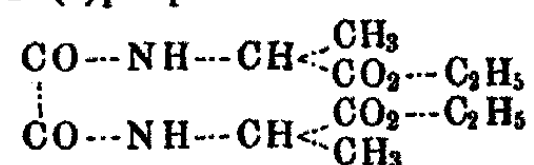
Es ist bereits in diesen Berichten XVII. 403 und 1033 angegeben worden, dass bei Einwirkung von Oxaläther auf Alanin, unter allmählicher Entwicklung von Kohlensäure und neben einer starken nicht krystallisirbaren Säure, eine gut krystallisirte, 49.9 pCt. C, 7.0 pCt. H, 10.2 pCt. N enthaltende Verbindung entsteht, welche nicht ganz constant bei 135—138° schmilzt, sich dabei etwas zersetzt und beim Erhitzen mit starker Kalilauge Aethylamin entwickelt.

Setzt man dem Oxaläther 5 bis 10 pCt. Alkohol zu, so erfolgt die Einwirkung auf das Alanin zwar langsamer, aber die Entwicklung von Kohlensäure reducirt sich auf ein Minimum und die entstehende krystallisirte Verbindung verliert dann die Eigenschaft mit Leichtigkeit Aethylamin abzugeben. Diese letztere Eigenschaft kommt einer geringen Menge einer eigenthümlichen Verbindung zu, nach deren Elimination die Krystalle zwischen 135° und 142° schmelzen und sich nun deutlich als aus zwei sehr ähnlichen (isomeren) Körpern bestehend zu erkennen geben. Ihre Trennung gelingt nur schwierig durch Reihen langwieriger fraktionirter Krystallisationen, zuerst aus Aether, dann aus Alkohol. Der hierin schwerer lösliche geringere Antheil (10—12 pCt.) scheidet sich in langen, glänzenden, bei 152—154° schmelzenden Nadeln ab, während der grössere Antheil in mehr blättrigen, weniger glänzenden, constant bei 125—127° schmelzenden Krystallen anschiesst. Aus siedendem Wasser krystallisiren beide in langen Nadeln, welche darin in der Kälte wenig löslich sind.

Die Analysen der beiden Substanzen führen identisch zu

49.7 C            7.0 H            9.9 N

also dieselben früher für die nicht getrennten Verbindungen erhaltenen Zahlen. Das Verhalten entspricht demjenigen eines Diäthyläthers einer Oxaldiamido( $\alpha$ )propionsäure:



wofür sich 50 pCt. C, 6.95 H und 9.72 N berechnet. Mit verdünnter Salzsäure einige Zeit gekocht, entsteht aus beiden Verbindungen Alkohol (und Aethylchlorid), Oxalsäure und salzsaures Alanin. Durch Kupferhydroxyd wurde das unlösliche Kupferoxalat und das sehr lösliche Kupferchlorid von dem nur mässig löslichen Alaninkupferoxyd getrennt.

Der grösste Theil des Alanins verwandelt sich bei Einwirkung des Oxaläthers in die bereits erwähnte, nicht krystallisirende Säure; auch ihre Salze krystallisiren schlecht und sind sehr löslich. Mehrfache Analysen der Baryumsalze lassen schliessen, dass diese Säure mehrere Verbindungen enthält. Eine kleinere Menge eines besser krystallisirten Baryumsalzes deutet auf die Gegenwart auch des Monoäthyläthers der Oxaldiamidopropionsäure. Der oben erwähnte, mit Kalilauge leicht Aethylamin gebende Körper scheint das Aethylamid dieses Monoäthyläthers (wiederum mit 50.1 pCt. C und 7.3 pCt. H) zu sein. Jedenfalls besteht aber ein Hauptantheil aus zwei Modificationen der Oxaldiamidopropionsäure. Löst man die Säure in Alkohol und sättigt mit Salzsäure, so geseht die Lösung alsbald zu einem farblosen Krystallbrei und die Krystalle sind nichts anderes als die beiden oben besprochenen isomeren Aether. Die Aethernatur der Krystalle und die Zugehörigkeit der Säure ist hierdurch gleichzeitig bewiesen.

Bei der Aetherification der Säure wird ein Theil derselben zersetzt und bei Verarbeitung der Produkte konnte Alanin in grösseren harten Krystallen erhalten werden, deren Form später bestimmt werden soll.

Anilin wirkt auf Alanin selbst bei längerem Kochen nicht im Geringsten ein; aber die obigen Aether werden durch Anilin in Oxaldianilid und in Anilinderivate des Alanins zerlegt. Es sind gut krystallisirte farblose Verbindungen, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist.

Sämmtliche bei der Zersetzung der Oxaldiamidopropionsäure und ihrer Aether abgeschiedenen Alanine gaben das für das  $\alpha$ -Alanin charakteristische wasserfreie Kupfersalz, wie es auch das zu den Arbeiten benutzte Alanin lieferte. Eine etwaige theilweise Umwandlung in  $\beta$ -Alanin bleibt hierdurch ausgeschlossen. Ich kann vorerst keine Thatsachen vorlegen, welche genügend wären, die Isomerie der beiden krystallisirten Aether zu erklären, ich hoffe aber, die Natur dieser Isomerie im Verfolge dieser Untersuchungen feststellen zu können.

Florenz, Universitätslaboratorium.

## 100. F. Szymanski: Zur Kenntniss des Malzpeptons.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Vor einigen Jahren hat V. Griessmayer einen Aufsatz: 'über die Peptone der Würzen' veröffentlicht<sup>1)</sup>, worin er unter Anderem angiebt, dass die Proteine der Würze aus zwei Individuen bestehen: 1) aus Malzpepton, das sich von gewöhnlichem Pepton durch die Fällbarkeit mit Natriumsulfat und Essigsäure, durch optische Inaktivität und durch Indifferenz gegen die Biurettreaktion unterscheidet und 2) aus Malzparapepton, das sich vom gewöhnlichen Parapepton durch Fällbarkeit mit Alkohol und durch optische Inaktivität unterscheidet. Griessmayer schliesst seine Mittheilung damit, er sei der Meinung »dass die Proteine der Würze und des Bieres aus speciellen Peptonen und Parapeptonen bestehen«, dass die Biurettreaktion auf diese keine Anwendung findet und »dass die Reaktion selbst von zweifelhafter Qualität ist.« Indem ich in Betreff der Einzelheiten der Methode, deren sich Griessmayer zur Darstellung seiner Peptone bediente, auf die citirte Originalarbeit verweise, möchte ich hier nur erwähnen, dass dieselbe in einer fraktionirten Fällung von Würzen mit absolutem Alkohol, wiederholtem Auflösen der Fraktionen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol bestand.

Als ich gelegentlich anderer Versuche mit Malz mein Augenmerk auch auf den in der Ueberschrift genannten Körper gerichtet hatte, bin ich zu Resultaten gekommen, welche von den Angaben Griessmayer's wesentlich abweichen. Der von mir aus Gerste<sup>2)</sup>, Malz und Würze erhaltene Körper unterscheidet sich in allen Punkten von dem von Griessmayer unter gleichem Namen beschriebenen, stimmt aber in den charakteristischen Merkmalen mit dem Fibrinpepton vollkommen überein. Um ihn aus den bezeichneten Materialien zu isoliren, hatte ich, nach anderen vergeblichen Versuchen, den folgenden Weg eingeschlagen: Die festen Substanzen, wie Gerste und Malz, werden mit Wasser in der Kälte extrahirt, die durch Erhitzen auf einem Dampfbade von dem grössten Theil des coagulirbaren Eiweisskörpers befreiten Extrakte, nach der Neutralisation mit sehr verdünnter Natronlauge, eingeengt und mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion und mit so viel Kochsalz in Substanz versetzt, bis nach wiederholtem und kräftigem Schütteln ein Theil des Salzes ungelöst blieb. Das Filtrat hatte ich mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, den Niederschlag mit heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und mit Baryt-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 617, 1877.

<sup>2)</sup> Gesunde, keimfähige (Pfauen-)Gerste und ein bei 58—60° R. abgedarrtes Malz.

wasser unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade zerlegt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von den auskrystallisirten Salzen abgegossen und von dem Barytüberschusse durch verdünnte Schwefelsäure befreit. Als sie dann mit basischem Bleiacetat einen Niederschlag gab, der auch organische Bestandtheile enthielt, und beim Eindampfen und Einäschern einen beträchtlichen Gehalt an Salzen zeigte, wurde sie mit Bleioxydhydrat in der Kälte behandelt und, nach der Entfernung des Bleiüberschusses durch verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Krystallen Salicylsäure dialysirt. Sobald der Aschegehalt der Flüssigkeit sich nicht mehr erheblich verminderte, wurde die Dialyse, zumal da mit den Salzen auch das Pepton in merklicher Quantität durch die Pergamentmembran hindurchging, unterbrochen, der Inhalt der Schläuche filtrirt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft und in 96procentigen Alkohol gegossen. Der Niederschlag, der sich dabei gebildet hatte, glich in jeder Beziehung demjenigen, den man durch Fällung einer mässig concentrirten Fibrinpeptonlösung mit Alkohol bekommt. Er war zähe, am Glasstab hängend, in kaltem Wasser erst allmählich, in warmem leicht löslich. Nachdem er in einem Porzellanmörser mit absolutem Alkohol fein verrieben, wurde er in einem Stöpselcylinder mit dem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols unter öfterem Umschütteln einige Tage in Berührung gelassen, hierauf mit wasserfreiem Aether in gleicher Weise behandelt und, nach Abgiessen dieses letzteren, durch mehrtägiges Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene pulverförmige Präparat sah schwach gelb aus, war in Wasser fast in jedem Verhältnisse leicht, in verdünntem Weingeist schwieriger löslich, unlöslich in 85procentigem Alkohol. Es war frei von Eiweisskörpern und von Hemialbumose, denn seine wässrige Lösung gab:

- 1) bei starkem Ansäuern mit Essigsäure und allmählichem Zusatz einer schwachen Ferrocyankalium-Lösung weder sofort noch nach einiger Zeit einen Niederschlag oder eine Trübung;
- 2) mit Bleiessig keine Fällung;
- 3) mit essigsaurem Eisenoxyd keine Reaction;
- 4) mit Chlornatrium, oder Chlornatrium und Essigsäure, in der Kälte oder beim Erwärmen keine Ausscheidung;
5. mit verdünnter Salpetersäure keine Fällung;
6. mit Natriumsulfat und Essigsäure, entgegen den Angaben Griessmayer's keine Reaction, die das Fibrinpepton ebenfalls nicht gegeben hat.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Das Fibrinpepton, das zu diesem und den später folgenden Versuchen benutzt wurde, stammte aus dem physiol.-chem. Laboratorium des Herrn Dr. G. Gräßler in Leipzig.

Mit Kali- oder Natronlauge und Kupfersulfatlösung dagegen, oder mit Kupferoxydhydrat und einer Alkalilauge, gab die Lösung die charakteristische Biuretreaktion, welche, wie dies E. Schulze für das aus Conglutin dargestellte Pepton gefunden<sup>1)</sup>, bei einer Verdünnung von 1:5000 noch zu erhalten war.

Nicht ohne Interesse, auch von praktisch-chemischem Gesichtspunkte aus, schien die Prüfung des Malzpeptons auf sein Verhalten zum Kupferoxydhydrat zu sein, da A. Stutzer, der die Abscheidung und quantitative Bestimmung von Eiweisskörpern in neutralen wässrigen Pflanzenextrakten und Nahrungsmitteln vermittelt dieses Reagens empfohlen hat, die Frage nach der analogen Fällbarkeit des Peptons unentschieden liess.<sup>2)</sup> Wurden wässrige Extrakte aus Gerste oder Malz durch Erhitzen über freiem Feuer oder auf dem Dampfbade von dem gerinnbaren Eiweiss befreit, mit verdünnter Natronlauge neutralisirt und hierauf mit Kupferoxydhydrat ausgefällt, so war es mir nicht möglich, in dem durch das Kupferoxydhydrat erzeugten Niederschlage Pepton nachzuweisen. Dieses war denn auch in der That in der von dem Niederschlage restirenden Flüssigkeit leicht zu finden, wenn man dieselbe, nach der Entfernung des überschüssigen Kupfers durch Schwefelwasserstoff, mit Schwefel- und Phosphorwolframsäure ausfällte und den Niederschlag in der oben angegebenen Weise weiter behandelte. Dass das Pepton aus seiner wässrigen Lösung durch Kupferoxydhydrat nicht nur nicht niedergeschlagen wird, sondern im Gegentheil, selbst bei einer beträchtlichen Verdünnung, das Hydrat zu lösen vermag, haben direkte Versuche gezeigt:

Vier verschiedene Gewichtsmengen bei 110° C. getrockneten Fibrinpeptons und zwar 1.1770 g, 0.3420 g, 0.0740 g, 0.0408 g wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösungen auf 50 ccm gebracht und filtrirt. Hat man diese Lösungen, wovon die erste 2.3540, die zweite 0.6840, die dritte 0.1480, die vierte 0.0816 pCt. Pepton enthielt, mit je 1 ccm dünnflüssigen Kupferoxydhydratbreies (= 0.0180 Cu) in der Kälte versetzt, so konnte man nach ungefähr einer Viertelstunde beobachten, dass in der Probe I., wo der Peptongehalt am stärksten war, sich nur ein ganz geringer Niederschlag abgeschieden und die Flüssigkeit von dem aufgelösten Kupfer grün gefärbt erschien; dass in der Probe II. der Niederschlag bedeutend und die Flüssigkeit hellblau gefärbt war, während die beiden letzten Proben nur eine ganz schwache blaurviolette Färbung annahmen. In der Probe IV. war die Färbung so unbedeutend, dass man sie nur bei einer verhältnissmässig hohen Flüssigkeitsschicht hat wahrnehmen können. Die ausgewaschenen und

<sup>1)</sup> Henneberg's und Drechsler's Journal für Landwirthschaft Bd. 29, p. 291, 1881.

<sup>2)</sup> Ibid. Bd. 28, p. 445, 1881.

getrockneten Niederschläge werden sammt den Filtern — die man vorher, um sie besser zerreiben zu können, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet und im Luftbad erwärmt hat — unter Zusatz von Rohrzucker mit Natronkalk verbrannt. Nach der Verbrennung hat man die in die Vorlagen gegebenen je 25 ccm  $\frac{1}{4}$  normaler Schwefelsäure unangegriffen gefunden, was nicht möglich gewesen wäre, wenn das Kupferoxydhydrat in den Peptonlösungen eine Fällung erzeugt hätte. Nicht anders verhielt sich das Malzpepton, wenn man eine 0.0384 und eine 0.4505 procentige neutrale wässrige Lösung desselben mit je 1 ccm obigen Kupferoxydbreies behandelte und die Niederschläge verbrannte. Da das Kupferoxydhydrat sich schwer auswaschen lässt, so empfiehlt es sich, das Auswaschen, soweit es möglich, im Becherglase selbst, unter jedesmaligem Umrühren des Niederschlages, vorzunehmen.

Nach diesen Ergebnissen erschien es überflüssig, den Stickstoffgehalt der Filtrate, die von den Kupferoxydhydratniederschlägen geblieben, und in denen sich auf Zusatz einer Alkalilauge das Pepton leicht nachweisen liess, noch besonders zu bestimmen, sowohl die verdünnten, wie die concentrirten Lösungen von Kupferoxydhydrat in Pepton reagierten neutral.

Die Elementarzusammensetzung des Malz- resp. Würzepeptons. Das zu den nachstehenden Analysen verwendete Präparat war bei 110° getrocknet.

0.1342 g Substanz hinterliessen 0.0024 g = 1.7883 pCt. Asche.

0.2576 g = 0.2529 g aschefreier Substanz gaben 0.4973 g CO<sub>2</sub> und 0.1629 g H<sub>2</sub>O.

0.1500 g = 0.1472 g aschefreier Substanz lieferten 21.5 ccm N bei 12° C. und 746 mm B.

0.2052 g = 0.2015 g aschefreier Substanz lieferten 29.0 ccm N bei 12° C. und 746 mm B.

	I.	II.
C	53.62	— pCt.
H	7.15	— „
N	17.01	16.76 „

während nach Ritthausen<sup>1)</sup> die Proteïnsubstanzen der Gerste die folgende Zusammensetzung haben:

	Gluten-Fibrin		Gluten-Casein	das Eiweiss
	aus Schrot	aus Mehl		
C	55.23	54.55	53.25	52.86
H	7.24	7.27	7.13	7.23
N	15.49 <sup>2)</sup>	15.79	—	15.75

<sup>1)</sup> Die Eiweisskörper der Getreidearten etc., p. 103—112, 1872.

<sup>2)</sup> Ritthausen hat die Stickstoffbestimmungen nach der Varrentrapp-Will'schen Methode, unter Anwendung von Platinchlorid, ausgeführt, den Platinsalmiak geglüht und aus dem erhaltenen Platin die Menge des Stickstoffs berechnet. l. c. pag. 241—242.



	Mucedin	
C	53.19	53.97
H	6.65	7.03
N	16.14	16.98

und Maly für das Fibrinpepton Kohlenstoff C = 52.5, Wasserstoff 7.0, Stickstoff 17.3 gefunden hat. <sup>1)</sup>

Die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens konnte wegen der gelben Farbe, mit der sich das Pepton löste, nur mit verhältnissmässig sehr schwachen Lösungen ausgeführt werden. Als Polarisationsapparat diente der Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch, als Lichtquelle eine Gasflamme. Bei einer Röhrenlänge von 1 dm drehte:

- 1) eine wässrige Lösung, die in 100 ccm 0.5383 g = 0.5287 g aschefreie Substanz enthielt, im Mittel aus sechs Ablesungen die Ebene des polarisirten Lichtes um 0.8° nach links;
- 2) eine Lösung, die in 100 ccm 0.5938 g = 0.5832 g aschefreie Substanz enthielt, im Mittel aus acht Ablesungen — 0.9°, woraus sich, nach der Formel  $\alpha_D = \frac{\alpha \cdot 0.3455 \cdot 100}{l \cdot c}$ ,  $\alpha_D = -52.27 = -53.31$ , im Durchschnitt, — 52.79°, berechnet.

In der Gerste sowohl wie im Malz habe ich das Pepton in einer nur ganz geringen Menge gefunden.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich:

- 1) dass, in neutraler wässriger Lösung weder das Fibrinpepton noch das Malzpepton durch Kupferoxydhydrat gefällt wird;
- 2) dass sie im Gegentheil das Kupferoxydhydrat zu lösen vermögen und
- 3) dass sie vermittelst dieses Reagens von den Eiweisskörpern getrennt werden können;
- 4) dass das Malz- resp. Würzpepton in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Fibrinpepton übereinstimmt, dass es namentlich die Biuretreaktion mit diesem letzteren theilt; ebenso, wie dieses, optisch aktiv ist und durch Natriumsulfat und Essigsäure nicht niedergeschlagen wird und
- 5) dass demnach die gegentheiligen Angaben Griessmeyer's ihre Bedeutung verlieren müssen.

Göttingen, Agricultur-chem. Laboratorium, 24. Februar 1885.

<sup>1)</sup> Beilstein, Handbuch II, p. 2105.

101. K. E. Schulze: Ueber ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von Thiophen und dessen Homologen.

(Eingegangen am 26. Februar.)

In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt, wie sich durch Behandlung der rohen Toluol- bez. Xylolreinigungsschwefelsäure mit Wasserdampf thiotolen- bez. thioxenreiche Produkte gewinnen lassen. Dies so einfache Verfahren zur Darstellung genannter Körper habe ich jetzt auch auf die Benzolreinigungssäure ausgedehnt, deren leichte Zersetzlichkeit die Anwendbarkeit desselben zweifelhaft erscheinen liess.

Behandelt man die rohe Reinigungssäure, erhalten durch 3- bis 4stündiges Schütteln von 20 Theilen constant siedenden Benzols mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure, direkt mit Wasserdampf, so erhält man aus 1 kg Säure nur wenige Tropfen eines thiophenhaltigen Oels und grosse Mengen schwefliger Säure, während sich auf der Oberfläche der Schwefelsäure eine theerige, allmählich bröcklich werdende Schicht abscheidet. Verdünnt man die Reinigungssäure dagegen sofort nach der Trennung vom Benzol mit dem gleichen Volum Wasser und unterwirft die verdünnte Säure nach Abtrennung vom ausgeschiedenen Oel sogleich der Behandlung mit Wasserdampf, so gewinnt man circa 3.5 Vol.-Procent der angewandten Säure an Rohthiophen, während nur noch geringe Mengen schwefliger Säure auf eine theilweise Zersetzung der Thiophensulfosäure hindeuten. Wartet man auch nur wenige Stunden bis zur Verarbeitung der verdünnten Säure, so sinkt die Ausbeute beträchtlich.

Das so erhaltene Rohthiophen zeigt nach dem Waschen mit etwas Natronlauge und Trocknen das specifische Gewicht 0.95 bis 1. Bei der Destillation siedeten etwa 80 pCt. zwischen 84—90°, der Rest siedet bis über 170° hinauf. Bei einer sorgfältigen Fraktionirung des Rohthiophens in einem kleinen gläsernen Columnenapparat erhielt ich 83 pCt. constant bei 84° siedendes Produkt vom specifischen Gewicht 1.1. Aus den höher siedenden Verunreinigungen des Thiophens konnte ich Xylol und Mesitylen-Pseudocumol isoliren; die noch höher siedenden Theile bestanden augenscheinlich aus polymerisirten Fettkohlenwasserstoffen. Aus 4000 kg Benzol erhielt ich 70 g Xylole bei 137—140° siedend und 41 g Trimethylbenzole bei 160—170° siedend. Diese Kohlenwasserstoffe waren selbstredend als solche im Benzol enthalten, gingen beim Behandeln mit Schwefelsäure in diese über und wurden wie das Thiophen in Freiheit gesetzt. Dass es mir nicht gelang, Toluol aus den von 107—120° siedenden Theilen zu isoliren, findet leicht seinen Grund darin, dass entweder das Toluol schwieriger

in Sulfosäure übergeht, als Thiophen, Xylol etc. oder aber schwieriger durch Wasserdampf wieder rückgebildet wird.

Anders gestaltete sich die Qualität des Rohthiophens, wenn man die Reinigungssäure mit dem doppelten bis dreifachen Volum Wasser verdünnte. Die Ausbeute an Rohthiophen blieb dieselbe, doch war das gewonnene Produkt nahezu rein, wie das specifische Gewicht 1.1 bei 15° und der Siedepunkt 84 bis 85°: 96 pCt. übergehend, zeigten. Der Unterschied in der Qualität der gewonnenen Produkte ist hier bedingt dadurch, dass die Xylolsulfosäure bei soweit getriebener Verdünnung durch Wasserdampf nicht mehr gespalten wird.

Bei einer Schwefelbestimmung im Thiophen beobachtete ich, dass nach zweistündigem Erhitzen mit Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht auf 160° erst die Hälfte des Thiophens vollständig zersetzt war. Die andre Hälfte war dabei in Dinitrothiophen übergegangen — wenigstens schied sich beim Verdünnen mit Wasser ein schweres Oel ab, das in Alkohol gelöst mit einem Tropfen alkoholischen Kalis versetzt die intensiv fuchsinrothe Färbung gab, auf die V. Meyer vor einiger Zeit aufmerksam machte. Eine vollständige Zersetzung des Thiophens fand erst bei 190 bis 200° statt und wurde dabei die von der Theorie geforderte Menge Schwefel gefunden.

Auch das Trimethylthiophen lässt sich in gleicher Weise isoliren, bez. anhäufen, wie die niederen Homologen; mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine intensiv bordeauxrothe Färbung.

Die Zersetzung der aromatischen Sulfosäuren durch Schwefelsäure und Wasserdampf erfolgt nicht überall mit gleicher Leichtigkeit, theilweise anscheinend gar nicht. Das nähere Studium dieser Reaction bei den nicht weiter substituirten aromatischen Kohlenwasserstoffen habe ich bereits in Angriff genommen und werde ich die erhaltenen Resultate a. a. O. baldigst ausführlich mittheilen.

Mannheim, den 24. Februar.



102. R. Nietzki und Th. Benckiser: Ueber Hexaoxybenzol-  
derivate und ihre Beziehungen zur Krokonsäure und  
Rhodizonsäure.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Vor etwa acht Jahren beschrieb der Eine<sup>1)</sup> von uns unter dem Namen »Nitransäure« einen Körper, welcher als das der Chlor- und Bromansäure analoge Nitroderivat, demnach als Dinitrodioxychinon, aufzufassen ist.

Die Nitransäure gehört zu den wenigen bis jetzt bekannten sechsfach substituirten Benzolverbindungen, welche frei von Halogenen oder Sulfogruppen sind. Sie bietet deshalb einiges Interesse, weil die hier vorhandenen Nitrogruppen im allgemeinen einer Umwandlung in Amidgruppen und Hydroxyle fähig sind, während die Chlor- und Bromatome der Chlor- und Bromansäure bis jetzt nicht ohne Zerstörung des Moleküls entfernt werden konnten.

Die Versuche, welche der Eine von uns früher in der ange-deuteten Richtung unternommen hatte, waren an den Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung des Materials verbunden war, gescheitert. Erst eine, vor etwa zwei Jahren aufgefundene, ergiebigere Darstellungsmethode der Nitransäure ermöglichte eine weitere Verfolgung dieser Versuche.

Das von dem Einen<sup>2)</sup> von uns für die Darstellung der Nitransäure angegebene Verfahren (durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Diacetylhydrochinon), haben wir im Laufe unserer Versuche in einigen Punkten modificirt. Wir verfahren zuletzt in folgender Weise:

1 Theil Diacetylhydrochinon wurde unter Einhaltung einer Temperatur von etwa  $+10^{\circ}$  C. in 6 Theile rauchende Salpetersäure von 1.48–1.5 specifischem Gewicht eingetragen. Man kühlt das Gemisch darauf auf etwa  $-8^{\circ}$  C. ab und fügt vorsichtig 6 Theile gleichfalls auf  $-8^{\circ}$  gekühlte concentrirte Schwefelsäure hinzu. Der Nullpunkt darf weder während des Eintragens, noch später überstiegen werden. Man lässt alsdann das Produkt noch einige Stunden in der Kältemischung bei einer Temperatur von  $-3$  bis  $0^{\circ}$  stehen, wobei es zu einem Krystallbrei erstarrt. Dann wird es vorsichtig auf 12–15 Theile zerkleinerten Eises gegossen. Die Nitransäure scheidet sich bei Einhaltung dieser Verhältnisse, in Gestalt gelber Krystallnadeln, fast völlig aus, und kann durch ein grosses Faltenfilter zum grossen Theil

<sup>1)</sup> R. Nietzki, diese Berichte X, 2147; Ann. Chem. Pharm. 215, 127.

<sup>2)</sup> R. Nietzki, diese Berichte XVI, 2092.

von der Salpeterschwefelsäure getrennt werden. Man vermeidet auf diese Weise das lästige und kostspielige Uebersättigen der ganzen Säuremenge mit Alkali.

Die ausgeschiedene Nitranilsäure wird in Wasser gelöst und mit Kalilauge in das schwerlösliche Kaliumsalz verwandelt.

Ein möglichst rasches Arbeiten ist bei dem letzten Theil der Operation Hauptbedingung, da die freie Nitranilsäure, namentlich bei höherer Temperatur, schnell Zersetzung erleidet. Das Abfiltriren der Nitranilsäure lässt sich deshalb am besten in der Winterkälte, schwierig dagegen bei Sommertemperatur ausführen. Die Ausbeute an nitranilsaurem Kali beträgt 60—70 pCt. des angewandten Diacetylhydrochinons.

#### Nitro-amido-tetraoxybenzol.

Dieser Körper entsteht durch partielle Reduktion der Nitranilsäure und ist bereits von dem Einen<sup>1)</sup> von uns beschrieben worden. Zu seiner Darstellung übergießt man 1 Theil nitranilsaures Kali mit einer Lösung von 3 Theilen Zinnchlorür in 10 Theilen concentrirter Salzsäure und der gleichen Menge Wasser. Das nitranilsaure Kali geht mit braunrother Farbe in Lösung und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von langen braunvioletten Nadeln, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute kommt der theoretischen sehr nahe.

In Kalilauge löst sich der Körper zu einer Flüssigkeit, welche sich an der Luft schnell schwarz färbt und bei genügender Concentration scheiden sich schwarze Krystalle eines Kaliumsalzes aus. In ergiebigerer Weise gelang es uns dieses Salz zu erhalten, als wir die Kalilauge durch eine Lösung von Kaliumcarbonat ersetzten. Wir erhielten lange schwarze Nadeln, welche Kupferglanz zeigten, und eine gewisse Aehnlichkeit mit Kaliumpermanganat besaßen. In Wasser löst sich das Salz mit dunkel schwarzbrauner Farbe, Kalihydrat sowie Kaliumcarbonat, ebenso Alkohol, scheiden es aus dieser Lösung ab. Versetzt man die concentrirte Lösung des Körpers mit Salzsäure, so färbt sich dieselbe gelb, und nach einiger Zeit krystallisiren kleine orangerothe Prismen aus.

Der entstehende Körper erwies sich als kaliumhaltig und seine Analyse führte zu der Formel:  $C_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot KO \cdot HO \cdot O_2$ .

	Berechnet	Gefunden
C	30.25	30.27 pCt.
H	1.27	1.42 »
N	11.76	12.9 »
K	16.38	16.20 »

<sup>1)</sup> R. Nietzki, diese Berichte XVI, 2092.

Die Substanz ist somit das saure Kaliumsalz eines Nitroamidodioxychinons. Das Nitroamidotetraoxybenzol war in der alkalischen Lösung durch den Luftsauerstoff oxydirt worden und hatte dabei zwei Wasserstoffatome verloren. Durch Reduktion mit Zinnchlorür wurde der Körper wieder in das Nitroamidotetraoxybenzol verwandelt.

Das schwarze Kaliumsalz ist das neutrale Salz desselben Körpers und besitzt die Zusammensetzung:  $C_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot (OK)_2 \cdot O_2$ .

	Berechnet	Gefunden
K	28.26	28.25 pCt.

Suspendirt man das Nitroamidotetraoxybenzol in verdünnter Salzsäure und fügt Natriumnitritlösung hinzu, so lösen sich die violetten Krystalle augenblicklich zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich unter gewöhnlichen Umständen kein fester Körper abscheidet. Rührt man die Krystalle jedoch mit wenig verdünnter Salzsäure zu einem Brei an, und fügt, während man stark mit Eis kühlt, eine möglichst concentrirte Natriumnitritlösung tropfenweise hinzu, so entsteht zunächst ebenfalls unter reichlicher Stickoxydentwicklung eine gelbe, klare Lösung. Nach einiger Zeit erstarrt dieselbe jedoch zu einem Brei von langen goldgelben Nadeln.

Der entatandene Körper löst sich ziemlich leicht in Wasser, durch Zusatz von Alkohol wird er aus dieser Lösung abgeschieden. Die wässrige Lösung wird beim Kochen unter reichlicher Gasentwicklung zersetzt. Aus Wasser von 50° lässt sich die Substanz jedoch ohne merkliche Zersetzung umkrystallisiren. Trocken erhitzt, explodirt dieselbe mit grosser Heftigkeit.

Die Eigenschaften des Körpers sind somit die einer Diazoverbindung. Die Analyse zeigte, dass sich hier, trotz des angewandten Salzsäureüberschusses, ein Natriumsalz gebildet hatte.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz besass die Zusammensetzung:

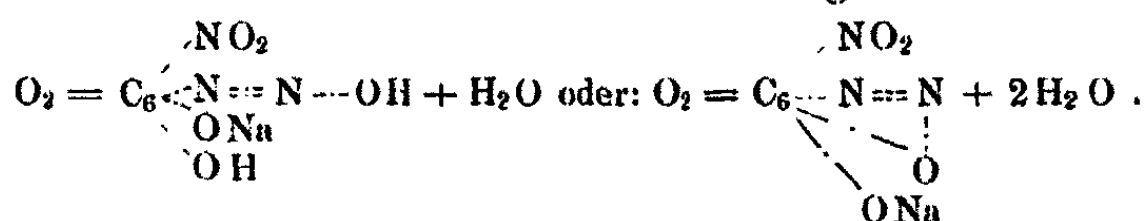
Ber. für $C_6H_4NaN_3O_8$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C 26.76	26.78	26.82	—	—	— pCt.
H 1.48	1.74	1.82	—	—	— „
Na 8.54	—	—	—	8.59	8.91 „
N 15.61	—	—	15.63	—	— „

Die Vermehrung des Stickstoffgehaltes um ein Atom bestätigte die Annahme einer Diazogruppe. Die reichliche Stickoxydentwicklung, welche bei der Darstellung der Substanz aufgetreten war, sowie das durch die Analyse gefundene Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff liessen vermuthen, dass hier durch die salpetrige Säure eine Oxydation zweier Hydroxyle zu Chinonsauerstoffen stattgefunden hatte. Letztere Annahme erhielt ihre Bestätigung durch die Beob-

achtung, dass sich der Körper ebenfalls beim Eintragen von Nitroamidotetraoxybenzol in kalte, mässig verdünnte Salpetersäure bildet. Es entsteht so eine goldgelbe Lösung, welche beim theilweisen Sättigen mit Natriumcarbonat dasselbe gelbe Natriumsalz abscheidet.

Offenbar findet hier zunächst eine Oxydation zweier Hydroxyle zur Chinongruppe statt, während gleichzeitig die aus Salpetersäure durch Reduktion gebildete salpetrige Säure die Amidogruppe in die Diazogruppe verwandelt. Ohne Zweifel ist der Körper demnach das primäre Natriumsalz eines Diazonitrodioxychinons, in welchem nach obigen Analysen, wie in den meisten Diazokörpern, Krystallwasser enthalten ist. Ob hier die Diazogruppe an Hydroxyl gebunden oder ob zwischen derselben und einer Hydroxylgruppe eine Anhydridbildung analog den Diazocarbonsäuren stattfindet, vermag, wegen des Wassergehaltes, die Analyse nicht zu entscheiden.

Für den Körper können demnach mit gleichem Rechte bis jetzt die beiden nachstehenden Constitutionsformeln aufgestellt werden:



Wandte man bei der Darstellung der Substanz an Stelle des Natriumnitrits Kaliumnitrit an, so wurde das entsprechende Kaliumsalz erhalten, welches dem Natriumsalz ähnlich, jedoch etwas schwerer löslich und viel explosiver<sup>1)</sup> ist. Diese Salze werden jedoch an Explosivität noch bedeutend durch das Silbersalz übertroffen. Letzteres scheidet sich beim Versetzen der concentrirten Natriumsalzlösung mit Silbernitrat, in Gestalt gelber Blättchen aus. Es explodirt beim Erhitzen, sowie durch Schlag oder Druck fast noch heftiger als das Knallsilber.

Es ist uns bisher nicht gelungen, durch Kochen dieser Diazoverbindung mit Wasser einen gut charakterisirten Körper zu erhalten. Da unsere Arbeit augenblicklich eine andere Richtung genommen hat, gedenken wir später auf diese Versuche zurückzukommen.

#### Diamidotetraoxybenzol.

Erwärmt man das Nitroamidotetraoxybenzol mit saurer Zinnchlorürlösung unter Zusatz von überschüssigem Zinn, so entsteht schliesslich eine farblose Lösung. Wird diese mit Schwefelwasserstoff entzint und durch Eindampfen concentrirt, so scheiden sich, nament-

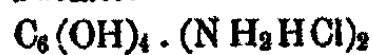
<sup>1)</sup> Etwa 1 Centigramm zerschmettete die Stahlklinge eines Federmessers, auf welcher es verbrannt wurde.

lich auf Zusatz von Salzsäure, lange farblose Nadeln eines Chlorhydrats aus. Dasselbe löst sich in Wasser mit grosser Leichtigkeit, wird aus dieser Lösung jedoch durch concentrirte Salzsäure vollständig abgeschieden.

Da wir zu den später beschriebenen Versuchen den Körper in ziemlich bedeutenden Quantitäten dargestellt haben, suchten wir das lästige Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff zu vermeiden und bedienten uns schliesslich des folgenden Verfahrens:

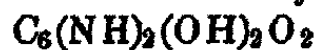
Nitranilsaures Kali wurde mit Zinnchlorürlösung wie zur Darstellung des Nitroamidotetraoxybenzols behandelt. Sobald sich die Krystalle der letzteren Substanz abgeschieden haben, fügt man einige Stückchen Zink hinzu und erwärmt bis zum Entstehen einer farblosen Lösung. Durch weiteren Zusatz von Zink wird das Zinn völlig ausgeschieden, die Lösung abfiltrirt und durch Zusatz von concentrirter Salzsäure oder besser durch Einleiten von Salzsäuregas das Chlorhydrat gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure zu der heissen Lösung, wurde es in völlig farblosen centimeterlangen Nadeln erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 90 pCt. der theoretischen.

Die Analyse der über Schwefelsäure und Aetzkalk getrockneten Substanz führte zu der Formel:



	Berechnet:	Gefunden:		pCt.
		I.	II.	
C	29.38	29.37	—	»
H	4.08	4.31	—	»
Cl	28.97	—	28.79	»

Der Körper ist somit, wie zu erwarten war, das Chlorhydrat des Diamidotetraoxybenzols. Das Salz hält sich an der Luft völlig unverändert, bei 100° verliert es etwas Salzsäure und färbt sich röthlich. Versucht man die Base daraus abzuscheiden, so wird diese an der Luft sofort unter Braunfärbung oxydirt. Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Platinchlorid, salpetrige Säure, scheiden aus der Lösung des Salzes sofort einen grünschillernden, fast schwarzen krystallinischen Niederschlag ab. Der entstehende Körper ist das von dem Einen von uns schon früher beschriebene Diimidodioxychinon.



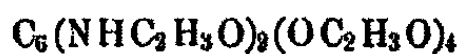
Kocht man das mit wasserfreiem Natriumacetat gemengte Chlorhydrat einige Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so entsteht ein farbloser krystallinischer, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslicher Körper.

In heissem Eisessig löst sich derselbe, wenn auch schwierig, und krystallisirt daraus beim Erkalten in Form von farblosen kleinen Täfelchen.



Bei etwa 240° schmilzt derselbe unter theilweiser Zersetzung.

Die Analyse zeigte, dass hier, wie man erwarten konnte, 6 Wasseratome durch Acetylgruppen ersetzt waren. Die Zusammensetzung entsprach demnach der Formel:



	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	
C	50.95	51.24	—	pCt.
H	4.81	4.56	—	»
N	6.60	—	6.61	»

Kocht man dieses Acetylderivat mit concentrirter Salzsäure, so werden, wie es scheint, die in den Amidogruppen befindlichen Acetylreste abgespalten. Die entstehende Base wird durch Oxydationsmittel leicht in ein braunes, schön krystallinisches Diimid übergeführt, welches bis jetzt nicht näher untersucht worden ist.

Wir versuchten nun zunächst, das Diamidotetraoxybenzol in eine Diazoverbindung überzuführen, indem wir die saure Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit versetzten. Es zeigte sich jedoch, dass die salpetrige Säure hier nur oxydirend wirkte und die Bildung des erwähnten schwarzen Diimids veranlasste.

Wir hofften nun, in ähnlicher Weise, wie es uns beim Nitroamidotetraoxybenzol gelang, eine Diazoverbindung durch Einwirkung von Salpetersäure zu erhalten. Verdünnte Salpetersäure wirkte ebenfalls nur oxydirend, wurde jedoch mässig concentrirte Säure angewandt, so lösten sich die zunächst entstehenden schwarzen Krystalle des Diimids unter reichlicher Stickoxydentwicklung, und nach einigem Eintragen schied sich ein farbloser krystallinischer Körper aus.

Wasserszusatz bewirkte eine reichlichere Abscheidung der Substanz. Dieselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, ebenso in Alkohol und Aether. Sie löst sich bei gelindem Erwärmen in verdünnter Salpetersäure und krystallisirt daraus beim Erkalten, wenn eine Temperatur von 50° nicht überschritten wurde, unverändert in farblosen mikroskopischen Nadeln.

Erwärmt man den Körper mit Wasser, so wird er bei circa 90° unter starker Gasentwicklung zersetzt und es entsteht eine klare gelbbraune Lösung. Da dieses Verhalten dem eines Diazokörpers völlig ähnlich ist, schritten wir zur Analyse, erhielten jedoch bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung nur einen Cubikcentimeter Gas. Der Körper war somit stickstofffrei. Die Verbrennung, welche theils mit Sauerstoff im Schiffchen, theils mit Bleichromat ausgeführt wurde, ergab einen für ein Benzolderivat auffallend niedrigen Kohlenstoffgehalt. Sie führte zu der etwas seltsamen Formel:



	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	23.07	23.27	23.13	23.15	22.88 pCt.
H	5.12	5.42	5.15	5.63	5.27 »

Die Substanz wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Sie veränderte ihr Gewicht nicht weiter, als sie im Vacuum auf 50—60° erwärmt wurde. Bei etwa 95° schmilzt sie, und giebt unter Schäumen Wasser und Kohlensäure ab. Der Rückstand wird nach dem Austreiben des Wassers fest und löst sich alsdann in Wasser sehr leicht zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Die Menge des entweichenden Wassers betrug ca. 34 pCt., die der Kohlensäure etwa 10 pCt. der Substanz. Aus Jodwasserstoffsäure scheidet der Körper Jod ab.

Für die Darstellung des Körpers befolgten wir nach einigen Versuchen das folgende Verfahren:

1 Theil salzsaures Diamidotetraoxybenzol wurde in kleinen Quantitäten in 3 Theile mit Eiswasser gekühlter Salpetersäure von 1.40 spezifisches Gewicht eingetragen. Die Flüssigkeit, aus welcher der Körper bereits theilweise ausgeschieden ist, wird mit dem ungefähr gleichen Volum Wasser versetzt, wobei sich dieselbe auf 35—40° erwärmt. Nach einigem Stehen bewirkt man durch Zusatz von Aetheralkohol eine vollständige Abscheidung der Substanz, wäscht dieselbe zunächst mit kaltem Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether, 10 g des salzsauren Diamins geben 6—7 g des Körpers.

Die für die Analyse verwandte Substanz wurde aus verdünnter Salpetersäure bei etwa 50° C. umkrystallisirt. In allen Fällen bildet dieselbe ein weisses, völlig luftbeständiges, spezifisch ziemlich schweres Pulver, welches sich unter dem Mikroskop in kleine, aber gut ausgebildete Nadelchen auflösen lässt. Der Körper konnte ebenfalls durch Behandlung des Diimidodioxychinons mit Salpetersäure erhalten werden.

#### Hexaoxybenzol.

Trägt man den obigen Körper in eine stark mit Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung ein, so entsteht im ersten Augenblick eine gelbrothe Färbung, welche nach einiger Zeit wieder verschwindet. Nach einigem Eintragen scheiden sich feine grauweisse Nadeln ab. Die gebildete Substanz löst sich schwierig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser. Sie krystallisirt aus letzterer Lösung nur schwierig, wird jedoch durch Zusatz von concentrirter Salzsäure fast vollständig daraus abgeschieden. Da sich die wässrige Lösung des Körpers, sobald dieser von anhaftendem Zinnchlorür völlig befreit ist, an der Luft roth und schliesslich violett färbt, wurde derselbe zur weiteren

Reinigung unter Zusatz von Zinnchlorür in heissem Wasser gelöst, und diese Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Wir erhielten beim Erkalten der Flüssigkeit lange Nadeln, welche abgesaugt und mit concentrirter Salzsäure gewaschen wurden.

Es gelang uns nicht, den Körper völlig farblos zu erhalten, die Krystalle besaßen stets einen etwas grauen Stich.

Der Körper ist nicht schmelzbar, auf etwa 200° erhitzt, färbt er sich dunkelgrau. In lufttrockenem Zustand lässt er sich ohne Veränderung bei 100° trocknen. In Alkohol, Aether und Benzol ist er nur wenig löslich, die Lösungen nehmen an der Luft schnell eine rothviolette Farbe an. Brunnenwasser färbt sich durch kleine Mengen intensiv roth. Silbernitrat wird schon in der Kälte augenblicklich reducirt. Eisenchlorid färbt die Lösung vorübergehend violett. Alkalien verändern den Körper in der weiter unten besprochenen Weise. Concentrirte Salpetersäure verwandelt ihn unter Stickoxydentwicklung in den Körper  $C_6H_{16}O_{14}$ .

Die Analyse führte zu der einfachsten Formel CHO und es lag hier die Vermuthung nahe, dass derselbe das lange gesuchte Hexaoxybenzol  $C_6(OH)_6$  sei.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	41.37	41.54	40.99	41.13
H	3.45	3.20	4.27	3.62

Die Analyse II rührte von einer augenscheinlich weniger reinen Substanz her.

Wir suchten nun durch Ueberführen des Körpers in bekannte Benzolderivate die vermuthete Constitution desselben zu beweisen. Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid wirkten nur schwierig auf den Körper ein. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180—200° wurde kein Perchlorbenzol erhalten, vielmehr liess sich in dem wenig erquicklichen Einwirkungsprodukt durch den Geruch Perchloräthan erkennen. Dieser Misserfolg konnte jedoch um so weniger für einen Beweis gegen die obige Constitutionsformel angesehen werden, als es Merz und Raoff<sup>1)</sup> nicht gelang, aus dem Pyrogallol Perchlorbenzol zu erhalten. Nach den Versuchen dieser Chemiker zerfallen die meisten sauerstoffreicheren Benzolderivate unter Bildung von Perchloräthan.

Wir nahmen nun mit Aufopferung von 5 g unserer Substanz eine Destillation mit Zinkstaub vor, und erhielten wenige Tropfen einer Flüssigkeit, welche durch die Ueberführung in Nitrobenzol und Anilin mit grosser Schärfe als Benzol erkannt wurde. Daneben hatten sich kleine Mengen einer festen Substanz gebildet, in welcher der eigen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1483.

thümliche Geruch, sowie der annähernde Schmelzpunkt, Diphenyl vermuthen liess.

Die Bildung von Benzol und Diphenyl aus dem Körper kann zwar nicht als unumstösslicher Beweis für die Richtigkeit der Formel  $C_6H_6O_6$  angesehen werden, sie macht dieselbe jedoch in hohem Grade wahrscheinlich. Durch einige weiter unten mitgetheilte Thatsachen glauben wir jedoch den Beweis geliefert zu haben, dass der Körper wirklich das Hexaoxybenzol  $C_6(OH)_6$  ist.

Zunächst suchten wir nachzuweisen, dass aller im Molekül vorhandener Wasserstoff durch andere Radikale ersetzbar ist. Essigsäureanhydrid wirkte selbst bei längerem Kochen nur schwierig auf die Substanz ein, die Einwirkung ging jedoch leicht und glatt bei Gegenwart von geschmolzenem, essigsaurem Natron von Statten.

Wurde die so erhaltene Schmelze mit Wasser behandelt, so blieb ein fast farbloses, krystallinisches Pulver zurück. Der entstandene Körper ist in Alkohol, Aether und Benzol fast unlöslich. Er löst sich, wenn auch schwierig, in siedendem Eisessig und krystallisirt daraus in farblosen, kleinen, aber sehr schön ausgebildeten, scheinbar rhombischen Prismen. Es zeigte sich, dass die Krystalle Essigsäure enthielten, welche hier die Rolle des Krystallwassers spielt und erst bei etwa  $150^\circ$  entweicht. Die Substanz schmilzt bei  $203^\circ$  und erstarrt beim Erkalten zu einer völlig farblosen Krystallmasse. Löste man letztere in Eisessig, so verwandelte sie sich vollständig in die ursprünglichen essigsäurehaltenden Krystalle. Dieses Verhalten beweist zur Genüge, dass die erwähnte Abspaltung von Essigsäure nicht etwa einer Zersetzung der Substanz zuzuschreiben war.

Die Analyse der geschmolzenen Substanz führte zu der Formel  $C_6(OC_2H_3O)_6$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	50.70	50.57	50.49 pCt.
H	4.22	4.12	4.26 »

Es ist uns nicht gelungen, die Acetylgruppen in glatter Weise abzuspalten. Säuren wirkten nicht auf den Körper ein, und Alkalien verursachten eine tiefer gehende Zersetzung.

#### Tetraoxychinon.

Versetzt man die heiss gesättigte und wieder erkaltete Lösung des Hexaoxybenzols mit kohlensaurem Natron, so färbt sich dieselbe zunächst an der Oberfläche tief dunkelgelb und scheidet grünschillernde Krystallnadeln ab. Die Bildung des Körpers fand augenscheinlich durch Einwirkung des Luftsauerstoffs statt, und wurde durch Einleiten von Luft in die Flüssigkeit beschleunigt. Bei zu langer Einwirkung

der Luft vermindert sich jedoch die Quantität der ausgeschiedenen Krystalle wieder, dieselben wurden deshalb abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser von überschüssigem Natriumcarbonat befreit.

Die Substanz bildet sternförmig gruppirte, fast schwarze Nadeln, welche einen grünen Metallschimmer zeigen. In Wasser löst sie sich schwierig mit dunkelgelber Farbe, lässt sich jedoch nicht unverändert daraus umkrystallisiren.

Die Analyse führte zu der Formel  $C_6Na_2H_2O_6$ .

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	33.33	33.00	33.12	32.84 pCt.
H	0.92	1.04	1.21	0.96 »
Na	21.29	21.36	20.91	21.14 »

Die Analyse II rührte von einer zweiten Darstellung her. Es lag hier somit das secundäre Natriumsalz eines Körpers  $C_6H_4O_6$  vor. Dieser konnte nur dadurch entstanden sein, dass aus dem Hexaoxybenzol zwei Wasserstoffatome durch Oxydation entfernt wurden, ein Process, welcher der oben beschriebenen Bildung des Nitroamidodioxychinons aus dem Nitroamidotetraoxybenzol vollständig analog ist. Der Körper  $C_6H_4O_6$  muss demnach als Tetraoxychinon  $C_6(OH)_4O_2$  aufgefasst werden, und obigem Natronsalz kommt die Constitutionsformel  $C_6(NaO)_2(HO)_2O_2$  zu.

Versetzt man die Lösung des Natronsalzes mit Chlorbarium, so scheidet sich ein dunkelrother Niederschlag des entsprechenden Bariumsalzes aus. Dasselbe löst sich weder in Essigsäure noch in verdünnter Salzsäure. Beim Trocknen nimmt es einen grünen Metallglanz an. Der Barytgehalt der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz entsprach der Formel  $C_6BaH_2O_6$ .

	Berechnet	Gefunden
Ba	44.62	45.00 pCt.

Behandelt man das Hexaoxybenzol in analoger Weise mit kohlensaurem Kali, so entsteht ein in seinem Aussehen dem Natriumsalz ähnliches Produkt. Die Oxydation scheint hier jedoch eine energischere und weiter verlaufendere zu sein. Auch bei Anwendung von Kalilauge wurde ein ähnlicher Körper erhalten. In allen Fällen zeigten die erhaltenen Salze einen für das Dikaliumsalz des Tetraoxychinons zu niedrigen Kalium- und zu hohen Kohlenstoffgehalt.

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, über die Zusammensetzung dieses Körpers in's Klare zu kommen.

Sowohl das Tetraoxychinonnatrium, als auch das letzterwähnte Kaliumsalz gehen bei der Behandlung mit Salpetersäure in den Körper  $C_6H_{16}O_{14}$  über.

## Krokonsäure.

Wir erwähnten oben, dass der Körper  $C_5H_{13}O_{14}$  sich beim Kochen mit Wasser, sowie bei trockenem Erhitzen auf  $100^\circ$  unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Die im letzteren Fall entweichende Kohlensäure entspricht annähernd einem Atom Kohlenstoff auf das obige Molekül.

	Berechnet	Gefunden
C	3.8	3.4 pCt.

Versetzt man die gekochte, wässrige Lösung, oder die Lösung des trockenen Rückstandes mit Kalilauge, so krystallisiren orangegelbe Nadeln eines Kaliumsalzes aus.

Das mehrfach umkrystallisirte Salz schied sich namentlich bei langsamem Verdunsten seiner wässrigen Lösung in dunkelgelben, oft centimeterlangen Nadeln aus, welche sich beim Erhitzen auf  $100^\circ$  unter Wasserverlust hellgelb färbten, beim Befeuchten mit Wasser jedoch ihre ursprüngliche Farbe wieder annahmen. Das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz ist wasserstofffrei, und seine Analyse führte zu der Formel:  $C_5K_2O_5$ .

	Berechnet	Gefunden
C	27.52	27.72 pCt.
K	35.77	36.13 »
H	—	0.30 »

Im Jahre 1825 stellte Gmelin aus den schwarzen Rückständen, welche bei der Kaliumbereitung nach der Wöhler-Brunner'schen Methode entstehen, ein Kaliumsalz dar, welches er krokonsaures Kali nannte. Nach übereinstimmenden Analysen von Gmelin und Liebig kommt dem krokonsauren Kali die Formel  $C_5K_2O_5$ , also die unseres Kaliumsalzes zu.

Die ausserordentlich klare Beschreibung, welche Gmelin in seinem Handbuch von den Krokonsäuresalzen giebt, stimmte auf die Eigenschaften unseres Kaliumsalzes so genau, dass wir an der Identität beider Körper kaum noch zweifelten.

Durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Kupfersulphat stellten wir das entsprechende Kupfersalz dar.

Dasselbe bildet schwerlösliche in durchfallendem Lichte bräunlich orangegelbe Prismen, welche das Licht stahlblau reflectiren. Dieselben Eigenschaften giebt Gmelin für das krokonsaure Kupfer an.

Durch die Güte des Hrn. Geheimerath Bunsen in Heidelberg gelangten wir in den Besitz eines von Gmelin selbst dargestellten Präparates von krokonsaurem Kali, und waren so in der Lage eine direkte Vergleichung beider Produkte vornehmen zu können. Dieselbe hat die Identität der Körper in jeder Hinsicht erwiesen.

Wir erwähnten vorhin, dass die Krystalle des Tetraoxychinons, wenn sie in alkalischer Lösung der Luft ausgesetzt werden, allmählig verschwinden. Uebergiesst man sie mit verdünnter Kalilauge, so entsteht, namentlich beim Erwärmen, nach einiger Zeit eine schwach gelb gefärbte Lösung, aus welcher sich beim Eindampfen reichlich Krystalle von krokonsaurem Kali ausscheiden. In den Mutterlaugen lässt sich mit grosser Deutlichkeit Oxalsäure nachweisen.

Dieselbe Veränderung erleidet das durch Einwirkung von Kalihydrat auf das Hexaoxybenzol entstehende Kaliumsalz. Man hat also nur nöthig, das Hexaoxybenzol mit verdünnter Kalilauge in einer flachen Schale zu verdampfen, um eine reichliche Menge von krokonsaurem Kali zu erhalten.

Nothwendiger Weise muss hier der Benzolkern eine Kohlenstoffabspaltung erleiden und aus diesem ein Molekül mit 5 oder 10 Kohlenstoffatomen entstehen, denn an der Richtigkeit der obigen Krokonsäureformel ist wohl nach den vorliegenden Analysen nicht zu zweifeln. Dieser Kohlenstoff wird in Form von Oxalsäure, vielleicht auch theilweise als Kohlensäure ausgeschieden, denn die auftretende Menge der Ersteren scheint dabei eine schwankende zu sein.

Ob nun die Krokonsäure 5 oder 10 Kohlenstoffatome enthält, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit entschieden. Ein von Gmelin dargestelltes saures Kaliumsalz, welchem dieser Forscher die Formel:  $C_5 K_2 O_5 + C_5 KHO_5$  also  $C_{10} HK_3 O_{10}$  ertheilt, würde für das höhere Molekulargewicht sprechen.

Ueberhaupt lassen alle Eigenschaften der Krokonsäure vermuthen, dass dieselbe den aromatischen Verbindungen, und zwar den Chinonderivaten zuzuzählen ist.

Ueber Krokonsäure ist seit der Untersuchung Gmelin's nur wenig gearbeitet worden. Die letzten Publikationen über diesen Gegenstand rühren von Will<sup>1)</sup> und von Lerch<sup>2)</sup> her.

Die letztere Arbeit, welche im Jahre 1862 publicirt wurde, hat unser Interesse in hohem Grade in Anspruch genommen, weil wir daraus ersahen, dass Lerch unser Hexaoxybenzol, unser Tetraoxychinon und unseren Körper  $C_6 H_{16} O_{14}$  höchstwahrscheinlich schon 23 Jahre früher als wir, in Händen hatte. Alle diese Verbindungen hat Lerch aus dem Kohlenoxydkalium dargestellt.

Durch Ausziehen von frisch bereitetem Kohlenoxydkalium mit verdünnter Salzsäure erhielt er einen farblosen Körper, welchen er Trihydrocarboxylsäure nennt. Dem Uebergang in Krokonsäure zufolge, ertheilt er demselben die Formel  $C_{10} H_{10} O_{10}$ .

<sup>1)</sup> Will, Ann. Chem. Pharm. 118, 177.

<sup>2)</sup> Lerch, Ann. Chem. Pharm. 124, 20.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit denen unseres Hexaoxybenzols ziemlich genau überein. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure erhielt er daraus einen farblosen Körper, den er Oxycarboxylsäure nennt, und ihm die Formel  $C_{10}H_{26}O_{23}$  ertheilt. Sowohl die Eigenschaften, als die von Lerch gefundenen analytischen Belege<sup>1)</sup>, lassen erkennen, dass Lerch unsern Körper  $C_6H_{16}O_{14}$  in Händen hatte. Er beobachtete ebenfalls die Zersetzung der Substanz beim Kochen mit Wasser, hält jedoch die entweichende Kohlensäure für Sauerstoff. Ausserdem führt Lerch noch drei Oxydationsprodukte der Trihydrocarboxylsäure: die Dihydrocarboxylsäure  $C_{10}H_8O_{10}$ , die Hydrocarboxylsäure  $C_{10}H_6O_{10}$  und die Carboxylsäure  $C_{10}H_4O_{10}$  an, beschreibt dieselben jedoch wenig genau, und bringt für obige Formeln durchaus nicht hinreichende analytische Zahlen bei.

Die vorliegenden Thatsachen erregten in uns für einige Zeit einen Zweifel an der Richtigkeit unserer Hexaoxybenzolformel. Der scheinbar glatte Uebergang letzteren Körpers in Krokonsäure liess sich allerdings viel leichter durch die Annahme von 5 oder 10 Kohlenstoffatomen in dem Molekül desselben erklären, und die dabei auftretende Oxalsäure konnte ebensogut einer sekundären Reaction zuschreiben sein.

Da sich ferner unser Tetraoxychinonnatrium nicht umkrystallisiren liess, war die Garantie für seine Reinheit keine vollständige.

Diese Zweifel wurden jedoch beseitigt, als es uns gelang, die Krokonsäure aus einem Körper darzustellen, welcher mit Sicherheit als ein Benzolderivat betrachtet werden muss und dem Hexaoxybenzol durchaus analog ist.

Kocht man das oben beschriebene salzsaure Diamidotetraoxybenzol mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak und es scheidet sich eine schwarze krystallinische Substanz aus, welche Kalium und ausserdem stets noch Stickstoff enthält. Es konnte daraus bis jetzt noch kein einheitlicher Körper isolirt werden. Beim Kochen des Produktes mit Wasser entsteht eine gelbrothe Lösung, und wenn diese unter Zusatz von etwas Kalihydrat verdampft wird, entfärbt sie sich und scheidet schliesslich reichliche Mengen von krokonsaurem Kali aus.

Das Diamidotetraoxybenzol ist dem Hexaoxybenzol analog constituirt, es enthält nur statt zweier Hydroxyle zwei Amidogruppen, und man könnte den hier stattfindenden Vorgang so auffassen, dass diese Amidogruppen zunächst in der Form von Ammoniak austreten und das entstehende Hexaoxybenzol an der Luft sofort weiter oxydirt wird.

Mit dieser Beobachtung fällt nun wohl das letzte Bedenken gegen die Formel des Hexaoxybenzols weg.

<sup>1)</sup> Wir fanden im Mittel 23.21 C und 5.36 H, Lerch 23.22 C und 5.25 H.



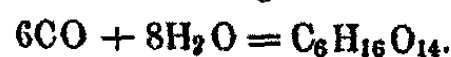
Die von Lerch ausgeführte Darstellung dieses Körpers aus dem Kohlenoxydkalium lässt nun aber den Schluss ziehen, dass das letztere Produkt aromatische Verbindungen bereits fertig gebildet enthält. Da dasselbe nach Brodie<sup>1)</sup> die Zusammensetzung COK besitzt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass es in grösserer oder geringerer Menge den Körper C<sub>6</sub>(OK)<sub>6</sub>, das Hexaoxybenzolkalium enthält.

Die zuerst von Liebig studirte Einwirkung des Kohlenoxyds auf Kalium wäre somit eine direkte Synthese von Benzolverbindungen aus rein organischen Substanzen, wie sie einfacher bis jetzt nicht ausgeführt worden ist.

#### Di- und Trichinoylderivate.

Die interessanteste von allen hier beschriebenen Substanzen ist wohl unstreitig die Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>14</sub>, die Oxycarboxylsäure von Lerch.

Die Formel dieses Körpers lässt sich in die Bestandtheile des Kohlenoxyds und des Wassers zerlegen:



Der Körper entsteht aus dem Hexaoxybenzol durch Oxydation und wird durch Reduktion in dieses wieder zurückverwandelt, er steht somit zu diesem gewissermaassen in dem Verhältniss eines Chinons zu seinem Hydrochinon. Die Oxydation einer phenolartigen Substanz pflegt nun meistens unter Abspaltung, die Reduktion eines Chinonkörpers, unter Anlagerung von Wasserstoff vor sich zu gehen. Eine gleichzeitige Addition von Wasserstoff und Sauerstoff bei der Oxydation, wie sie hier stattfindet, lässt kaum eine andere Erklärung zu, als dass diese Elemente hier nur in der Form von Krystallwasser hinzugetreten wären. Nimmt man an, dass dem Hexaoxybenzol, wie allen bisher bekannten hydrochinonartigen Körpern durch Oxydation Wasserstoff entzogen wird, so lässt sich diese Annahme nur dann mit obiger Formel vereinigen, wenn man den ganzen Wasserstoffgehalt des Körpers auf Wasser berechnet. Man gelangt alsdann consequenter Weise zu der Formel C<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 8H<sub>2</sub>O. Ein Körper C<sub>6</sub>O<sub>6</sub> stände zum Hexaoxybenzol genau in demselben Verhältniss, wie das Chinon zum Hydrochinon, er könnte als Perchinon oder Benzolperoxyd bezeichnet werden. Bisher hat man nur Körper kennen gelernt, welche die Chinongruppe einmal enthalten, es sprechen aber keine Thatsachen dagegen, dass dieselbe zwei- oder dreimal in dem Benzolkern eintreten könnte.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 123, 20.

Wir versuchten nun zur weiteren Begründung dieser Anschauung eine allmähliche Reduktion des Körpers  $C_6H_{16}O_{14}$  vorzunehmen. Kommt demselben wirklich die vermuthete Konstitution zu, so konnte daraus zunächst unter Wasserstoffaddition eine Verbindung  $C_6(HO)_2O_4$  und aus dieser das beschriebene Tetraoxychinon,  $C_6(HO)_4O_2$ , entstehen.

Uebergießt man den Körper  $C_6H_{16}O_{14}$  mit wässriger schwefliger Säure und erwärmt auf  $40-50^\circ$ , so geht er ohne Gasentwicklung mit gelber Farbe in Lösung. Sättigt man die Flüssigkeit mit Sodalösung, so fallen prächtig violetschimmernde Nadeln eines Natronsalzes aus. Der entstandene Körper löste sich ziemlich reichlich in Wasser mit orangegelber Farbe, wenig in Sodalösung, er war unlöslich in Alkohol. Zunächst wurde er mit wenig Wasser, alsdann mit verdünntem und schließlich mit starkem Alkohol gewaschen. Er erwies sich als schwefelfrei. Beim Trocknen nahmen die ursprünglich violetten Krystalle selbst bei Abschluss der Luft einen grünen Metallglanz an, ohne dabei eine merkliche Gewichtsveränderung zu erleiden. Uebershaupt wechselte die Farbe der Krystalle häufig je nach der Concentration der Lösungen, aus denen sie fielen, und dieselben wurden bald grün, bald violett erhalten.

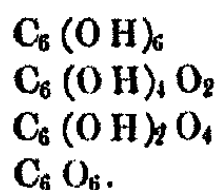
Die bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz ergab die Zusammensetzung:  $C_6Na_2O_6$ .

	Berechnet.	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	33.64	33.20	33.18	33.71 pCt.
Na	21.49	21.32	21.74	— „
H	0.0	0.30	0.06	0.21 „

Die Analyse III rührte von einer besonders dargestellten Substanz her.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass hier das secundäre Natronsalz einer Verbindung  $C_6(OH)_2O_4$  vorliegt. Dieselbe ist aus der Substanz  $C_6H_{16}O_{14}$  durch Reduktion, also durch Wasserstoffanlagerung, entstanden. Da das Reduktionsprodukt aber nach obiger Formel zwei Paare von Chinonsauerstoffatomen enthält, so müssen wohl in der nicht reducirten Substanz deren drei enthalten sein. Diese Annahme erhält eine weitere Stütze durch die Thatsache, dass das Natronsalz  $C_6Na_2O_6$  bei der Oxydation mit Salpetersäure wieder in den Körper  $C_6H_{16}O_{14}$  übergeht. Letzterem kommt somit ohne Zweifel die Formel  $C_6O_6 + 8H_2O$  zu. Es liegt demnach hier eine vollständige Reihe von völlig substituirten Benzolderivaten vor, welche

sich von einander durch den Mehrgehalt zweier Wasserstoffatome unterscheiden:



Hier bereitet nun die Nomenklatur der betreffenden Körperklassen einige Schwierigkeiten. Die Namen »Di- und Trichinon« sind nicht mehr zulässig, da man unter Dichinonen meistens die Chinone des Diphenyls und analoger Kohlenwasserstoffe zu verstehen pflegt.

Wir schlagen deshalb vor, die Chinongruppe analog dem Hydroxyl und Carboxyl als »Chinoyl« zu bezeichnen.

Der Körper  $C_6(OH)_2O_4$  würde demnach »Dioxydichinoylbenzol«, der Körper  $C_6O_6$  »Trioxytrichinoylbenzol« zu benennen sein. Der Einfachheit wegen wollen wir diese Namen in »Dioxydichinoyl« und »Trichinoyl« abkürzen.

Das Natriumsalz des Dioxydichinoyls entsteht übrigens auch in geringer Menge beim Auflösen des Trichinoyls in verdünnter Sodalösung. Es scheidet sich dabei in kleinen, grünlänzenden Krystallen ab, während in der Mutterlauge neben Krokonsäure und Oxalsäure eine braune, schmierige Substanz enthalten ist. Offenbar findet hier eine theilweise Reduktion eines Theiles der Substanz auf Kosten des übrigen vorhandenen Materials statt.

Die Lösung des Dioxydichinoylnatriums scheidet mit Chlorbaryum ein lebhaft zinnberrothes, in verdünnter Salzsäure unlösliches Baryumsalz ab. Das Silbersalz ist rothviolett, krystallinisch und ebenfalls unlöslich, färbt sich jedoch nach kurzer Zeit schwarz und scheint sich unter Abscheidung von metallischem Silber zu zersetzen.

Von dem Natriumsalz des Tetraoxychinons unterscheidet sich das Dioxydichinoylnatrium durch seine viel grössere Löslichkeit in Wasser, durch den stärkeren Metallglanz und die ansehnlichere Grösse der Krystalle. Durch überschüssige Kalilauge wird es wie dieses in krokonsaures Kali übergeführt. Das Baryumsalz besitzt eine viel lebhaftere rothe Farbe und gleicht im frisch gefällten Zustande fast einem Eosinlack. Dasselbe hält erhebliche Mengen von Chlorbaryum hartnäckig fest. Ein ziemlich lange ausgewaschenes Produkt ergab, wohl aus diesem Grunde, einen zu hohen Baryumgehalt (47.00 statt 44.9) und erwies sich als chlorhaltig.

In dem Tetraoxychinon und dem Dioxydichinoyl glauben wir die von Lerch unter dem Namen Dihydrocarboxylsäure und Carboxylsäure beschriebenen Körper wiederzuerkennen. Lerch ertheilt den beiden Säuren die Formeln  $C_{10}H_8O_{10}$  und  $C_{10}H_4O_{10}$ . Er analysirte nur die erstere im freien Zustande. Seine Zahlen lassen sich jedoch fast ebenso gut mit unserer Formel  $C_6H_4O_6$  vereinigen.

	Ber. für $C_5H_4O_6$	Lerch fand im Mittel
C	41.86	41.6 pCt.
H	2.32	2.85 »

Auf die obige Formel der Carboxylsäure schliesst Lerch nur aus der Zusammensetzung ihrer Salze, deren Analysen er jedoch nicht mittheilt. Die Säure geht nach seinen Beobachtungen, sobald sie in Freiheit gesetzt wird, in die Rhodizonsäure,  $C_5H_4O_6$ , über. Auch für diese Formel sind nach unserer Ansicht die Lerch'schen Analysen nicht beweisend. Letztere, sowohl von Heller<sup>1)</sup>, als von Lerch, am ausführlichsten aber von Will untersuchte Substanz, ist uns für den Augenblick noch ein ungelöstes Räthsel.

Als rhodizonsaures Kali bezeichnen sowohl Heller als Will<sup>2)</sup> einen rothen Rückstand, welcher bei der Behandlung des rohen Kohlenoxydkaliums mit Weingeist von verschiedener Concentration verbleibt.

Nach der Angabe beider Forscher giebt dasselbe mit Wasser eine rothgelbe Lösung, welche mit löslichen Baryum-, Blei- und Silbersalzen lebhaft roth gefärbte Niederschläge erzeugt. Diese Eigenschaften stimmen sowohl mit denen unseres Tetraoxychinons, als auch mit denen des Dioxychinoyls überein.

Das rhodizonsaure Kali wird jedoch von den genannten Chemikern als lebhaft rothes Pulver beschrieben, während die von uns erhaltenen Salze grünschillernd und im trockenen Zustande fast schwarz waren. Allerdings können solche Unterschiede wohl durch den verschiedenen Grad der Reinheit bedingt werden.

Wir beabsichtigen in nächster Zeit die hier beschriebenen Verbindungen etwas eingehender zu studiren und dabei das Kohlenoxydkalium und die daraus entstehenden Körper in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen. Namentlich wäre es von Interesse, die Constitution der Krokonsäure und ihre Beziehungen zu den aromatischen Verbindungen näher aufzuklären.

Basel, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 24, 1.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 118, 187.

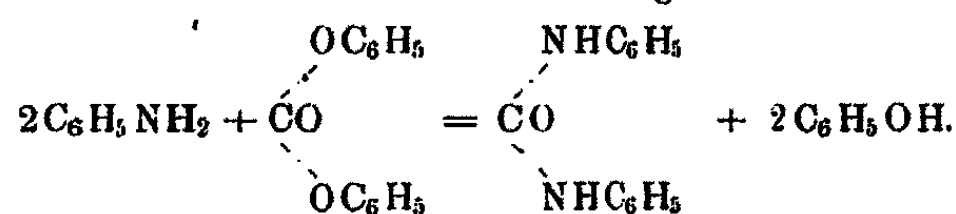
## 103. Hugo Eckenroth: Vermischte Beobachtungen.

(Aus einem Briefe mitgetheilt von A. W. Hofmann.)

1. Einwirkung von Anilin, *o*- und *p*-Toluidin und Naphthylamin auf Diphenylcarbonat.Diphenylharnstoff, *o*- und *p*-Ditolyharnstoff, Dinaphthylharnstoff.

Wie bekannt, erhält man durch Einwirkung von Phosgen auf Anilin Carbanilid; dieser zusammengesetzte Harnstoff ist in den verschiedenen Lösungsmitteln schwer löslich, lässt sich daher schlecht umkrystallisiren, was seine Darstellung im Grossen aus Phosgen und Anilin nicht allein sehr kostspielig, sondern auch sehr zeitraubend macht. Es dürfte vielleicht von Interesse sein eine Methode zu beschreiben, nach welcher man mit Leichtigkeit sehr schöne weisse Nadeln von Carbanilid erhält, ohne hierbei umkrystallisiren zu müssen. Nach Hentschel stellt man Harnstoff dar, indem man gasförmiges Ammoniak in geschmolzenes Diphenylcarbonat leitet. Nimmt man nun statt Ammoniak, Anilin und Diphenylcarbonat in molecularen Verhältnissen und erhitzt beide Körper in einem zugeschmolzenen Glasrohre — oder im Grossen in einem Autoclaven — mehrere Stunden lang auf 150—180° C., so befinden sich nach dem Erkalten in dem Rohr prachtvolle Krystalle von Carbanilid, welche nur ein- bis zweimal mit Alkohol auszuwaschen sind, um blendend weiss zu werden.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



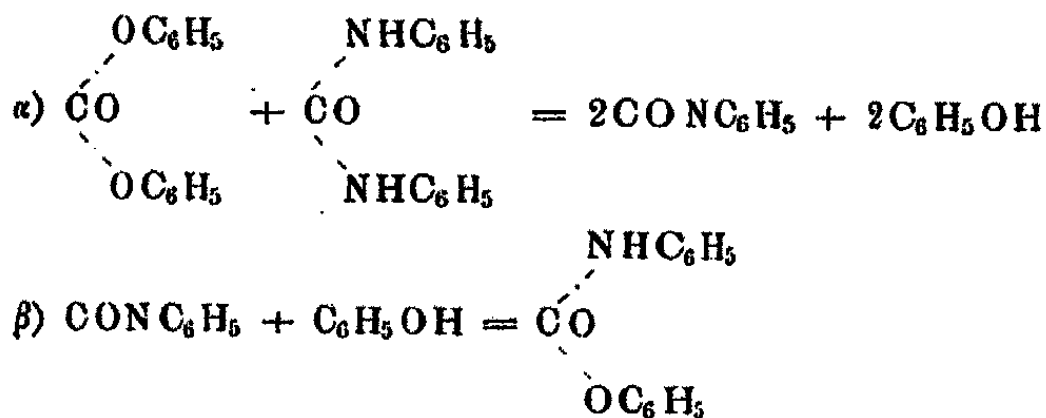
Auf dieselbe Weise erhält man durch Einwirkung von *o*- und *p*-Toluidin, Naphthylamin auf Diphenylcarbonat *o*- und *p*-Ditolyharnstoff und Dinaphthylharnstoff.

## 2. Einwirkung von Diphenylharnstoff auf Diphenylcarbonat.

## Phenylcarbaminsäure-Phenyläther.

Erhitzt man in einem Destillirkölbchen gleiche Molecule Carbanilid und Diphenylcarbonat zum Schmelzen, so tritt nach einiger Zeit eine lebhafte Reaction ein und es destillirt eine wasserhelle stark lichtbrechende Flüssigkeit über, welche den stark zu Thränen reizenden Geruch des Phenyleyanats besitzt.

Diese Flüssigkeit erstarrt nach einigen Tagen, besonders beim Stehen an der Luft zu einer festen weissen Krystallmasse, wobei der Geruch des Cyanats vollständig verschwindet. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man prachtvolle weisse glänzende Krystalle, welche bei 122° C. (uncorr.) schmelzen. Es ist offenbar phenylcarbaminsaurer Aether entstanden <sup>1)</sup>:



Correspondirende Versuche wurden ausgeführt mit Ortho- und Paraditolylharnstoff und Paraditolythioharnstoff.

Es destillirt wohl Tolylcyanat über, welches sich aber scheinbar nicht so leicht in Tolylcarbaminsäurephenyläther umsetzt, wie das Phenylecyanat, denn das Destillat blieb längere Zeit flüssig, ohne krystallisiren zu wollen. Nach ca. 4 Wochen war jedoch die ganze Flüssigkeit des Destillats von Paraditolylharnstoff und Diphenylcarbonat in eine weisse Krystallmasse umgewandelt, welche nur noch schwach nach Cyanat roch.

Das Destillat der Orthoverbindung blieb flüssig und setzte nur eine kleine Menge von Krystallen ab.

<sup>1)</sup> Obwohl die Natur der in der beschriebenen Reaction gebildeten Verbindung nicht wohl bezweifelt werden konnte, hat mir Hr. Eckenroth doch eine Probe des von ihm dargestellten Körpers übersendet, um denselben mit dem schon vor Jahren zunächst durch die Einwirkung von Phenol auf Phenylcyanat, dann aber auch durch directe Vereinigung von Phenol mit Phenylcyanat (vergl. diese Berichte IV, 249) von mir gewonnenen Phenylcarbaminsäurephenyläther zu vergleichen. Da sich der Körper in meiner Sammlung nicht mehr vorfand, so hat Hr. Dr. Rhousopoulos die Güte gehabt, die Verbindung noch einmal darzustellen. Sie bildet sich in der That schon bei mehrstündigem Digeriren von Phenylecyanat und Phenol (1 Mol. auf 1 Mol.) bei 100°. Die Eigenschaften der so gewonnenen Verbindung stimmen vollständig mit denen des von Hrn. Eckenroth dargestellten Körpers überein. Den Schmelzpunkt des Aethers habe ich früher zu 122°, also genau übereinstimmend mit der Beobachtung des Hrn. Eckenroth, gefunden. Die in der neuen Darstellung erhaltene Verbindung schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 126°.

Denselben Schmelzpunkt zeigte aber auch nach mehrfachem Umkrystallisiren die von Hrn. Eckenroth übersendete Probe.

Dagegen schied sich das Destillat der Thioverbindung sofort in einen flüssigen und festen Körper, welche auch später keine andere Form annahmen.

### 3. Einwirkung von Phosgen auf Aldehyd.

#### Bildung von Aethylidenchlorid.

Bei dem Studium der Einwirkung von Phosgen auf verschiedene Körper wurde auch diejenige desselben auf Aldehyd und Paraldehyd untersucht. Leitet man Phosgengas unter Abkühlung in Aldehyd, so findet eine ausserordentliche Absorption statt. Nach beendeter Reaction wird mehrmals destillirt und man erhält schliesslich eine Flüssigkeit, welche den constanten Siedepunkt von 60° C. zeigt; es hat sich Aethylidenchlorid gebildet:



Ebenso verhält sich Paraldehyd.

Ich habe schon bei der Entdeckung des Phenylecyanats auf die ausserordentliche Reactionsfähigkeit dieses Körpers und namentlich auf seine Fähigkeit aufmerksam gemacht, sich mit den Alkoholen zu Urethanen zu vereinigen. (Vergl. Liebig's Ann. LXXIV, 16.) Meine Versuche sind aber ausschliesslich mit ein-säurigen Alkoholen und Phenolen angestellt worden. Die Leichtigkeit, mit welcher sich heute das Phenylecyanat beschaffen lässt, ist Veranlassung gewesen, das Studium dieser Körper im Anschluss an meine früheren Versuche wieder aufzunehmen. Versuche in dieser Richtung sind bereits von Hrn. W. Gebhard (diese Berichte XVII, 3033) und B. Kühn (ebendasselbst XVII, 2880) veröffentlicht worden. Eine Arbeit über die Verbindungen des Phenylecyanats mit Alkoholen und Phenolen, zumal der mehrsäurigen, welche Herr Henry Lloyd Snape ausgeführt hat, wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte erscheinen. Aus seinen Versuchen erhellt, dass die Zahl der Phenylecyanatmoleculs, wie zu erwarten war, der Anzahl der Hydroxylgruppen entspricht. So hat z. B. die schön krystallisirte bei 164° schmelzende Verbindung des Phenylecyanats mit Resorcin die Zusammensetzung:



Eine Anzeige dieser Arbeit schien durch den Umstand angezeigt, dass einige Versuche in ähnlicher Richtung von Herrn Fr. Gumpert in der letzten Nummer des Journals für praktische Chemie, XXI, 119, mitgetheilt worden.

A. W. H.

Chemische Fabrik vormals Hofmann & Schötensack,  
Ludwigshafen a./Rh.

104. Louis Henry: Zur Kenntniss des Trimethylenjodids.  
(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das mir soeben zugehende Heft 2 der diesjährigen Berichte enthält eine Notiz des Hrn. W. H. Perkin (jun.) neben das Trimethylenjodid. Derselbe erhält diesen Körper durch Wechselwirkung des Bromids mit Jodkalium in alkoholischer Lösung.

Es mag mir erlaubt sein in erster Linie zu bemerken, dass ich bereits seit dem vorigen Sommer im Besitze des Trimethylenjodids war, welches ich auf dieselbe Weise durch Einwirkung von Jodkalium oder Jodnatrium auf das Bromid  $\text{CH}_2\text{Br} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2\text{Br}$  erhalten habe. Eine Probe desselben habe ich seinerzeit an meinen Collegen und Freund, Hrn. Prof. Franchimont in Leyden zugesendet.

Ich erinnere daran, dass ich bereits bei verschiedenen Gelegenheiten darauf aufmerksam gemacht habe, dass man mit grossem Erfolge das in starkem Alkohol leicht lösliche Jodnatrium zur Darstellung der Jodhydrine aus den entsprechenden Bromhydrinen und Chlorhydrinen gebrauchen kann. Noch im letzten Jahrgange dieser Berichte XVII, 1132, beschrieb ich das auf diese Weise erhaltene Propargyljodid.

Die Notizen, welche ich über das Trimethylenjodid gesammelt habe, stimmen mit denen des Hrn. Perkin überein; überdies habe ich gefunden, dass dasselbe unter einem Druck von 763 mm bei  $224^\circ$  siedet, und dass es noch bei  $-20^\circ$  flüssig bleibt. Die Analyse ergab mir folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet
J	85.45	85.72	85.81 pCt.

Ich füge noch hinzu, dass sich dieser Körper unter den angegebenen Bedingungen viel schneller darstellen lässt als Hr. Perkin es angiebt; ein so langes Erhitzen ist nicht nothwendig.

Als ich im vergangenen Jahre das Trimethylenjodid darstellte, wusste ich nicht, dass dieser Körper bereits existirte; später habe ich festgestellt, dass ihn Hr. Freund im Jahre 1881 durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Trimethylenglycol gewonnen hatte<sup>1)</sup>. Indessen vermindert dieser Umstand nicht im Geringsten mein Interesse an der Verbindung. Das was sie in meinen Augen beachtenswerth macht, ist ihre Stabilität gegenüber der Einwirkung der Wärme und ihr physikalischer Zustand, demzufolge sie nicht einmal bei  $-20^\circ$  fest wird.

Das Aethylenjodid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{J} \\ | \\ \text{CH}_2\text{J} \end{array}$ , ist nicht destillirbar; es ist ein fester Körper und schmilzt bei  $82^\circ$ .

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie II, 640.



Wenn ich es auch unterlasse, mich hier näher über die Stabilität des Trimethylenjodids auszulassen — ich werde bei einer anderen Gelegenheit darauf zurückkommen, so möchte ich doch gleichwohl auf den Umstand besonders aufmerksam machen, welcher diesen physikalischen Zustand bedingt; dieselbe Differenz, welche man bezüglich der Schmelzpunkte zwischen  $\text{CH}_2\text{J}---\text{CH}_2\text{J}$  und  $\text{CH}_2\text{J}---\text{CH}_2---\text{CH}_2\text{J}$  beobachtet, findet sich im Allgemeinen zwischen allen Aethylenderivaten und den ihnen entsprechenden Trimethylenderivaten.

Das Aethylenbromid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  wird leicht fest und schmilzt bei  $9-10^\circ$ ; das Trimethylenbromid ist flüssig und wird selbst bei  $-20^\circ$  noch nicht fest. Das Aethylenbromjod ist fest und schmilzt bei  $+28^\circ$ ; das Trimethylenbromjod,  $\text{CH}_2\text{Br}---\text{CH}_2---\text{CH}_2\text{J}$ , ist eine Flüssigkeit, welche gegen  $195^\circ$  siedet. Das Aethylensulfocyanat,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SCN})_2$ , ist ein fester Körper und schmilzt bei  $90^\circ$ ; das Trimethylensulfocyanat,  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SCN})_2$ , welches ich auf dem gewöhnlichen Wege erhalten habe, ist eine ziemlich dicke Flüssigkeit, welche ich nicht zum Erstarren zu bringen vermochte.

Die Einführung der Methylgruppe  $\text{CH}_3$  in die Kette  $\text{C}---\text{C}$  ver-

anlasst ein manchmal beträchtliches Sinken des Schmelzpunktes; diese Thatsache zeigt sich bei den Derivaten der Essigsäure und den entsprechenden Propionsäurederivaten, bei den Derivaten der Glycolsäure und denen der Oxypropionsäure, bei den Derivaten der Oxalsäure und denen der Malonsäure, und zwar bei den Derivaten der verschiedensten Arten, Säuren und Amidn, einfachen und zusammengesetzten.

Ich bemerke noch, dass sich dasselbe Phänomen bezüglich des Unterschiedes der Schmelzbarkeit der Verbindungen in noch höherem Grade zwischen der Kohlenstoffkette  $---\text{C}---(\text{CH}_2)_2---\text{C}---$  und den Derivaten von  $---\text{C}---(\text{CH}_2)_3---\text{C}---$  zeigt: Die Derivate der normalen Brenzweinsäure, und zwar der verschiedensten Arten, Säuren, Amide u. s. w. sind bedeutend leichter schmelzbar, als die der Bernsteinsäure. Dies bildet für die oben gegebene Regel ein bemerkenswerthes Beispiel. Das Bernsteinsäurenitril  $\text{CN}---(\text{CH}_2)_2---\text{CN}$  ist fest und schmilzt bei  $54.5^\circ$ ; das normale Brenzweinsäurenitril ist im Gegentheil eine ziemlich dickliche Flüssigkeit, welche mit beachtenswerther Regelmässigkeit bei  $274^\circ$  siedet und selbst bei  $-23^\circ$  noch nicht fest wird. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Nitrile der Oxalsäurereihe bilden die Glieder einer sehr merkwürdigen Körpergruppe. Ich habe die Aufmerksamkeit der Chemiker schon auf das erste Glied derselben,  $\text{CN}---\text{CN}$ , gelenkt und beschäftige mich augenblicklich mit der Darstellung des Malonsäurenitrils,  $\text{CN}---\text{CH}_2---\text{CN}$ .

Auf die vorstehenden Thatsachen glaubte ich aufmerksam machen zu müssen, um zu zeigen, aus welchem Grunde ich mich mit dem Trimethylenjodid beschäftigte und dasselbe das Interesse verdient, das ich ihm bei dem Studium der physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, welche die Kette  $\text{>C---(CH}_2\text{)}_n\text{---C<}$  enthalten, der paaren und unpaaren, besonders bezüglich der Oxalsäuregruppe in der Fettreihe zollte.

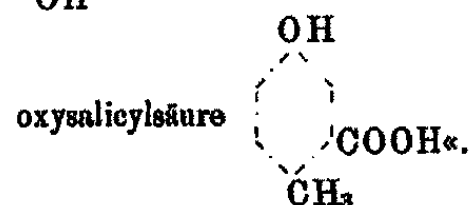
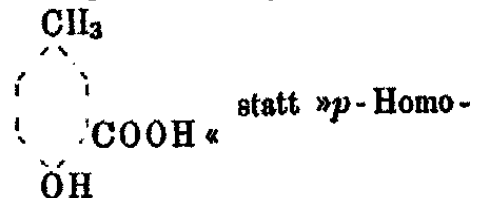
Löwen, den 14. Februar 1885.

## Berichtigungen:

Jabrg. XVII, No. 18, S. 2841, Z. 7 v. o. lies: »Cyankaliumgesehen« statt »Cyan-  
kalium«.

» » » 18, » 2841, » 17 u. 18 v. o. lies: »Normallösungen des Eisen-  
salzes und der Natronlauge« statt  
»Normallösung zu dem Eisen-  
salze und Natronlauge«.

» XVIII, » 2, » 254, » 9 u. 10 v. u. lies: »p-Homosalicylsäure



» » » 3, » 293, » 26 v. u. lies: »Chlormethyl« statt »Chloroform«.

» » » 3, » 347, » 4 u. 5 v. o. lies: »[Mittheilung aus dem Frei-  
burger Universitätslaboratorium  
von A. Claus.]« statt »[Mit-  
theilung aus dem Freiburger  
Universitätslaboratorium.]  
[Mitgetheilt von A. d. Claus.]«

Nächste Sitzung: Montag, 9. März 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr, im  
Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 9. März 1885.

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

Der Vorsitzende beklagt, der Versammlung neue schmerzliche Verluste anzeigen zu müssen. Am 5. März ist das ordentliche Mitglied

**HR. DR. CHRISTIAN FABIAN,**

Vorstand der Duisburger Kupferhütten, der Gesellschaft durch den Tod entrissen worden.

Ferner ist uns Kunde von dem Dahinscheiden des

**HRN. STUD. CHEM. HUGH BINNEY**

zugewandert, welcher erst vor wenigen Wochen Mitglied der Gesellschaft geworden war. Dieser junge Chemiker hat gleichzeitig mit Hrn. J. N. Garret, dessen Hintritt bereits in der letzten Sitzung mitgeteilt wurde, durch Einbrechen beim Schlittschuhlaufen auf dem Greifensee bei Zürich seinen Tod gefunden.

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

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Paul Herrmann, Göttingen;  
O. Kegel, Marburg;  
Dr. Wilh. Brass, Poppelsdorf;  
Theodor Lehmann, Rostock i./M.;  
Wilhelm Merck,  
Emanuel C. Merck, }  
Otto Lange, }  
Arthur Liebrecht, } Kiel;  
Heinrich Baurath, }  
Hermann Klotz, }

Dr. Johannes Lindner, Elberfeld;  
 Dr. Emil Würthner, Stuttgart;  
 Michael Konowaloff, Moskau;  
 August Reh,  
 Friedrich von Dreden, }  
 C. C. Stuhlmann, } Freiburg i./Br.;  
 Emil Schmidt, }  
 Fr. Wüst, }  
 Oscar Dyckerhoff, }  
 Carl Jörns, }  
 Gerhard Freudenberg-Peters, München;  
 A. von Werther, Charlottenburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Adolf Zimmermann, Danzig (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);  
 Stud. Reimarus, Berlin, Dorotheenstr. 35 (durch A. Kossel und C. Schotten);  
 Dr. Alex. Angelbis, Dresden (durch R. Anschütz und O. Wallach);  
 A. W. Palmer, 6 Plympton Str., } Cambridge, Mass. (durch H.  
 P. N. Evans, 5 Felton Str., } B. Hill und Ch. R. Sanger);  
 William Palmer Wynne, B. Sc., Harlesden, London  
 (durch F. R. Japp und N. H. J. Miller);  
 Lucien V. Leach, Philadelphia, Penn., U. S. A. (durch  
 F. A. Genth jr. und H. F. Keller);  
 C. A. Seyler, London, University College (durch R. T.  
 Plimpton und S. Rideal);  
 Richard Lauch, München, Arcisstr. 1 (durch Th. Curtius  
 und H. v. Pechmann);  
 Ernst Anwandter, Zürich, Chemisch. Labor. (durch J. Merz  
 und H. Abeljanz);  
 Ernest E. Jaber, Assist., Philadelphia, Penn. U. S. A.  
 (durch J. F. Holtz und Wm. H. Greene);  
 A. Köhler, Windmüllerstr. 31 I } Leipzig (durch Robert  
 Reinhold List, Waldstr. 16 III } Behrend und J. Wagner);  
 Ph. Thomas Main, Lecturer of Chemistry, Cambridge  
 [Engl.] (durch J. F. Walker und R. Anschütz);  
 Max Carl Traub, Bern, Staats- } (durch Val. Schwarzen-  
 apotheke } bach und Paul Perre-  
 Halit Edhem Bey, Bern } noud);

Stud. Gerson, Rothenbaum 23, Hamburg (durch C. Liebermann und S. Kleemann);  
 Paul Sochum, Berlin, Schlachtgasse (durch C. Friedheim und M. Ilinski);  
 Dr. Koizon Tamba, Labor. f. angew. Chem., Erlangen (durch A. Hilger und Eug. Sell);  
 Prof. Dr. Warden, Calcutta, z. Z. Königl. } (durch F. Tie-  
 Gesundh.-Amt Berlin } mann und  
 Cand. Windisch, Carlstr. 15, Berlin } Eug. Sell).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

148. Boletin de la academia nacional de ciencias en Córdoba. Tomo VI, 4; Tomo VII, 1, 2. Buenos-Aires.  
 151. The Therapeutic Gazzette. Vol. IX, 1. Detroit, Mich.  
 395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 12. Breslau 1885.  
 1564. Sakai, S. and E. Yamaguchi. Measurement of the force of gravity at Naha (Okinawa) and Kagoshima. Tôkiô 1884.  
 1565. Beketoff, N. Recherches sur la formation et les propriétés de l'oxyde de sodium anhydre.  
 1719. Kalmann, Wilh. und Alois Smolka. Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen, Ferromangan und den wichtigsten Erzen.  
 1720. Kubierschky, Konrad. Ueber die Thiophosphorsäuren. Inaug.-Diss. Rostock 1884.  
 1721. Loew, O. Ueber den verschiedenen Resistenzgrad im Protoplasma. — Ueber die Giftwirkung des Hydroxylamins verglichen mit der von anderen Substanzen.  
 1722. Müller-Erbach, W. Eine neue Methode zur Bestimmung der Spannkraft des Wasserdampfes in wasserhaltigen Salzen.  
 1723. Nordmann, Eduard. Ein Beitrag zur Kenntniss der Säure-Nitrile. Inaug.-Diss. Berlin (1885).

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:

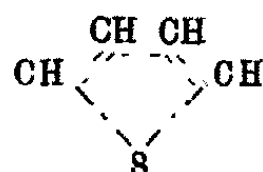
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 106. Victor Meyer: Zur Constitution der Thiophenverbindungen.

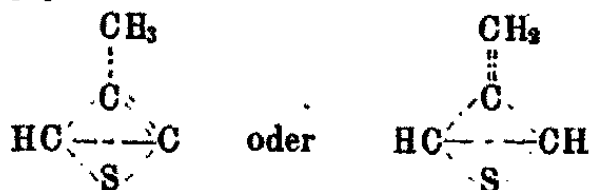
(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Aufgabe, die von mir wahrscheinlich gemachte Strukturformel des Thiophens:



endgültig zu beweisen, dürfte kaum leichter sein, als die Lösung der Frage nach der Constitution des Benzols, welche trotz so vieljähriger Bemühungen noch immer nicht in abschliessender Weise erreicht ist. Als wesentliche Gesichtspunkte kommen dabei vor allem in Betracht: die Zahl der isomeren Substitutionsprodukte; die Additionsfähigkeit des Thiophens; die Stellung des Schwefelatoms; endlich das Verhalten des Thiophens bei der Oxydation. Eine glatte Synthese, welche, bei niederer Temperatur verlaufend, einen sicheren Einblick in das Atomgefüge gestattete, ist bisher noch nicht gelungen. <sup>1)</sup>

Was die Stellung des Schwefels betrifft, der hier nicht anders als in der Verbindungsform  $\text{C}::\text{S}$  oder  $\text{C}---\text{S}---\text{C}$  oder  $\text{C}---\text{S}---\text{H}$  gedacht werden kann, so wird, da das Thiophen entschieden kein Thioketon, Thioaldehyd oder Merkaptan ist, die in der Formel ausgedrückte Auffassung kann bezweifelt werden. Die Annahme, dass das Thiophen unter seinen Homologen dieselbe Stellung beansprucht wie das Benzol unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen, bedarf aber noch eines Beweises, der durch die Oxydation zu erbringen ist. In der That ist es zwar sehr wahrscheinlich, aber noch nicht festgestellt, dass das Thiophen das erste Glied der homologen Reihe ist, und so wenig plausibel auch Formeln wie:



von vorn herein erscheinen mögen, so steht doch eine Widerlegung derselben noch aus. Da nun die Homologen des Thiophens sich mittelst Kaliumpermanganat glatt in Thiopencarbonsäuren verwandeln lassen, (Peter, Egli) so muss noch gezeigt werden,

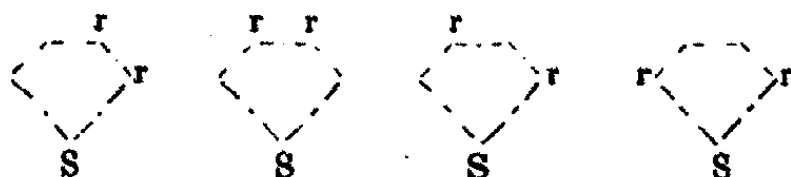
<sup>1)</sup> Diese Abhandlung ist vor dem Erscheinen der Arbeit von Paal, diese Berichte XVIII, 367, geschrieben.

dass bei gleicher Behandlung das Thiophen keine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt und vom Charakter eines Thiophenderivats liefert. Freilich ist dieser Beweis schon zur Hälfte dadurch erbracht, dass die beiden isomeren Methylthiophene, das Aethylthiophen, Acetothiänon etc. bei der Oxydation nur die einbasischen Thiophensäuren liefern, während, wenn schon das Thiophen eine Seitenkette enthielte, aus ihnen Bicarbonsäuren entstehen müssten. Der angedeutete Versuch ist von Hrn. A. Peter auf meinen Wunsch ausgeführt worden und ergab, dass bei der Oxydation des reinen Thiophens mit Kaliumpermanganat lediglich Fettsäuren und Schwefelsäure entsteht.

Um das Thiophen auf seine Additionsfähigkeit zu prüfen werden Umwege nöthig sein. Brom und Chlor wirken so heftig substituierend auf den Körper ein, dass die Isolirung der Additionsprodukte, die sich hierbei stets bilden (und erst durch Kochen mit alkoholischem Kali völlig zerstört werden) schwer sein dürfte. Falls sich nicht mittelst Jod charakteristische Anlagerungsprodukte erhalten lassen, wird wohl der beste Weg zum Ziele der sein, die Mellithsäure des Thiophens, die Tetracarbonsäure, darzustellen und diese mit Natriumamalgam zu reduciren. Sollte sie hierbei, wie ich es erwarte, 4 Atome Wasserstoff aufnehmen, so würde darin eine Bestätigung für die Annahme zweier Doppelbindungen liegen — nimmt doch auch die Mellithsäure doppelt so viel Wasserstoffatome auf als sie nach unseren heutigen Anschauungen doppelte Bindungen enthält. Es wird aus diesem Grunde versucht, ein tetraalkylirtes Thiophen zu erhalten und dies mit Kaliumpermanganat in die fragliche Säure umzuwandeln.

Einigermaassen vorgeschritten sind die Untersuchungen über die Zahl der isomeren Substitutionsprodukte, die freilich, der Natur der Sache nach, die Frage nur langsam ihrer Lösung näher bringen können. Sollte es sich zeigen, dass die Monoderivate stets in zwei und nur 2 Modifikationen erhalten werden, so wäre das ebenfalls eine Bestätigung der Formel. Bisher ist nun schon die Sulfosäure, die Carbonsäure, das Methylthiophen in 2 Formen erhalten worden, und namentlich die Carbonsäure auf sehr verschiedenen Wegen (vergl. die folgenden Abhandlungen) aber es wurde in der That immer nur die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation — keine dritte — beobachtet. Es bleibt abzuwarten, ob sich dies bei weiteren Untersuchungen bestätigt. In gleicher Weise ist natürlich auch die Frage nach der Zahl der Biderivate von Bedeutung. Zweifach substituirte Thiophene mit gleichen Substituenten sollten in 4 Formen:

(1.2—2.3—1.3—1.4).





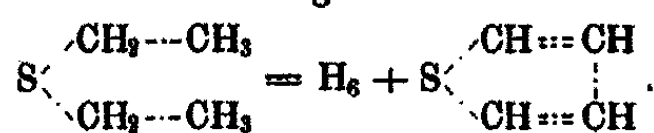
existiren. Mit Bezug auf diesen Punkt ist es wohl von Interesse, dass, trotz der geringen Zahl der bisher in solcher Absicht unternommenen Untersuchungen, doch schon ein Biderivat, nämlich die Thiophendisulfosäure in 3 isomeren Formen erhalten worden ist, die durch ihre Amide charakterisirt sind. Indess ist natürlich hier von der Fortführung der Arbeiten weiteres Licht zu erwarten.

Von besonderer Wichtigkeit ist es, Gesichtspunkte zu gewinnen, um die Stellung der substituierenden Gruppe im Thiophenmolekül zu ermitteln. Schon früher (diese Berichte XVII, 1563) habe ich einen ersten Versuch in dieser Richtung unternommen. Die Anhydridbildung einer Bisulfosäure und die Annahme, dass das Dibromthiophen eine analoge Constitution habe, wie das Paradibrombenzol bildeten damals die Grundlage der Speculation. Heut möchte ich noch einen weiteren Gedanken hinzufügen, dessen experimentelle Durchführung bereits in Angriff genommen ist:

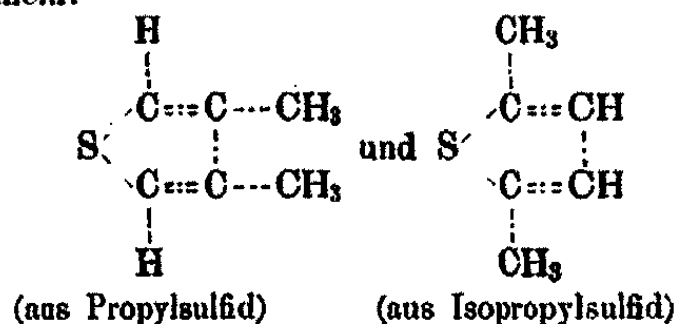
Die 3 Dicarbonsäuren des Benzols sind Körper von so ungemein charakteristischen Eigenschaften, dass man hoffen durfte, eine Thiophendicarbonsäure durch Beobachtung ihrer Eigenschaften sofort mit einer der drei Phtalsäuren in sichere Parallele setzen zu können. Die Stellung der Carboxylgruppen in derselben könnte so mit grosser Wahrscheinlichkeit ermittelt werden. Aus diesem Grunde veranlasste ich Hrn. Jaekel zur Darstellung einer Dicarbonsäure aus der Bisulfosäure nach der Mörz'schen Reaction. Die erhaltene Säure bedarf noch näherer Untersuchung, ist aber allem Anscheine nach die Terephtalsäure des Thiophens. Ganz sicher entspricht sie nicht der Phtalsäure, da sie kein Anhydrid bildet und sich überhaupt von ihr in jeder Hinsicht unterscheidet. Sollte es gelingen, auch eine Säure von den Eigenschaften der Phtalsäure zu erhalten, so werden die sich von selbst aufdrängenden Schlüsse, bezüglich der Structur der Thiophendisulfo- und Dicarbonsäure als wohlbe gründete erscheinen.

Schon jetzt lässt sich die Neigung der verschiedenen substituierenden Gruppen, mit Vorliebe gewisse Plätze aufzusuchen, gut verfolgen die durch direkte Einführung der Sulfogruppe entstehenden Verbindungen: die Sulfosäure selbst, die aus ihr erhaltene Carbonsäure u. s. w. habe ich als  $\alpha$ -Verbindungen bezeichnet; ebenso steht das Methyl in dem natürlichen (d. h. im Steinkohlentheer enthaltenen) Methylthiophen in der  $\alpha$ -Stellung — dasselbe giebt bei der Oxydation  $\alpha$ -Thiophensäure. Dagegen tritt das Jod und die nach der Friedel-Crafts'schen Reaction eingeführte Acetylgruppe in die  $\beta$ -Stellung, da das Jodthiophen mit Jodmethyl und Natrium  $\beta$ -Methylthiophen, mit Chlorkohlensäureäther  $\beta$ -Thiophensäure liefert, und das Acetothiënon bei der Oxydation dieselbe Säure giebt.

Noch möge [schliesslich auf einen Weg hingewiesen sein, der hoffentlich zu einer absoluten Stellungsbestimmung in der Thiophenreihe führen wird: Schwefeläthyl verwandelt sich in der Hitze in Thiophen<sup>1)</sup> gemäss der Gleichung:



Gelingt es, die entsprechende Reaktion mit Propyl- und Isopropylsulfid durchzuführen, so sollten 2 Thioxene entstehen, denen dann die Formeln:

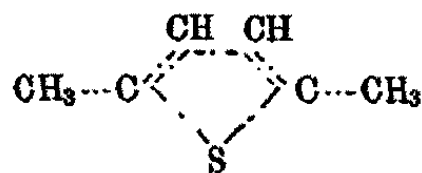


zukommen würden.

Nachschrift. Der Druck dieser und der nachstehenden Abhandlungen, welche schon vor dem Erscheinen von Heft 3 und 4 der Berichte an die Redaktion eingesandt waren, hat sich durch ein Versehen, für welches die Redaktion und die Autoren keine Verantwortung trifft, verzögert. Ich bemerke, dass die zahlreichen, in Heft 4 von andern Forschern veröffentlichten Thiophensynthesen meine Anschauung über die Constitution dieses Körpers durchaus bestätigen, und füge noch hinzu, dass Paal's Synthese von Thiophenen (Heft 3) sich sehr gut zu einer absoluten Stellungsbestimmung für die Biderivate des Thiophens verwerthen lässt. Paal's Acetonylaceton:



sollte nämlich mit Schwefelphosphor ein 1,4-Thioxen geben, welchem die Formel:



zukommen müsste.

Victor Meyer.

Zürich, Januar 1885.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 217.

## 106. Otto Stadler: Zur Kenntniss der Nitrothiophene.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Folgenden erlaube ich mir einige Ergänzungen zu früheren Mittheilungen <sup>1)</sup> betreffs der Nitrokörper des Thiophens folgen zu lassen.

## Isomeres Dinitrothiophen.

Wie daselbst mitgetheilt, machte ich öfters die Beobachtung, dass beim Destilliren von bei 52° schmelzendem Dinitrothiophen mit Wasserdampf ein Körper resultirt, der höher als bei 52° schmolz. Durch nähere Untersuchung und weitere Versuche erhielt ich nun eine Substanz, die den unveränderlichen Schmelzpunkt 78° zeigte und in schönen, gelben Nadeln, sowohl aus Wasser als auch aus Alkohol, krystallisirte. Das Resultat der Analyse, die, um sicher zu sein, mehrmals wiederholt wurde, stimmt vollkommen auf die Formel:



Die Analyse ergab:

## Stickstoffbestimmung:

I. 0.0716 g Substanz geben bei 730 mm Barometerstand und 16° Temperatur 10.3 ccm Stickstoff;

II. 0.1307 g Substanz geben bei 730 mm Barometerstand und 20° Temperatur 19.1 ccm Stickstoff.

## Schwefelbestimmung:

• 0.1334 g Substanz gaben 0.1786 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.02455 g Schwefel.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
	I.	II.	
N	16.09	16.04	16.09 pCt.
S	18.40	—	18.38 »

## Ueberführung des niedrig- (52°) schmelzenden in den hoch- (78°) schmelzenden Dinitrokörper.

Durch mehrmaliges Destilliren mit Wasserdampf kann der bei 52° schmelzende Körper in den höher schmelzenden übergeführt werden. Das Produkt der ersten Destillation, welche man in einem recht lebhaften Wasserdampfstrom vor sich gehen lässt, fängt man, ohne die Vorlage zu wechseln, auf, da beim erstmaligen Destilliren fast ausschliesslich der niedrighschmelzende Körper übergeht. Das aus der wässrigen Flüssigkeit abgeschiedene Dinitrothiophen wird nun für sich

<sup>1)</sup> V. Meyer und Otto Stadler, diese Berichte XVII, 2648, 2778.

wieder der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, diesmal aber mässig langsam und unter Wecheln der Vorlage von ca. 150 zu 150 cm. Schon bei dieser zweiten Destillation scheidet sich in den ersten Vorlagen meistens hochschmelzendes Produkt aus, welches man daran erkennt, dass es in feinen, prismatischen Nadeln ausgeschieden wird, während das niedrigschmelzende entweder in Blättchen oder in ganz flachgedrückten Nadeln erscheint. Die wässrige Flüssigkeit, in welcher noch erhebliche Mengen Dinitrothiophen gelöst sind, enthält ausschliesslich niedrigschmelzenden Körper. Durch häufiges Destilliren ist es mir gelungen, eine Probe von bei 52° schmelzendem Dinitrothiophen vollständig in bei 78° schmelzendes überzuführen. Da Dinitrothiophen mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig ist und es nicht immer gelingt, schon bei der zweiten Destillation erhebliche Mengen des hochschmelzenden Körpers zu erhalten, so ist es eine ziemlich mühsame Arbeit, grössere Mengen desselben darzustellen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es schöne, lange, glänzende, hellgelbe Nadeln, welche ich nicht mehr in die andere Modification überführen konnte, weder durch Umschmelzen, noch dadurch, dass ich zu schon geschmolzenem ein Körnchen niedrigschmelzendes hinzufügte. In den Reaktionen ist es dem Isomeren vollständig analog.

Dass der hochschmelzende Körper nicht von vornherein als solcher in dem bei 52° schmelzenden enthalten ist, sondern erst bei mehrmaligem Destilliren mit Wasserdampf gebildet wird, beweist schon der Umstand, dass sich eine Probe niedrigschmelzenden Körpers vollständig, wenn auch erst nach vielen Destillationen, in hochschmelzenden überführen lässt. Ferner müsste ich ja einen Körper erhalten haben, dessen Schmelzpunkt, nach Entfernung des hochschmelzenden anderswo als bei 52° liegen müsste, was indess nicht der Fall war, denn die letzten Destillationsreste ergaben nach dem Umkrystallisiren noch einen Schmelzpunkt von 52°.

Dass auch der bei 52° schmelzende Nitrokörper eine durchaus einheitliche Substanz ist, bewies ich, indem ich ihn durch gebrochene Krystallisation aus heissem Alkohol in 11 Fraktionen zerlegte. Sämmtliche, von der ersten bis zu der aus der letzten Mutterlauge erhaltenen Fraktion schmolzen bei 52° und behielten diesen Schmelzpunkt bei oftmaligem Umkrystallisiren bei. Nur durch Destillation mit Wasserdampf waren sie in die hochschmelzende Modification zu verwandeln.

#### Einwirkung von Brom auf die Dinitrothiophene.

Ich liess Brom auf die beiden isomeren Dinitrothiophene einwirken, um zu untersuchen, ob die eventuell resultirenden Bromprodukte identisch seien oder nicht.

Unter gewöhnlichem Druck wirkte Brom nicht ein.

Ich verfuhr deshalb so, dass ich im zugeschmolzenen Rohr auf ein Molekül des bei 52° schmelzenden Körpers ein Molekül Brom unter Zusatz einer geringen Menge Jods einwirken liess. Anfangs erhitze ich die Röhre 2—3 Stunden auf 140—150°, bei welcher Temperatur aber noch keine Reaktion eintrat. Erst nach längerer Einwirkung bei 180° bis 200° reagierten die beiden Körper auf einander. Der Röhreninhalt wurde herausgenommen, auf dem Wasserbade einige Zeit zur Zertreibung wenig überschüssigen Broms erwärmt und hernach in heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle gereinigt. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung krystallisirten schöne, weisse, glänzende Nadeln mit dem Schmelzpunkt von 112° aus. Die Mutterlauge enthielt noch unverändertes Dinitrothiophen.

Eigenschaften und Analyse des bei 112° schmelzenden Körpers (er war vollkommen stickstofffrei) zeigten aber, dass er kein Bromderivat des Dinitrothiophens sei, sondern dass bei der Einwirkung des Broms bei höherer Temperatur die beiden Nitrogruppen herausgenommen werden und dann Tetrabromthiophen entsteht, welcher Körper schon von V. Meyer und Kreis<sup>1)</sup> beschrieben wurde.

Ein ähnlicher Versuch mit dem isomeren Dinitrothiophen (F. P. 78°) führte zu demselben Resultat.

#### Krystallographische Bestimmung der beiden isomeren Dinitrothiophene.

Da es mir bisher nicht gelungen ist, die beiden Isomeren durch Ueberführung in Derivate näher zu charakterisiren, so nahm ich die grosse Freundlichkeit von Hrn. Prof. H. Groth in München in Anspruch, der eine krystallographische Untersuchung der Nitrokörper in seinem Institut von Hrn. Dr. Vater ausführen liess.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle den genannten Herren für ihre Bereitwilligkeit und ihr freundliches Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Das Resultat der Untersuchung war in Kurzem folgendes:

Dinitrothiophen. Schmelzpunkt 52°.

Krystalssystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.755 : 1 : 0.568.$$

$$\beta = 59^\circ 28'.$$

Beobachtete Formen: (001) 0P; (011) P ∞; (021) 2P ∞;  
(010) ∞ P ∞; (110) ∞ P; (210) ∞ P  $\frac{1}{2}$ ; (100) ∞ P  $\frac{1}{\infty}$ .

$$110 : \bar{1}10 = 66^\circ 4'.$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2172.

Dinitrothiophen. Schmelzpunkt 78°.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1.606:1:1.908.$$

$$\beta = 74^\circ 21\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: (001) 0P; (101) — P  $\frac{1}{\infty}$ ; ( $\bar{2}01$ ) 2P  $\frac{1}{\infty}$ ;  
( $\bar{1}02$ )  $\frac{1}{2}$ P  $\frac{1}{\infty}$ ; (110)  $\infty$  P.

$$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 65^\circ 46'.$$

Hier möge auch noch eine Notiz über die

Krystallform des Mononitrothiophens

Platz finden, welche ich ebenfalls der Güte des Hrn. Prof. Groth verdanke:

Mononitrothiophen. Schmelzpunkt 44°.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Die Krystalle zeigen die Combination eines Prismas m mit einer schiefen Endfläche c.

Die Winkel sind:

$$m:m \text{ vorn} = 110^\circ 3' \text{ Normalenwinkel,}$$

$$m:c \text{ »} = 70^\circ 44' \text{ »}$$

Weil an keinem Krystall eine weitere Domen- oder eine Pyramidenfläche auftrat, so konnte keine Berechnung des Achsenverhältnisses vorgenommen werden.

Da weder die Bildungsweisen noch die krystallographischen Bestimmungen der beiden isomeren Dinitrothiophene mit Sicherheit entscheiden, ob eine chemische oder nur eine physikalische Isomerie vorliege, so wird zur Beantwortung dieser Frage ein anderer Weg eingeschlagen werden müssen, worüber ich dann später zu berichten gedenke.

Empfindlichkeit der Farbenreaktion des Dinitrothiophens mit Alkohol und Kali.

Hier sei mir gestattet, eine Notiz über die Empfindlichkeit der in einem früheren Hefte<sup>1)</sup> beschriebenen Farbenreaktion des Dinitrothiophens mit Alkohol und Kali anzufügen.

Zum Zwecke dieser Bestimmung ging ich von einer Lösung aus, die in 100 ccm Alkohol 1 g Dinitrothiophen enthielt und verdünnte diese dann folgendermaassen:

1 g gelöst in 100 ccm.

Davon I.	1 ccm (entsprech.	0.01 g Subst.)	verdünnt auf	100 ccm
» II.	1 ccm (	» 0.0001 g »)	»	» 100 ccm
» III.	10 ccm (	» 0.00001 g »)	»	» 100 ccm
» IV.	50 ccm (	» 0.000005 g »)	»	» 100 ccm

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2780.

Von dieser äusserst verdünnten Lösung gaben 2 ccm in einem circa 7 mm weiten Röhrchen mit einem kleinen Tropfen sehr stark verdünnter Kalilauge noch eine deutlich sichtbare Rothfärbung. Es ist also möglich, eine Spur von nur 0.0000001 g noch deutlich zu erkennen.

Mononitrothiophensulfosäure,  $C_4H_3S \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3H \end{smallmatrix}$ .

Wie schon früher erwähnt, bildet Mononitrothiophen eine wohl charakterisirte Sulfosäure. Gewöhnliche Schwefelsäure wirkt bei einigem Erwärmen, rauchende dagegen unter spontaner Erwärmung auf Mononitrothiophen ein.

Zur Darstellung der Säure übergoss ich 3 g Mononitrothiophen mit 8 g rauchender Schwefelsäure. Das Produkt wurde in Wasser gegossen und mit Bleicarbonat in der Wärme neutralisirt. Das Filtrat wurde dann mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Entfernung des Schwefelbleis eingedampft. Nach einmaligem Umkrystallisiren wurde die freie Säure in reinem Zustande erhalten. Sie bildet weisse, äusserst hygroskopische Krystalle, die beim Erhitzen wieder in Mononitrothiophen übergehen.

Mit Zinn und Salzsäure behandelt, tritt lebhafte Reaction ein, aber unter Zerstörung des Thiophenmoleküls, da sich hierbei Schwefelzinn abscheidet.

Mit Schwefelammonium erhält man eine an anderer Stelle<sup>1)</sup> beschriebene Farbenreaction.

Um die Säure zu charakterisiren, habe ich einige Salze, das Chlorid und das Amid, dargestellt und analysirt.

Kaliumsalz,  $C_4H_3S \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3K \end{smallmatrix}$ .

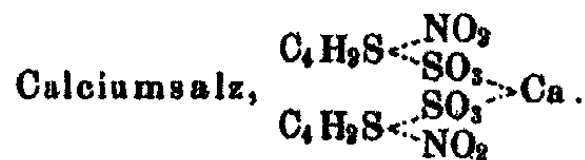
Aus der wässerigen Lösung der freien Säure erhält man durch vorsichtiges Neutralisiren mit reiner Potasche das Kaliumsalz, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Durch Umkrystallisiren erhält man es in schwach grauen, glänzenden Nadeln.

Analyse des Kaliumsalzes:

0.1544 g Substanz (bei 120—130° getrocknet) ergab 0.0547 g  $K_2SO_4$ , entsprechend 0.024560 g  $K_2$ .

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S_2O_5NK$
K	15.90	15.79 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2779.



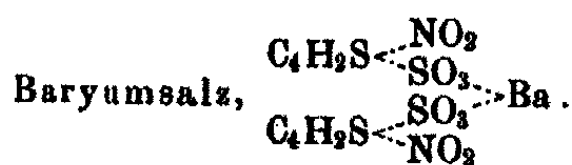
Das Calciumsalz wurde aus der freien Säure erhalten durch Kochen ihrer Lösung mit einem Ueberschuss von reinem Calciumcarbonat.

Nach dem Abfiltriren und Eindampfen der Lösung erhält man das Calciumsalz in Form einer weissen, krystallinischen Masse.

Die Analyse ergab:

0.1862 g Substanz (bei 120—130° getrocknet) gab 0.0551 g  $\text{CaSO}_4$ ,  
entsprechend 0.016199 g Ca.

	Gefunden.	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_4\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ca}$
Ca	8.69	8.77 pCt.

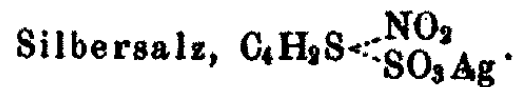


Das Baryumsalz wurde auf gleiche Weise, wie das Calciumsalz, aus der freien Säure mit Baryumcarbonat erhalten.

Die Analyse ergab:

0.2928 g Substanz (bei 130° getrocknet) gaben 0.1247 g  $\text{BaSO}_4$ ,  
entsprechend 0.073332 g Ba.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_4\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ba}$
Ba	25.04	24.77 pCt.

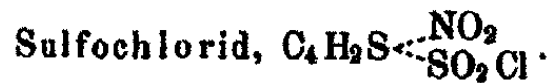


Das Silbersalz wurde aus der freien Säure mit aufgeschlämmtem Silbercarbonat erhalten.

Die Analyse ergab:

0.1781 g Substanz (130° getrocknet) geben 0.060482 g Ag.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5\text{NAg}$
Ag	33.96	34.17 pCt.



Das Sulfochlorid wurde nach bekannter Methode durch Zusammenreiben des bei 130° getrockneten Kaliumsalzes mit etwas mehr als der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid erhalten. In der Kälte trat noch keine Reaktion ein, sondern erst nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen



und das abgeschiedene Oel einige Male mit Wasser gewaschen. Das Sulfochlorid wurde dann mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle behandelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dickes, schweres Oel, welches, trotz langem Stehen, nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es besass den charakteristischen Geruch eines Sulfochlorids.

Die Analyse ergab:

Chlorbestimmung:

0.1579 g Substanz gaben 0.10033 g AgCl, entsprechend 0.02481 g Cl.

Schwefelbestimmung:

0.15.79g Substanz gaben 0.3202 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.044017 g S.

	Gefunden	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> Cl
Cl	15.71	15.60 pCt.
S	27.88	28.13 »



Das Sulfochlorid wird mit Ammoncarbonat unter zeitweiligem Erwärmen zusammengerieben, bis die Masse fest geworden und der Ueberschuss von Ammoncarbonat verjagt ist. Man wäscht dann mit kaltem Wasser aus, löst in heissem auf, kocht mit Thierkohle und filtrirt heiss. Beim Erkalten scheiden sich im Filtrat feine, weisse Nadelchen aus.

Wird dieses Produkt abgesaugt und nochmals umkrystallisirt, so erhält man das Sulfamid in reinem Zustande. Der Schmelzpunkt liegt bei 172—173° (uncorrig.).

Die Analyse ergab:

0.1623 g Substanz gab bei 726 mm Barometerstand und 20° Temperatur 19.9 ccm Stickstoff.

0.1348 g Substanz gab 0.3014 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.041435 g S.

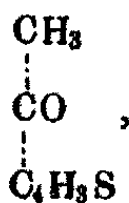
	Gefunden	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
N	13.38	13.46 pCt.
S	30.73	30.77 »

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

107. Arnold Peter: Untersuchungen über das  $\beta$ -Acetothiënon und seine Derivate.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das früher von mir beschriebene Acetothiënon,



welches bei vollständiger Oxydation  $\beta$ -Thiophensäure liefert, giebt bei gemässiger Sauerstoffzufuhr:

$\beta$ -Thiënylglyoxylsäure,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}---\text{CO}---\text{COOH}$ .

Wird die Oxydation des Acetothiënon in der sogleich zu beschreibenden Weise geführt, so entsteht das Mittelprodukt zwischen Acetothiënon und Thiophensäure, die Thenoylameisensäure. [Das Radikal  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}---\text{CO}---$  wird von V. Meyer »Thenoyl« genannt.] Es wird eine Lösung von 7.5 g Kaliumpermanganat in 750 g Wasser hergestellt und 3 g Kalihydrat dazu gegeben. In dieselbe werden 3 g Acetothiënon eingetragen. Die Oxydation vollzieht sich in der Kälte in einigen Stunden. Ist die überstehende Flüssigkeit farblos, so wird filtrirt und das Filtrat angesäuert, wobei jede Erwärmung vermieden werden muss. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt, aus welchem die Säure in schönen strahligen Gebilden krystallisirt. Wird dieselbe nur gut abgepresst, so zeigt sie immer einen Schmelzpunkt unter  $60^\circ \text{C}$ ., währenddem sie nach einigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure bei  $86^\circ \text{C}$ . zu einem wasserhellen Oel schmilzt, doch beginnt sie schon bei  $78^\circ$  zu erweichen. Da der Procentgehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff sehr wenig von dem der Thiophensäure abweicht, so wurde die Schwefelbestimmung ausgeführt.

0.1634 g Substanz gaben 0.2470 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.033923 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3$
S	20.75	20.51 pCt.

Wird die ätherische Lösung der Säure rasch verdunstet, so hinterbleibt diese als ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches aber bald krystallisirt. Die Säure ist in Wasser, namentlich in warmem, sehr leicht löslich, sie fällt auch aus concentrirten Lösungen beim Erkalten nicht aus, wird aber der wässrigen Lösung durch Aether entzogen. Wird Thiënylglyoxylsäure mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so bildet sich ein ähnlicher rother Farbstoff, wie nach Claisen aus Phenylglyoxylsäure und (activem) Benzol. Thenoylameisensäure in ziemlich viel Eisessig gelöst, lässt

auf Zusatz eines Gemenges von  $\frac{2}{3}$  Eisessig und  $\frac{1}{3}$  concentrirter Schwefelsäure zuerst eine braune Färbung entstehen, dann tritt ein Blaugrün hervor, welches bei weiterem Zusatz von Schwefelsäuregemisch in Tiefgrün übergeht; wird noch mehr concentrirte Schwefelsäure zugegeben, so entstehen nacheinander violette, rothe, blauviolette, blaue Farbentöne. Das Tiefblau verändert sich beim Zusatz von Schwefelsäure nicht mehr, auf Wasserzusatz tritt Missfärbung ein.

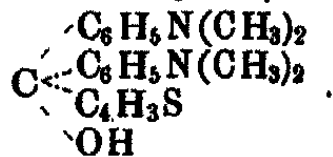
Wird die analoge Phenylglyoxylsäure erhitzt, so bildet sich nach Claisen hauptsächlich Benzoësäure und Kohlenoxyd, zum kleineren Theile Benzaldehyd und Kohlensäure. Beim Erhitzen von Thiönylglyoxylsäure, welches, um allfällig gebildeten Aldehyd nicht zu oxydiren, im Wasserstoffstrom ausgeführt wurde, bildet sich ein gelblich gefärbtes, hoch siedendes Oel. Dasselbe ist nach seiner Entstehungsart und seinen Eigenschaften jedenfalls  $\beta$ -Thiophenalddehyd,  $C_4H_3S-COH$ .

Das Oel zeigte einen Geruch, der äusserst ähnlich demjenigen des Benzaldehyd ist, aber zugleich an Furfurol erinnert, was bei den nahen Beziehungen des Thiophenalddehyds zum Furfurol nicht befremden kann.



Da die Menge leider für eine Analyse nicht ausreichte, so wurde behufs Agnoscirung das Oel mit Dimethylanilin mittelst Chlorzink condensirt, wobei sich das dem Malachitgrün entsprechende Thiophengrün bildet. Dieser Farbstoff liefert eine Leukobase, welche durch Oxydation wieder in die Farbbase übergeht. Diese bildet mit wenig Säure grüne Farbstoffe, mit mehr Säure entstehen rothe Nüancen. Wird eine solche Farbstofflösung mit Alkali übersättigt, so fällt ein röthlich gefärbter Körper, voraussichtlich

Tetramethyldiamidodiphenylthiönylcarbinol,



Mittelst der Nitroprussidreaktion ist in diesem Körper kaum Schwefel nachzuweisen, dagegen wohl als Schwefelsäure, wenn diese Base mit rauchender Salpetersäure oxydirt wird.

Die grün gefärbten Salze färben Seide sehr schön grün, die Farbe besitzt nicht den kupfergrünen Stich, wie das Malachitgrün, sondern mehr einen Gelbstich, welche Nüance sehr vortheilhaft bei künstlicher Beleuchtung hervortritt. Auf der Faser haftet der Farbstoff sehr gut und zeigt auch da dem Malachitgrün entsprechende Eigenschaften. Bei Erzeugung der Leukobase wird durch den Luftsauerstoff schon viel mehr Farbbase gebildet, als dies bei der Condensation des Benzaldehyds mit Dimethylanilin der Fall ist.

Um bei der Erzeugung des Farbstoffs die Isolirung des Thiophen-  
aldehyds zu umgehen, versuchte ich denselben im Entstehungszustand  
schon zu condensiren, indem ich in ein Gemisch von Dimethylanilin,  
Chlorzink und wenig Wasser Thiönylglyoxylsäure eintrug und erhitze.  
Es trat in der That Bildung von Thiophengrün in ausgiebigem Maasse  
ein. Diese Reaktion kann zum Nachweis von Thiönylglyoxylsäure  
sehr gut benutzt werden. Wenngleich ich für die Körper, die diesen  
Versuchen zu Grunde liegen, bis jetzt keine Analysenbelege erbrachte,  
so glaubte ich doch, dieselben hier erwähnen zu sollen.

#### Analoge Versuche in der Benzolreihe.

In der gleichen Art, wie ich aus Acetothiönon Thiönylglyoxyl-  
säure erhielt, versuchte ich aus Acetophenon Phenylglyoxylsäure dar-  
zustellen. Allein die Versuche ergaben bis jetzt nur negative Resultate.  
Es bildete sich Benzoëssäure, welche mit aktivem Benzol keine  
Färbung erzeugt, somit vollständig frei von Phenylglyoxylsäure war  
und den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Daneben liess sich unan-  
gegriffenes Acetophenon wieder gewinnen.

Dagegen waren die Versuche, aus Phenylglyoxylsäure Ma-  
lachitgrün direct darzustellen, von Erfolg begleitet. Werden  
Phenylglyoxylsäure, Dimethylanilin und Chlorzink unter  
Zusatz von etwas Wasser erhitzt, so tritt bald die Bildung von  
Malachitgrün, resp. dessen Leukobase ein.

#### Isonitrosothiönylessigsäure, $C_4H_3S--CNOH--COOH$ .

Zur vollständigen Charakterisirung der Thiönylglyoxylsäure als  
Ketonsäure stellte ich deren Isonitrosoverbindung dar. Das Natrium-  
salz der Thenoylameisensäure wurde mit der berechneten Menge  
Hydroxylamin und Soda versetzt und einige Zeit stehen gelassen.  
Nach dem Ansäuern fällt die Isonitrosäure in feinen, blendend weissen  
Nädelchen. Dieselben abgepresst und getrocknet, schmolzen bei  $136^{\circ} C$ .  
unter schwacher Zersetzung. Die Analyse ergab:

0.0726 g Substanz gaben 5.15 ccm Stickstoff bei  $16^{\circ}$  und 715 mm  
Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3SNO_2$
N	7.77	8.19 pCt.

#### Chlorirung des $\beta$ -Acetothiönons.

##### Monochlor- $\beta$ -Acetothiönon, $C_4H_3S--CO--CH_2Cl$ .

Bei der grossen Substitutionsfähigkeit der Wasserstoffatome des  
Thiophenkerns schien es von Interesse, zu prüfen, ob bei einer  
Chlorirung des Acetothiönons in der Hitze eine Substitution in der  
Seitenkette stattfindet — wie ja auch Graebe ein in der Seitenkette

chlorirtes Acetophenon erhielt —, oder ob ein im Kern substituirtes Acetothiënon entsteht. Wird Chlor in den Dampf von siedendem Acetothiënon eingeleitet, so findet reichliche Salzsäurebildung statt, während die Flüssigkeit sich dunkel färbt. Sobald so viel Chlor aufgenommen ist, als der Entstehung von Monochloracetothiënon entspricht, wird die Chlorirung unterbrochen und das Produkt destillirt. Der bei 240—250° (uncorr.) übergehende Theil in eine Kältemischung gebracht, erstarrt zu einem Krystallbrei. Werden die Krystalle abgepresst und nochmals destillirt, so erstarrt das Destillat ohne Weiteres zu einer blendend weissen Krystallmasse. Das Monochlor- $\beta$ -acethothiënon siedet ohne Zersetzung bei 259° corr. und schmilzt bei 47°. Der Körper reizt die Augen auf's Heftigste. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1290 g Substanz gaben 0.1166 g Chlorsilber, entsprechend 0.02884 g Chlor.

0.1400 g Substanz gaben 0.2022 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.02777 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> SOCl.
Cl	22.35	22.12 pCt.
S	19.84	19.94 »

Zur Oxydation der Verbindung wurde dasselbe Gemisch verwendet, welches zur Herstellung der  $\beta$ -Thiophensäure aus Acetothiënon dient. Die Oxydation geht etwas langsamer, als beim Acetothiënon vor sich. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Braunsteins wird die Flüssigkeit angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen desselben wird der Rückstand mit Ammoniak behandelt und filtrirt, um die Säure von unverändertem Chloracetothiënon zu trennen. Nach dem Ansäuern des Filtrats und Ausschütteln mit Aether lässt sich aus demselben eine chlorfreie Säure isoliren, welche scharf bei 124.5° schmilzt, sublimirt etc. und alle Reaktionen der  $\beta$ -Thiophensäure zeigt. Damit ist endgültig bewiesen, dass das Chlor in die Methylgruppe eingetreten ist.

In diesen Berichten<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass bei direkter Nitrirung des Acetothiënon sich zwei isomere Mononitroacetothiënone bilden. Folgendes will ich noch ergänzend beifügen:

#### Mononitroacetothiënon, F. P. 122.5° C.

Dasselbe ist löslich in Aether, Alkohol, wenig in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser, welches dann eine gelbe Färbung annimmt. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, sehr feinen, seideglänzenden Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2647.

Mononitroacetothiënon, F. P. 86° C.

In Bezug auf Löslichkeit ist dasselbe analog dem höher schmelzenden Mononitroacetothiënon, nur ist die Löslichkeit grösser, namentlich in Bezug auf Aether und Alkohol.

Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten der beiden Isomeren gegen Alkalien. Wird eine alkoholische Lösung des niedriger schmelzenden Nitroacetothiënon mit einer Spur Kali versetzt, so tritt plötzlich eine purpurrothe Färbung ein, welche sofort in ein Gelbroth übergeht und nach einigen Minuten in Braun.

Wird dagegen zur alkoholischen Lösung des höher schmelzenden Nitroacetothiënon eine Spur Kali zugesetzt, so tritt nur Gelbfärbung ein, welche erst nach einiger Zeit in Braun umschlägt. Es ist dies ein bequemes Mittel, um den höher schmelzenden Nitrokörper auf seine Reinheit zu prüfen.

Dinitro- $\beta$ -acetothiënon,  $C_4H(NO_2)_2S \text{---} CO \text{---} CH_3$ .

Wird Nitroacetothiënon vom Schmelzpunkt 122.5° C. mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.28 behandelt, so bildet sich neben Nitrosäuren ein höher nitrirtes Produkt, ein Dinitroacetothiënon. Dasselbe schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 166—167°. Dieser Körper wird durch Abfiltriren von der Salpetersäure erhalten. Seine Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1936 g Substanz gaben 23.7 ccm Stickstoff bei 18° C. und 722 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4SN_2O_5$
N	13.36	12.96 pCt.

Aus dem Nitroacetothiënon (F. P. 86°) wurde ebenfalls auf analoge Art ein höher nitrirtes Produkt erhalten. Der Körper färbte sich bei 160° dunkel und schmolz theilweise unter Zersetzung bei 165°. Es hat sich also dasselbe Dinitroacetothiënon gebildet, was auch erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass bei der Bildung der Mononitroacetothiënone beide Isomere in nahezu gleicher Quantität entstehen, also die Substitutionsfähigkeit zweier Wasserstoffatome im  $\beta$ -Acetothiënon durch die Nitrogruppe die gleiche zu sein scheint.

Nitro- $\beta$ -thiënylglyoxylsäure,  $C_4H_2(NO_2)S \text{---} CO \text{---} COOH$ .

Werden die Mononitroacetothiënone mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15 auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt, so geht fast Alles in Lösung. Diese wird mit Aether ausgeschüttelt, der Rückstand des Aetherauszuges mit Ammoniak behandelt und die ammoniakalische Lösung zur Entfernung unangegriffenen Nitroacetothiënon filtrirt. Das Filtrat wird angesäuert und mit Aether behandelt. Der Rückstand des ätherischen Auszuges liefert die neue Säure als schwach

gelblich gefärbte, krystallinische Masse. Analysirt wurde nur die eine Nitro- $\beta$ -thiénylglyoxylsäure, welche durch Oxydation des bei 122.5° schmelzenden Nitroacetothiënons erhalten worden war.

0.0974 g Substanz gaben 6.5 ccm Stickstoff bei 19° und 717 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3SN_2O_5$
N	7.25	6.96 pCt.

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 92° C. Sie beginnt aber schon bei 78° C. zu erweichen. Die Nitro- $\beta$ -thiénylglyoxylsäure giebt mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure eine violettrothe Farbenreaktion, analog den Nitrophenylglyoxylsäuren.

Schon in meiner ersten Mittheilung wies ich darauf hin, dass vielleicht durch die Darstellung eines bromirten Nitroacetothiënons ein dem Indigo ähnlicher Körper erhalten werden könnte. Durch die Darstellung dieser Nitrothiénylglyoxylsäuren hat sich hierzu ein zweiter Weg eröffnet, indem das innere Anhydrid einer Ortho-Amidothiénylglyoxylsäure als das Isatin der Thiophenreihe aufzufassen ist.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 108. Arnold Peter: Zur Kenntniss der isomeren Thiophenmonocarbonsäuren.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit machte ich in diesen Berichten<sup>1)</sup> die Mittheilung, dass bei der Oxydation des Acetothiënons eine Thiophensäure entstehe vom Schmelzpunkt 124.5° C., welche mit keiner der bekannten Thiophensäuren genau übereinstimmte ( $\alpha$ -Säure 118°,  $\beta$ -Säure 126°):

In der Folge gelang es mir aber doch dieselbe als  $\beta$ -Thiophensäure, die von Nahnsen zuerst dargestellt ist<sup>2)</sup>, sicher zu characterisiren. Ich führte die Säure zuerst in ihr Chlorid über. Dasselbe siedet bei 206° C. corr. Dies wurde in das Amid verwandelt durch Verreiben mit Ammoncarbonat und nachheriges schwaches Erwärmen. Das Amid krystallisirt aus Wasser in Formen, wie sie Nahnsen für sein Amid angiebt, aus Aetheralkohol in feinen, blendend weissen, strahlig gruppirten Nadelchen vom Schmelzpunkt 176° C. Eine Vergleichung von Nahnsen's Präparat mit dem meinigen ergab scharf den gleichen Schmelzpunkt, 176° C.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2645.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2192.

Eine Analyse zeigte folgende Werthe: 0.2124 g Substanz gaben 21.4 ccm Stickstoff bei 17° Temperatur und einem Barometerstand von 714 mm

	Gefunden	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> SNO
N	10.97	11.02 pCt.

Die  $\beta$ -Thiophensäure gleicht darin der Benzoësäure, dass ihr Schmelzpunkt, trotz anscheinend absoluter Reinheit, doch zuweilen ein wenig zu niedrig gefunden wird.

Es blieb mir nur noch übrig, die Verschiedenheit meiner Säure von der  $\alpha$ -Thiophensäure zu zeigen, was bei der geringen Differenz der Schmelzpunkte um so eher wünschenswerth war. Zu diesem Zwecke stellte ich das noch unbekannte

Chlorid und Amid der  $\alpha$ -Thiophensäure, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S -- CONH<sub>2</sub> dar.  $\alpha$ -Thiophensäure wird, wie V. Meyer und H. Kreis beschrieben<sup>1)</sup>, nach der Methode von Merz aus  $\alpha$ -thiophensulfosaurem Blei erhalten.

Im Besitze grösserer Mengen  $\alpha$ -Thiophennitril bestimmte ich den Siedepunkt desselben zu 200° corr. V. Meyer und H. Kreis geben ca. 190° (uncorr.) an, was mit dem direct beobachteten Siedepunkt stimmt. Das Nitril wurde auf Thiophensäure verarbeitet und dieselbe in ihr Chlorid übergeführt.  $\alpha$ -Thiophensäurechlorid ist von  $\beta$ -Thiophensäurechlorid nicht zu unterscheiden. Es siedet ebenfalls bei 206° corr. Aus dem  $\alpha$ -Thiophensäurechlorid wurde das Amid in bekannter Art hergestellt. Letzteres krystallisirt aus Wasser in kleinen, zu unregelmässigen Gruppen vereinigten Krystallen, aus Aether in feinen, blendend weissen Nadelchen. Die Analyse ergab:

0.1682 gr Substanz gaben 16.4 cm Stickstoff bei 17° Temperatur und 726 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> SNO
N	10.80	11.02 pCt.

Der Schmelzpunkt des Amids liegt nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 171.5° C.

Wenn schon durch die verschieden schmelzenden Amide die beiden Thiophensäuren als isomer charakterisirt wurden, so gelang es zudem dies in bestimmter Weise zu bestätigen durch die Darstellung der isomeren Dibromthiophensäuren. Die Dibrom- $\beta$ -thiophensäure ist von Hrn. Bonz kürzlich dargestellt, während die

Dibrom- $\alpha$ -Thiophensäure, C<sub>4</sub>HBr<sub>2</sub>S -- COOH,

von mir bereitet worden ist. Wird  $\alpha$ -Thiophensäure mit Brom im Ueberschuss behandelt, so entweicht reichlich Bromwasserstoff. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2174.



Einwirkung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt. Ist auf Zusatz von neuen Mengen Brom keine Einwirkung mehr zu beobachten, so wird das Reactionsprodukt nach Beseitigung des Broms und Bromwasserstoffs in Alkohol gelöst und nöthigenfalls mit Thierkohle entfärbt. Aus Alkohol krystallisirt die gebromte Säure in blendend weissen, kurzen Nadelchen. Eine Analyse ergab:

0.1754 gr Substanz gaben 0.2320 gr AgBr entspr. 0.09872 gr Br.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2Br_2SO_2$
Br	56.28	55.95 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 209—211°.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 100. Karl Egli: Ueber die beiden isomeren Thiotolene (Methylthiophene).

(Eingegangen am 24. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem im März 1884 von V. Meyer und H. Kreis<sup>1)</sup> aus dem Theertoluol ein Methylthiophen isolirt und später nach der Fittigschen Synthese aus Jodthiophen, Jodmethyl und Natrium von denselben ebenfalls ein solches<sup>2)</sup> erhalten worden war, handelte es sich darum, zu untersuchen, ob die beiden so dargestellten Thiotolene  $(C_4H_3S)CH_3$ , welche den gleichen Siedepunkt haben, mit einander identisch oder aber isomer seien. Zur Entscheidung dieser Frage wurden die folgenden Untersuchungen vorgenommen.

##### Tribromthiotolen aus synthetischem Thiotolen.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der von V. Meyer und H. Kreis<sup>2)</sup> beschriebenen Methode durch Einwirkung von 12 g Natrium auf eine ätherische Lösung von 27.5 g Jodthiophen und 24 g Jodmethyl dargestellt. Nachdem am siebenten Tage die Reaktion zwischen diesen Körpern eingetreten war, liess sich leicht ein constant bei 112—113° siedendes Thiotolen erhalten. Dasselbe wurde behufs Bromirung mit schwachem Bromwasser geschüttelt, — Brom ohne Verdünnungsmittel bewirkt Verharzung — und zur Vollendung der Reaktion in der Kälte

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 787.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 787.

mit einem Ueberschuss von Brom behandelt. Nach Vertreibung des überschüssigen Broms hinterblieb eine feste, gelbliche Masse, aus welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Entfärben mit Knochenkohle ein reiner Körper erhalten wurde, dessen Analyse auf die Formel  $C_4Br_3SCH_3$  = Tribrommethylthiophen stimmt.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.2332 g Substanz gab 0.3950 g AgBr und 0.1608 g  $BaSO_4$  entsprechend  
0.1681 g Brom und 0.0221 g Schwefel,  
II. 0.2279 g Substanz gab 0.3661 g AgBr + 0.0096 g Ag entsprechend  
0.1629 g Brom.

	Gefunden		Ber. für $C_4Br_3SCH_3$
	I.	II.	
Br	72.00	71.48	71.64 pCt.
S	9.47	—	9.55 »

Der Körper, dessen Untersuchung schon früher von Hrn. Wrampel-meyer begonnen worden war, bildet bis 3 cm lange, farblose, seidenglänzende Nadeln, die constant bei  $86^\circ$  schmelzen und sich weder unzerstört destilliren noch sublimiren lassen. Sie sind leicht in Aether und heissem Alkohol löslich; in kaltem Alkohol lösen sie sich schwer. Um zu untersuchen, ob nicht ein Theil des Broms vielleicht in die Seitenkette eingetreten sei, wurde der Körper einige Zeit mit alkoholischem Kali gekocht. Doch wurde er durch diese Behandlung nicht im mindesten angegriffen; das Brom hat also nur die Kernwasserstoffatome des Thiotolens ersetzt.

Das

#### Tribromthiotolen aus Theerthiotolen

wurde von V. Meyer und H. Kreis<sup>1)</sup> dargestellt und untersucht. Dasselbe gleicht dem oben beschriebenen Körper aus synthetischem Methylthiophen einigermaßen, doch liegt der Schmelzpunkt bei  $74^\circ$ , also  $12^\circ$  niedriger. Die beiden so weit differirenden Schmelzpunkte wurden bei Proben, die oftmals umkrystallisirt waren, und bei zahlreichen Präparaten verschiedener Darstellung constant und unveränderlich wiedergefunden.

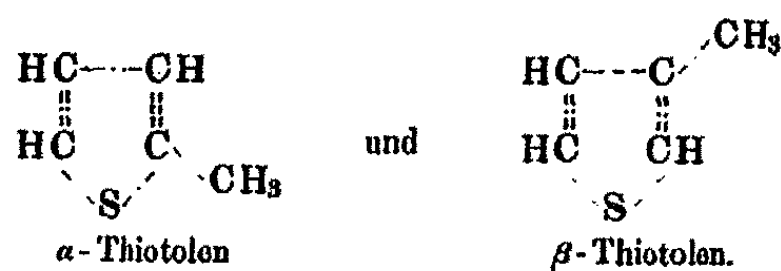
Die beiden Tribromkörper aus den Thiotolenen verschiedenen Ursprungs sind somit nicht identisch, und es mussten also die beiden Thiotolene verschieden constituirte Verbindungen sein.

Die Isomerie der Thiotolene haben wir uns nach den von V. Meyer ausgesprochenen Ansichten über die Constitution des Thiophens und seiner Derivate<sup>2)</sup> so vorzustellen, dass in dem einen Methylthiophen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 787.

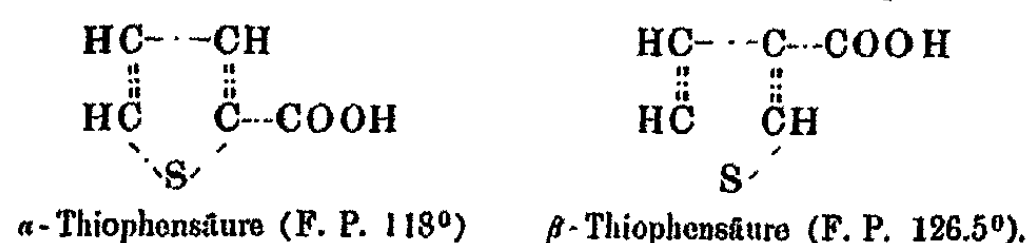
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1563, siehe auch vorhergehende Abhandlung.

die Methylgruppe sich zum Schwefel in der  $\alpha$ -Stellung befinde, im andern hingegen in der  $\beta$ -Stellung:



Um nun die Stellung der Methylgruppen in den beiden Isomeren zu bestimmen, wurden die Thiotolene der Oxydation unterworfen. Es war zu erwarten, dass bei dieser Operation die Methylgruppen zu Carboxylgruppen oxydiert werden und so zwei isomere Thiophenmonocarbonsäuren,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOOH}$ , entstehen. Zwei Säuren dieser Zusammensetzung sind aber bereits bekannt und auch über die Stellung der Carboxylgruppen in denselben sind bereits Ansichten ausgesprochen.

Man betrachtet die niedriger schmelzende Thiophensäure als die  $\alpha$ -Verbindung, die höher schmelzende als die  $\beta$ -Verbindung:



#### Oxydation des synthetischen Aethylthiophens.

Da man bei der Synthese der Homologen des Thiophens nach Fittig vom Jodthiophen ausgeht und aus diesem Körper von Nahnsen<sup>1)</sup> nach der Wurtz'schen Synthese mit Chlorkohlensäureäther die  $\beta$ -Thiophensäure erhalten wurde, liess sich von vornherein erwarten, durch Oxydation des synthetischen Thiotolens zur  $\beta$ -Thiophensäure zu gelangen. Da nun aber das synthetische Methylthiophen viel schwieriger zu gewinnen ist, als die höheren Homologen<sup>2)</sup>, wurde zum Oxydationsversuch das Aethylthiophen genommen. Da sowohl Aethyl- als Methylthiophen aus demselben Jodthiophen nach der gleichen Methode dargestellt werden, beide also die Alkylgruppe in der gleichen Stellung haben müssen, so ist eine solche Abänderung des Versuches ohne Beeinträchtigung seiner Beweiskraft gestattet.

6.5 g Aethylthiophen wurden mit einer Lösung von 37 g Kaliumpermanganat und 95 g Natron in 3 l Wasser in einem Kolben in der Kälte so lange geschüttelt, bis die rothe Farbe derselben sich in grün

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2192.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1558.

verwandelt hatte; dann wurde sie zur Beschleunigung der Oxydation auf dem Wasserbad erwärmt. Nach ca. 3 Stunden hatte sich die Lösung entfärbt und wurde vom ausgeschiedenen Mangandioxyd abfiltrirt. Nach dem Ansäuern derselben wurde mehrere Male mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung verdunstet.

Es hinterblieb ein gelbes Oel, das zur Reinigung in Ammoncarbonat gelöst wurde. Um alle nicht sauren Bestandtheile zu entfernen, wurde diese Lösung ausgeäthert, mit Thierkohle entfärbt, dann wieder angesäuert und die durch die Oxydation entstandene Säure durch Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand war wieder flüssig, erstarrte aber nach längerem Stehen im Exsiccator zu fein verfilzten Nadelchen. Aus Wasser umkrystallisirt, getrocknet und mehrmals sublimirt, zeigte die Substanz alle Eigenschaften der  $\beta$ -Thiophensäure, namentlich den gleichen Schmelzpunkt =  $126.5^{\circ}$ .

Eine Analyse ergab folgende Daten:

0.1399 g Substanz gab 0.2550 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.03502 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOOH}$
S	25.03 pCt.	25.00.

Durch dieses Resultat der Oxydation ist bewiesen, dass im Aethylthiophen die Alkylgruppe sich in der  $\beta$ -Stellung befindet. Folglich muss sie diese Stellung in allen aus Jodthiophen dargestellten Homologen einnehmen, also auch im synthetischen Thiotolen.

#### Thienylglyoxylsäure aus Aethylthiophen.

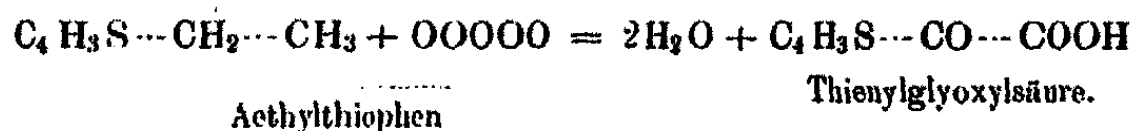
Beim Umkrystallisiren der  $\beta$ -Säure aus Wasser nahm letzteres eine gelbliche Farbe an und da scheinbar eine grössere Menge Säure darin gelöst blieb, extrahirte ich dasselbe mit Aether und bekam beim Verdunsten des Aethers ein Oel, das im Exsiccator erst nach 3 Tagen erstarrte. Der feste Körper, ebenfalls eine Säure, schmolz bei  $72^{\circ}$  und gab sich durch seine charakteristischen Eigenschaften bald als die von A. Peter<sup>1)</sup> gefundene  $\beta$ -Thienylglyoxylsäure zu erkennen. Eine Spur desselben in Eisessig gelöst und mit einem Tropfen aktiven Benzols vermischt, gab bei langsamem Zusatz von Schwefelsäure die prachtvollen Farbenreaktionen, die der Thienylglyoxylsäure eigen sind: erst eine grüne Lösung, die nach und nach in eine violette überging und schliesslich tiefblau wurde. Eine andere Probe der Substanz, mit Dimethylanilin und Chlorzink erwärmt, gab eine reichliche Bildung von Thiophengrün<sup>2)</sup>, so dass mit Leichtigkeit eine Färbeprobe auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 537.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 538.

Seide gemacht werden konnte. Eine Analyse war wegen der geringen Menge der Substanz nicht ausführbar.

Es ist durch die erhaltenen Thatsachen festgestellt, dass das  $\beta$ -Aethylthiophen durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung nur zum Theil in  $\beta$ -Thiophensäure übergeführt wird, indem sich nebenbei  $\beta$ -Thienylglyoxylsäure bildet nach folgender Gleichung:



#### Oxydation von Theerthiolen.

Um die mühsame Entjodung des Jodmethylthiophens, das leicht aus Rohthiolen gewonnen wird<sup>1)</sup>, vermittelst Natrium und Alkohol zu umgehen, wollte ich direkt den Jodkörper oxydiren und dann die Jodthiophensäure durch Natriumamalgam in Thiophensäure überführen, allein alle Versuche schlugen fehl. Ich schritt daher zur direkten Oxydation des reinen, aus Theer bereiteten Thiotolens.

5 g Theerthiolen wurden mit einer Lösung von 16.1 g Kaliumpermanganat und 42 g Natron in 1300 ccm Wasser in der gleichen Weise behandelt, wie oben bei der Oxydation des Aethylthiophens angegeben ist. Nach der Oxydation wurde die entstandene Säure in der gleichen Weise isolirt und gereinigt und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 118° und alle Eigenschaften der von V. Meyer und H. Kreis<sup>2)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -Thiophensäure.

Eine Analyse ergab:

0.1256 g Substanz gab 0.2295 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.03150 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> SCOOH
S	25.04	25.00 pCt.

Die Oxydation des Methylthiophens gab eine bedeutend geringere Ausbeute an Thiophensäure, als die des Aethylthiophens.

Die Methylgruppe im Theerthiolen befindet sich somit zum Schwefel in der  $\alpha$ -Stellung.

Um die Bildung von zwei verschiedenen Säuren bei der Oxydation der beiden Thiolene noch sicherer zu beweisen, wurden die Oxydationsprodukte bromirt. Das Bromirungsprodukt der  $\beta$ -Thiophensäure ist kürzlich von Hrn. Bonz im hiesigen Laboratorium dargestellt worden, das der  $\alpha$ -Säure von Hrn. A. Peter.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 788.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2174.

Bromirung der  $\beta$ -Thiophensäure.

Die durch Oxydation des Aethylthiophens gewonnene Säure wurde in der Kälte mit einem grossen Ueberschuss von Brom behandelt, das überschüssige Brom vertrieben und das Reaktionsprodukt durch Entfärben mit Thierkohle, mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Sublimation gereinigt. Ich gewann so die von Hrn. Bonz erhaltene Dibrom- $\beta$ -Thiophensäure vom Schmelzpunkt 221—222°.

Bromirung der  $\alpha$ -Thiophensäure.

Die Säure, die durch Oxydation des Theerthiolen erhalten wurde, genau in gleicher Weise, wie oben angegeben, bromirt und gereinigt, lieferte eine Säure von dem Schmelzpunkt 209—211°, welcher auch von Hrn. A. Peter für die gebromte  $\alpha$ -Thiophensäure gefunden wurde.

Somit sind die aus den Thiolenen gewonnenen Säuren als die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiophensäure sicher charakterisirt.

Das Resultat der vorliegenden Untersuchung ist also folgendes:

Das durch Synthese aus Jodthiophen dargestellte Thiotolen und das aus Theer gewonnene Thiotolen sind mit einander isomer, und zwar nimmt im Ersteren die Methylgruppe die  $\beta$ -Stellung, im Letzteren aber die  $\alpha$ -Stellung ein.

Weitere Untersuchungen über die Thiotolene sind im Gange.

Zürich, Laborat. des Hrn. Prof. V. Meyer.

## 110. E. Bonz: Ueber einige Derivate des Aethylthiophens.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem Herr Professor V. Meyer gemeinschaftlich mit Herrn H. Kreis die Homologen des Thiophens dargestellt hat<sup>1)</sup>, unternahm ich auf seine Veranlassung das nähere Studium eines derselben, des Aethylthiophens, und ich erlaube mir, in Folgendem kurz über einige Derivate desselben zu berichten.

Tribromäthylthiophen,  $C_4Br_3SC_2H_5$ .

Die Einwirkung des Broms auf das Aethylthiophen ist eine sehr heftige. Um zu Tribromäthylthiophen zu gelangen ist es deshalb vor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1558.

theilhaft, einen Strom mit Bromdampf gesättigter Luft über dasselbe zu leiten, so lange, bis die Einwirkung schwächer wird. Hierauf bringt man das entstandene Oel in ein Schälchen, setzt etwas Brom zu, verdampft den Ueberschuss desselben auf dem Wasserbade und wiederholt diese Operation, bis das Oel nach dem Erkalten zu einer lichtgelben krystallinischen Masse erstarrt. Diese krystallisirt man aus heissem Alkohol um und erhält so weisse Blättchen vom Schmelzpunkt  $108^{\circ}$ , welche in kaltem Alkohol und Aether ziemlich schwer, leicht dagegen in der Wärme löslich sind.

Bei der Analyse ergaben 0.140 g Substanz 0.2265 g Bromsilber, entsprechend 0.09638 g Brom.

	Gefunden	Ber. für $C_4HBr_2SC_2H_5$
Br	68.84	68.77 pCt.

Es ist interessant, dass bei dieser Behandlung nur die Kernwasserstoffatome ersetzt werden, während das isomere Thioxen, in gleicher Weise bromirt, nach Messinger seinen gesammten Wasserstoff gegen Brom austauscht.

#### Dibromäthylthiophen, $C_4HBr_2SC_2H_5$ .

Die Darstellung dieses Körpers geschah ähnlich derjenigen des Dibromthiophens.<sup>1)</sup> In ein Gemisch von 2 g Aethylthiophen und dem doppelten Volumen Eisessig wurde die theoretische Menge Brom (6 g) aus einem Tropftrichter einlaufen gelassen. Hierauf wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, das sich abscheidende Oel von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, diese mit etwas Aether extrahirt, der Aether verdampft und der Rückstand mit dem Oel vereinigt. Dieses wurde nun einige Zeit mit alkoholischem Kali gekocht behufs Zerstörung der entstandenen Bromadditionsprodukte, dann der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Nach Verjagung desselben hinterblieb ein lichtgelbes Oel, das für sich nicht unzersetzt destillirbar war. Zur weiteren Reinigung wurde es daher mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, dieser verjagt und die hinterbleibende Flüssigkeit getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab nun, dass dieselbe aus einem Gemenge von viel Dibromäthylthiophen mit etwas Aethylthiophen bestand. Um letzteres zu entfernen, wurde eine kurze Zeit ein Wasserdampfstrom über das Oel geleitet. Das leichter verdampfbare Aethylthiophen wurde mitgerissen, während reines Dibromäthylthiophen zurückblieb, das getrocknet und analysirt wurde.

0.07435 g Substanz gaben 0.104 g Bromsilber, entsprechend 0.04425 g Brom.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1469.

	Gefunden	Ber. für $C_5HBr_7SC_2H_6$
Br	59.52	59.26 pCt.

Das Oel besitzt einen eigenthümlichen Geruch und dunkelt am Licht bald nach.

#### Dichloräthylthiophen, $C_4HCl_2SC_2H_5$ .

Ueber 3 g Aethylthiophen wurde unter steter Abkühlung ein Chlorstrom geleitet. Schon nach einer Stunde hörte das Entweichen von Chlorwasserstoffgas auf, die Operation wurde jedoch noch 3 Stunden lang fortgesetzt. Das resultirende Oel wurde genau so wie die analoge Bromverbindung gereinigt. Die reine Substanz stellt eine blassgelbe Flüssigkeit vor, welche bei  $235-237^\circ$  (corr.) siedet. Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_4HCl_2SC_2H_5$ .

0.211 g Substanz lieferten 0.336 g Chlorsilber, entsprechend 0.08312 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für $C_4HCl_2SC_2H_5$
Cl	39.39	39.23 pCt.

Höher gechlorte Abkömmlinge des Aethylthiophens konnten in fassbaren Mengen nicht erhalten werden.

#### Monojodäthylthiophen, $C_4H_2JSC_2H_5$ .

Jod und Aethylthiophen zusammengebracht reagiren in kurzer Zeit sehr heftig aufeinander, ähnlich wie Jod und Thiophen; hierbei tritt gänzliche Verharzung ein. Diese liess sich indessen vermeiden, wenn dem Reaktionsgemisch nach dem Vorgange der Hrn. V. Meyer, G. Dyson und H. Kreis<sup>1)</sup> Quecksilberoxyd zugesetzt wurde. Ich beabsichtigte zuerst ein Dijodäthylthiophen herzustellen und wählte dem entsprechend die Verhältnisse von Jod und Aethylthiophen (2 g Aethylthiophen auf 10 g Jod). Die Reaktionsmasse wurde mit Petroläther ausgezogen, dieser verdunstet und die zurückbleibende Flüssigkeit in der Weise durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, wie es bei der Darstellung des Dibromkörpers beschrieben ist. So wurde ein hellgelbes Oel gewonnen, das bei der Analyse als Monojodäthylthiophen,  $C_4H_2JSC_2H_5$  erkannt wurde.

0.1619 g Substanz ergaben 0.1593 g Jodsilber, entsprechend 0.0861 g Jod.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2JSC_2H_5$
J	53.17	53.36 pCt.

Das erwartete Dijodäthylthiophen hatte sich also bei diesem Versuche nicht gebildet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1558.



Dinitroäthylthiophen,  $C_4H(NO_2)_2SC_2H_5$ .

Das Aethylthiophen zu nitriren gelingt glatt, wenn man hierbei so operirt, wie es V. Meyer und O. Stadler<sup>1)</sup> für die Nitrirung des Thiophens angeben. Ein mit Aethylthiophendämpfen gesättigter Luftstrom wurde durch zwei mit rauchender Salpetersäure gefüllte Fläschchen hindurchgesaugt. Zur Nitrirung von 2 ccm Aethylthiophen wurden in jedes Fläschchen 4—5 ccm Salpetersäure gegeben. Nachdem nach Verlauf von einigen Stunden die ganze Quantität des Aethylthiophens in die Salpetersäure getrieben war, wurde diese, die sich ganz dunkel gefärbt hatte, in Wasser gegossen, wobei sich eine geringe Menge eines braunen Oels abschied. Dieses wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und eingedunstet, und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Das wässrige Destillat wurde mit Aether ausgezogen, der Aether verjagt und so ein gelbliches Oel gewonnen, das selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde. Nach den vorgenommenen Analysen war es Dinitroäthylthiophen,  $C_4H(NO_2)_2SC_2H_5$ .

0.2414 g Substanz gaben 30.7 ccm feuchten Stickstoff bei 720 mm Druck und 15°, entsprechend 0.03402 g Stickstoff.

0.1066 g gaben 0.12015 g  $BaSO_4$  entsprechend 0.0165 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H(NO_2)_2SC_2H_5$ .
N	14.1	13.86 pCt.
S	15.48	15.84 »

Wie V. Meyer und O. Stadler gefunden haben, giebt eine alkoholische Lösung von Dinitrothiophen auf Zusatz einer geringen Menge Alkali eine prachtvoll rothe Färbung. Wird eine alkoholische Lösung von Dinitroäthylthiophen in gleicher Weise behandelt, so färbt sie sich intensiv blau. Beim Verdünnen mit Wasser oder bei längerem Stehen an der Luft oder endlich auf Zusatz einer grösseren Menge von Alkali geht die blaue Farbe in ein unscheinbares Roth über. Im letzteren Falle kann man durch vorsichtigen Säurezusatz die ursprüngliche Färbung wieder herstellen.

Versuche, das Dinitroäthylthiophen zu reduciren, blieben erfolglos. Ebenso wenig gelang es bisher, eine Sulfosäure des Aethylthiophens rein zu erhalten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2648.

## 111. J. Langer: Ueber isomere Sulfosäuren des Thiophens.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup>, welche die Isomerieverhältnisse in der Thiophenreihe behandelte, habe ich eine Mono- und eine Disulfosäure des Dibromthiophens erwähnt. Da diese Verbindungen noch nicht näher charakterisirt worden sind, so habe ich mich in letzter Zeit mit ihrem Studium eingehender beschäftigt, und gebe hier die Resultate dieser Untersuchung.

Dibromthiophenmonosulfosäure,  $(C_4SBr_2H)SO_3H$ .

Das von mir schon früher beschriebene dibromthiophenmonosulfosäure Blei wurde durch Behandlung mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron in der Wärme in das Natriumsalz überführt und dieses nach dem Trocknen bei  $120^\circ C$ . in der bekannten Weise mittelst fünffach Chlorphosphor in das Chlorid verwandelt.

Nach dem Abdunsten des Aethers, durch welchen dasselbe dem in Wasser gegossenen Reaktionsgemische entzogen worden war, hinterblieb es als ein gelbliches Oel vom charakteristischen Geruche der Sulfochloride. Da es auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrte, wurde es mittelst Ammoncarbonat in das Amid überführt; das überschüssige kohlen-saure Ammoniak wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt, die Reaktionsmasse in heissem Wasser gelöst und durch Eindampfen diese Lösung etwas concentrirt, wobei das Amid in schönen, filzigen Nadeln ausfiel, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. Auf diese Weise bekam man den Körper vollkommen weiss. Er besitzt einen Schmelzpunkt von  $146.5 - 147^\circ C$ ., ist in kaltem Wasser kaum und auch in heissem Wasser etwas schwierig löslich, so dass schon beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung der grösste Theil in Form von Nadeln ausfällt.

Eine Analyse ergab folgende Werthe:

Berechnet für  $C_4SBr_2H \cdot SO_3 \cdot NH_2$ : 49.844 pCt. Brom.

Gefunden: 0.1434 g Substanz gaben 0.1687 g Bromsilber  
= 0.0717872 g Brom = 50.06 pCt.

Durch Reduktion der Dibromthiophenmonosulfosäure mit Natrium-amalgam habe ich die  $\beta$ -Thiophenmonosulfosäure erhalten, deren Chlorid und Amid ich schon in meiner früheren Arbeit erwähnt habe. Zur näheren Charakterisirung dieser Verbindung habe ich sie nun

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1571.

noch in freiem Zustande untersucht, sowie auch ein Salz derselben dargestellt.

Freie  $\beta$ -Thiophenmonosulfosäure,  $C_4H_3SO_3H$ .

Das bereits früher ausführlicher beschriebene Chlorid derselben wurde durch Kochen mit Wasser am Rückflusskühler zerlegt und die gebildete freie Salzsäure durch Zufügen von in Wasser aufgeschlämmtem Silberoxydhydrat gefällt. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung des Silbersalzes wurde dann das Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt, der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und die Flüssigkeit eingedampft. Man erhielt so die freie Säure als weisse, krystallinische, an der Luft zerfliessliche Masse von stark saurer Reaktion und stark saurem Geschmacke, die sich in kaltem Wasser leicht löste. Mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, gab dieselbe eine prachtvoll kornblumenblaue Färbung.

$\beta$ -Thiophenmonosulfosaures Baryum,  $(C_4H_3SO_3)_2Ba$ .

Dieses wurde durch Sättigung der Lösung der freien Säure in Wasser mit kohlensaurem Baryt in der Siedhitze bereitet. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung schied sich ein Salz in kleinen, weissen Kryställchen aus. Für die Analyse wurde dasselbe einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, auf der Thonplatte gut abgepresst und kurze Zeit im Exsiccator getrocknet.

Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser und es kommt ihm die Formel  $(C_4H_3SO_3)_2Ba$  zu.

Eine Analyse ergab:

Berechnet: 29.58 pCt. Baryum.

Gefunden: 0.1703 g lufttrockenes Salz gaben 0.0859 g  $BaSO_4$ ,  
entsprechend 0.0505077 g Baryum oder 29.65 pCt. Baryum.

Die Eigenschaften des Salzes sind schon oben geschildert.

Zu erwähnen ist nur noch, dass dasselbe schon in kaltem Wasser ziemlich, sehr leicht aber in heissem Wasser löslich ist.

Entbromung der Dibromthiophendisulfosäure.

Bei der bemerkenswerthen Leichtigkeit, mit welcher die Entbromung der Dibromthiophenmonosulfosäure vor sich geht, war es von Interesse, in dieser Hinsicht auch die Dibromthiophendisulfosäure zu untersuchen, welche man aus dem Anhydride derselben durch Verseifung mit Alkalien erhält. Der eingeschlagene Weg ist kurz folgender:

Das Anhydrid der Dibromthiophendisulfosäure wird durch Kochen mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Aetznatron verseift und so eine Lösung von dibromthiophendisulfosaurem Natrium erhalten.

Dieselbe lässt sich ganz in derselben Weise wie die Monosulfosäure sehr leicht mittelst Natriumamalgam entbromen. Concentriert man nämlich die Lösung des Natriumsalzes durch Eindampfen einigermaassen und trägt unter gutem Umschütteln allmählich Stücke von 5 pCt. Natriumamalgam ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit meist selbst genügend (eventuell wird etwas erhitzt), und das Amalgam zergeht rasch. Man fährt nun mit dem Zusatze desselben so lange fort, bis es nur noch langsam zerfliesst. Auch hier ist das Ende der Entbromung dann erreicht, wenn das Amalgam lange unangegriffen in der Flüssigkeit bleibt. Die sichere Ueberzeugung liefert übrigens eine schon bei der Monosulfosäure ausführlicher beschriebene Prüfung. Hier ergab dieselbe kein Brom mehr in der entbromten Lösung.

Nach Neutralisation der vom Quecksilber abgegossenen Flüssigkeit mit Salzsäure wurde zur Trockene gebracht, und das Gemenge des Natriumsalzes mit Kochsalz und Bromnatrium, ohne weitere Trennung der organischen Körper von den unorganischen, durch Verreiben mit Chlorphosphor unter Erwärmung wiederum in das Chlorid überführt. Die über Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung desselben hinterliess nach dem Verjagen des Aethers in der That das Chlorid einer neuen Thiophendisulfosäure.



Der Körper krystallisirt in kleinen Schuppen oder Blättchen, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether unter Anwendung von Thierkohle blendend weiss und vollkommen rein erhalten wurden. Die Verschiedenheit des Körpers von einem anderen, von Hrn. Jaekel im hiesigen Laboratorium durch direkte Sulfurirung dargestellten Chloride ergab eine Bestimmung des Schmelzpunktes: Beim Erhitzen blieb der oben geschilderte Körper zunächst bis über 130° C. weiss und unverändert, um sich von 140° an zu bräunen und unter Schwarzfärbung endlich bei 148—149° C. zu schmelzen, während das von Hrn. Jaekel dargestellte Präparat sich schon bei 70° C. verflüssigt.

Das Disulfochlorid ist in Aether leicht löslich und zeigt den charakteristischen Geruch dieser Körperklasse. Mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt der Körper eine blauviolette Färbung.

Eine Analyse der Verbindung bestätigte die oben aufgestellte Formel:

Berechnet für  $C_4H_2 \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array}$ : 25.266 pCt. Chlor.

Gefunden: 0.1485 g Substanz gaben 0.1505 g Chlorsilber, entsprechend 0.037231 g Chlor oder 25.07 pCt. Chlor.

Die neue Disulfosäure wurde des weiteren noch durch ihr Amid charakterisirt.



Dieses wurde aus dem soeben beschriebenen Chlorid durch Verreiben desselben mit festem, kohle-sauren Ammoniak unter Erwärmen auf dem schon mehrmals erwähnten Wege dargestellt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Beim Eindampfen der Lösung schied es sich bald in Form ziemlich grosser, weisser Nadeln aus, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem dagegen leichter löslich sind. Während ein von Hrn. Jaekel aus dem vorhin erwähnten Chloride gewonnenes Amid einer isomeren Disulfosäure einen Schmelzpunkt von 213° C. zeigt, färbte sich der oben beschriebene Körper von 240° C. an immer dunkler, um endlich oberhalb 280° C. unter starker Schwärzung zu schmelzen.

Eine Analyse bestätigte die oben aufgestellte Formel.

0.1165 g Substanz ergaben 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei dem Barometerstande von 731 mm und der Temperatur 16° C., d. i. in Procenten 11.73 pCt. Stickstoff.

Berechnet: 11.57 pCt. Stickstoff.

Ueber eine ausführlichere Charakterisirung der neuen Säure durch weitere Derivate hoffe ich bald berichten zu können.

Auch von der schon des Oestern erwähnten Dibromthiophendisulfosäure wurden einige weitere Abkömmlinge dargestellt.



Behandelt man das durch Verseifung des Anhydrides mit Aetznatron und Eindampfen der erhaltenen Lösung gewonnene Natriumsalz direkt mit Chlorphosphor unter gelindem Erwärmen, so bildet sich das Chlorid der Dibromthiophendisulfosäure, welches sich beim Eingiessen der Masse in Wasser anfangs als zähes Oel abscheidet, bald aber fest wird. Durch Aether dem Wasser entzogen, über Chlorcalcium in der ätherischen Lösung getrocknet, bleibt dasselbe nach Wegnahme des Aethers in prächtigen, atlasglänzenden Nadeln zurück, welche den Geruch der Sulfochloride nur sehr schwach zeigen. Durch Umkrystallisiren aus Aether unter Zuhilfenahme von Thierkohle kann der Körper vollkommen rein und glänzend weiss erhalten werden. Er besitzt einen Schmelzpunkt von 215° C., ist jedoch bei dieser Temperatur schon stark geschwärzt, nachdem er um 180° C. sich zu bräunen angefangen hat. In Aether löst sich die Verbindung, jedoch etwas schwerer als die bereits erwähnten Chloride.

Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab folgende Werthe:

Berechnet für  $C_4SBr_2 \begin{smallmatrix} SO_2Cl \\ SO_2Cl \end{smallmatrix}$ : 21.867 pCt. Schwefel.

Gefunden: 0.1317 g Substanz ergaben 0.2089 g  $SO_4Ba$ , entsprechend 0.02869 g Schwefel oder 21.79 pCt.

Dibromthiophendisulfamid,  $C_4SBr_2 \begin{smallmatrix} SO_2NH_2 \\ SO_2NH_2 \end{smallmatrix}$ .

Wird das Sulfochlorid mit festem, kohlen sauren Ammoniak innig verrieben und erwärmt, so geht es in das Amid über.

Dieser Körper ist selbst in kochendem Wasser fast ganz unlöslich, so dass er beim Aufnehmen des Reaktionsgemisches mit solchem als schweres, sandiges Pulver zurückbleibt. Es gelingt nur äusserst schwer, die Verbindung aus sehr viel kochendem Wasser umzukrystallisiren. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb  $270^\circ C.$ ; übrigens färbt sich der Körper bei diesem hohen Erhitzen sehr dunkel. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren und eine Analyse konnten wegen zu geringer Mengen, die bisher erhalten wurden, noch nicht gemacht werden. Doch ist die neuerliche Darstellung bereits im Gange.

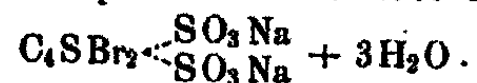
Dibromthiophendisulfosaures Blei,  $C_4SBr_2 \begin{smallmatrix} SO_3 \\ SO_3 \end{smallmatrix} Pb$ .

Zur Darstellung dieses Salzes wird das Anhydrid der Säure am besten durch anhaltendes Kochen mit einer concentrirten Lösung von Barytwasser unter Zusatz von überschüssigem festen Aetzbaryt in das Baryumsalz überführt und dieses durch Schwefelsäure zerlegt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, ein Gemenge von freier Sulfosäure mit Schwefelsäure, wird in gewöhnlicher Weise auf Bleisalz verarbeitet. Beim Einengen der heissen Lösung fällt dasselbe bald in schönen, glänzenden Blättchen aus, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und nochmals aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Man erhält so einen sehr beständigen, gut krystallisirten Körper, der in kaltem Wasser schwierig, in heissem aber leicht löslich ist. Eine Analyse des lufttrockenen Salzes ergab Zahlen, welchen die Formel  $C_4SBr_2(SO_3)_2Pb$  entspricht.

Gefunden: 0.0947 g Substanz ergaben 0.0476 g  $PbSO_4$ , entsprechend 0.03251 g Blei oder 34.33 pCt. Blei.

Berechnet: 34.102 pCt. Blei.

Dibromthiophendisulfosaures Natrium,



Durch Verseifung des Anhydrides der Dibromthiophendisulfosäure mit Natronlauge wird ein Gemenge von sulfosaurem Natrium mit Aetznatron erhalten. Da eine Trennung dieser beiden Körper wegen der

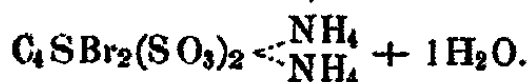
Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes auch in kaltem Wasser nicht gelingt, wurde behufs Reindarstellung des letzteren so vorgegangen, dass überschüssiges Anhydrid mit einer zur vollständigen Auflösung nicht genügenden Menge von Natronlauge längere Zeit gekocht und nach dem Verdünnen mit Wasser von dem noch unangegriffen gebliebenen Anhydride abfiltrirt wurde. Das Filtrat enthielt eine Lösung von reinem Natriumsalz, frei von Aetznatron. Durch Eindampfen gewinnt man den Körper, der aus Wasser umkrystallisirt, prächtig seiden-glänzende, sternförmig angeordnete Nadeln bildet; wie bereits bemerkt, sind dieselben selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Eine Analyse des gut abgepressten und einige Zeit im Exsiccator gestandenen Salzes ergab, entsprechend der Formel:  $C_4SBr_2 \cdot \begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix} + 3H_2O$ , folgende Werthe:

Wasser	}	Berechnet (für 3 Moleküle): 10.80 pCt. Wasser.
		Gefunden: 0.1288 g Substanz gaben durch Trocknen bei 130° C. 0.0142 g Wasser ab, entsprechend 11.02 pCt. Wasser.
Natrium	}	Berechnet: 10.31 pCt. Natrium.
		Gefunden (im wasserfreien Salz): 0.1146 g Substanz gaben 0.03656 g $Na_2SO_4$ , entsprechend 0.0118436 g Natrium oder 10.33 pCt.

Dibromthiophendisulfosaures Ammonium,



Auch durch Kochen mit Ammoniakflüssigkeit lässt sich das Anhydrid verseifen. Nach dem Verdampfen zur Trockene braucht man nur, um von etwa auch gebildetem Amid und sonstigen Verunreinigungen zu trennen, mit kaltem Wasser aufzunehmen, in welchem sich das Ammoniaksalz, wenn auch schwerer, wie das Natriumsalz, doch vollständig löst. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle erhält man endlich in mikroskopischen Kryställchen ein prächtig atlasglänzendes Salz. Der Körper krystallisirt mit einem Moleküle Wasser, und es kommt ihm sonach die Formel zu:



Analyse:

Wasser	}	Berechnet (für 1 Molekül): 3.96 pCt. Wasser.
		Gefunden: 0.1125 g Substanz gaben bei 130° C. 0.0042 g Wasser ab, entsprechend 3.74 pCt. Wasser.
Stickstoff	}	Berechnet: 6.42 pCt.
		Gefunden (im wasserfreien Salz): 0.1083 g Substanz gaben 6.60 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 723 mm Barometerstand, d. i. also 6.73 pCt. Stickstoff.

Freie Dibromthiophendisulfosäure,  $C_4SBr_2 \begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \end{matrix}$ .

Diese wird dargestellt durch Fällung einer wässrigen Lösung des vorhin beschriebenen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Beim Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit hinterbleibt die freie Säure als feste, krystallinische, an der Luft recht beständige, weisse Masse, die sich in Wasser leicht löst, und saure Reaktion sowie schwach sauren Geschmack zeigt.

Sulfurirung des Monojodthiophens.

Es ist endlich noch der Versuche, Monojodthiophen zu sulfuriren, Erwähnung zu thun. In einer früheren Mittheilung hat Herr Nahnsen darauf hingewiesen, dass man aus Monojodthiophen mit Hülfe der Wurtz'schen Chlorkohlensäureäthersynthese die  $\beta$ -Monocarbonsäure erhalten kann. Demnach kommt also dem Monojodthiophen die  $\beta$ -Stellung zu.

Diese Stellung des Jodatoms regt die Frage an, welche der beiden Monosulfosäuren ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -) durch Sulfurirung des Jodthiophens und nachherige Entjodung des Körpers erhalten werden.

Sind die Versuche hierüber auch noch nicht abgeschlossen, so zeigen sie doch, dass man auf diesem Wege erstens zu einer neuen, dritten, von den beiden schon erwähnten Säuren verschiedenen Disulfosäure, zweitens aber auch zu Monoderivaten gelangen könne, welche die Sulfogruppe in der  $\beta$ -Stellung enthalten. Ich führe die bisher erhaltenen Resultate hier an, behalte mir jedoch vor, des Genaueren noch später darauf zurückzukommen.

Jodthiophen lässt sich nur schwer sulfuriren. Sowohl für sich, als verdünnt mit Petroläther, scheidet es beim Zufügen von gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure massenhaft Jod und Harz aus. Der folgende Weg, der allerdings oftmalige Wiederholung des Versuchs erheischt, führte aber dennoch zum Ziele:

In eine Reagenzröhre wurden einige Tropfen Jodthiophen, verdünnt mit dem gleichen bis doppelten Volumen Ligroin, gebracht, und nun etwa die gleiche Anzahl von Tropfen rauchender Schwefelsäure allmählich an den Wandungen des Gefässes hinab, dazu fliessen gelassen. Kräftiges Umschütteln der Flüssigkeit, wobei etwa der Petroläther ins Sieden geräth, muss vermieden werden. Eine theilweise Mischung der beiden Flüssigkeiten wird nur durch gelindes Neigen der Reagenzröhre hervorgebracht. Um grössere Verluste zu vermeiden, wird nach kurzer Zeit die Petrolätherlösung in ein besonderes Aufsammlungsgefäss abgegossen und das Zurückgebliebene mit viel Wasser verdünnt, wobei eine fast klare, grünlichbraune Lösung entsteht und die Jod- und Harzausscheidung nur gering ist. Die Lösung wird in der



bekannten Weise auf Bleisalz verarbeitet. Beim Eindampfen derselben scheidet sich zunächst Jodblei aus, von dem abfiltrirt wird. Sodann wird zur Trockene verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen. Das Bleisalz löst sich darin leicht auf, während etwa noch vorhandenes Jodblei zurückbleibt.

Da das Bleisalz nur schlecht krystallisirt, so wurde es weiter in die freie Sulfosäure verarbeitet, durch Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff, Trennung vom Schwefelblei durch Filtration und Eindampfen der erhaltenen klaren Lösung zur Trockene.

Es blieb dabei eine krystallinische, an der Luft leicht zerfließliche Masse von stark saurer Reaction und stark saurem Geschmacke zurück, die sich in Wasser leicht mit bräunlichgrüner Farbe löste.

Durch Sättigen ihrer Lösung in Wasser mit kohlensaurem Baryt in der Kochhitze erhielt man ein beständigeres Barytsalz, das aus Wasser umkrystallisirt und nach dem Trocknen im Exsiccator über Chlorcalcium analysirt wurde. Ursprünglich dachte ich eine Monosulfosäure vor mir zu haben, allein 3 mit dem Körper ausgeführte Analysen wiesen mich eher auf eine Disulfosäure hin.

Während nämlich für eine Jodmonosulfosäure der theoretische Baryumgehalt 19.15 pCt. beträgt, erhielt ich die Werthe von 26.3, 26.3 und 27.48 Procenten Baryum gegenüber von 27.12 pCt. Baryum, welche die Theorie für eine Joddisulfosäure erfordert. Eine Wasserbestimmung gab keine befriedigenden Resultate. Das bei 120—130° getrocknete Salz zeigte nachher immer einen zu hohen Barytgehalt, so dass sich die angeführten Zahlen auf lufttrockenes Salz beziehen. Zu erwähnen ist noch, dass der Körper schon in kaltem Wasser leicht löslich ist.

#### Entjodung der Sulfonsäure.

Da ich die gejodete Säure nicht rein erhielt, stellte ich sogleich die jodfreie Disulfosäure dar.

Auch die soeben geschilderte Jodsulfosäure lässt sich durch Natriumamalgam in wässriger Lösung, ebenso wie dies bei den Bromsulfosäuren erwähnt, leicht vom Jod befreien. Man stellt wieder durch Fällung des vorhin erwähnten Bleisalzes mit der äquivalenten Menge Soda das Natriumsalz dar, dessen wässrige Lösung unter gelindem Erwärmen so lange mit Natriumamalgam (5 pCt.) beschickt wird, bis die Flüssigkeit dasselbe nur noch langsam angreift. Den strikten Beweis der Vollendung der Entjodung liefert die schon des öfteren erwähnte Probe eines Theiles der Flüssigkeit: Hier bewies dieselbe völlige Entjodung.

Wird die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, mit Salzsäure genau neutralisirt und eingedampft, so erhält man ein Gemenge des Natriumsalzes mit Kochsalz und Jodnatrium, welches mit Chlorphos-

phor leicht unter Bildung des Chlorides reagirt. Unterstützt durch gelindes Erwärmen wird die Masse leicht flüssig, und ein Aetherauszug der in Wasser gegossenen Reaktionsprodukte lässt das Chlorid als zühes Oel zurück. Es enthält dasselbe jedoch noch stets mechanisch freies Jod beigemengt, welches wohl durch Zerlegung des Jodnatriums durch die bei der Reaktion frei gewordene Salzsäure, entstanden sein mag. Da eine Trennung kaum Erfolg versprach, wurde das Chlorid sogleich mit festem kohle-sauren Ammoniak in das Amid verwandelt.

### 3. Thiophendisulfamid, $\text{C}_5\text{H}_4\text{S}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ .

Der Körper stellt Blättchen dar und besitzt einen Schmelzpunkt von  $142^\circ\text{C}$ ., was seine Verschiedenheit von dem bereits von mir erwähnten Disulfamid (Schmp. über  $270^\circ\text{C}$ .) und dem von Hrn. Jaekel erhaltenen (Schmp.  $213^\circ\text{C}$ .) bezeugt. In kaltem Wasser nur schwer, leichter dagegen in heissem löslich, kann die Verbindung durch Umkrystallisiren aus letzterem, unter Beigabe von etwas Thierkohle, gereinigt werden. Zwei mit dem Körper ausgeführte Stickstoffbestimmungen beweisen die oben gegebene Formel.

Gefunden: I) 0.1288 g Substanz ergaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von  $17^\circ\text{C}$ . und 729.5 mm Barometerstand, d. i. 11.59 pCt. Stickstoff.

II) 0.0772 g Substanz gaben 7.85 ccm feuchten Stickstoff bei  $16^\circ\text{C}$ . Temperatur und 732 mm Barometerstand, d. i. 11.41 pCt. Stickstoff.

Berechnet: 11.57 pCt. Stickstoff.

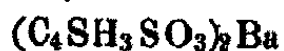
Mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, gab das Amid die bekannte tief blauviolette Färbung.

Auf diese Weise ist gezeigt, dass eine neue, dritte isomere Disulfosäure des Thiophens entstanden ist. Andererseits ist es aber auf diesem Wege auch möglich, unter geeigneten Bedingungen Monoderivate zu erhalten. Es liegt in der Art der eingangs erwähnten Sulfurirungsmethode, dass die Verhältnisse, unter welchen eine Bildung von Sulfosäuren hier stattfindet, wohl kaum immer mathematisch genau dieselben sein werden. Auf diese Weise ist es denn auch zu verstehen, dass zuweilen Abkömmlinge der Thiophenmonosulfosäure und zwar der  $\beta$ -Reihe erhalten werden.

So habe ich jüngst wieder eine Probe Jodthiophen unter sonst ganz gleichen Umständen sulfurirt, das Natriumsalz der gebildeten Jodsulfosäure mit Natriumamalgam entjodet, in das Chlorid übergeführt und dieses durch Kochen mit Wasser am Rückflusskühler verseift. Nach Entfernung der freien Salzsäure und des beigemengten Jodes mit in Wasser aufgeschlemmtem Silberoxyd, Zerlegung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der vom Schwefelsilber abfiltrirten

Lösung erhielt ich eine jodfreie Sulfosäure als krystallinische, bräunlichweisse, zerfliessliche Masse von stark saurer Reaktion und stark saurem Geschmacke. Diese lieferte nun durch Sättigung ihrer wässrigen Lösung in der Siedehitze mit kohlensaurem Baryt ein Baryumsalz, das sich als glasartig glänzende, krystallinische Masse beim Eindampfen ausschied und schon in kaltem Wasser leicht löste.

Zwei Analysen des aus Wasser umkrystallisirten Präparates zeigten Werthe für Baryum, welche auf ein wasserfreies monosulfonsaures Baryum stimmten. Dem Körper kommt daher die Formel



zu.

Analysen:

Gefunden: I) 0.1141 g Substanz gaben 0.05655 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.0333 g Baryum oder in Procenten 29.20 pCt. Baryum.

II) 0.0913 g Substanz gaben 0.0459 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.02699 g Baryum oder in Procenten 29.56 pCt. Baryum.

Berechnet: 29.58 pCt. Baryum.

Zu erwähnen ist noch, dass die vorhin genannte freie Sulfosäure, mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, die bekannte blaue Flüssigkeit giebt.

Es bot nun Interesse, noch zu entscheiden, welche Stellung ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -) die Sulfogruppe in der erhaltenen Monosulfosäure habe. Um diese Frage zu lösen, wurde ihr Amid dargestellt, und dies erwies sich als der  $\beta$ -Reihe angehörig.

#### Thiophenmonosulfamid, $\text{C}_4\text{SH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ .

Das soeben genauer beschriebene Barytsalz wurde durch Fällung mit der äquivalenten Menge Soda in die Natriumverbindung überführt, und weiter dann auf dem schon des Oefteren erwähnten Wege in das Amid. Aus dem mit heissem Wasser aufgenommenen Reaktionsgemische fiel beim Eindampfen der Lösung ein in schönen, weissen Blättchen krystallisirender Körper aus, der aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle 3mal umkrystallisirt und nun vollkommen rein und perlmutterglänzend erhalten wurde. Deutete schon das ganze Verhalten (Krystallform, Glanz u. s. w.) der Verbindung darauf hin, dass ein mit dem von mir in meiner ersten Abhandlung beschriebenen, aus Dibromthiophen gewonnenen  $\beta$ -Monosulfamid identisches Amid vorliege, so erhärtete das die Bestimmung des Schmelzpunktes. Beide Präparate wurden gleichzeitig am gleichen Thermometer erhitzt, wobei sich zeigte, dass beide bei etwa  $146^\circ\text{C}$ . zu sintern anfangen, der neu dargestellte Körper endlich bei  $147^\circ\text{C}$ ., das  $\beta$ -Sulfamid aus Dibromthiophen aber bei  $148^\circ\text{C}$ . schmolz. Bei  $142^\circ\text{C}$ ., wo die  $\alpha$ -Verbindung sich verflüssigt, war aber das neue Amid noch entschieden ganz fest. Es liegt demnach in der That  $\beta$ -Thiophenmonosulfamid vor.

Ich hoffe bald durch Darstellung weiterer Derivate die hier erwähnten Körper noch genauer charakterisiren zu können. So gedenke ich namentlich die Versuche auch dahin zu modifiziren, dass die Sulfurirung des Jodthiophens durch langsames Eintropfen dieses Körpers in Pyroschwefelsäure bewirkt wird (was nach vorläufiger Probe gut gelingt), um so namentlich über die Bedingungen der Bildung von Mono- oder Biderivaten des Jodthiophens sichere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 112. Josef Messinger: Ueber das Thioxen des Steinkohlentheers.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor einiger Zeit hat Hr. Prof. Victor Meyer nachgewiesen, dass das Xylol des Steinkohlentheers ein Thiophenderivat enthalten muss, da dasselbe die Laubenheimer'sche Reaction zeigt. Da nun im Steinkohlentheerbenzol das Thiophen  $C_4H_4S$  nachgewiesen ist, im Toluol das Thiotolen  $C_4H_3SCH_3$ , so musste der muthmassliche Begleiter des Xylols eine Verbindung  $C_4H_2S \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  sein, welche Hr. Prof. Meyer mit dem Namen Thioxen belegt hat.<sup>1)</sup>

Als Material für meine Untersuchung, welche die Isolirung des Thioxens bezweckte, stand mir ein Rohthioxen zur Verfügung, welches uns Hr. Dr. K. E. Schulze, Chemiker in der Fabrik des Hrn. Dr. C. Weyl in Mannheim, freundlichst übermittelt hatte. Dasselbe war von Hrn. Schulze nach dem von ihm beschriebenen Verfahren<sup>2)</sup> aus Xylolreinigungssäure dargestellt und enthielt, wie ich mich durch eine Schwefelbestimmung überzeugte, ca. 40 pCt. reines Thioxen. Das Präparat war eine wasserhelle Flüssigkeit, welche zwischen 133—135° destillirte.

Das erste Thioxenderivat, welches ich aus derselben isolirte, war das



In 50 g Rohthioxen wurden unter fortwährender Kühlung 50 g Brom tropfenweise eingetragen. (2 Moleküle Brom auf ein Molekül

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 789.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2852.

Thioxen). Es entwichen grosse Mengen Bromwasserstoff, während die Masse sich dunkel färbte. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Rohprodukt mit Wasser gewaschen, dann einige Stunden lang mit alkoholischem Kali gekocht, um die entstandenen Bromadditionsprodukte zu zerstören, und sodann durch Eingiessen in Wasser und Abscheiden des braunen Oels vom Kali befreit. Nun wurde das Oel der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Nachdem die Destillation einige Zeit gegangen war, wurde der Kolbeninhalt dicklich, es trat so heftiges Stossen ein, dass ein Zusatz von etwas Weingeist nothwendig war, um die dicke Masse flüssig zu machen und die Fortführung der Wasserdampfdestillation zu ermöglichen. Die letzten Partien, welche übergetrieben wurden, erstarrten zum Theil in der Vorlage zu prachtvollen Krystallen. Diese wurden abgesondert und für sich behandelt, während das zuerst übergangene, farblose Oel vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Fraktionierung unterworfen wurde. Ein grosser Theil destillirte zwischen 135—165°, dann stieg das Thermometer rasch bis 205° und erhob sich langsam bis 215°, wobei wieder eine grössere Menge Flüssigkeit überging. Die letzte Partie destillirte zwischen 240—250° und erstarrte im Kühlrohre und in der Vorlage zu schönen langen Krystallen.

Die Fraktion 135—165° bestand zumeist aus Xylol, das die Laubenheimer'sche Reaktion nicht mehr zeigte, also vollständig vom Thioxen befreit war.

Die zweite Fraktion, ein schweres Oel, spaltete sich bei mehrmaliger Fraktionierung in wenig Xylol, eine zwischen 197—199° siedende Flüssigkeit und geringe Quantitäten des oben erwähnten, hochsiedenden, festen Körpers. Der von 197—199° siedende Theil erwies sich nicht als einheitlicher Körper, sondern bestand der Analyse zufolge aus einem Gemenge von gleichen Theilen Monobromxylol und Monobromthioxen, die nicht von einander getrennt werden konnten.

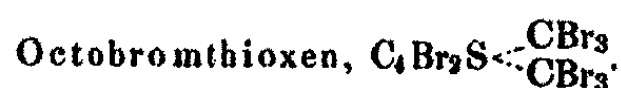
Der zuletzt übergegangene, hochsiedende Körper, der in der Vorlage erstarrt war, erwies sich als identisch mit denjenigen Krystallen, die ich schon bei der Wasserdampfdestillation gewonnen habe. Aus Alkohol umkrystallisirt wurde er in farblosen, zolllangen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 46°, sie destillirten unzersetzt, zwischen 246—247° (uncorr.). Die Analyse ergab, dass die Substanz Dibromthioxen  $C_4Br_2S \begin{matrix} \cdot CH_3 \\ \cdot CH_3 \end{matrix}$  war.

I. 0.161 g gaben 0.22529 g AgBr entsprechend 0.0958 g Brom und 0.1406 g BaSO<sub>4</sub> entsprechend 0.0193 g Schwefel.

II. 0.1615 g gaben 0.1434 g BaSO<sub>4</sub> entsprechend 0.0196 g Schwefel.

Gefunden		Ber. für $C_6H_6Br_2S$
I.	II.	
59.50	—	59.25 pCt.
11.98	12.13	11.85 »

Hr. Prof. Treadwell hatte die Freundlichkeit die Krystalle des Dibromthioxens unter dem Polarisationsmikroskope zu untersuchen, um zu constatiren, ob hier eine einheitliche Verbindung vorlag oder ein Gemenge verschiedener isomerer Dibromthioxene. Wie er mir mitgetheilt hat, gaben alle Krystalle, welche er der Untersuchung unterwarf, ein und dieselbe schiefe Auslöschung, wie denn auch das Gesamtverhalten der Krystalle bewies, dass ich es mit einer einheitlichen Verbindung zu thun hatte.



Dibromthioxen wurde mit Brom so lange behandelt, als noch eine Reaktion zu bemerken war. Das dunkelgefärbte Einwirkungsprodukt wurde abgepresst, in Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Nach Verdunsten des Alkohols erhielt ich kleine gelbliche Nadelchen, von Schmelzpunkte  $114^\circ$ . Wenige Grade höher erhitzt, zersetzt sich der Körper unter Entwicklung von Bromdämpfen.

Die Analyse bewies die Zusammensetzung  $C_4Br_2S \begin{smallmatrix} CBr_3 \\ CBr_3 \end{smallmatrix}$ .

0.1381 g gaben 0.2751 g AgBr entsprechend 0.1170 g Brom  
0.1163 g gaben 0.0403 g  $BaSO_4$  entsprechend 0.00553 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_8Br_6S$
Br	84.72	84.67 pCt.
S	4.75	4.30 »

Es lassen sich also im Thioxen sämtliche acht Wasserstoffatome durch Brom ersetzen.



Die Isolirung des reinen Thioxens wurde in derselben Weise vorgenommen, wie V. Meyer und H. Kreis<sup>1)</sup> bei der Gewinnung des Thiotolens aus einem Gemenge von Toluol und Thiotolen verfahren.

Zu 200 g Rohprodukt wurden 160 g Jod zugesetzt, dann trug ich partienweise so lange gelbes Quecksilberoxyd ein, bis alles freie Jod verschwunden war. Die Reaktion verläuft unter bedeutender Wärmentwicklung. Nun filtrirte ich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Jodquecksilber ab, extrahirte dieses mehrere Male mit Aether, verjagte denselben und gab das zurückbleibende Oel zur Hauptmenge.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 788.

Die so gewonnene Flüssigkeit bestand aus Xylol, Monojodthioxen und wahrscheinlich auch aus Dijodthioxen. Die Trennung des Xylols von den Jodthioxenen bereitete mir unerwartete Schwierigkeiten, die hauptsächlich darin lagen, dass letztere sich schon bei  $140^{\circ}$  sehr bedeutend zersetzten und demzufolge das Xylol durch Fraktionierung nicht entfernt werden konnte. Die Fraktionierung im Vacuum führten ebenfalls zu keinem günstigen Resultate. Die Trennung gelang endlich in der Weise, dass ich das Oel im Wasserdampfstrom fraktionirte. Bis zu einer Temperatur von  $95^{\circ}$  ging mit den Wasserdämpfen Xylol über, was schon daran zu erkennen war, dass das Oel auf dem Wasser schwamm. Zwischen  $95-97^{\circ}$  destillirte eine geringe Mittelfraktion, die ungefähr das gleiche spezifische Gewicht wie Wasser besass. Von  $97-99^{\circ}$  destillirte ein schweres Oel, das aus nahezu xylolfreiem Jodthioxen bestand. Die zweite und dritte Fraktion wurden noch zweimal in gleicher Weise behandelt. Auf diese Weise resultirte eine vollständig xylolfreie Flüssigkeit. Von der Abwesenheit des Xylols überzeugte ich mich in der Weise, dass ich in einem Fraktionirkölbchen eine kleine Menge der Substanz in einem Schwefelsäurebade längere Zeit auf  $150^{\circ}$  erhitzte. Sie erhitzte sich unter Jodausscheidung, doch destillirte bei dieser Temperatur gar nichts über. Von dem reinen Jodprodukte wurde eine Jodbestimmung vorgenommen, nach welcher ein Gemenge von Mono- und Dijodthioxen vorlag.

Zur Entjodirung dieses Produktes wurde es mit Alkohol verdünnt und portionweise, unter fortwährendem Schütteln, Natrium eingetragen. Die Operation ist eine äusserst langwierige und dauert mehrere Tage. Dann wurde die allmählich unter Salzausscheidung dicklich gewordene Masse mit Wasser verdünnt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das übergegangene Oel, das aus Thioxen gemengt mit noch unangegriffenen Jodthioxenen besteht, wurde mit Chlorcalcium getrocknet und dann in einem Schwefelsäurebade auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Das Thioxen destillirte bei dieser Temperatur über, während das Jodthioxen theilweise zersetzt zurückblieb. Das Erstere wurde durch Fraktioniren leicht ganz rein erhalten.

Das reine Thioxen ist eine wasserhelle, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und dem Siedepunkte  $136.5-137.5$  (corrig.). Die Verbindung zeigt die Laubenheimer'sche Reaction in ausgezeichneter Weise, und zwar beobachtet man einen stark roth-violetten Farbenton.

Eine Schwefelbestimmung bestätigte die Formel  $C_6H_8S$ .

0.1603 g lieferten 0.3339 g  $BaSO_4$ , entsprechend 0.4585 g S.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_8S$
Schwefel	28.60	28.57 pCt

## Oxydation des Thioxens. Thiophendicarbonsäure.

Die Constitution des Thioxens — gegenüber der des isomeren Aethylthiophens — musste sich durch die Oxydation aufklären lassen. Zu diesem Zwecke wurden 6 g reines Thioxen mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erwärmt. Die Oxydation ging ziemlich rasch vor sich. Der ausgeschiedene Braunstein wurde abfiltrirt, die klare Flüssigkeit angesäuert und mit vielem Aether extrahirt. Nach Verjagung des letztern hinterblieben beinahe weisse Krusten; diese nahm ich mit einer Lösung von kohlsaurem Ammon auf, entfärbte die Lösung mit Thierkohle und säuerte sie an. Es fiel ein schneeweisses Pulver aus, das abfiltrirt und getrocknet wurde.

Die Analyse stimmt auf Thiophendicarbonsäure.

0.1095 g gaben 0.1517 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.02083 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{S}$
Schwefel	19.02	18.60 pCt.

Die Säure war in Wasser sehr schwer, etwas leichter in Aether löslich. Bis  $350^\circ$  erhitzt, konnte sie nicht zum Schmelzen gebracht werden, sublimirte aber unzersetzt. In einem Capillarröhrchen über die Flamme gehalten, schmolz sie unter theilweiser Sublimation. Diese Schmelzbarkeit der schwer löslichen und schwer flüchtigen Säure erinnert an das Verhalten der Isophtalsäure in der Benzolreihe. In Widerspruch hiermit stehen aber die Beobachtungen, die ich über den Schmelzpunkt des zugehörigen Dimethylesters machte. Da die Schmelzpunkte analoger Thiophen- und Benzolverbindungen in der Regel sehr nahe bei einander liegen, so konnte man auch erwarten, dass der Dimethylester einer 1.3 Thiophendicarbonsäure bei ungefähr  $65^\circ$ , der einer Parathiophendicarbonsäure bei circa  $140^\circ$  schmelzen würde.

Ich habe nun meine Säure in den

## Dimethylester der Thiophendicarbonsäure

übergeführt, indem ich sie zuerst durch Auflösen in wenig verdünntem Ammoniak und Füllen mit Silbernitrat in das Silbersalz verwandelte und dieses mit Aether und der berechneten Menge Jodmethyl einige Zeit erwärmte. Dann filtrirte ich von Jodsilber ab, schüttelte die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, um etwa entstandene Säure oder primären Methylester zu entfernen, und verdunstete den Aether auf dem Wasserbade. Ehe noch aller Aether verflüchtigt war, fielen aus der Lösung weisse, glänzende Nadelchen aus, welche sich laut Analyse als ein Dimethylester der Thiophendicarbonsäure erwiesen.

0.0726 g gaben 0.0863 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.01185 g Schwefel.

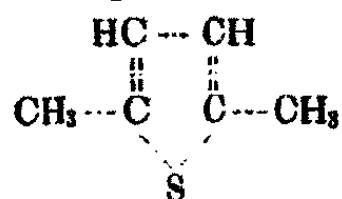
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{SO}_4$
Schwefel	16.32	16.00 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $142^\circ$ , bei  $137^\circ$  ist ein Erweichen der Krystalle wahrnehmbar.



Dieser Schmelzpunkt und die relative Schwerlöslichkeit des Esters in Aether scheinen eher dafür zu sprechen, dass meine Thiophendicarbonsäure der Terephthalsäure correspondirt, doch möchte ich diesen Schluss nur mit allem Vorbehalt aussprechen.

Unter dieser Voraussetzung wäre das Thiozen durch die Formel



auszudrücken.

Hoffentlich gelingt es mir bald, weitere Beiträge zur Aufklärung dieser Frage zu bringen.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 113. Heinrich Goldschmidt und Hans Schmid: Ueber die Nitrosophenole.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzem haben wir gezeigt, dass die von dem Einen von uns gefundene Bildungsweise der Nitrosophenole aus Chinonen durch die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin eine allgemeine ist, indem es uns gelungen war, eine ganze Reihe von Nitrosophenolen aus Chinonen darzustellen<sup>1)</sup>. Im Anschluss daran theilen wir die

#### Ueberführung von Phloron in Nitrosoparaxylol

mit. Das Phloron stellten wir uns aus einem Amido-*p*-Xylol dar, welches wir der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Victor Meyer verdanken. Das Amidoxylol wurde in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt. Sehr bald schied sich neben einem violetten Farbstoff das Phloron in reichlicher Menge ab. Es wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Der Schmelzpunkt unseres Präparates lag bei 123.5°. Zur Ueberführung in das Nitrosoparaxylol wurde es in Weingeist gelöst, mit etwas mehr als der theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, und die Mischung ca. eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2060.

Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde der Alkohol zur Hälfte verdampft und die Reaktionsmasse in Wasser gegossen. Das Nitrosoxylenol schied sich in Form eines blassgelben Niederschlages ab. Aus heissem Wasser umkrystallisirt stellte es blassgelbe, feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 163° vor. In Alkalien löste es sich mit rothgelber Farbe. Mit Phenol und Schwefelsäure gab es die Liebermann'sche Reaktion. Die Analyse bewies die Formel  $C_8H_9NO_2$ .

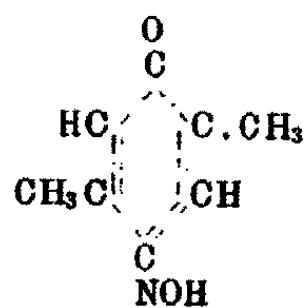
0.2161 g Substanz gaben 0.5025 g Kohlensäure und 0.1226 g Wasser.

0.1283 g gaben 10.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 724 mm Druck.

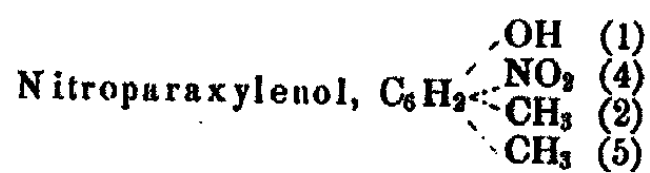
	Gefunden	Berechnet
C	63.42	63.57 pCt.
H	6.30	5.96 »
N	9.29	9.27 »

Nitrosoparaxylenol wurde zuerst von Oliveri<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Paraxylenol gewonnen. Oliveri giebt den Schmelzpunkt 160—165° an. Dass sein Präparat mit unserem identisch ist, geht auch aus den Eigenschaften des weiter unten zu beschreibenden Nitroxyleneols hervor, das dem von Oliveri gewonnenen sehr ähnlich ist.

Nach der neuen Bildungsweise ist das Nitroso-*p*-Xylenol als Phloronoxim



aufzufassen.



Phloronoxim wurde in alkalischer Lösung mit Ferridcyanalkalium oxydirt. Die Oxydationsmischung wurde nach den von R. Schiff<sup>2)</sup> für die Umwandlung des Nitrosothymols in Nitrothymol angegebenen Verhältnissen bereitet. Die Oxydation verlief übrigens in diesem Falle viel glatter und gab weit bessere Ausbeute, als bei der Darstellung von Nitrothymol. Sobald die Flüssigkeit beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine rein gelbe Farbe angenommen hatte, wurde sie an-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 1882, 161—167.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1500.

gesäuert und das ausgeschiedene Nitroxylenol abfiltrirt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist wurde es gereinigt. Es bildete im reinen Zustande, wie auch Oliveri von dem von ihm erhaltenen Körper angiebt, feine, blassgelbe Nadelchen, die sich in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösten. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 122°, während Oliveri 115° angiebt. Das Nitroparaxylenol löst sich in Alkalien mit rein gelber Farbe auf. Eine Stickstoffbestimmung bewies die Formel  $C_8H_9NO_3$ .

0.1506 g gaben 11.5 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 724 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	8.31	8.38 pCt.

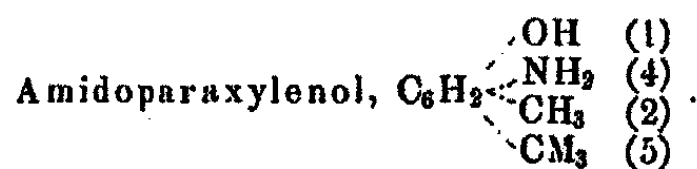
Salzsaures Amidoparaxylenol,  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)NH_2, HCl$ .

Phloronoxim wurde mit mässig concentrirter Salzsäure und Zinn erwärmt. In kurzer Zeit war es in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff entzint und unter Einleiten eines Schwefelwasserstoffstromes eingedampft. Es schieden sich fast weisse Krystalle ab, die sich durch die Analyse als salzsaures Amidoparaxylenol erwiesen.

0.1552 g Substanz geben 0.1807 g AgCl.

	Gefunden	Berechnet
Cl	20.17	20.45 pCt.

Das salzsaure Amidoxylenol gab beim Behandeln mit einer verdünnten Chromsäuremischung fast quantitativ Phloron, das durch sein Aussehen und den Schmelzpunkt als solches erkannt wurde.



Das salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Sodalösung versetzt. Sofort entsteht ein weisser Niederschlag von Amidoparaxylenol, der abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wird. Der Körper bildet weisse Schüppchen, die sich beim Erhitzen bei ca. 180° zersetzen. Die Substanz wurde einer Stickstoffbestimmung unterworfen.

0.152 g gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 709 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	10.18	10.22 pCt.

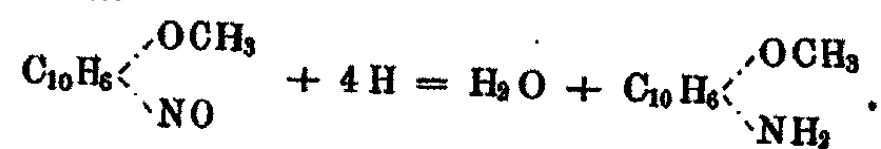
Für die Auffassung der beiden Orthonitrosnaphtole als Naphtochinonoxime hat der Eine von uns<sup>1)</sup> einen Beweis erbracht, der darauf basirt war, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Orthonitrosnaphtole stets ein und derselbe Körper entstand, ob man nun vom  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol oder vom  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol ausging. Obgleich bisher stichhaltige Einwände gegen diese Art der Beweisführung nicht erbracht werden konnten, so haben wir doch noch andere Versuche angestellt, welche ebenfalls die Richtigkeit unserer Auffassung der Orthonitrosnaphtole ergaben.

Der Gedankengang des neuen Constitutionsbeweises ist der folgende: Unter Annahme der alten Constitutionsformeln der beiden Orthonitrosnaphtole sind ihre Methyläther folgendermaassen zu schreiben:

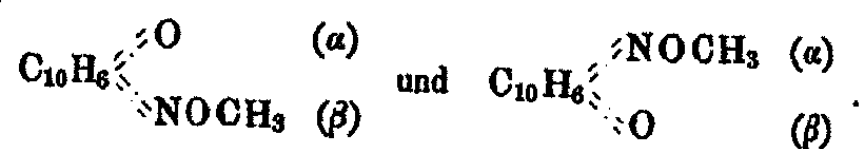


Körper von dieser Constitution müssten mit Reduktionsmitteln behandelt in anisidinartige Verbindungen von der allgemeinen

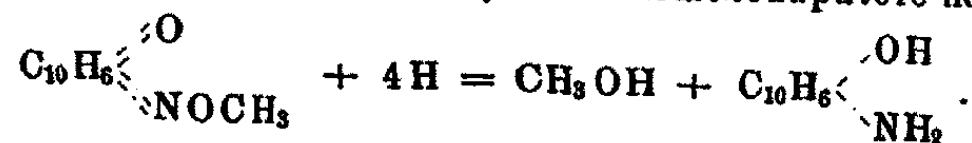
Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$  übergehen, wie es in der folgenden Gleichung ausgedrückt ist:



Fasst man hingegen die Orthonitrosnaphtole als Naphtochinonoxime auf, so kommen den beiden Methyläthern die folgenden Formeln zu:



So constituirte Verbindungen aber müssen bei der Reduktion offenbar unter Abspaltung von Methylalkohol Amidonaphtole liefern.



Die bei unseren Versuchen angewandten Methyläther wurden aus den Silbersalzen der Nitrosnaphtole mittelst Jodmethyl dargestellt. Das  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol war aus  $\beta$ -Naphtochinon und Hydroxylamin

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 801.

bereitet, das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol aus  $\beta$ -Naphtholnatrium und Amylnitrit.

Der Methyläther des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphthols (F. P. 95°)<sup>1)</sup> wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure unter gelindem Erwärmen reducirt, die entstandene Lösung mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und im Schwefelwasserstoffstrom concentrirt. Sie wurde durch Alkalien nicht gefällt, wie dies zu erwarten gewesen wäre, wenn sich

eine Verbindung  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , ein Anisidin der Naphthalinreihe,

gebildet hätte. Ferner gab die Flüssigkeit die für das  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -Naphthol charakteristische Reaktion, dass sie mit Ammoniak versetzt und mit Luft geschüttelt violette, metallglänzende Häute von Imido-

oxynaphthalin  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{O} \end{matrix}$  ausschied<sup>2)</sup>. Daraus geht also hervor,

dass das Reduktionsprodukt  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -Naphthol war, was aber nur unter der Annahme der Chinonoxim-Formel zu erklären ist.

In gleicher Weise wurde der Methyläther des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthols der Reduktion unterworfen. Die vom Zinn befreite Lösung gab ebenfalls mit Alkalien keinen Niederschlag, mit Ammoniak versetzt färbte sie sich rasch gelbbraun, und auf Zusatz einer verdünnten Chromsäuremischung schied sich in grosser Menge die charakteristischen gelbrothen Nadelchen des  $\beta$ -Naphtochinons aus, lauter Reaktionen, die dem  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -Naphthol zukommen.

Um das Reduktionsprodukt ganz sicher als solches zu identificiren, haben wir noch folgenden Versuch angestellt:

Bekanntlich giebt eine Lösung des salzsauren  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -Naphthols mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag<sup>3)</sup>. Wir stellten denselben dar, indem wir  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirten, und die entzinnte Lösung mit Pikrinsäure fällten. Der gereinigte Körper schmolz bei 109–110°. Nun versetzten wir die durch Reduktion des Methyläthers erhaltene Lösung ebenfalls mit Pikrinsäure und gewannen so einen Niederschlag, der den gleichen Schmelzpunkt und sonst auch die gleichen Eigenschaften zeigte, wie der aus  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -Naphthol gewonnene. Damit ist bewiesen, dass bei der Reduktion des Methyläthers diese Verbindung entsteht, und nicht

eine Verbindung  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

<sup>1)</sup> Fuchs, diese Berichte VIII, 630.

<sup>2)</sup> Liebermann, diese Berichte XIV, 1312.

<sup>3)</sup> Jacobsen, diese Berichte XV, 306.

Somit haben auch diese Versuche für die Chinonoximformeln der Orthonitrosonaphtole entschieden.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, die Einwirkung von Methylhydroxylamin auf die Chinone zu studiren und hoffen über die Resultate dieser Untersuchung bald berichten zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 114. Georg Nuth: Ueber die Einwirkung von *p*-Amidodimethylanilin auf Aldehyde.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem hat Hr. Dr. A. Calm gezeigt, dass Benzaldehyd sich mit grösster Leichtigkeit mit *p*-Amidodimethylanilin unter Wasser- austritt zu einer Verbindung  $C_6H_5CH=N-C_6H_4N(CH_3)_2$ , Benzylidenamidodimethylanilin vereinigt<sup>1)</sup>. Ich habe nun untersucht, ob auch andere Aldehyde der Base gegenüber eine gleiche Reaktionsfähigkeit besitzen und erlaube mir die bis jetzt erzielten Versuche hier mitzutheilen.

##### 1. Salicylaldehyd.

Die alkoholischen Lösungen des Aldehyds und des *p*-Amidodimethylanilins wurden zusammengeworfen. Nach kurzer Zeit schieden sich in reichlicher Menge schöne Krystalle aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren wurden sie rein erhalten. Sie schmolzen bei 134° und waren der Analyse zufolge *o*-Oxybenzylidenamidodimethylanilin  $C_6H_4(OH)CH=N-C_6H_4N(CH_3)_2$ .

0.1974 g Substanz gaben 21.5 ccm feuchten Stickstoff bei einem Barometerstand von 721.5 mm und einer Temperatur von 18°.

	Gefunden	Berechnet
N	11.91	11.67 pCt.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether, beim Stehen an der Luft färbt er sich bald roth.

##### 2. Cuminol.

Aldehyd und Base in alkoholischer Lösung zusammengebracht reagiren sofort auf einander. Es scheiden sich glänzende, kleine Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2938.

punkt des Körpers liegt bei 99°. Die Analyse bewies, dass sich Cumylidenamidodimethylanilin  $C_6H_4(C_3H_7)CH= N - C_6H_4N(CH_3)_2$  gebildet hatte.

0.1867 g Substanz gaben bei 704.1 mm Druck und 16.5° Temperatur 18.6 ccm feuchten Stickstoff.

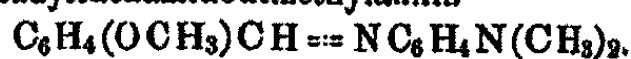
	Gefunden	Berechnet
N	10.75	10.52 pCt.

Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

### 3. Anisaldehyd.

Der Aldehyd wurde nach der Vorschrift von Rossel<sup>1)</sup> aus Anisöl dargestellt.

Reagirt mit der Base wie die anderen Aldehyde. Das Reaktionsprodukt bildet kleine, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 139°. Es ist *p*-Methoxybenzylidenamidodimethylanilin

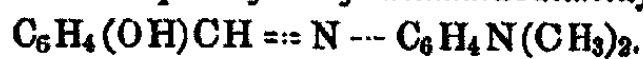


0.182 g Substanz gaben bei 696 mm Druck und 18° Temperatur 19.6 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet
N	11.02	11.02 pCt.

### 4. Paraoxybenzaldehyd.

Das Reaktionsprodukt dieses Aldehyds und der Base ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Am besten lässt es sich aus Isobutylalkohol umkrystallisieren. So gereinigt stellt es gelbliche, glänzende Blättchen vom Zersetzungspunkt 240° dar. Es ist *p*-Oxybenzylidenamidodimethylanilin

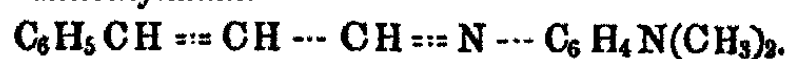


0.1864 g Substanz gaben 19.8 ccm feuchten Stickstoff bei 721 mm Druck und 18.5° Temperatur.

	Gefunden	Berechnet
N	11.60	11.67 pCt.

### 5. Zimmtaldehyd.

Das Condensationsprodukt scheidet sich in schönen gelben Nadeln aus. Es ist in Alkohol ziemlich löslich, schwieriger in kaltem Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 141°. Der Analyse zufolge ist es Styrylidenamidodimethylanilin



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 151, 28.

0.1838 g Substanz lieferten 19.6 ccm Stickstoff bei 710 mm Druck und 20.5° Temperatur.

	Gefunden	Berechnet
N	11.35	11.20 pCt.

#### 6. Piperonal.

Das Reaktionsprodukt von Piperonal und dem *p*-Amidodimethylanilin scheidet sich kurze Zeit nach der Vereinigung der Componenten in Form eines krystallinischen Pulvers aus. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. So wird es in Form von kleinen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 110° erhalten. Es ist als Piperonylidenamidodimethylanilin,

$C_6H_3(C_2H_4O)CH=N-C_6H_4N(CH_3)_2$ ,  
zu bezeichnen.

0.1789 g Substanz lieferten 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 722 mm und 19° Temperatur.

	Gefunden	Berechnet
N	10.44	10.45 pCt.

Die Versuche werden gegenwärtig mit Aldehyden der Fettreihe fortgesetzt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 115. Karl Egli: Ueber die Producte der trockenen Destillation von benzolsulfosaurem Ammonium.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unterwirft man, behufs Elimination der Sulfogruppe aus der Benzolsulfosäure nach der Caro'schen Methode, das Ammoniumsalz dieser Säure der trockenen Destillation, so erhält man — wie im hiesigen Laboratorium oft beobachtet wurde — neben dem als Hauptprodukt entstehenden Benzol, eine kleine Menge eines hochsiedenden Oels. Hr. Prof. V. Meyer beauftragte mich, dieses Produkt, dessen Natur bisher ganz unaufgeklärt ist, zu untersuchen. Ueber den Befund erlaube ich mir im Folgenden kurz zu berichten.

Eine grössere Quantität benzolsulfosaures Ammonium wurde trocken destillirt. Dabei wurde ein Sublimat und ein Destillat erhalten, letzteres bestehend aus einer öligen und einer wässrigen Schicht.



## Benzolsulfamid.

Das Sublimat wurde mit Wasser aus dem Vorstoss gespült, abfiltrirt und aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt. Ich erhielt so eine farblose, in schönen Blättchen krystallisirende Substanz, die Schwefel und Stickstoff enthält, bei 149° schmilzt und deren Lösung mit Silbernitrat und Ammoniak eine farblose, krystallinische Fällung giebt, also Benzolsulfamid,  $C_6H_5-SO_2NH_2$ , ist.

In dem wässerigen Destillat liess sich ausser einer geringen Menge von Benzolsulfamid nichts nachweisen.

## Phenylmerkaptan.

Das Benzol wurde von den hochsiedenden Oelen durch Abdestilliren bis 85° getrennt und letztere mit concentrirter Natronlauge geschüttelt. Beim Ansäuern der Natronlauge fielen einige Tropfen eines übelriechenden, schwefelhaltigen Oeles aus, das zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt wurde. Das Oel giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine violettrothe Färbung und seine alkoholische Lösung erzeugt mit  $HgCl_2$  die charakteristische weisse Fällung des Quecksilberphenylmerkaptids. Es liegt also Phenylmerkaptan,  $C_6H_5SH$ , vor.

## Chinolin.

Nach der Behandlung mit Natronlauge wurden die Oele mit Salzsäure geschüttelt und die saure Lösung alkalisch gemacht. Dabei fiel ein gelbes, stickstoffhaltiges, schwefelfreies Oel aus, das einen auffallenden Chinolingeruch besitzt und bei 220° (uncorrigirt) siedet. Seine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine gelbe, aus sehr feinen Nadelchen bestehende Fällung, mit Tannin einen weissen Niederschlag. Bei der Vergleichung der Reactionen mit denen von reinem Chinolin war kein Unterschied zu bemerken. Das Oel besteht somit aus Chinolin oder einem demselben sehr ähnlichen Alkaloid. (Analysen konnten wegen der geringen Menge der Substanz nicht ausgeführt werden.)

## Sulfobenzid.

Das in Natronlauge und Salzsäure unlösliche Oel wurde nun fraktionirt. Von 85—240° ging sehr wenig über; die Hauptmenge destillirte zwischen 240—280°. Aus dem theilweise verkohlten Rückstand liess sich durch Extraction mit Alkohol und Behandlung mit Knochenkohle eine farblose, schwefelhaltige, in Blättchen krystallisirende Substanz vom Schmp. 128° = Sulfobenzid  $C_6H_5-SO_2-C_6H_5$  isoliren.

## Diphenyl.

Beim Abkühlen der Fraktion 240—280° in einer Kältemischung schieden sich schöne, farblose, blätterförmige Krystalle aus, die, nach

dem Absaugen in der Kälte und mehrfachem Umkrystallisiren, sich stickstoff- und schwefelfrei erwiesen und die constanten F. P. =  $69^{\circ}$  und S. P. =  $253^{\circ}$  zeigten, welche nur auf Diphenyl,  $C_6H_5-C_6H_5$ , passen.

#### Phenylsulfid.

In dem schwefelhaltigen Oel, das vom Diphenyl abgesaugt wurde, vermuthete ich Phenylsulfid. Da dasselbe aber noch Diphenyl gelöst enthielt und nur wenig davon vorhanden war, konnte nicht an eine Trennung durch Fraktionirung gedacht werden. Um das Phenylsulfid nachzuweisen, führte ich daher dasselbe in Thioanilin über, das durch seine charakteristischen Reaktionen leicht erkannt werden musste. Das Oel wurde durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure nitriert, der Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand gab mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen eine violettblaue Lösung, die beim Verdünnen roth wurde. Die Lösung des Rückstandes erzeugte mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die gleichen Reaktionen zeigt aber das Thioanilin, so dass die Anwesenheit von Phenylsulfid,  $(C_6H_5)_2S$ , in dem Oel auf diese Weise sicher genug constatirt ist.

Das Resultat der vorliegenden Arbeit lässt sich kurz folgendermaassen zusammenfassen.

Bei der trocknen Destillation von benzolsulfosaurem Ammonium entstehen, neben Benzol als Hauptprodukt: geringe Mengen von Benzolsulfamid, Diphenyl, Phenylsulfid, Sulfobenzid, Phenylmerkaptan und Spuren von Chinolin.

Zürich, Laborat. des Hrn. Prof. V. Meyer.

#### 116. M. J. Lazarus: Ueber fraktionirte Destillation im Wasserdampfstrom.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im hiesigen Laboratorium kam einigmal der Fall vor, dass zwei Flüssigkeiten von einander getrennt werden sollten, von welchen die eine leicht flüchtig war, während sich die andere schon bei ziemlich niedriger Temperatur zersetzte. Da sich auch der sonst bei solchen Gelegenheiten angewendeten Fraktionirung im Vacuum Hindernisse in den Weg stellten, so habe ich versucht, ob es nicht möglich wäre, zwei Flüssigkeiten durch fraktionirte Destillation im Wasserdampfstrom von einander zu scheiden. Bekanntlich sieden, wie

A. Naumann gezeigt hat,<sup>1)</sup> mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten im Wasserdampfstrom stets bei Temperaturen, welche unter dem Siedepunkte des Wassers liegen. Man hat es also bei einer solchen Fraktionierung mit Temperaturen zu thun, bei welchen eine Zersetzung der für sich nicht flüchtigen Substanz noch nicht zu befürchten ist. Ich habe nun, um die Möglichkeit der Fraktionierung im Wasserdampfstrom zu prüfen, eine Anzahl von rohen Versuchen angestellt, die gelegentlich in genauerer Form wiederholt werden sollen. Die Destillation wurde in einem nicht zu starken Dampfstrom unternommen und das Destillat in zwei bis drei Parteien aufgefangen. Jede Partie wurde dann getrocknet und für sich fraktionirt, um ihre Zusammensetzung festzustellen.

Ich gebe nun die Versuche, die ich mit verschiedenen Flüssigkeitsmischungen anstellte.

1. 25 ccm Toluol und 25 ccm Nitrobenzol.

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an	
			Toluol	Nitrobenzol
1.	90—95°	21 ccm	19 ccm	— ccm
2.	95—98°	6 »	3,5 »	— »
3.	98°	23 »	— »	23 »

Wiedergewonnen wurden 22,5 ccm Toluol und 23 ccm Nitrobenzol.

2. 25 ccm Benzol und 25 ccm Nitrobenzol.

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an	
			Benzol	Nitrobenzol
1.	96°	23,5 ccm	22 ccm	— ccm
2.	96—98°	4 »	1,75 »	— »
3.	98°	22,5 »	— »	22,5 »

Wiedergewonnen 23,75 ccm Benzol und 23,5 ccm Nitrobenzol.

3. 30 ccm Nitrobenzol und 5 ccm Toluol.

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an	
			Toluol	Nitrobenzol
1.	95—98°	6 ccm	4,25 ccm	— ccm
2.	98°	29 »	— »	29 »

Wiedergewonnen 4,25 ccm Toluol und 29 ccm Nitrobenzol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1421, 1819, 2014, 2099.

## 4. 25 ccm Toluol und 25 ccm Xylol.

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an	
			Toluol	Xylol
1.	84—91°	22 ccm	16.5 ccm	2 ccm
2.	91—98°	28 »	3 »	18 »

Wiedergewonnen 19.5 ccm Toluol und 20 ccm Xylol.

## 5. 25 ccm Benzol und 25 ccm Schwefelkohlenstoff.

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an	
			Schwefelkohlenstoff	Benzol
1.	64°	22 ccm	19 ccm	— ccm
2.	64—67°	6 »	3 »	— »
3.	67°	22 »	— »	21.5 »

Wiedergewonnen 22 ccm Schwefelkohlenstoff und 21.5 ccm Benzol.

## 6. 25 ccm Terpentinsöl und 25 ccm Nitrobenzol.

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an	
			Terpentinsöl	Nitrobenzol
1.	95—97°	21 ccm	19 ccm	— ccm
2.	97—98°	4 »	2 »	— »
3.	98°	25 »	— »	24 »

## 7. 25 ccm Anilin und 25 ccm Nitrobenzol.

Das Gemisch destillierte im Wasserdampfstrom bei 98° und wurde in zwei Fraktionen von je 25 ccm aufgefangen. Die erste Partie enthielt 15 ccm Anilin und 10 ccm Nitrobenzol, die zweite 10 ccm Anilin und 15 ccm Nitrobenzol.

Benzol und Toluol liessen sich auch bei Anwendung grösserer Quantitäten nicht scharf trennen.

Aus den eben angeführten Versuchen ist zu ersehen, dass sich Flüssigkeiten, deren Siedepunkte nicht allzu nahe bei einander liegen, durch die Fraktionierung im Wasserdampfstrom ganz gut von einander trennen lassen. Dieses Verfahren ist denn auch im hiesigen Laboratorium mit Erfolg angewendet worden, um Jodthiolen und Toluol, sowie Jodthiolen und Xylol von einander zu scheiden, was bisher mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten verknüpft war, da die beiden Jodverbindungen schon bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen zersetzlich sind.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

117. **Heinrich Brunner: Weiteres über Azoresorcin und Azoresorufin als Erwiderung auf eine Mittheilung der Herren P. Weselsky und R. Benedikt.**

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Charles Krämer und mir veröffentlichte Arbeit<sup>1)</sup> über Azoresorcin und Azoresorufin hat P. Weselsky und R. Benedikt zu einer Mittheilung<sup>2)</sup> veranlasst, von der ich zu meinem grössten Bedauern erst spät Kenntniss erhalten habe und, hätte es mir nicht an Zeit gefehlt mich kurz fassen zu können, so würde diese Entgegnung, welche ich gleichzeitig im Namen Krämer's, der Lausanne verlassen hat, mache, früher erfolgt sein.

Nach Weselsky und Benedikt entbehren unsere Formeln jeder wissenschaftlichen Basis: sie sind empirisch, willkürlich aufgestellt und erzwungen. Als einziges, auf experimenteller Grundlage ruhendes Argument wird ein Acetylderivat des Azoresorufins angeführt, mit welchem die Herren zu beweisen glauben, dass sie sowohl als auch wir vorläufig noch keine Einsicht in die Constitution dieser Farbstoffe gewonnen haben. Sie geben zu, dass Weselsky's Formeln dem jetzigen Stand der Wissenschaft nicht mehr entsprechen, und trägt die Schuld an diesem Irrthum Weselsky's die vor 12 Jahren noch ungenügend entwickelte Structurchemie. Weselsky's Formeln müssen abgeändert werden, das unterliegt keinem Zweifel — aber wie? — Das werden die Herren erst auf Grund eines ganz ausreichenden analytischen Materials, welches ihnen vorläufig noch nicht zur Verfügung steht, versuchen. Bis dahin halten sie an der früheren Nomenclatur fest und bezeichnen die Körper als »Weselsky's Diazoresorcin« etc., denn unsere Bezeichnung »Azoresorcin« etc. kann selbstverständlich nicht adoptirt werden. Schon jetzt aber können Weselsky und Benedikt versichern, dass das Azoresorufin nicht, — wie Weselsky es früher annahm und wie auch wir es constatirten, — ein Condensationsprodukt des Azoresorcins, sondern ein Reduktionsprodukt desselben ist. —

Auf eine Discussion über den Standpunkt der Structurchemie vor 12 Jahren einzugehen, würde man mit Recht als einen Missbrauch des in diesen Berichten gewährten Raumes betrachten, und kann ich mich um so mehr derselben entäussern, als die nachstehenden Zeilen naturnothwendig indirect dieses Gebiet berühren müssen. Ich sehe mich jedoch veranlasst, mit wenigen Worten die von Krämer und mir einstweilen vorgeschlagene Nomenclatur zu begründen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1847.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie. November-Heft 1884.

Von Diazoverbindungen kann nun einmal absolut nicht die Rede sein. Das Azoresorcin enthält nur ein Atom Stickstoff im Molekül und sind ja Diazokörper ganz etwas anderes als die Verbindungen, welche uns beschäftigen. Dasselbe gilt nun zwar auch von den Azokörpern; wenn wir aber dennoch die Farbstoffe als Azoresorcin etc. bezeichnen, so geschieht das, weil diese Benennung es ermöglicht nicht zu plötzlich völlig mit einer Nomenclatur zu brechen, die seit 12 Jahren besteht, und weil unsere Studien über diese Klasse von Farbstoffen ergeben haben, dass verschiedene, genetisch eng verbundene Reihen derselben existiren, demzufolge eine rationelle Nomenclatur und Aenderung der bestehenden erst dann vorgenommen werden kann, wenn dieses Gebiet hinlänglich erforscht sein wird.

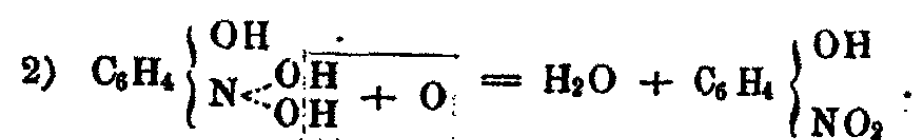
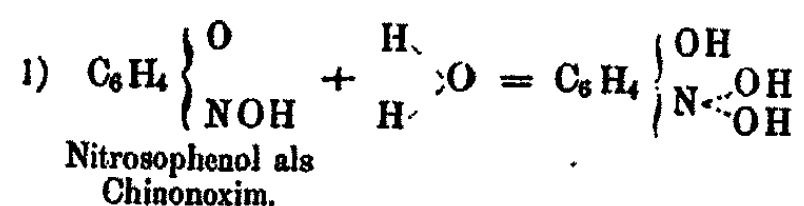
Weshalb unsere Constitutionsformeln, die wir eingehend erörtert und durch eine grosse Anzahl von Analysen und Derivaten gestützt haben, empirisch sein sollen, ist mir unklar; etwa deshalb, weil wir nicht, wie Weselsky, für  $C_6$  das Benzolschema geben?

Weselsky und Benedikt können sich unserer Auffassung, nach welcher sich bei der Darstellung des Azoresorcins zuerst durch die Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosoresorcin bildet, welches sich dann unter Wasseraustritt mit Resorcin vereinigt, nicht anschliessen. Es ist ihnen ferner nicht ersichtlich, aus welchem Grunde die Condensation von Nitrosoresorcin und Resorcin gerade nach dem von uns gegebenen Schema verlaufen soll, und glauben die Herren noch ganz besonders deshalb Grund zu haben an der Richtigkeit dieser Hypothese zu zweifeln, weil es noch gar nicht erwiesen sei, dass die Nitrosoresorcine wahre Nitrosoverbindungen sind, da die bisherigen Ansichten über diese Körperklasse durch die schönen Untersuchungen Heinrich Goldschmidt's stark erschüttert worden.

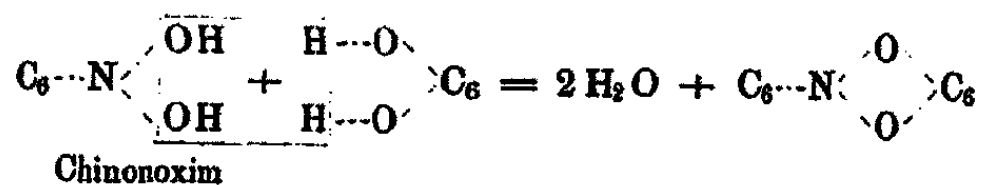
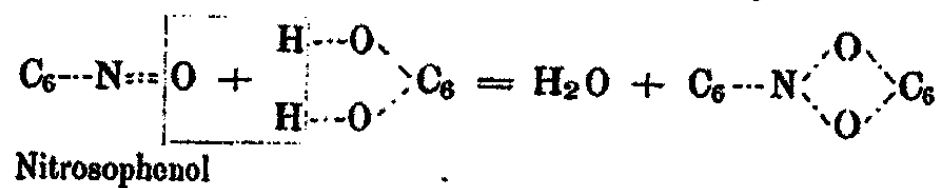
Jedenfalls ist es eine unbestreitbare Thatsache, dass die von uns studierten Farbstoffe aus Nitrosophenolen entstehen. Unsere Untersuchungen über diese Farbderivate des Phenols und Orcins haben völlige Uebereinstimmung mit der Bildung und der von uns aufgestellten Constitutionsformel des Azoresorcins etc. ergeben. Es ist ferner eine selbst von Weselsky und Benedikt zugestandene Thatsache, dass Azoresorufin durch Erhitzen von Nitrosoresorcin und Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, und dass salpetrige Säure im Stande ist Nitrosoderivate zu bilden. Da nun Azoresorufin durch Wasserentziehung aus Azoresorcin entsteht, und bei den Darstellungen des Azoresorufins aus nicht vorher gebildetem Azoresorcin die für diesen Körper charakteristische Färbung und Fluorescenz der alkalischen Lösung beobachtet wird, so lag wohl nichts näher, und ist wohl nichts gerechtfertigter als die Annahme, dass auch das Azoresorcin vorhergebildetem Nitrosoresorcin seine Entstehung verdankt. Diese, auf deductivem Wege gewonnene Auffassung hat eine experimentelle

Bestätigung in der von William Robert und mir gemachten Beobachtung gefunden, dass beim Stehenlassen eines Gemisches von Nitrosoresorcin, Resorcin und verdünnter Schwefelsäure sich Azoresorcin ausscheidet.

Was den Einwand über die Constitution der Nitrosophenole anbetrifft, so haben in der That die interessanten Arbeiten Goldschmidt's die bisherigen Ansichten wohl stark erschüttert, aber noch nicht definitiv beseitigt. Vorläufig wird durch dieselben noch kein Beweis gegen die von uns aufgestellten Constitutionsformeln, welche den jetzt allgemein herrschenden Ansichten entsprechen, geliefert. Vor allen Dingen hat Goldschmidt weder für Nitrosophenol, noch für Nitrosoresorcin und Nitrosoresorcin nachgewiesen, dass sie keine wahren Nitrosoverbindungen, sondern Oximidkörper sind; sollte es ihm jedoch gelingen, so wird auch diese neue Anschauung mit unseren Constitutionsformeln harmoniren. Um nach seiner Annahme der neuen Constitutionsformeln der Nitrosophenole, — nach welcher dieselben als Chinonoxime anzusprechen wären, — die Oxydation der Nitrosophenole zu Nitrophenolen zu erklären, nimmt Goldschmidt<sup>1)</sup> mit Ceresole an, dass diese Oxydation in zwei Phasen verläuft:



Halte ich diese Erklärung fest, so werden die von Krämer und mir untersuchten Farbstoffe der Chinonoxime sich aus dem in der ersten Phase entstehenden Atomcomplex bilden und zu denselben charakteristischen Gruppen führen, wie die Nitrosophenole:



Eine andere Erklärung könnte in einer Wanderung der Atome gefunden werden. Unter den vielen vorliegenden Fällen erinnere ich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 805.

an die Umlagerung, welche nach Hofmann und Gauthier die Isonitrile beim Erhitzen in die entsprechenden Nitrile erleiden; an den Umstand, dass nach Billeter und Gerlich Thiocyan säure-Allylester sich in Allylsenöl umsetzt u. s. w. Schliessen diese Thatsachen nicht die Möglichkeit ein, dass, wenn die Nitrosophenole als Chinonoxime aufgefasst werden müssen, diese nicht eine Umlagerung in wahre Nitrosokörper erleiden können? Ich erinnere an eine weit auffallendere Atomwanderung, die von Krämer und mir beobachtet wurde, an die des Nitrobenzols in *p*-Nitrosophenol und die Gruppe  $\begin{matrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdots \text{N}=\text{N}$ , ohne welche die gleichzeitige Bildung von *p*-Amidophenolsulfonsäure und Azoresorufin beim Erhitzen von Nitrobenzol und Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure sich kaum genügend erklären lässt.

Mit Vorstehendem glaube ich den Einwänden Weselsky's und Benedikt's hinlänglich Rechenschaft getragen zu haben und führe nun noch einige Argumente an, welche die Herren selber zu Gunsten unserer Formeln liefern. Die letzten Arbeiten derselben über Azoresorcin etc. datiren aus den Jahren 1880 und 1881<sup>1)</sup> und trotz der damals doch entwickelteren Structurchemie suche ich vergebens in denselben nach Näherem über die Constitution dieser Farbstoffe, mit Ausnahme folgender Betrachtung: Durch Einwirkung von absolutem Alkohol und Salzsäure auf Azoresorcin stellten Weselsky und Benedikt einen in Aether löslichen Diazaresorcinäthyläther  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$  dar, welchen sie als ein Derivat ihres Diazaresorcins betrachten, für das sie aber in jener Abhandlung statt der früheren Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$  die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$  vorschlagen; dann aber sagen sie weiter: »Der Diazaresorcinäther ist in Kalilauge unlöslich. Daraus folgt, dass alle Hydroxylwasserstoffe des Resorcins durch Aethyl ersetzt wurden. Damit ist ein wichtiger Schritt zur Aufstellung einer rationellen Formel des Diazaresorcins gethan, weiss man nun mehr, dass es nur zwei freie Hydroxylgruppen enthält«. (Das haben wir oben auch gefunden.) — Und weiter: »Es soll hier nicht verschwiegen werden, dass dies im Einklang mit der Liebermann'schen Auffassung der stickstoffhaltigen Phenolfarben steht. Die der Formel seines Orcinfarbstoffes nachgebildete des Diazaresorcines wäre nämlich«:



Wenn man die verschiedenen Atome dieser Formel zusammen addirt, so giebt das wieder  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$  und nicht die neuere Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ , und mache ich weiter darauf aufmerksam, dass nach

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 1880 und 1881.



dieser, von Weselsky und Benedikt für plausibel gehaltenen Formel, ihr Diazoresorcin von einem Dinitrosoresorcin in derselben Weise abstammt wie das unserige vom Mononitrosoresorcin. Da stimmen ja die Herren ganz mit uns überein; nur haben aber seitdem Krämer und ich nachgewiesen, dass Dinitrosophenole die Liebermann'schen Farbstoffe nicht geben, und dass das Azoresorcin nur ein Atom Stickstoff im Moleküle enthält, gemäss der Constitution:



Weiter theilen Weselsky und Benedikt mit, dass bei der Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf Resorcinmono- und -diäthyläther ein und dasselbe Produkt, von unbekannter Constitution, entsteht, welches aber kein direktes Derivat des Azoresorcins ist. Dass der Diäthyläther denselben Farbstoff wie der Monoäthyläther liefert, kann nach Weselsky und Benedikt nicht Wunder nehmen, denn — wie auch Aronheim beobachtete — der Diäthyläther wird durch Abspaltung von Aethyl in Monoäthyläther verwandelt und kann erst als solcher die Verbindung eingehen. Daraus ergibt sich unzweifelhaft, dass, sobald kein Hydroxylwasserstoff vorhanden ist, die Farbstoffbildung nicht eintritt, und demgemäss die Reaktion in unserem Sinne verlaufen muss. Aus unseren Constitutionsformeln geht ferner hervor, warum der aus den Resorcinäthern sich bildende Farbstoff kein Azoresorcinderivat ist. Das Azoresorcin entsteht aus zwei Molekülen Resorcin und enthält die Atomgruppe:

$\text{C}_6\text{---N} \leftarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \rightarrow \text{C}_6$ ; der Resorcinmonoäthyläther, welcher nur noch ein Hydroxyl besitzt, wird daher der Reihe von Farbstoffen angehören, für welche Krämer und ich den charakteristischen Atomcomplex  $\text{C}_6\text{---N} \leftarrow \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{C}_6 \text{---} \text{O} \\ \text{O} \text{---} \text{C}_6 \text{---} \text{O} \end{array} \rightarrow$  nachgewiesen haben.

Ganz überraschend wirkte auf mich die Nachricht, dass nach Weselsky und Benedikt das Azoresorufin von nun an ein Reduktionsprodukt des Azoresorcins sein wird. Man gestatte mir dieses etwas näher zu beleuchten. Zunächst sei daran erinnert, dass Azoresorcin und Azoresorufin in alkalischen und sauren Lösungen, welche Wasserstoff entwickeln, äusserst leicht in Hydroazoresorufin und Hydroazoresorufinäther übergehen, Verbindungen, die durch Oxydation und Hydratisation schnell wieder in ihre Generatoren zurück verwandelt werden. — Weselsky und Benedikt stellen durch Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische Lösung von Azoresorcin bis zur Entfärbung der Flüssigkeit zunächst Hydroazoresorufin dar, »dann wird abfiltrirt, durch Einblasen von Luft oxydirt« und mit Salzsäure

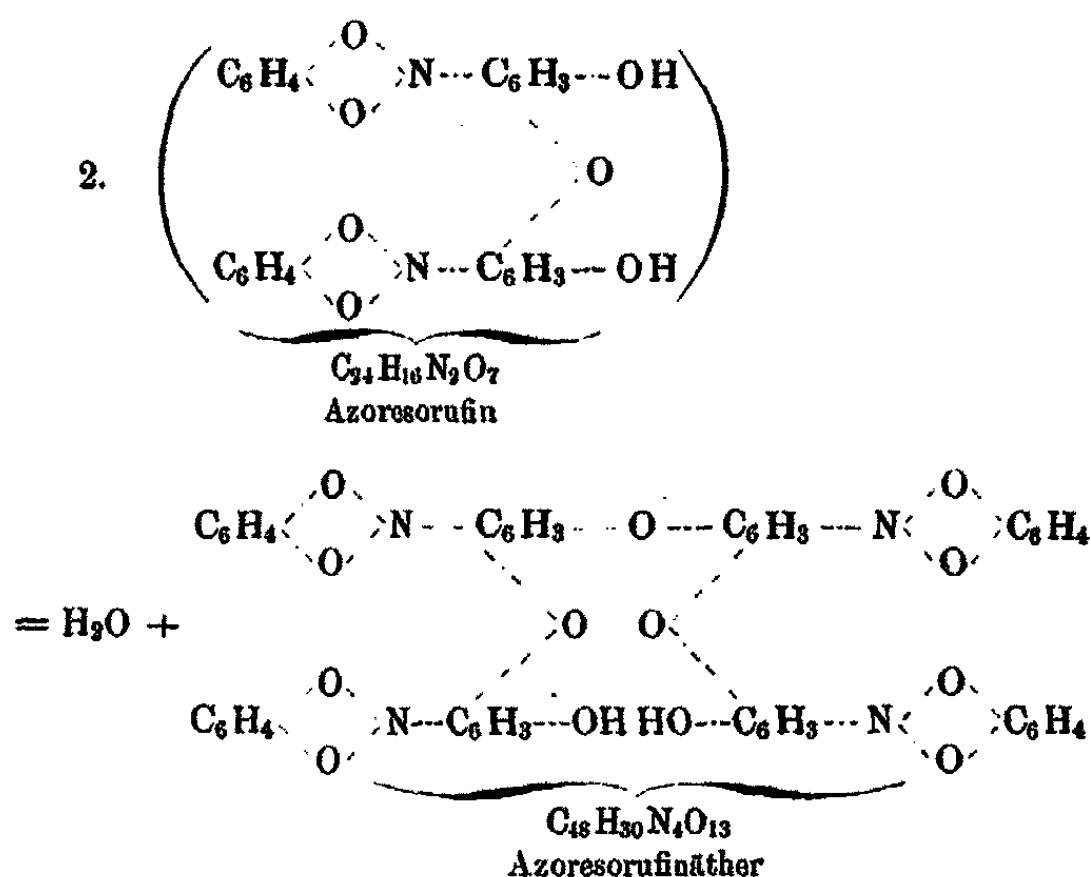
das Reduktionsprodukt: Azoresorufin ausgefällt. — Eine andere Bereitungsweise ist die folgende: Azoresorcin wird mit Eisenchlorür und rauchender Salzsäure abermals zunächst in Hydroazoresorufin verwandelt. »Nun kommt das bei der Reduktion gebildete Eisenchlorid zur Wirkung, es oxydirt die Hydroverbindung zu Azoresorufin, welches ausfällt«. —

Noch mehr: Weselsky und Benedikt geben in ihrer letzten Mittheilung (S. 606) zu, dass durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf Resorcin in ätherischer Lösung neben Azoresorcin stets beträchtliche Mengen von Azoresorufin sich bilden. Führe ich mir die verschiedenen Entstehungsweisen des Azoresorufins vor Augen, so komme ich zu dem Schlusse, dass Weselsky und Benedikt salpetrigsäurehaltige Salpetersäure, Nitrobenzol, concentrirte Schwefelsäure, Eisenchlorid und Sauerstoff, je nach Bedürfniss, als reducirende Agentien betrachten, denn sie liefern ja ein Reduktionsprodukt!

#### Acetylazoresorufinäther, $C_{48}H_{28}(C_2H_3O)_2N_4O_{13}$ .

Nach Weselsky und Benedikt haben Krämer und ich ein unreines Acetylazoresorufin in Händen gehabt, weil wir es als amorph bezeichnen; dass die Analysen so schön mit unseren Formeln übereinstimmen, thut dabei nichts zur Sache. Wir stellten es aus Azoresorcin dar, dessen Constitution wir ja ermitteln wollten. Weselsky und Benedikt machen das anders. Sie gehen, um die Constitution des Azoresorcins zu studiren, von seinem Condensationsprodukt, dem Azoresorufin, aus. (Azoresorcin lieferte ihnen nicht so gute Resultate, weil — das ist begreiflich — daraus unser amorphes Diacetylazoresorufin erhalten wird.) Weselsky und Benedikt erhitzen 1 Theil Azoresorufin mit  $\frac{1}{2}$  Theil Natriumacetat und 2 Theilen Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, giessen in Wasser und krystallisiren den Niederschlag aus absolutem Alkohol, Eisessig oder Benzol um. Das Produkt besteht aus orangefarbenen, glänzenden Blättchen. Ich habe genau nach dieser Vorschrift gearbeitet und dasselbe Produkt, dieselben analytischen Resultate wie Weselsky und Benedikt erhalten. Bevor ich letztere anführe, muss ich einen Rückblick auf die erste Publikation werfen.

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Azoresorcin erhielten Krämer und ich das Chlorhydrat des Hydroazoresorufinäthers  $C_{48}H_{46}N_4O_{13}$  (Weselsky's salzsaures Hydrodiazoresorufin), in welchem wir einen Azoresorufinäther zu Grunde legten, den wir durch Condensation zweier Moleküle Azoresorufin entstanden dachten:



Danach enthält dieser Aether zwei Hydroxyle, muss also ein Diacetylderivat  $C_{48}H_{28}(C_2H_3O)_2N_4O_{13}$  geben. Nun, das von Weselsky und Benedikt gegen uns ins Feld geführte Acetylderivat ist nichts anderes, als dieser Acetylazoresorufinäther:

Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz:

0.1103g Substanz haben 0.2643g  $CO_2$  und 0.0449g  $H_2O$ ,

0.0785g     >     >     4.4 ccm Stickstoff bei  $19^\circ$  u. 715 mm Druck.

	Berechnet für $C_{48}H_{28}(C_2H_3O)_2N_4O_{13}$	Gefunden			
		Brunner	Weselsky u. Benedikt		
C	65.4	65.34	65.29	65.41	65.45 pCt.
H	3.56	4.5	3.74	3.88	3.88 >
N	5.8	5.98	5.79	6.62	6.08 >

Einen besseren Beweis für die Richtigkeit unserer Constitutionformeln konnten Weselsky und Benedikt nicht liefern. Nimmt man Azoresorcin, so entsteht zunächst Azoresorufin, geht man aber von Letzterem aus, so bildet sich eben durch weitere Condensation Azoresorufinäther.

Wenn vor 12 Jahren die ungenügend entwickelte Structurchemie der richtigen Interpretirung dieser Resorcinfarbstoffe Schwierigkeiten in den Weg stellte, so muss Weselsky doch im Stande sein, auf Grund seiner damals ausgeführten Analysen neue Formeln zu berechnen, um so mehr, als alle von ihm beschriebenen Derivate den Charakter

grösster Reinheit trugen. Was bliebe dann auch von Weselsky's Arbeit übrig, wenn die Analysen einer Korrektur bedürfen, die Körper unrein und die Schlussfolgerungen irrig waren?

Ich habe mich dieser Aufgabe unterzogen und an der Hand von Weselsky's Analysen unsere Arbeit verificirt, indem ich den Vergleich mit denjenigen Verbindungen anstellte, welche von Krämer und mir noch nicht durchanalysirt sind, auf deren Natur wir aber schliessen können, und da ergiebt sich denn, dass Weselsky's Analysen oft ganz trefflich mit unseren Formeln übereinstimmen. Dass es nicht für alle Elemente der Fall ist kann nicht verwundern, denn, wären Weselsky's Bestimmungen sämmtlich richtig, so brauchte er sie ja jetzt nicht zu wiederholen.

Zunächst sei unser Hexanitroazoresorufin erwähnt, von dem wir aus Materialmangel und in Folge einer missglückten Verbrennung nur eine Stickstoffbestimmung anführen konnten. Weselsky liefert uns die fehlende Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Berechnet für		Gefunden	
$C_{24}H_{10}(NO_2)_6N_2O_7$			
Hexanitroazoresorufin			
C	40.33	40.31	40.37 pCt.
H	1.3	0.8	0.96 »
N	15.65	17.8	— »
		15.79	
		Brunner u. Krämer      Weselsky.	

Es wurde mitgetheilt, dass wir die von Weselsky erhaltenen Reduktionsprodukte seiner sogenannten Tetraazoverbindungen noch nicht genügend untersucht haben; dass dieselben sich aber jedenfalls als Amidoazoresorcin, Amidoazoresorufin oder als Amidoderivate des Hydroazoresorufinäthers zu erkennen geben würden. Auch diese Annahme gestatten Weselsky's Analysen.

Wie durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Azoresorufin das Chlorhydrat des Hydroazoresorufinäthers entsteht, so wird bei derselben Reaktion aus dem Hexanitroazoresorufin ein zwölfmal amidirter Hydroazoresorufinäther entstehen, dessen 12 Amidogruppen mit 12 Molekülen Salzsäure ein Chlorhydrat  $C_{48}H_{18}(NH_2)_{12}N_4O_{13} \cdot H_{16} + 12HCl$  bilden werden:

Berechnet für		Von Weselsky als salzsaures Hydro-	
$C_{48}H_{18}(NH_2)_{12}N_4O_{13} \cdot H_{16} + 12HCl$		amidotetraazoresorufin aufgefasst	
Chlorhydrat des Amidohydro-		und bei der Analyse	
azoresorufinäthers		gefunden	
C	38.29	37.78	pCt.
H	4.6	4.15	»
N	14.8	16.5—16.6	»
Cl	28.3	27.9	»



ristischen Färbung blau färbt und dessen rothbraune Fluorescenz zeigt, und fügt dann noch warme concentrirte Salzsäure hinzu, so bildet sich wieder Azoresorufin; lässt man aber erkalten und versetzt mit verdünnter Salzsäure, so entsteht, nach abermaligem Uebersättigen mit einem Alkali wiederum die Färbung und Fluorescenz des Azoresorcins. Dem quantitativen Versuch stehen Schwierigkeiten entgegen, da es sehr schwer ist, den richtigen Punkt zu treffen, wo die Totalität des Azoresorufins in Azoresorcin zurückverwandelt ist; man geht leicht zu weit, dann bilden sich Schmierer, oder es ist durch ungenügende Einwirkung noch unverändertes Azoresorufin vorhanden. Auch der oben beschriebene Acetylazoresorufinäther wird durch Alkalien schnell in Azoresorufin zurückverwandelt.

Selbstverständlich werde ich den in vorstehenden Zeilen angeführten Vergleichen experimentell näher treten. Alles lässt voraussehen, dass direkte Versuche obige Betrachtungen im Wesentlichen bestätigen werden, und berechtigen mich Weselsky's eigene Zahlen, der weiteren Untersuchung mit Ruhe entgegen zu sehen. Dass ich diese Untersuchung noch nicht ausgeführt habe, hat leider seine guten Gründe. Mit Berufsgeschäften überhäuft, war ich bis vor kurzer Zeit auf mich allein zum weiteren Ausbau dieser Arbeit angewiesen, und musste die wenigen freien Augenblicke zur Beschaffung von Rohmaterial benutzen. Kraemer und ich hatten es uns zur Gewissenssache gemacht, unsere erste Arbeit nur auf völlig selbstbereitetes Material zu stützen und bin ich jetzt, wo ich mich nach fertiger Substanz umgesehen habe, nicht so glücklich wie Weselsky und Benedikt gewesen, denen die Herren Bindschedler und Busch in Basel grosse Mengen Azoresorcins und Azoresorufin darstellten. Auch ich habe mich an die Herren — wohl zu spät — gewendet und von Herrn Professor Gnehm, jener Firma angehörend, zur Antwort erhalten, dass sie keinen dieser Körper mehr vorrätzig haben, auch in nächster Zeit nicht wieder bereiten werden, und mir nur das Bromprodukt in Form von Handelswaare zur Verfügung stellen können.

Was nun dieses Bromprodukt anbetrifft, so können Weselsky und Benedikt weiter nicht begreifen, warum wir dasselbe gleichzeitig als Bromhydrat auffassen: »das geschieht offenbar nur um auch diese Produkte in die willkürlich aufgestellten Formeln zu pressen.« Allerdings nimmt, wie Weselsky und Benedikt anführen, durch den Eintritt von Halogenen (und auch anderer negativer Radikale B) der basische Charakter rasch ab. Wenn die Herren unsere Arbeit mit Aufmerksamkeit durchlesen wollen, so werden sie finden, dass wir diesem Umstand Rechnung zu tragen wissen, wie es aus den Versuchen, welche wir mit Di- und Trinitrokohlenwasserstoffen sowie mit Di- und Trinitrophenol anstellten, hervorgeht, und deren negative Resultate

wir als weiteren Beleg für unsere Constitutionsformeln anführten, nach welchen diese Phenolfarbstoffe nicht nach Art der Phtaleine entstehen. Auch bei den Bromderivaten haben wir das nicht aus den Augen verloren. Dieselben als Bromhydrate aufzufassen wird zunächst dadurch gerechtfertigt, dass concentrirte Salpetersäure und Silbernitrat schon bei gewöhnlicher Temperatur, verdünnte Salpetersäure bei gelindem Erwärmen Bromsilber ausfällen. Sodann beweisen das Trinitroazoresorcin und das Hexanitroazoresorufin, dass auf je 12 Atome Kohlenstoff und ein Atom Stickstoff leicht drei negative Gruppen in diese Phenolfarbstoffe eintreten und, da unsere Analysen sehr gut auf ein Hexabromazoresorufin-Bromhydrat stimmen, die Bromwasserstoffsäure-Reaktion thatsächlich eintritt, so fassten wir das Einwirkungsprodukt von Brom auf Azoresorufin in dem Sinne auf, und trägt diese Formel abermals dem Umstande Rechnung, dass durch Halogene der basische Charakter abgeschwächt wird, weil auf zwei Stickstoffatome nur ein Molekül Bromwasserstoffsäure kommt und nicht deren zwei, wie in den anderen Salzen der Azoresorcinderivate. Sollte übrigens ein eingehenderes Studium zeigen, — wer nie geirrt, hat nie gearbeitet — dass kein Bromhydrat vorliegt, so ergeben die Analysen wahrscheinlich ein Heptabromazoresorufin und kann dann unsere Formel einen höchst einfachen Zuschnitt erhalten ohne deshalb einer Zwangsjacke zu bedürfen. Dasselbe gilt von dem Dibromazoresorcinebromhydrat, auf dessen ungenügend stimmende analytischen Belege wir aufmerksam machten, und die sich wohl daraus erklären, dass die Azoresorcinderivate so leicht in Azoresorufinderivate übergehen.

Einen speziellen Vorwurf machen Weselsky und Benedikt noch Kraemer darüber, dass er den beim Erhitzen von *p*-Nitrotoluol mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure entstehenden Körper als einen Azoresorufindimethyläther auffasst. Wir sind auf denselben in unserer Mittheilung des näheren eingegangen und haben die Gründe hervorgehoben, welche uns veranlassten, den Körper als einen Dimethyläther zu betrachten.<sup>1)</sup> Das Auffallende dieser Bildung ist, so sagten wir, die Umwandlung der am Benzolkern haftenden Methylgruppen in Methoxylgruppen, nicht aber, wie Weselsky und Benedikt meinen, der Umstand, dass der Körper, trotzdem er keine Hydroxylgruppen mehr besitzt, in Alkalien sich löst. — Die Acetylderivate des Azoresorcins und Azoresorufins besitzen auch keine freien Hydroxylgruppen mehr und lösen sich dennoch in Alkalien, warum denn nicht der Dimethyläther? Werden nicht die Ester durch Alkalien verseift? Und, um nur an den Oxalsäuremethylester zu erinnern, giebt es nicht auch Ester, die sich sogar in Wasser lösen? Trotzdem gebe ich mich mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1869 und 1876.

dieser Erklärung nicht zufrieden und habe die Reaktion mit *p*-Nitrotoluol wieder aufgenommen; da dieses Gebiet mir gänzlich angehört, werden die Herren Weselsky und Benedikt auch wohl so freundlich sein, es mir zu überlassen.

Lausanne, im Februar 1885.

118. E. Ostermayer: Ueber die Chlormethylate des Pyridins und der Chinolinbasen.

(Eingegangen am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Umstand, dass die Jodalkyle im Allgemeinen leichter zugänglich sind, als die entsprechenden Chloralkyle, mag es wohl zunächst veranlasst haben, dass die Chlormethylate dieser Basen noch so gut wie gar nicht dargestellt oder beschrieben worden sind.

Vor einigen Jahren erhielt ich durch Erhitzen von Chinolinchlorhydrat mit Methylalkohol unter Druck auf 180° einen Körper, welcher sich durch äusserst leichte Krystallisation auszeichnete und der mir deshalb den Anlass gab, eine grössere Anzahl dieser den Jodmethylenen analogen Verbindungen verschiedener Basen dieser Reihe darzustellen und näher zu untersuchen. Wenn diese Präparate auch kein bedeutendes wissenschaftliches Interesse bieten, so sind sie doch besonders wegen ihrer schönen Doppelverbindungen mit Chlorjod werth, weiter bekannt zu werden.

Pyridinchlormethylat,  $C_5H_5NCH_2Cl + ? H_2O$ .

50 g ganz reines Pyridin von constantem Siedepunkt wurden mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und mit 30 g Methylalkohol im Rohr auf 180° während 10 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war fast kein Druck bemerkbar. Es wurde nun nochmals 10 Stunden lang auf 230° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt immer noch flüssig und fast farblos, dagegen zeigten die Röhren jetzt sehr starken Druck. Der überschüssige Methylalkohol wurde rasch verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst ergab jedoch keine Krystalle, sondern einen dicken Syrup, der erst nach 10 tägigem Stehen über Phosphorsäureanhydrid schöne, weisse, nadelförmige Krystalle abschied, die aber schon bei der geringsten Berührung mit einem Glasstab wieder zerflossen. Auch gegen andere Lösungsmittel verhielt sich die Verbindung nicht günstiger. Es war daher nicht



möglich, das Chlormethylat als solches zu analysiren, dagegen gelang dies mit den Doppelverbindungen. Das

Pyridinchlormethylat-Platinchlorid wird leicht erhalten durch Zusammengiessen heisser Lösungen beider Salze. Es krystallisiert beim Erkalten in schönen, grossen, orangerothen Prismen und schmilzt bei 186—188° ohne Zersetzung.

Für die Formel:  $(C_5H_5NCH_3Cl)_2PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.65	32.46 pCt.

Das Goldsalz,  $C_5H_5NCH_3ClAuCl_2$ , wird aus stark salzsäurehaltigen, wässerigen Lösungen in kleinen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Schmelzpunkt 252—253°

	Berechnet	Gefunden
Au	45.39	45.42 pCt.

Neutrale wässerige Lösungen scheiden beim Kochen reducirtes Gold ab.

Pyridinmethyloxy-pikrat,  $C_5H_5NCH_3OC_6H_3(NO_2)_3 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Diese prachtvolle, in zolllangen, dicken Nadeln von grünlichgelber Farbe krystallisirende Verbindung wird erhalten durch Mischen einer heissen Pikrinsäurelösung mit dem betreffenden Chlormethylat. Sie schmilzt schon bei 34°. An die Luft gelegt verlieren die Krystalle rasch ihr Krystallwasser. Leider war es unmöglich, den Körper zu analysiren, da die Verbrennungsröhren bei wiederholtem Versuch jedesmal trotz vorsichtigen Erhitzens unter heftiger Detonation zertrümmert wurden.

Die Verbindung dürfte jedoch, analog den anderen nachher zu beschreibenden Präparaten, zweifellos als obiger Formel entsprechend anzusehen sein. Eine Wasserbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	2.37	2.28 pCt.

Pyridinchlormethylatchlorjod,  $C_5H_5N \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ Cl \end{matrix} J Cl$ .

Dieser Körper bildet sich, wenn man zu einer wässerigen Lösung des Pyridinchlormethylats eine salzsaure Chlorjodlösung zufügt, welche letztere erhalten wird durch Einleiten von Chlor in Jod, das in Wasser suspendirt ist<sup>1)</sup>. Es entsteht sofort ein krystallinischer, gelber Niederschlag, der nach dem Abfiltriren in heissem, salzsäurehaltigem

<sup>1)</sup> Ostermayer und Dittmar über Chlorjodverbindungen des Chinolins und der Alkaloide. Siehe: »Mittheilungen aus der Amtlichen Lebensmittelunterstützungsanstalt und Chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden«. Commissionsverlag von R. Friedländer & Sohn.

Wasser gelöst wird, woraus beim Erkalten sehr schöne, citronengelbe, grosse Blätter auskrystallisiren. Schmelzpunkt 81—82°. Eine Bestimmung der beiden Halogene bestätigte obige Formel.

Für  $C_9H_7N \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ Cl \end{matrix} JCl$ :

	Berechnet	Gefunden
Cl <sub>2</sub>	23.97	23.93 pCt.
J	43.49	43.26 »
	67.46	67.19 pCt.

Chinolinchlormethylat,  $C_9H_7NCH_3Cl + H_2O$ .

Werden 2 Theile wasserfreies Chinolinchlorhydrat mit 1 Theil Methylalkohol auf 180° 5—6 Stunden lang erhitzt, so setzen sich des andern Tags feste, derbe, röthlichbraun gefärbte Krystalle ab. Das Rohr zeigt beim Oeffnen sehr starken Druck und es entweicht ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas. Wird zu hoch oder zu lange erhitzt, so besteht das Reaktionsprodukt aus einer dunkelrothbraungefärbten, schmierigen Masse, die, in Wasser gegossen, ein braunrothes Pulver fallen lässt, das nicht weiter untersucht wurde und welches vermuthlich aus Kondensationsprodukten besteht, die ihre Entstehung einer vorausgehenden Bildung von Dichinolin verdanken.

Weitere Versuche ergaben, dass bei Anwendung von 2 Theilen Chinolin, 1 Theil Methylalkohol und 2 Theilen concentrirter Salzsäure bei nur 160° und 10stündigem Erhitzen eine noch bessere Ausbeute erzielt wurde. Schon nach einmaligem Kochen des Rohproduktes in Alkohol mit Thierkohle wurden vollständig weisse Krystalle erhalten, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Sie enthalten ein 1 Molekül Wasser, das sie erst bei 140° vollständig abgeben, indem sie sich dabei rosaroth färben. An der Luft ziehen sie rasch Feuchtigkeit an. Schmelzpunkt 126°.

Gegen Alkalien verhält sich die Verbindung ganz wie das Jodmethylat, das bereits von La Coste beschrieben wurde. Es entsteht ebenso wie dort zunächst ein weisser, dann röthlicher, flockiger Niederschlag von harziger Natur. Auch ist die daraus abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen unter heftigem Geruch flüchtig. Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz ergab die Formel:  $C_9H_7NCH_3Cl$ .

	Berechnet	Gefunden
C	66.85	66.46 pCt.
H	5.56	6.02 »
Cl	19.78	19.65 »

Eine Wasserbestimmung der im Exsiccator getrockneten Krystalle stimmt auf 1 Molekül Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	9.1	8.84 pCt.

Mit Platinchlorid in wässriger Lösung erhält man das Chinolin-chlormethylatplatinchlorid  $(C_9H_7NCH_3Cl)_2PtCl_4$ , welches in prächtigen, gelben Blättchen auskrystallisirt, die bei  $230^\circ$  unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen.

Für obige Formel

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.2	27.90 pCt.

Das Goldsalz:  $C_9H_7NCH_3ClAuCl_3$ , krystallisirt sehr schön, ist schwer löslich und schmilzt bei  $205^\circ$ .

	Berechnet	Gefunden
Au	40.68	40.75 pCt.

Gegen Pikrinsäure verhält sich das Chlormethylat ebenso wie das Jodmethylat. Man erhält das von La Coste dargestellte Chinolinmethylpikrat von  $164^\circ$  Schmelzpunkt. Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Jodmethyl entsteht das bei  $72^\circ$  schmelzende bekannte Chinolinjodmethylat. Giebt man zu der alkoholischen Lösung langsam Brom, so scheiden sich sofort prächtige, orangerothe Blättchen ab, die bei  $123^\circ$  schmelzen und folgender Zusammensetzung entsprechen:  $C_{10}H_{10}NBr_3$ .

	Berechnet	Gefunden
C	31.25	31.2 pCt.
H	2.60	3.02 »
Br	62.5	61.88 »

Mit Pikrinsäure in wässriger Lösung erwärmt, giebt diese Verbindung alles Brom ab und es krystallisirt daraus das schon oben erwähnte Pikrat. Es hatte sich somit unter Austritt von Chlor aus dem Chlormethylat erst ein Brommethylat gebildet, das noch 2 Atome Brom addirte. Die Bromverbindung ist deshalb zweifelsohne als ein Additionsprodukt aufzufassen und dürfte folgender Zusammensetzung entsprechen:



#### Chinolinchlormethylatchlorjod, $C_9H_7NCH_3ClJCl$ .

Man erhält diesen in prächtigen, grossen, citronengelben Blättern krystallisirenden Körper durch Zusammengiessen der entsprechenden wässrigen Lösungen. Die Verbindung hält sich an Luft und Licht vollkommen unverändert, beim Kochen mit Wasser giebt sie dagegen freies Jod ab. Schmelzpunkt  $112^\circ$ .

Wird das Chinolinchlormethylat mit Chlorzink längere Zeit auf  $180^\circ$  erhitzt, die alkalisch gemachte Lösung mit Aether ausgezogen und nach Verflüchtigung des Aethers der Rückstand destillirt, so geht über  $360^\circ$  ein beinahe ganz farbloses Destillat über, welches bald fest

wird und aus heissem Aether beim Erkalten in sehr schönen, glänzenden, grossen, rhombischen Säulen, die bei 72—75° schmelzen, herauskrystallisirt.

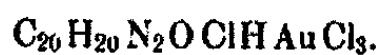
Es ist eine Base, die nach der Analyse auf die empirische Formel:  $C_{20}H_{20}N_2O$  passt.

	Berechnet	Gefunden
C	78.9	78.35 pCt.
H	6.3	6.60 »

Die Verbindung ist nicht identisch, aber wahrscheinlich isomer mit dem von La Coste entdeckten Chinolinmethoxyd, da sie einen höheren Schmelzpunkt besitzt, sehr schön krystallisirt und an der Luft unverändert bleibt. Das salzsaure Salz der Base erhält man leicht in sehr feinen zarten farblosen Nadeln von 112° Schmelzpunkt.

Das Platindoppelsalz ist fast unlöslich in heissem Wasser und schmilzt bei 190°.

Das Goldsalz, ebenfalls schwer löslich, entspricht obiger Zusammensetzung der Base



	Berechnet	Gefunden
Au	30.58	30.26 pCt.

Das Tetrahydrochinolinchloromethylat,  
 $C_9H_{11}NCH_2Cl + H_2O,$

wird auf gleiche Weise erhalten durch Erhitzen der salzsauren Base mit Methylalkohol. Es ist ganz besonders ausgezeichnet durch seine wunderschöne Krystallform.

Aus absolutem Alkohol oder Chloroform krystallisirt es in wohl ausgebildeten, farblosen, grossen Tetraëdern mit sehr scharfen Kanten, die in dem Lösungsmittel prächtig funkeln. Auch diese Verbindung ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aether.

Schmelzpunkt 244°.

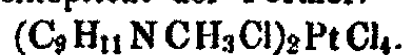
Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz entspricht obiger Formel.

	Berechnet	Gefunden
für $C_9H_{11}NCH_2Cl + H_2O$		
C	59.55	60.0 pCt.
H	7.93	8.20 »
Cl	17.64	17.90 »

Mit Alkalien in wässriger Lösung versetzt, entsteht nur eine sehr schwache Trübung. Der Auszug mit Aether hinterlässt nach dem Verdunsten ein hellgelb gefärbtes Oel, das einen die Gehirnnerven fürchterlich reizenden Geruch besitzt und mit Wasserdämpfen flüchtig

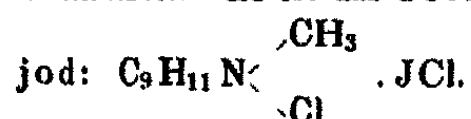
ist. Durch Behandlung des Chlormethylats mit heisser Pikrinsäurelösung erhält man nach dem Erkalten ein sehr schönes Methylpikrat in langen, gelben Nadeln. Schmelzpunkt 125°.

Das Platindoppelsalz krystallisirt ebenfalls sehr schön aus heissem Wasser. Es entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden
Pt	27.59	27.60 pCt.

Bringt man die vorher stark mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Chlormethylats zu einer Chlorjodlösung, so scheidet sich sofort ein gelbes krystallinisches Pulver aus, das aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser in grossen, gelben Nadeln krystallisirt, die bei 86° schmelzen. Es ist das Tetrahydrochinolinchlormethylatchlor-



Dimethylparaamidochinolinchlormethylat,  
 $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}.$

Diese prächtige Verbindung wird leicht erhalten durch Erhitzen des aus Dimethylparaphenyldiamin synthetisch erhaltenen Dimethylamidochinolins (56—58° Schmelzp.) mit Methylalkohol und Salzsäure auf 180°.

Aus heissem, absolutem Alkohol schiessen nach dem Erkalten prachtvolle, lange, scharlachrothe Nadeln an, die bei 244° schmelzen und an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit anziehen. Sie besitzen einen an Safran erinnernden Geruch und lösen sich in Wasser mit schöner gelber Farbe auf. Unter den Chlormethylaten, welche bis jetzt von mir dargestellt sind, ist dies die einzige gefärbte Verbindung.

Eine Chlorbestimmung der im Exsiccator getrockneten Substanz entspricht der Formel:  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}.$

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.6	15.07 pCt.
H <sub>2</sub> O	7.48	7.09 »

An der Luft zieht der Körper sofort Feuchtigkeit an. Wegen Mangel an Substanz konnten die Chlorjod und Platindoppelsalze nicht dargestellt werden.

Dimethylamidohydrochinolinchlormethylat,  
 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_3\text{Cl} + ?\text{H}_2\text{O}.$

Das Chlorhydrat der dieser Verbindung zu Grunde liegenden Base, die meines Wissens noch nicht bekannt ist, erhielt ich aus dem Dimethylamidochinolin durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Nach

dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff blieb ein schwach gelb gefärbtes Salz zurück, aus dem jedoch durch Versetzen mit Alkali, Ausziehen mit Aether usw. die freie Hydrobase nicht isolirt werden konnte, da sie bei der Destillation sich zersetzte, ausserdem besitzt sie so unangenehme Eigenschaften, dass kaum damit zu arbeiten ist, denn nur die geringste Spur der ätherischen Lösung, auf die Haut gebracht, bewirkt sehr schmerzhaftes, lange anhaltendes Brennen. Die freie Base ist wahrscheinlich flüssig.

Das bei 130° vorher getrocknete Chlorhydrat wurde nun wie sonst mit Methylalkohol im Rohr erhitzt und das gebildete Chlormethylat umkrystallisirt. Aus absolutem Alkohol wird es in feinen, nahezu farblosen Nadeln erhalten, die bei 220° schmelzen.

Eine damit vorgenommene Chlorbestimmung fiel etwas zu niedrig aus, was wohl in den sehr hygroskopischen Eigenschaften bedingt ist.

Die bereits oben erwähnten Umstände bestimmten mich, den Beweis für die aufgestellte Formel nicht weiter zu führen. Der Analogie halber dürfte jedoch an der Richtigkeit derselben nicht zu zweifeln sein.

Das Chlorjoddoppelsalz,  $C_9H_{10}N(CH_3)_2NCH_2ClJCl$ , wird aus heissem Wasser, stark mit Salzsäure versetzt, erhalten und bildet kleine gelbe, anscheinend rhombische Krystalle, die bei 127° schmelzen.

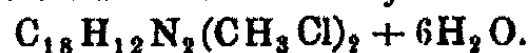
Dichinolylinchloromethylat,  $C_{18}H_{12}N_2(CH_2Cl)_2 + 6H_2O$ .

Erhitzt man 15g Dichinolylin aus Benzidin mit 20g Methylalkohol und 12g Salzsäure 8—10 Stunden auf 170—180°, so besteht nach dem Erkalten der Röhreninhalt aus einem dicken Brei von röthlichgelben kleinen Krystallen, welche durch Behandlung mit Thierkohle aus wässriger Lösung in büschelförmigen, weissen, feinen Nadeln erhalten werden.

Das Chlormethylat giebt an der Luft oder über Schwefelsäure gestellt einen Theil seines Krystallwassers ab und verliert dadurch seinen Glanz unter Gelbfärbung.

Bei 260° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. Alkalien färben die wässrige Lösung blutroth. In heissem Alkohol (96 pCt.) löst es sich leicht, aus verdünntem Alkohol kann es in zolllangen, weissen Nadeln erhalten werden.

Obige Formel wurde durch die Analyse bestätigt:



	Berechnet	Gefunden
C	51.61	51.46 pCt.
H	5.05	6.04 >
Cl	19.80	19.52 >

bei 140° getrockneter Substanz.

Die lufttrockene Verbindung ergab:

Ber. für 6 Molek. Wasser		Gefunden
H <sub>2</sub> O	23,40	23,58 pCt.
Cl	15,20	15,03 »

Die letzten 2 Moleküle Wasser gehen erst bei 140° weg.

Mit Chlorjodlösung erhält man sofort einen citronengelben Niederschlag, der äusserst schwer in salzsäurehaltigem Wasser löslich ist und daraus in sehr feinen schwachgelb gefärbten Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 238°.

Sie besitzen die Zusammensetzung:



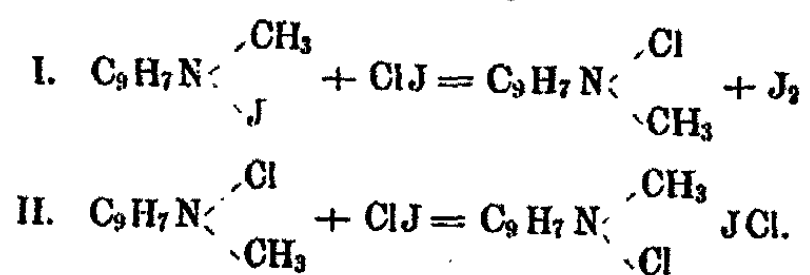
Berechnet		Gefunden
Cl	20,8	58 pCt.
J	37,2	

} = 58 pCt.

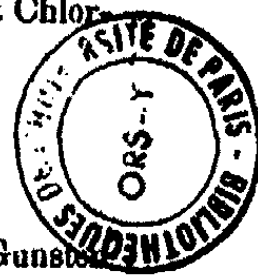
Wie im Allgemeinen aus diesen Versuchen ersichtlich, ist eine gewisse Uebereinstimmung in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der beschriebenen Chlormethylate nicht zu verkennen.

Sie krystallisiren fast ohne Ausnahme leicht und sehr schön, enthalten mindestens ein Molekül Krystallwasser, das sie erst bei höherer Temperatur abgeben, sind fast alle farblos und besitzen einen bitteren, chininähnlichen Geschmack. Besonders scharf charakterisirt sind ihre Doppelsalze vermöge der schönen Krystallform und ihrer verhältnissmässigen Beständigkeit.

Von den Jodmethylaten dieser Basen unterscheiden sie sich einestheils dadurch, dass jene meist gefärbt sind und kein Krystallwasser enthalten, besonders aber dadurch, dass die Jodmethylate mit Chlorjodsäure versetzt, keine Chlorjoddoppelverbindungen geben, sondern unter Abscheidung von Jod die Chlormethylate entstehen lassen. Löst man daher Chinolinjodmethylat in Wasser, setzt die berechnete Menge einer Chlorjodlösung zu (1 Molekül) so scheidet sich sofort Jod ab, das Filtrat ist nahezu farblos und enthält nun das Chlormethylat. Bei Zusatz eines weiteren gleichen Quantum der Chlorjodlösung zum Filtrat fällt jetzt ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der in heissem, salzsäurehaltigem Wasser sich löst und nach dem Erkalten scheiden sich schöne, citronengelbe Blätter ab, welche genau bei 112° schmelzen und die das erwähnte Chinolinchlormethylatchlorjod darstellen.



Was nun die Constitution dieser interessanten Verbindungen betrifft, so giebt uns selbstverständlich die Analyse hierüber noch keinen Anhaltspunkt, da sie der empirischen Zusammensetzung nach ebenso gut als die salzsauren Salze methylirter Basen aufgefasst werden könnten, wie als einfache Doppelsalze von Chlormethylaten mit Chlorjod, demnach



Nachfolgende Ausführungen dürften jedoch diese Frage zu Gunsten der Annahme II entscheiden. Da nämlich das Chinolinchlormethylat in alkoholischer Lösung mit Brom die bereits näher beschriebene Verbindung  $C_{10}H_{10}NBr_3$  liefert, die als Additionsprodukt betrachtet werden muss und da als sicher angenommen wird, dass die Methylhalogene immer am Stickstoff sich befinden, so können die beiden anderen Bromatome doch nur zwei unter sich doppelgebundenen Kohlenstoffatomen addirt sein, indem schon durch Erhitzen dieser Bromverbindung mit wässriger Pikrinsäurelösung sämtliches Brom als solches austritt und das Methyl-Pikrat entsteht.

Auch das Pyridinchlormethylat giebt mit Brom eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung, die bei  $48^\circ$  schmilzt und äusserlich von dem analogen Chinolinderivat kaum zu unterscheiden ist. Da dieser Körper schon beim Trocknen an der Luft Spuren von Brom abgibt, so ergab die Analyse 1.5 pCt. zu wenig Brom, jedoch ist daraus immerhin ersichtlich, dass sie auch 3 Atome Brom enthält, wie jene. Erwärmt man nun diese Verbindung ebenfalls mit Pikrinsäure in wässriger Lösung, so wird sämtliches Brom eliminirt und es krystallisirt das oben schon beschriebene Pyridinmethylpikrat von  $34^\circ$  Schmelzpunkt aus.

Ebenso verhalten sich nun auch die Chlorjodechlormethylate gegen wässrige Lösungen von Pikrinsäure, so giebt z. B. das Chinolinchlormethylatchlorjod das bei  $164^\circ$  schmelzende Pikrat unter Abspaltung von freiem Jod.

Ferner erhält man durch Versetzen des Chinolinchlormethylatchlorjods mit Kalilauge das bekannte Chinolinmethyloxyd.

Das gleiche Verhalten der Pyridin- wie Chinolin-Verbindungen dieser Art gegen Pikrinsäure macht es schon sehr wahrscheinlich, dass bei den Chlorjod-Verbindungen der Chlormethylate der Chinolinbasen sowohl das Chlorjod, als auch die Chlormethylgruppe in dem Pyridinkern sich befinden, ferner, dass das Chlorjod bei seinem Eintritt in das Molekül nicht etwa die Methylgruppe am Stickstoff verdrängt, sondern entweder als Addition analog den Hydro-Verbindungen oder aber einfach als molekular angelagert zu betrachten ist, wofür



ausser der leichten Entfernung des Jods noch folgende Thatsache spricht.

Wenn man nämlich die Chlorjodchlormethylate oder auch die Chlorjod-Verbindungen allein mit Platinchlorid versetzt, so tritt an Stelle des Chlorjods das Platinchlorid und es entstehen die einfachen Platindoppelsalze, was wohl schwerlich der Fall wäre, wenn das Chlorjod in festerer Bindung sich befände.

Aber auch bei den Chlorjod-Verbindungen der ursprünglichen nicht chlormethylirten Basen der Chinolinreihe befindet sich das Chlorjod nicht am Stickstoff, wie früher von Dittmar und mir<sup>1)</sup> angenommen wurde, sondern es nimmt, wie es scheint, dieselbe Stelle ein, wie bei den Chlormethylaten.

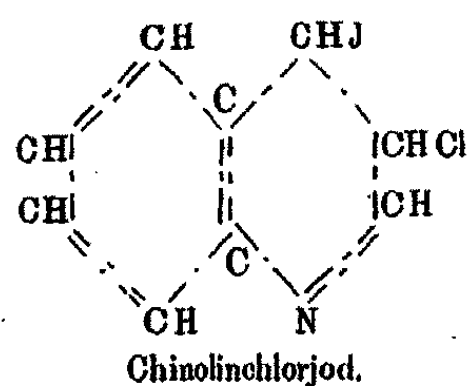
Wenn nämlich das Chinolinchlorjod beim Erwärmen seiner Lösung in Chloroform, worin es sich unverändert kochen lässt, mit Jodmethyl noch diese Gruppe zu addiren vermag, so müsste dieses so erhaltene Jodmethylat durch eine äquivalente Menge Chlorjodsalzsäure, wie ich oben schon gezeigt habe, unter Abscheidung von Jod in das bekannte Chlorjodchlormethylat übergeführt werden können. Dies ist in der That der Fall.

Einige Gramm Chinolinchlorjod wurden in heissem Chloroform gelöst und filtrirt, das Filtrat mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden erwärmt. Noch heiss filtrirt scheiden sich nach dem Erkalten prachtvolle, zollange, dicke Nadeln von dunkelbrauner Farbe ab. Die Krystalle schmelzen bei 102°.

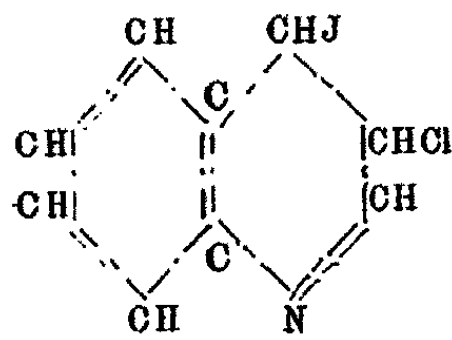
Dieses so erhaltene Chinolinjodmethylatchlorjod wurde nun mit einer Chlorjodlösung versetzt und unter Zusatz von viel Salzsäure erwärmt. Sofort erfolgte eine starke Abscheidung von Jod, das durch Kochen verjagt wurde. Das gelbgefärbte Filtrat ergab nach dem Erkalten sehr schöne, citronengelbe Blätter, die bei 112° schmolzen. Auch alle übrigen Eigenschaften stimmen genau mit dem Chinolinchlormethylatchlorjod überein.

Da es demnach gelang, nach zwei entgegengesetzten Methoden zu ein und demselben Körper zu gelangen, so beweist dieser Versuch deutlich, dass das Chlorjod bei allen derartigen Verbindungen nicht an dem Stickstoff angelagert ist, sondern entweder an den miteinander durch doppelte Bindung vereinigten Kohlenstoffatomen des Pyridinkerns, wie dies durch nebenstehende Formel ausgedrückt wird oder aber, dass diese Art von Körpern einfach als sogenannte Molekularverbindungen zu betrachten sind:

<sup>1)</sup> Siehe »Mittheilungen u. s. w.«



Chinolinchlorjod.



Chinolinchlormethylchlorjod.

Auch die Bildung von Farbstoffen aus den bis jetzt beschriebenen Chlorjoddoppelverbindungen beim Zusammenschmelzen derselben mit tertiären und primären Aminbasen der aromatischen Reihe, deren nähere Untersuchung ich weiterzuführen gedenke, beruht, wie es scheint, einfach darauf, dass das Chlorjod wegen seiner losen Anlagerung nur als Oxydationsmittel wirkt, ohne dass das Chinolinmolekül mit in Reaktion gezogen wird.

Vorstehende Arbeit wurde unter Mitwirkung der HHrn. Dr. W. Henrichsen und Siegfried Pollak ausgeführt.

Wiesbaden, 25. Februar 1885. Organische Abtheilung des chemischen Laboratoriums von Dr. C. Schmitt.

#### 119. F. Hoppe-Seyler: Ueber Zersetzungsprodukte der Blutfarbstoffe.

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 14. Hefte des XVI. Bandes der Berichte Seite 2267 sind von Nencki und Sieber unter dem Titel »Untersuchungen über den Blutfarbstoff« Mittheilungen gemacht, die für mich von besonderem Interesse sind, weil sie ausgehend von einer neuen Modification des älteren Verfahrens zur Darstellung der Häminkrystalle Wege verfolgen, die sämmtlich von mir zuerst, auch bis jetzt fast allein zur Untersuchung benutzt waren. Es werden deshalb auch vielfach sowohl die von mir erhaltenen analytischen Werthe und sonstigen Angaben in diesen obigen Mittheilungen kritisirt und mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Nencki und Sieber verglichen.

Durch andere dringende Arbeiten längere Zeit in Anspruch genommen und zugleich dem Wunsche folgend, die verheissene ausführ-

liche Schilderung ihrer Arbeiten (seitdem im Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacologie Bd. 18, S. 401 erschienen) zuvor kennen zu lernen, sowie die eigentliche Grundlage dieser Arbeiten, die neue Modifikation der Gewinnung der Häminkrystalle selbst zu prüfen, habe ich mich gezwungen gesehen, diese Darlegung des Sachverhaltes, wie ich ihn finde, bis jetzt zu verschieben.

Die Methode der Darstellung der Häminkrystalle, welche Nencki und Sieber benutzt haben und empfehlen, weicht von der von mir angewendeten im Wesentlichen darin ab, dass der pulverisirte Blutkörperchenrückstand mit siedendem Amylalkohol und etwas starker Salzsäure extrahirt wird, während ich entsprechend den Versuchen, welche Teichmann im Kleinen angestellt hatte, Eisessig in grossem Ueberschusse hierzu verwendete.

Die Krystalle von Hämin, welche man nach dem einen wie nach dem anderen Verfahren erhält, haben die gleichen Krystallformen, dieselben optischen Eigenschaften und verhalten sich gleich gegen Lösungsmittel. Das Verfahren von Nencki und Sieber ist lästig durch die nothwendige schnelle Filtration der siedendheissen Amylalkohollösung und die Ausbeute an Krystallen ist abhängig von nicht zu kurzem und nicht zu langem Kochen nach Zusatz der Salzsäure, da die Krystalle alsbald ausfallen. Man hat sich deshalb mit dem Filtriren zu beeilen. Ein weiterer Nachtheil liegt in der Eigenschaft des Amylalkohols, auch des reinsten, mit der vorgeschriebenen Quantität Salzsäure von 1.12 specifischem Gewicht (auch mit weniger davon) sich in wenigen Minuten beim Sieden gelb, dann allmählig feuerroth, schliesslich braun zu färben. Es ist sonach die Vermuthung nicht zurückzuweisen, dass die niederfallenden Krystalle auch von diesem Farbstoff etwas aufnehmen.

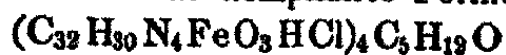
Ohne Zweifel ist das Amylalkoholverfahren das am schnellsten ausführbare und das billigste. Durch Erwärmen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure und nachherigen Zusatz von etwas Kochsalz, ebenso durch Schütteln mit Aether und Eisessig, auch noch auf andere Art kann man Häminkrystalle gewinnen, auch reiner als mittelst des sich theilweise zersetzenden Amylalkohols, aber die Krystalle fallen meist zu schnell aus, so dass ihre Gewinnung schwierig und die Ausbeute gering wird. Die Ausbeute bei dem Verfahren mit Amylalkohol und mit Eisessig scheint ungefähr gleich zu sein.

Dem grossen Lobe, welches Nencki und Sieber dem Amylalkohol als Farbstoffextractionsmittel spenden, kann ich nicht zustimmen. Aus den Blutkörperchentrockenrückstände extrahirt warmer angesäuerter Aethylalkohol das Hämatin nicht schlechter als saurer siedender Amylalkohol; zum Extrahiren von Harnfarbstoff aus Urin ist Amylalkohol nur auf kurze Zeit zu verwenden, weil er sich beim Stehen selbst mit wenig Säure bald gelb bis braun färbt und dann bei der spektro-

skopischen Prüfung einen Absorptionstreif auf der Spektrallinie F zeigt, welcher die Täuschung hervorrufen kann, dass die Lösung Urobilin enthalte. Nur die Prüfung mit Chlorzink und Ammoniak auf die grüne Fluorescenz giebt dann die Entscheidung, ob Urobilin zugegen ist oder nicht. Sofort übergegangene und aus ihm wieder abgeschiedene Farbstoffe mögen aus Amylalkohol rein erhalten werden, nach längerem Stehen oder Erhitzen mit etwas Säure bildet dies Extraktionsmittel selbst Farbstoff.

Die isolirten, mit Alkohol, Aether und Wasser gereinigten Häminkrystalle enthalten nach ihrer Darstellung mit Amylalkohol etwas von diesem, nach der Darstellung mit Eisessig etwas Essigsäure. Aus mit Eisessig dargestellten und mit Alkohol, Aether und Wasser sorgfältig gereinigten, dann bei 124° längere Zeit im Luftbade getrockneten Krystallen habe ich durch Auflösen in schwacher reiner Natronlauge, Ausfällen des Hämatins mit Schwefelsäure und Destillation des Filtrats und Waschwassers 1.56 pCt. der Krystalle an  $C_2H_4O_2$  als Barytsalz erhalten. Der grösste Theil der Baryumverbindung ist gut krystallisirt, ein kleiner Theil amorph; der letztere enthielt nur 48.5 pCt. Baryum, war also mit anderer flüchtiger Säure (wahrscheinlich Buttersäure, die sich bei Spaltung von Blutfarbstoff bei Anwesenheit von Sauerstoff in geringer Menge bildet) verunreinigt. Das abgeschiedene Hämatin mit viel Aetzkali und einigen Tropfen Wasser im Oelbade eingedampft, bis die Lösung eine Siedetemperatur von 150—160° erreicht hatte, gab keine wägbare Quantität Essigsäure an das Kali ab. Wie ich bereits früher beschrieben habe, wird bei diesem Erhitzen mit Aetzkali das Hämatin nicht zersetzt, sondern nur von gewissen Verunreinigungen befreit.

Nencki und Sieber nehmen nun an, dass der Amylalkohol in ihren Krystallen sich in chemischer Verbindung befinde, sprechen auch von konstantem Gehalt an Amylalkohol. Es würde wohl richtiger sein zu sagen, dass diese Krystalle konstant etwas Amylalkohol enthalten, der erst beim Auflösen derselben in verdünnter Natronlauge frei wird. Sie konstruiren eine komplizirte Formel



für ihre Krystalle und glauben, dass beim Auflösen eine Abspaltung des Amylalkohols und Aufnahme von Wasser in das Molekül stattfände; es entstehe auf diese Weise aus  $C_{32}H_{30}N_4FeO_3$  (ihrem hypothetischen Hämin), das Hämatin, dem sie die Formel  $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$  geben. Diese Angaben entbehren der genügenden Begründung. Die Formeln sind berechnet nach den analytischen Ergebnissen, die Quantität des Amylalkohol ist aber nicht bestimmt, und es ist kein Grund ersichtlich für die Annahme, dass der Amylalkohol in dieser wunderbaren komplizirten chemischen Verbindung sich befinde. Die Krystalle sind

die nämlichen in allen ihren Eigenschaften wie die mit Eisessig erhaltenen. Das Räthsel löst sich ganz einfach, wenn man die alte Erfahrung beachtet, dass Krystalle der verschiedensten Herkunft und Zusammensetzung sehr leicht Portionen der Mutterlauge, in der sie entstehen, in sich einschliessen, und dass diese Verunreinigung nicht ohne Lösung der Krystalle entfernt werden kann.

Die Krystalle von Nencki und Sieber sind ebensowenig rein als die mit Eisessig dargestellten, und selbst wenn sie reiner wären, würde es für Körper von so komplizirtem Molekül unmöglich sein, lediglich aus den Zahlenergebnissen der Analyse mit einiger Schärfe die Anzahl der enthaltenen Atome Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff zu bestimmen. So ist auch die in der ausführlichen Schilderung gemachte Angabe, dass diese Krystalle dem rhombischen Systeme zugehörten, sehr auffallend, weil die Prüfung der Krystalle schon wegen ihrer geringen Entwicklung nach der dritten Dimension garnicht gestattet das System festzustellen.

Eine bedenkliche Unsicherheit wird in die Bezeichnungen eingeführt, indem Nencki und Sieber die Bezeichnung Hämin, welche Teichmann für seine Krystalle, die eine salzsaure Verbindung sind, vor langer Zeit gegeben hat, für ihren hypothetischen Körper  $C_{39}H_{30}N_4FeO_3$  verwenden wollen. Die Teichmann'sche Bezeichnung ist fest eingebürgert und muss erhalten bleiben.

Die Vergleichung der von mir vor 15 resp. 17 Jahren erhaltenen analytischen Werthe für Häminkrystalle, Hämatin und ein Reduktionsprodukt des letzteren mit den von Nencki und Sieber erhaltenen Zahlen zeigt meist Uebereinstimmung. Die von mir erhaltenen Werthe für den Kohlenstoff im Hämin und Hämatin, auch der Eisengehalt im Hämatin sind etwas niedriger, während der Stickstoffgehalt im Hämatin, sowie der Chlorgehalt im Hämin gleich gefunden wurden. Die Ursachen dieser Differenzen liegen ohne Zweifel in der Verschiedenheit der schwer vermeidlichen Verunreinigungen, auf die ich theilweise bei der Publikation meiner Werthe hingewiesen habe. Höhere Eisenprocente im Hämatin, als die früher von mir angegebenen (meine Angaben beziehen sich meist auf Eisenoxyd, welches aus den Rückständen im Schiffchen gelöst, gefällt und geglüht war) habe ich seitdem auch erhalten, aber selbst bei Vermeidung der Veraschung nicht so hohe Zahlen, als die Formel von Nencki und Sieber verlangt. Ich halte die von diesen Autoren aufgestellte Hämatinformel, wenn sie auch für die Beziehungen zu dem Gallenfarbstoff passender erscheint als die von mir aufgestellte, noch immer für unrichtig, umsomehr als auch ihre gefundenen Werthe für Kohlenstoff und Eisen nicht gut zu derselben passen. Ob für das Hämatin die eine oder andere Formel die richtige ist, wird sich erst entscheiden lassen, wenn in die Struktur des Hämatins tiefere Einblicke gewonnen sind als bisher. Leider sind die Arbeiten von Nencki und

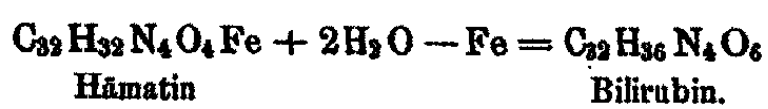
Sieber hierin nicht weiter vorgedrungen als es mir vor Jahren gelungen ist.

Hinsichtlich des Hämatoporphyrin und seiner Entstehung sind Nencki und Sieber in denselben Irrthum gerathen, der von mir vor 15 Jahren begangen, aber seitdem längst korrigirt ist. Seine Entstehung kann nicht als eine Oxydation aufgefasst werden. Es ist ihnen entgangen, dass (wie ich es mehrfach bereits geschildert habe) dieser Körper bei Abwesenheit von Sauerstoff aus Hämochromogen durch Einwirkung selbst schwacher Säure entsteht. Ihr Hämatoporphyrin ist ohne Zweifel ein Gemenge mehrerer Substanzen gewesen. Das von ihnen Hexahydrohämatoporphyrin genannte Reduktionsprodukt war von mir als Zwischenprodukt der Behandlung des Hämatin mit Natronlauge und Zinkstaub erhalten und mit gleichen Ergebnissen analysirt. Auch diesen Körper halte ich nicht für eine reine Substanz.

Nencki und Sieber leiten die Schilderung ihrer Arbeit ein und schliessen dieselbe mit allgemeinen Betrachtungen über die Blutfarbstoffe und ihre Beziehungen zum Gallenfarbstoff, obwohl ihre Arbeiten auf diese Gebiete sich nicht erstreckt haben. Da ich die Blutfarbstoffe, ihre Zusammensetzung und ihre Verwandlung in einander zuerst beschrieben und nach mehreren Richtungen hin bearbeitet habe, glaube ich, gestützt auf meine Untersuchungen, das Recht zu haben, das Spiel mit Formeln und Gleichungen, wie es jetzt Nencki und Sieber bezüglich dieser Stoffe üben, und die Redensart an Stelle nüchternen Beweises zurückzuweisen. Es ist mir kürzlich ein Vorwurf daraus gemacht, dass ich für die Blutfarbstoffe keine Formeln aufgestellt habe. Wem es von Interesse ist, die Grösse der Blutfarbstoffmoleküle in der Summe ihrer ungefähren Atomzahlen anzustaunen, dem will ich es nicht wehren; wissenschaftlichen Werth haben solche Formeln nicht, denn ihre Zahlen haben keine Sicherheit und geben keine Angriffspunkte für weitere Forschung. Es ist allerdings festgestellt, wie das Oxyhämoglobin bei Gegenwart von Wasser unter Abspaltung von  $O_2$  übergeht in Hämoglobin und dies durch Säure oder Alkali gespalten wird in Eiweissstoff und Hämochromogen, aber bei Gegenwart von Sauerstoff geht letzterer Körper sofort in Hämatin über und ohne Sauerstoff durch Säure, auch sehr schwache, in Ferrosalz und Hämatoporphyrin; er hat deshalb noch nicht isolirt werden können. Das Hämin Nencki's oder Hämatin sind so wenig Spaltungsprodukte des Blutfarbstoff als das Indigo ein Spaltungsprodukt der Indoxylschwefelsäure ist.

Am Schlusse ihrer Mittheilungen sagen Nencki und Sieber:

»Wenn Blutfarbstoff zu Gallenfarbstoff wird, so verliert er Eisen, und nimmt Wasser in das Molekül auf.



Mit dieser einfachen Gleichung erfüllt die Chemie eine alte Forderung der Pathologie, dass zwischen Blutfarbstoff und Gallenfarbstoff ein genetischer Zusammenhang bestehen müsse.« Hämatin ist aber kein Blutfarbstoff, und es macht wenig Unterschied, wie man diese Gleichung fasst, sie bleibt werthlos, wenn man sie nicht erfüllen, den Prozess nicht ausführen kann. Niemand hat Gallenfarbstoff ausserhalb des Organismus aus Blutfarbstoff dargestellt. Chemische Gleichungen sind keine mathematischen, sie sind Skizzen, die unvollkommen bleiben, weil die Energieen in ihnen nicht eingestellt sind, sowenig als die Verhältnisse unter denen sie Geltung haben. Die Medizin verdankt der Chemie viel, aber mit dieser Gleichung ist ihr nicht geholfen. Die Physiologie und Pathologie haben den Zusammenhang zwischen Blutfarbstoff, Gallenfarbstoff und Uribilin bereits unzweifelhaft nachgewiesen, es ist nun Sache der Chemie, diesen Zusammenhang durch Ueberführung des einen Körpers in den anderen nachzuweisen und die chemische Struktur dieser Stoffe zu ermitteln, hierzu giebt die obige Gleichung schwerlich einen richtigen Gesichtspunkt.

Es ist mir noch nicht gelungen, Urobilin rein aus Blutfarbstoff darzustellen; man erhält es noch am Besten aus recht verdünnten Lösungen des Hämatin in Alkohol mit Zinn und Salzsäure. Das Urobilin aus Urin mit Ammoniumsulfat nach Méhu abgeschieden, dann aus der Chloroformlösung mit Aether gefällt und gewaschen, hat mir bei der Analyse Werthe gegeben, die mit der Formel  $C_{32}O_{40}N_4O_7$ , welche Maly aufgestellt hat, gut stimmen. Auch aus menschlichen Fäces habe ich es rein dargestellt. Ich werde meine Arbeiten hierüber sowie über Reduktion des Hämatin mit Natriumamalgam in Alkohol in der Zeitschrift für physiologische Chemie bald veröffentlichen.

120. Julian Schramm: Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaft zu Krakau.)

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Benzol.

Bei der Einwirkung von Brom auf Benzol im Verhältniss der Molekulargewichte scheint das Licht keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion auszuüben. Sowohl in absoluter Finsterniss oder im zerstreuten Tageslichte, als auch im direkten Sonnenlichte, geht die Reaktion langsam von Statten unter Bildung von Brombenzol. Es ist

allgemein bekannt, dass ein Gemisch von Brom und Benzol schwerlich zum vollständigen Entfärben zu bringen ist, auch wenn man dasselbe längere Zeit an einem warmen Orte von 30° C. stehen lässt. Ich habe mich mehrmals überzeugen können, dass sich dabei nur etwa 50 pCt. Monobrombenzol bildet, ist einmal dieser Punkt erreicht, so geht die Reaktion nicht mehr weiter. Ein direkter Versuch ergab auch nach 20tägiger Einwirkung unter den genannten Bedingungen nur 49.2 pCt. Monobrombenzol. Den Versuch habe ich nun in der Weise abgeändert, dass ich ein Gemisch molekularer Mengen von Benzol und Brombenzol, nämlich 25 g Benzol und 50 g Brombenzol, mit 51 g Brom, also mit einer zum Bromiren des Benzols eben ausreichenden Menge, versetzte. Die Temperatur des Gemisches stieg dabei bald von 20° C. auf 30.5° C. Anfangs war nur eine ganz schwache Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar, und diese liess auch sehr bald nach. Nach 7tägigem Stehenlassen wurde das Gemisch mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet, und fraktioniert, es wurden dabei 20 g Benzol, und 49 g Monobrombenzol isoliert, neben einer geringen Menge krystallisirten Dibrombenzols. Das Monobrombenzol bildete sich also nicht mehr, und die Ursache des genannten Verhaltens ist wohl auf die Weise zu deuten, dass das Brom mit Brombenzol eine molekulare Verbindung eingeht, wie dies auch aus den Arbeiten von Rilliet und Ador (diese Berichte VIII, 1287) folgt.

Lässt man Brom auf Benzol bei Gegenwart von Jod einwirken, so verläuft die Reaktion auch bei Anwendung von 1—2 pCt. Jod ziemlich schnell, das Gemisch erwärmt sich stark, so dass es nothwendig ist mit Wasser abzukühlen. Zweckmässig ist es in dem Falle Brom portionsweise hinzuzufügen, und nachdem die Entwicklung von Bromwasserstoff nachgelassen hat, das Gemisch an einem warmen Orte stehen zu lassen. Man bekommt auf diese Weise binnen weniger Tage gegen 75 pCt. reinen Monobrombenzols, neben verhältnissmässig geringen Mengen von krystallisirtem Dibrombenzol. Ein ähnliches Verfahren zur Darstellung des Monobrombenzols wurde bereits von Michaelis und Gräff anempfohlen (diese Berichte VIII, 922), es ist aber dabei gar nicht nothwendig, einen grossen Ueberschuss von Benzol anzuwenden, und am Rückflusskühler zu erhitzen.

#### Toluol.

Im Toluol lässt sich sowohl in der Finsterniss, als auch am Licht, leicht ein Wasserstoffatom durch Brom substituiren. Dass bei der Einwirkung im zerstreuten Tageslichte, wie dies gewöhnlich im Laboratorium geschieht, sich ein Gemisch von Ortho- und Parabrom-



toluol bildet, ist eine längst bekannte Thatsache. Ganz in derselben Richtung verläuft die Reaktion auch bei völligem Abschluss des Tageslichtes. Behandelt man unter den genannten Bedingungen Toluol mit Brom bei Gegenwart von Jod, so geht die Einwirkung viel rascher von Statten, es bildet sich aber dabei ebenfalls ein Gemisch von Ortho- und Parabromtoluol. In der verhältnissmässigen Menge der beiden Isomeren ist in keinem der erwähnten Fälle ein Unterschied wahrnehmbar, auch nicht bei Gegenwart von 10 pCt. Jod.

Ganz anders verläuft aber die Reaktion im direkten Sonnenlichte. Lässt man Brom (1 Mol.) bei Mitwirkung direkter Sonnenstrahlen zu Toluol hinzutropfen, so entfärbt sich das Gemisch schnell unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff, und nach beendigter Einwirkung ist das Reaktionsprodukt nur schwach gelblich gefärbt. Nach Auswaschen mit verdünnter Natronlauge, Wasser, und Trocknen über Chlorcalcium, geht dasselbe fast vollständig bei 195—205° C. über, und besitzt alle Eigenschaften des Benzylbromids. Ich habe den Versuch auch unter sorgfältiger Abkühlung des Produktes während der ganzen Einwirkung wiederholt, und bekam wieder reines Benzylbromid. Die Reaktion verläuft fast quantitativ, man erhält ein wasserhelles Produkt, welches sich erst nach mehreren Tagen gelblich färbt, Bromtoluole bilden sich dabei gar nicht. Man kann sich auf die genannte Weise sehr leicht in ganz kurzer Zeit beträchtliche Mengen Benzylbromids darstellen, und die Methode ist unzweifelhaft auch zur Darstellung desselben im Grossen geeignet. Behandelt man Toluol mit Brom im direkten Sonnenlichte bei Gegenwart von Jod, so erfolgt die Substitution der Wasserstoffatome sogar bei Gegenwart von 2 pCt. Jod vollständig im Benzolkern, es bildet sich ein Gemisch von Ortho- und Parabromtoluol.

Ganz analog verhält sich Toluol auch bei der Einwirkung von Chlor, im direkten Sonnenlichte erfolgt die Substitution sehr rasch und in der Seitenkette, auch trotz sorgfältigsten Abkühlens mit eiskaltem Wasser. Das Einwirkungsprodukt von 1 Mol. Chlor besitzt alle Eigenschaften des Benzylchlorids, es siedet bei 176° C., besitzt einen angreifenden Geruch, und liefert mit Natrium Dibenzil vom Schmelzpunkt 52° C. Die Reaktion verläuft quantitativ, Chlortoluole bilden sich dabei gar nicht. Unter denselben Bedingungen bildet sich beim Behandeln von Toluol mit 2 Mol. Chlor das Benzalchlorid, und beim Behandeln mit 3 Mol. Chlor das Benzotrìchlorid. Die Ausbeute an den genannten Verbindungen ist sehr befriedigend, und die Operation erfordert verhältnissmässig zu dem Einwirken in der Siedetemperatur nur wenig Zeit und Mühe. Hoffentlich wird die Methode geeignet auch zur fabrikmässigen Darstellung der genannten Produkte.

Vorläufig mit den Xylofen ausgeführte Proben hatten bewiesen, dass Brom im direkten Sonnenlichte auch in diesen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff in den Seitenketten substituirt. Näheres werde ich darüber berichten, sobald die Witterungsverhältnisse der gegenwärtigen Jahreszeit erlauben werden Versuche anzustellen.

Lemberg in Galizien, Labor. des Prof. Br. Radziszewski.

#### 121. C. Böttinger: Bemerkung.

(Eingegangen am 3. März.)

Die Herren H. Beckurts und R. Otto bemerken in ihrer Abhandlung über Monohalogen-substitute der Acrylsäure<sup>1)</sup>, dass sie mehrfach eigenthümliche complicirt zusammengesetzte Condensationsprodukte der Brenztraubensäure beobachtet hätten. Diese Angabe veranlasst mich zu einer Bemerkung über eine Säure, welche als Nebenprodukt bei der Darstellung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure nach dem von mir angegebenen Verfahren<sup>2)</sup> entsteht. Diese Säure ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, nicht unzersetzt destillirbar, in Wasser in alten Verhältnissen löslich, von dicker syrupöser Beschaffenheit und ein steter Begleiter der Brenzweinsäure, welche von ihr getrennt werden muss. Zur Trennung der beiden Säuren lässt sich auch folgendes Verfahren mit Vortheil benutzen. Man theilt die wässrige Lösung des Gemisches in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen Theil mit Ammoniak, setzt den andern Theil zu und schüttelt mit Aether aus. Brenzweinsaures Ammoniak bleibt zurück; dasselbe wird in's saure Ammoniaksalz verwandelt, welches schön krystallisirt und leicht gereinigt werden kann.

Die Eigenschaften der von der Brenzweinsäure getrennten Säure resp. ihrer Salze sind recht unangenehm, so dass ich bisher Anstand genommen habe über dieselben zu berichten, obwohl ich auf ihr Studium seiner Zeit viele Monate verwendete. Die Salze krystallisiren nämlich nicht und besitzen auch je nach der Bereitungsweise verschiedene Zusammensetzung; so namentlich die Bleisalze, obwohl diese in Wasser unlöslich sind. Das in verdünnter Essigsäure unlösliche Bleisalz lieferte in 4 Analysen im Mittel 21.8 pCt. Kohlenstoff, 52 pCt. Blei, 2 pCt. Wasserstoff; das aus neutraler Lösung gefällte Salz enthält der Formel  $C_8H_9Pb_{14}O_7$  entsprechend 58.5 pCt. Blei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 241.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 250 und diese Berichte VIII, 839.

Die ammoniakalische Lösung der Säure reducirt Silberlösung sehr energisch unter Bildung eines Spiegels.

Das Zinksalz der Säure wird durch Sättigen der Säure mit Zinkoxyd bereitet. Es besitzt ein eigenthümliches Verhalten. In Wasser so leicht löslich, dass es zum Zweck der Analyse mit Alkohol gefällt werden muss, zersetzt es sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung unter Abscheidung eines weissen leichten Pulvers, welches ein basisches Salz der Säure darstellt. Die Analyse des Salzes gab folgende Zahlen:

0.3999 g bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.41 g Kohlensäure, 0.0974 g Wasser und 0.1818 g Zinkoxyd.

0.5806 g Substanz lieferten 0.2679 g Zinkoxyd.

Der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Salzes ist  $C_8H_8Zn_2O_7 = C_5H_6ZnO_4 + C_3H_2ZnO_3$ , denn dieser verlangt: 37.6 pCt. Zn, 27.7 pCt. C, 2.3 pCt. H, während die Analyse ergab: 36.5 pCt. Zn, resp. 37.04 pCt. Zn, und 27.96 pCt. C. und 2.7 pCt. H.

Das Salz ist also zu betrachten als das basische Zinksalz einer durch Copulation von Brenztraubensäure mit Brenzweinsäure entstandenen Säure. Diese Ansicht soll übrigens die Constitution des Salzes nicht ausdrücken.

Das mit Alkohol aus der nicht gekochten wässrigen Lösung gefällte Zinksalz lieferte analysirt Zahlen, welche nicht allzuweit entfernt sind von denen, welche die Formel  $C_8H_8Zn_{1\frac{1}{2}}O_7$  voraussetzt. Während sich für diese berechnen:

C 30.54, Zn 31.1, H 2.77 pCt.,

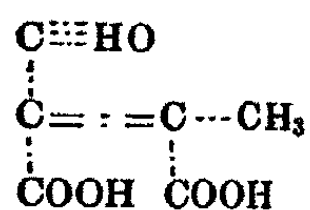
wurden in acht Analysen von Salzen verschiedener Darstellung Werthe gewonnen, welche in folgenden Grenzen liegen:

Zn 31.7—32.02, C 29.5—29.76, H 3.14—3.20 pCt.

Das mit Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällte Baryumsalz verschiedener Bereitung lieferte bei 100° getrocknet 45.72 pCt. Baryum resp. 45.94, resp. 45.88 pCt. oder 46.07 pCt. Die Formel  $C_8H_8Ba_{1\frac{1}{2}}O_7 + H_2O$  wurde 46.6 pCt. Baryum verlangen.

Es waren gerade die hier mitgetheilten Thatsachen, welche mich (*diese Berichte* VIII, 839) veranlassten, die Bildung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure an einen intermediär entstandenen Aldehyd (Oxybrenzweinsäurealdehyd) zu knüpfen, welcher in Folge intramolecularer Oxydation in Brenzweinsäure übergehen sollte.

Ein Stoff von der Zusammensetzung



könnte auch leicht durch den Einfluss gewisser Agentien die Elemente des Wassers addiren, Kohlensäure abspalten und Brenzweinsäure liefern. In dieser Weise wäre die pyrogenetische Bildung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure, Glycerinsäure, Weinsäure zu deuten; die Bildung der Brenzweinsäure aus beiden letzt genannten Säuren würde aber zur Annahme zwingen, dass dieselben in verschiedener Weise Wasser abspalten können, dass der bekannte Satz Erlenmeyer's <sup>1)</sup> nicht allgemein gültig ist, die Bildung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure unter dem Einfluss des Baryhydrats darauf hinweisen, dass der Erlenmeyer'sche Satz <sup>1)</sup> umkehrbar ist.

**122. J. Lindner: Ueber Bromnitrophenole, Bromnitrophenole und deren Amidoderivate.**

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der Darstellung der Brom-*o*-nitrophenole und der Brom-*p*-nitrophenole beschäftigte sich namentlich Brunk <sup>2)</sup>. Die Aether und deren Amidoderivate dieser Verbindungen wurden von Damm <sup>3)</sup> und Wassmann <sup>4)</sup> näher untersucht, während die analogen Verbindungen der Metareihe bisher unbekannt waren. Aus diesem Grunde unternahm ich es die Verbindungen der Metareihe darzustellen.

<sup>1)</sup> Siehe übrigens: Diese Berichte XVII, 318. Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, dass ich durch Erhitzen der Pyrotritarensäure mit Natronkalk ein Oel gewonnen habe, welches neuerdings Knorr dargestellt hat. Meine Angabe findet sich in der Dissertation von A. Haiss: Ueber Ditolidpropionsäure. Freiburg. Die Glycerinsäure liefert beim Erhitzen mit Anilin und concentrirter Schwefelsäure kleine Mengen einer dem Chinaldin nahe stehenden Base; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ein mit Wasserdampf flüchtiges durchdringend riechendes Oel, aber keine oder doch nur Spuren Brenztraubensäure. Ein dem Malonsäurealdehyd isomerer Stoff

$$\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{O} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$

von der Zusammensetzung  $\text{CH}_2$  muss sich leicht in Kohlenoxyd und Essig-

säure spalten; diese Stoffe treten auch bei der Destillation der Weinsäure in reichlicher Menge auf.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1867, 205.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 1749, XIII, 838.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 217, 55.

Auf 1 Molekül trocknes *m*-Nitrophenol mit dem Schmelzpunkte 96° liess ich in der Wärme 1 Molekül Brom einwirken. Das erhaltene Produkt wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, worin das gleichzeitig, wenn auch nur in geringer Menge gebildete Dibrom-*m*-nitrophenol schwer löslich ist. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das

Monobrom-*m*-nitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \cdot\text{OH} \\ \vdots\text{NO}_2 \\ \cdot\text{Br} \end{matrix}$ , in feinen, langen,

gelben Nadeln aus. Es ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 147°. Kaliumcarbonat zersetzt es unter Bildung von

Monobrom-*m*-nitrophenolkalium,  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \cdot\text{OK} \\ \vdots\text{NO}_2 \\ \cdot\text{Br} \end{matrix}$ , 2H<sub>2</sub>O. Das-

selbe krystallisirt in schönen, breiten, hellrothen Tafeln, die 2 Moleküle Krystallwasser besitzen und in Wasser leicht löslich sind. Hieraus wurde das

Baryumsalz,  $\left(\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \cdot\text{O} \\ \vdots\text{NO}_2 \\ \cdot\text{Br} \end{matrix}\right)_2\text{Ba}$ , 4H<sub>2</sub>O, und das

Silbersalz,  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \cdot\text{OAg} \\ \vdots\text{NO}_2 \\ \cdot\text{Br} \end{matrix}$ , dargestellt. Ersteres krystallisirt in

orangerothen Nadeln, letzteres bildet ein rothes Pulver.

Monobrom-*m*-nitrophenetol,  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \vdots\text{NO}_2 \\ \cdot\text{Br} \end{matrix}$ , wurde durch

Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten. Es krystallisirt in gelblich gefärbten Prismen, die den Schmelzpunkt 57° besitzen. Durch Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure geht es über in

Monobrom-*m*-phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \vdots\text{NH}_2 \\ \cdot\text{Br} \end{matrix}$ , welches ein dunkel

gefärbtes Oel darstellt, in Aether und Alkohol leicht, in Wasser aber so gut wie unlöslich ist. Mit Säuren giebt das Monobrom-*m*-phenetidin gut krystallisirbare Salze. Dargestellt wurden das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Salz, die sämmtlich in weissen Blättern krystallisiren. Auch ist die Base fähig Doppelsalze zu bilden. Näher untersucht wurde das

Salzsaure Monobrom-*m*-phenetidinzinnchlorür,

$\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \vdots\text{NH}_2\text{HCl} \\ \cdot\text{Br} \end{matrix}$ , SnCl<sub>2</sub>. Lässt man 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül

trockenes *m*-Nitrophenol in der Wärme einwirken, so erhält man Dibrom-*m*-nitrophenol, das jedoch noch mit Bromnitrophenol, Nitrophenol

und Tribromnitrophenol verunreinigt ist. Von ersteren beiden kann es durch Behandeln mit warmem Wasser, von dem letzteren durch Ueberföhren in sein Baryumsalz, da das Dibrom-*m*-nitrophenol in warmem Wasser ziemlich leicht, während das Tribromnitrophenol darin nur sehr schwer löslich ist, getrennt werden.

Das Dibrom-*m*-nitrophenol,  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow OH \\ \text{---} NO_2 \\ \searrow Br_2 \end{matrix}$ , schmilzt bei 91°,

ist in Wasser nur schwer löslich, wird dagegen von verdünntem Alkohol schon in grosser Menge aufgenommen und krystallisirt aus diesem in schwach gelb gefärbten Blättern. Es zersetzt ebenfalls Kaliumcarbonat, indem sich das Kaliumsalz bildet.

Bibrom-*m*-nitrophenolkalium,  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow OK \\ \text{---} NO_2 \\ \searrow Br_2 \end{matrix}$ ,  $H_2O$ , krystallisirt in orangerothen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Das Baryumsalz,  $(C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow O \\ \text{---} NO_2 \\ \searrow Br_2 \end{matrix})_2 Ba, 6H_2O$ , bildet rothe Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Silbersalz,  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow OAg \\ \text{---} NO_2 \\ \searrow Br_2 \end{matrix}$ , ist in Wasser schwer löslich und stellt ein rothes Pulver dar.

Durch längeres Erhitzen des Bibrom-*m*-nitrophenolsilbers mit Jodäthyl am Rückflusskühler erhielt ich das

Bibrom-*m*-nitrophenetol,  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow OC_2H_5 \\ \text{---} NO_2 \\ \searrow Br_2 \end{matrix}$ . Dasselbe schmilzt bei 110°, krystallisirt in schwach gelblich gefärbten Nadeln und ist in warmem Alkohol ziemlich löslich.

Das Dibrom-*m*-phenetidid,  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow OC_2H_5 \\ \text{---} NH_2 \\ \searrow Br_2 \end{matrix}$ , dessen Reduktion auch durch Zinn und Salzsäure bewerkstelligt war, ist ein dunkel gefärbtes Oel. Durch Abkühlen selbst unter 0° konnte es nicht fest erhalten werden. Mit Säuren giebt es Salze. Untersucht wurden das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Salz, die in Nadeln krystallisiren und nur aus säurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden können. Das salzsaure Salz giebt mit Zinnchlorür ein Doppelsalz mit der Zusammensetzung  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow OC_2H_5 \\ \text{---} NH_2 HCl, SnCl_2 \\ \searrow Br_2 \end{matrix}$ , das in glänzenden Blättern krystallisirt.

Tribrom-*m*-nitrophenol,  $C_6H_2(NO_2)Br_3$ , bildet sich fast in quantita-

tiver Menge, wenn man *m*-Nitrophenol mit 3 Molekülen Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohre kurze Zeit auf 100° erwärmt. Es krystallisirt in nur wenig gefärbten Nadeln, ist nur sehr wenig in kaltem und warmem Wasser löslich, dagegen leicht löslich in Aether und Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 85°. Unter Wasser wird es schon weit unter dieser Temperatur flüssig.

Tribrom-*m*-nitrophenolkalium,  $C_6H_2(NO_2)Br_3 \cdot OK$ , erhalten

durch Auflösen von Tribromnitrophenol in einer Lösung von Kaliumcarbonat, krystallisirt in kleinen, hellrothen, warzenförmigen Krystallen.

Tribrom-*m*-nitrophenolbaryum,  $(C_6H_2(NO_2)Br_3)_2Ba$ ,  $H_2O$ , wurde

aus dem Kaliumsalz durch Vermischen desselben mit Chlorbaryum dargestellt und bildet dem Kaliumsalze ähnliche, gelbe Krystalle, die jedoch in Wasser sehr schwer, in Alkohol aber leichter löslich sind.

Tribrom-*m*-nitrophenolsilber,  $C_6H_2(NO_2)Br_3 \cdot OAg$ . Aus dem Ka-

liumsalz wird das Silbersalz durch Versetzen seiner Lösung mit Silbernitrat als hellgelber Niederschlag erhalten, der in Wasser nur ganz wenig löslich ist.

Tribrom-*m*-nitrophenetol,  $C_6H_2(NO_2)Br_3 \cdot OC_2H_5$ , wurde wie die

beiden vorhergehenden Bromnitrophenetole durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl dargestellt. Es ist in Alkohol weniger, in Aether aber sehr leicht löslich, aus welchem es in schönen, grossen, wohl ausgebildeten Prismen herauskrystallisirt. Sein Schmelzpunkt wurde bei 79° gefunden.

Tribrom-*m*-phenetidid,  $C_6H_2(NO_2)Br_3 \cdot OC_2H_5 \cdot NH_2$ . Diese Base erhielt

sich aus dem Tribromnitrophenetol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Aus dem heissen Reduktionsgemische krystallisirt sie beim Erkalten als Zinndoppelsalz heraus. Durch Zersetzung desselben mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether blieb sie beim Verdunsten desselben als dunkel gefärbtes Oel zurück, das weder beim Abkühlen noch beim Stehen über Schwefelsäure fest wurde. In Wasser ist das

Tribrom-*m*-phenetidin nur wenig, in Alkohol und Aether aber leicht löslich.

Salzsaures Tribrom-*m*-phenetidinzinchlorür,

$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{---NH}_2\text{HCl, SnCl}_2, \end{array}$  scheidet sich aus der Lösung, die man bei der

Reduktion des Tribrom-*m*-nitrophenols erhält, beim Erkalten in weissen Nadeln aus.

Salzsaures Tribrom-*m*-phenetidin,  $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{---NH}_2, \text{HCl}, \end{array}$  bildet

sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Tribromphenetidins mit Salzsäure. Auf dieselbe Weise erhält man das

Schwefelsaure Tribrom-*m*-phenetidin,

$\left( \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{---NH}_2 \\ | \\ \text{Br}_3 \end{array} \right)_2, \text{H}_2\text{SO}_4.$  Beide Salze krystallisiren in weissen Na-

deln, sind in Alkohol ziemlich leicht, in Aether aber so gut wie unlöslich.

Elberfeld, März 1885. Chem. Laboratorium der Oberrealschule.

### 123. K. E. Schulze: Ueber das Vorkommen von Carbonsäuren im Steinkohlentheeröl.

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

Bis jetzt sind unter den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen des Steinkohlentheers nur aromatische Alkohole nachgewiesen worden, und sind von diesen bisher nur Phenol und das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol in Substanz isolirt worden, während man auf das Vorhandensein von Kresolen, Xylenolen u. s. w. nur aus isolirten Derivaten dieser Verbindungen Rückschlüsse gemacht hat.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über die hochsiedenden Phenole habe ich nun auch eine Carbonsäure und zwar Benzoësäure gefunden und diese in folgender Weise isolirt.

Die Rückstände von der Phenoldestillation wurden zur Gewinnung von Kresolen, Xylenolen u. s. w. einer eingehenden fraktionirten Destillation unterworfen. Dabei gingen die letzten Antheile bei einer Temperatur von 235—240° über und stellten ein zähflüssiges gelbes



Öl dar, das schwerer als Wasser war und dem Geruch wie seiner Löslichkeit in Kalilauge nach zu urtheilen, jedenfalls wesentlich aus Phenolen bestand. Aus dem Siedepunkt schloss ich auf das Vorhandensein von Pseudocumenolen, von denen ja 3 Isomere möglich sind. Zur Trennung derselben schlug ich denselben Weg ein, der mir bei der Trennung der Naphtole<sup>1)</sup> so gute Dienste geleistet hatte: ich behandelte das Öl fraktionirt mit Natronlauge.

Als ich 100 ccm der in Rede stehenden Fraktion mit  $\frac{1}{4}$  der berechneten Menge Natronlauge, d. i. 25 ccm vom spec. Gewicht 1.32 mengte und die ungesättigten Phenole mit Wasserdampf übertrieb, erhielt ich im Rückstand an Natron gebunden die stärkste der im Gemisch enthaltenen Säuren.

Durch Zugabe von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt fiel sie in Form eines schwach bräunlich gefärbten Öls aus, das beim Erkalten der Lösung zu Nadeln erstarrte, während sich gleichzeitig schön ausgebildete lange Nadeln aus der Sulfatlauge abschieden. Nach dem Abfiltriren durch ein nasses Filter wurde der gesammte Rückstand scharf zwischen Filtrirpapier abgepresst und dadurch wesentlich vom anhaftenden Öl befreit. Zur gänzlichen Reinigung wurde die Pressmasse noch aus leichtsiedendem Petroläther umkrystallisirt, aus dem die Säure in Form langer flacher weisser Nadeln erhalten wurde, die einen Schmelzpunkt von  $123^{\circ}$  zeigten. Machte dieser so hohe Schmelzpunkt es schon recht unwahrscheinlich, dass hier ein Pseudocumenol vorlag, so wurde letztere Annahme durch die Elementaranalyse gänzlich widerlegt.

Angewandte Substanz: 0.201 g.

Gefunden:  $\text{CO}_2$ : 0.52 g  $\text{H}_2\text{O}$ : 0.093 g.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$		Gefunden
C	68.85	70.14 pCt.
H	4.91	5.00 »

Die Analyse stimmt zwar nur wenig gut, doch genügte sie, um mich in der vorliegenden Substanz Benzoesäure vermuthen zu lassen. Der beobachtete Schmelzpunkt stimmte mit dem von Kopp, Ann. Chem. Pharm. 94, 303 zu  $121,4^{\circ}$  angegebenen genügend überein, ebenso der Siedepunkt  $249,2^{\circ}$  mit dem des Ausgangsmaterials.

Auf einem Platinspatel erhitzt entwickelte die Substanz die charakteristischen stechenden Dämpfe, in Ammoniak löste sie sich mit grosser Leichtigkeit, mit Eisenchlorid gab sie keine Farbenreaktion, in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und mit Silbernitrat versetzt entstand ein dichter weisser Niederschlag des Silbersalzes, das sich beim Erhitzen unter theilweiser Abscheidung von metallischem Silber

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 143.

löste und nach dem Abfiltriren und Erkalten der Lösung in Form langer etwas flacher Nadeln anschoß, die sich beim Trocknen oberflächlich etwas schwärzten, sonst aber durchaus beständig waren.

Bei einer Silberbestimmung wurden aus 0.108 g Substanz 0.051 g Ag erhalten.

$C_7H_5O_2 Ag$  verlangt 47.16 pCt. Ag,  
gefunden wurden 47.22 pCt. »

Hierdurch war jeder Zweifel an dem Vorliegen von Benzoëssäure gehoben.

Der bei der Elementaranalyse zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt dürfte Verunreinigungen zuzuschreiben sein, deren Vorhandensein sich ja auch durch die erwähnte theilweise Reduktion des Silbers bei Darstellung des Salzes erkennbar machte.

Im Ganzen erhielt ich aus 100 com des erwähnten Ausgangsmaterials 8 g umkrystallisirter Benzoëssäure.

Mit Isatin und Schwefelsäure erwärmt gab sie keine Farbenreaktion, war also frei von Thiophencarbonsäure.

Was nun schliesslich die Entstehung der Benzoëssäure anbelangt, so bemerke ich hier ausdrücklich, dass durch die Operationen, die zur Gewinnung der Carbonsäure vorgenommen werden, jede Bildung dieser Säure durchaus ausgeschlossen ist, sie muss in den Destillationsprodukten des Theers als solche vorhanden sein, geht beim Behandeln der Oele mit Lauge behufs Gewinnung des Phenols mit in dieses über und kann auf oben angegebene Weise aus dessen Destillationsrückständen mit Leichtigkeit isolirt werden.

Als in gewissem Grade wahrscheinlich möchte ich die folgende Bildungsweise gelten lassen: Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Anilin, dessen Vorhandensein im Steinkohlentheer ja bekannt ist, entsteht Phenylisocyanid, das bei der hohen Temperatur sofort sich in Benzonitril umsetzt und als solches in den Theer übergeht. Bei der nachfolgenden Destillation derselben nimmt es die Elemente des Wassers auf und geht dabei unter Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak in Benzoëssäure über.

Man könnte noch die Annahme machen, dass die Benzoëssäure sich bereits bei der Steinkohlendestillation bildet, doch widerspricht dem doch die Reaktionsfähigkeit und Unbeständigkeit der Säure bei so hoher Temperatur.

Mannheim, den 26. Februar.

124. Otto Kuckert: Ueber die Einwirkung von Alkylaminbasen auf Acetessigester.

[Vorläufige Mittheilung.]

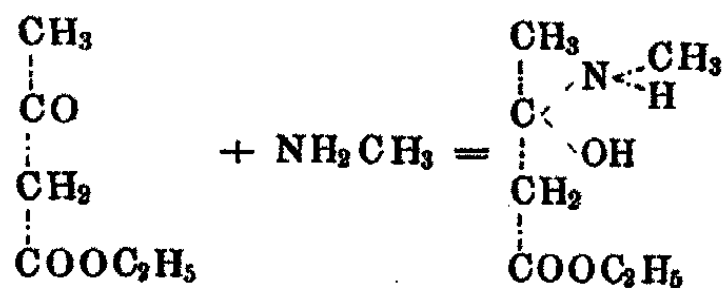
(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem im hiesigen Laboratorium von Collie<sup>1)</sup> das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Acetessigester näher untersucht worden war, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Wislicenus Methylamin und Diäthylamin auf Acetessigester einwirken lassen.

Methylamin und Acetessigester.

Leitet man gut getrocknetes Methylamin in reinen Acetessigester, so steigt die Temperatur sehr schnell bis auf 50—60°. Die Flüssigkeit trübt sich von ausgeschiedenem Wasser unter Bildung eines Oeles.

Wird dagegen Acetessigester bei einer Abkühlung unter 0° mit Methylamin gesättigt, so erstarrt der grösste Theil zu einer weissen festen Masse, welche den Schmelzpunkt 42—43° besitzt. Dieser Körper ist als Anlagerungsprodukt von Methylamin und Acetessigester aufzufassen und seine Entstehung nach folgendem Schema zu denken:



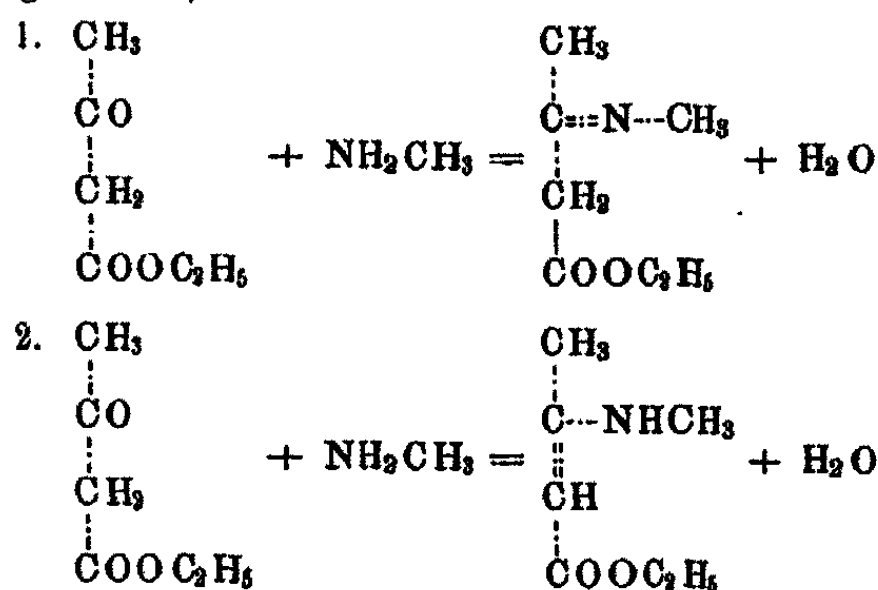
Bei gewöhnlicher Temperatur ist die erhaltene Verbindung nicht beständig, sondern scheidet Wasser aus unter Bildung eines Oeles. Die Reindarstellung dieses Oeles wurde durch fraktionirte Destillation im Vacuum bewirkt. Der grösste Theil ging bei 133° bei 50 mm Druck über (bei normalem Druck 215°) und die Analysen gaben folgende Resultate:

I.	0.2732 g	Substanz gaben	0.5917 g	CO <sub>2</sub>	und	0.2338 g	H <sub>2</sub> O
II.	0.3019 »	»	»	0.6509 »	»	»	0.2582 »
III.	0.2105 »	»	»	0.4539 »	»	»	0.1811 »
IV.	0.3911 »	»	»	33 ccm N bei 8°	und	750 mm Bar.	
							= 0.04026 g N
V.	0.3424 »	»	»	29.6 ccm N bei 8.5°	und	746 mm Bar.	
							= 0.03481 g N.

<sup>1)</sup> Dissertation Würzburg 1883.

	Ber. für		Gefunden				
	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>		I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>7</sub>	84	58.74	59.06	58.80	58.80	—	— pCt.
H <sub>13</sub>	13	9.10	9.50	9.50	9.55	—	— ,
N	14	9.79	—	—	—	10.29	10.11 ,
O <sub>2</sub>	32	22.37	—	—	—	—	— ,
	143	100.00.					

Nach welcher der beiden folgenden Gleichungen sich die Wasserabspaltung vollzieht,



konnte mit Sicherheit noch nicht erwiesen werden.

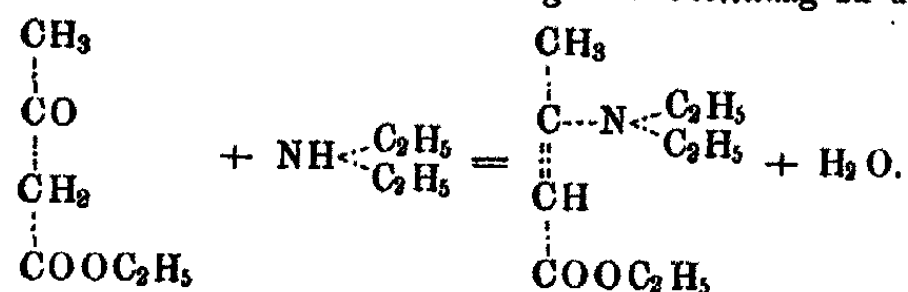
#### Diäthylamin und Acetessigester.

Lässt man ein Gemisch von Diäthylamin und Acetessigester (1 Mol. auf 1 Mol.) 3—4 Wochen lang stehen, so färbt sich die anfangs helle Flüssigkeit gelblich, dann rothbraun unter Abscheidung von Wasser. Wenn man das dabei entstandene Oel im Vacuum fraktionirt, so geht bei 20 mm Druck die Hauptmenge zwischen 160—163° über. Die Analysen lieferten folgende Werthe:

I.	0.2566 g	Substanz	gaben	0.6061 g	CO <sub>2</sub>	und	0.2409 g	H <sub>2</sub> O
II.	0.2368	»	»	0.5588	»	»	0.2190	»
III.	0.5439	»	»	34.6 ccm	N bei 10°	und 760 mm Bar.		
							= 0.0409 g	N
IV.	0.2515	»	»	17.6 ccm	N bei 14°	und 743.5 mm Bar.		
							= 0.02024 g	N.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>10</sub>	120	64.86	64.42	64.36	—	— pCt.
H <sub>19</sub>	19	10.27	10.43	10.27	—	— ,
N	14	7.56	—	—	7.61	8.04 ,
O <sub>2</sub>	32	17.29	—	—	—	— ,
	185	99.98.				

Der Wasseraustritt ist im Sinne folgender Gleichung zu denken:

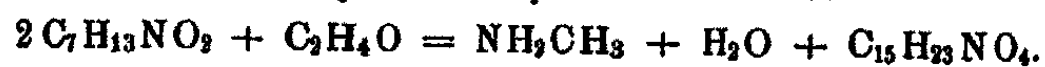


Das Methylaminprodukt lässt sich mit Paraldehyd und Schwefelsäure condensiren. Man erhält schön blau fluorescirende rhombische Krystalle, welche dem von Hantzsch <sup>1)</sup> erhaltenen Dihydrocollidin-dicarbonsäureäthylester ähnlich sind. Die Krystalle schmelzen bei 86° und die Analysen ergaben:

- I. 0.1377 g Substanz gaben 0.3220 g CO<sub>2</sub> und 0.1062 g H<sub>2</sub>O  
 II. 0.2253 » » » 10.3 ccm N bei 14° und 739 mm Bar.  
 = 0.01177 g N.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>15</sub>	180	64.06	63.77	— pCt.
H <sub>23</sub>	23	8.19	8.56	— »
N	14	4.98	—	5.22 »
O <sub>4</sub>	64	22.77	—	— »
	281	100.00.		

Der Condensationsprocess entspricht dem Schema:



Das Diäthylaminprodukt lässt sich mit Paraldehyd und Schwefelsäure nicht condensiren. Es wird dabei Diäthylamin und Acetessigester regenerirt.

Chemisches Laboratorium der Universität Würzburg.

<sup>1)</sup> Hantzsch, Ann. Chem. Pharm. 215, 1.

**125. R. Rempel: Apparate für Stärkemehlbestimmungen.**

(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bestimmung des Stärkemehls im Getreide, in den Kartoffeln, in der Handels-Stärke und anderen stärkemehlhaltigen Materialien geschieht nach dem allgemein üblichen Verfahren in der Weise, dass man eine gewogene Menge der sehr fein gemahlten lufttrockenen Substanz mit 0.25—0.5 prozentiger Weinsäurelösung<sup>1)</sup> in die bekannten Lintner'schen Druckflaschen einschliesst und 3—4 Stunden im Paraffin- oder Oelbad auf 115° C. erhitzt, alsdann die in Lösung übergegangene Stärke durch Filtration von den Trägern trennt, die filtrirte Lösung mit Salzsäure invertirt und darin den Gehalt an Traubenzucker mit Fehling's Lösung bestimmt.

Da bei dem Streben nach rationeller Arbeit die Bestimmung des Stärkemehls in den Rohmaterialien der Stärke- und Spiritus-Fabriken und der Bierbrauereien sich für die Betriebs-Kontrolle und Werthschätzung der Materialien überall eingeführt hat, so glaube ich vielen Chemikern einen Dienst zu erweisen, wenn ich hier Apparate angebe, die ihre Arbeit etwas erleichtern dürften.

Die allgemein gebräuchliche Lintner'sche Druckflasche hat den Uebelstand, dass das Gestell, in dem die Flasche steht, ein bequemes und rasches Herausnehmen und Hineinstellen nicht gestattet. Ausserdem bleibt beim Herausnehmen des Apparates aus dem Heizbad zwischen Gestell und Flasche Paraffin oder Oel hängen, sodass das weitere Hantiren mit demselben nicht sehr reinlich und angenehm von Statten geht. Diesen Uebelständen hat schon Salomon<sup>2)</sup> dadurch abhelfen wollen, dass er den Verschlussapparat ganz um den Flaschenhals konzentrirte, sodass der Flaschenkörper frei blieb. Salomon's Druckflaschen haben jedoch den Fehler, dass beim Anziehen der Verschlusschraube sehr leicht der Rand des Flaschenhalses abspringt und schon ein mässiger Druck in der Flasche den Verschluss unter Explosion abwirft.

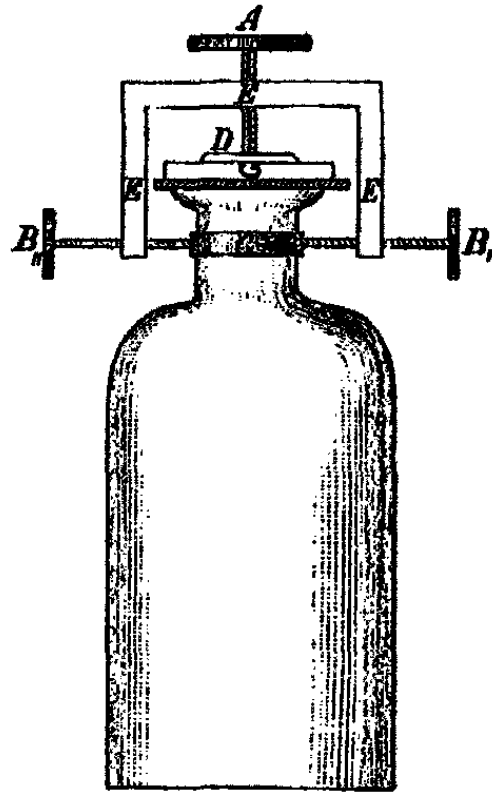
Ich habe mich bemüht, diese Fehler der Druckflaschen durch eine neue Konstruktion zu beseitigen. Abbildung I veranschaulicht dieselbe:

Um den Flaschenhals ist ein Metallring *c* fest angelegt, in den die Schrauben *B*, und *B*<sub>1</sub> eingreifen und so den Bügel *E* mit der Flasche verbinden; in dem Bügel geht die Schraube *A*, welche die Metallplatte *D* und Glasplatte *G* mit einer Kautschukdichtung auf den abgeschliffenen Rand der Flasche presst und sie luftdicht verschliesst.

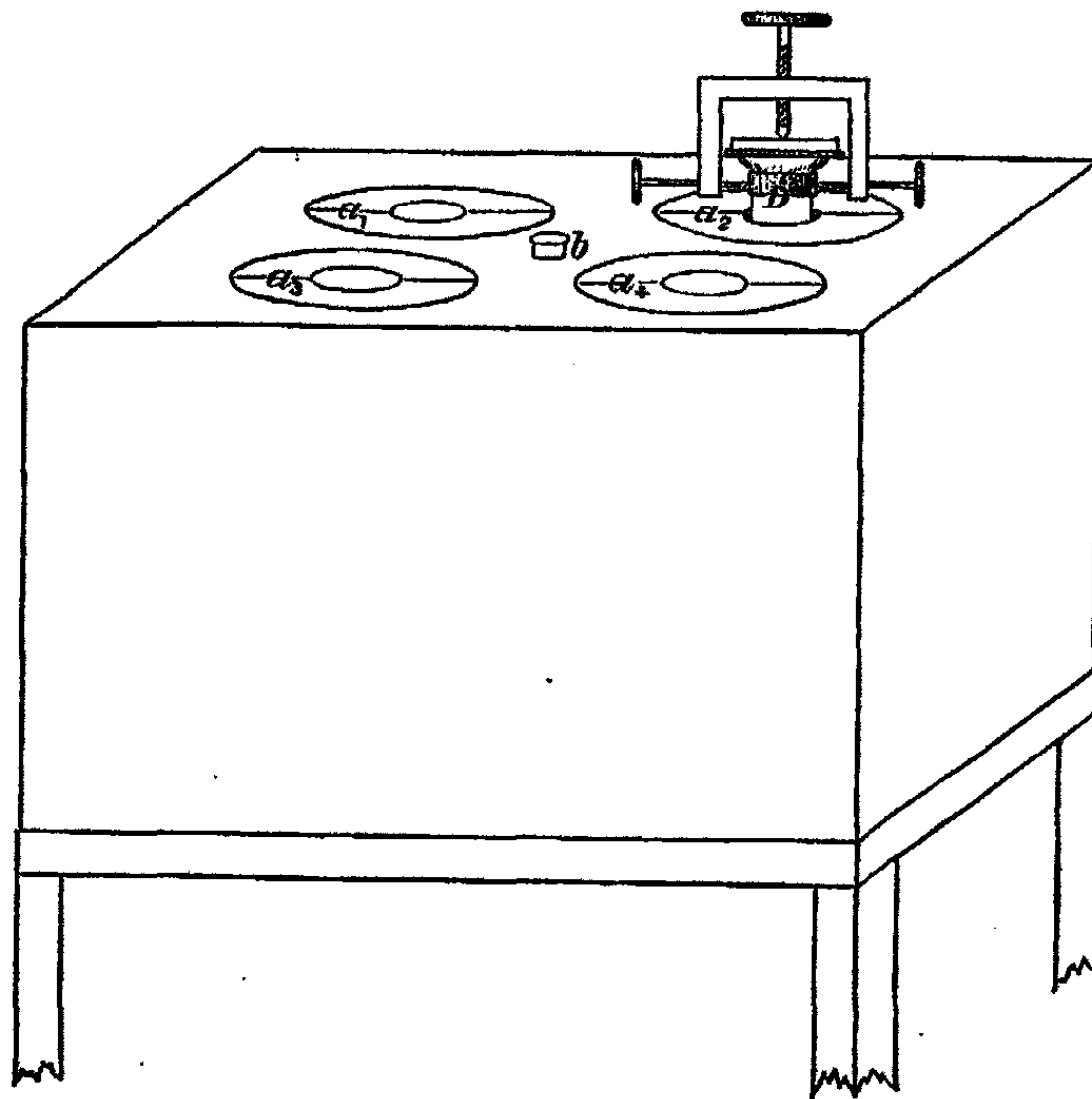
<sup>1)</sup> Siewert, Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1880, S. 166. Francke, ebend. 1882, S. 306.

<sup>2)</sup> Chem. Zeitg. 1883.

## I. Druckflasche.

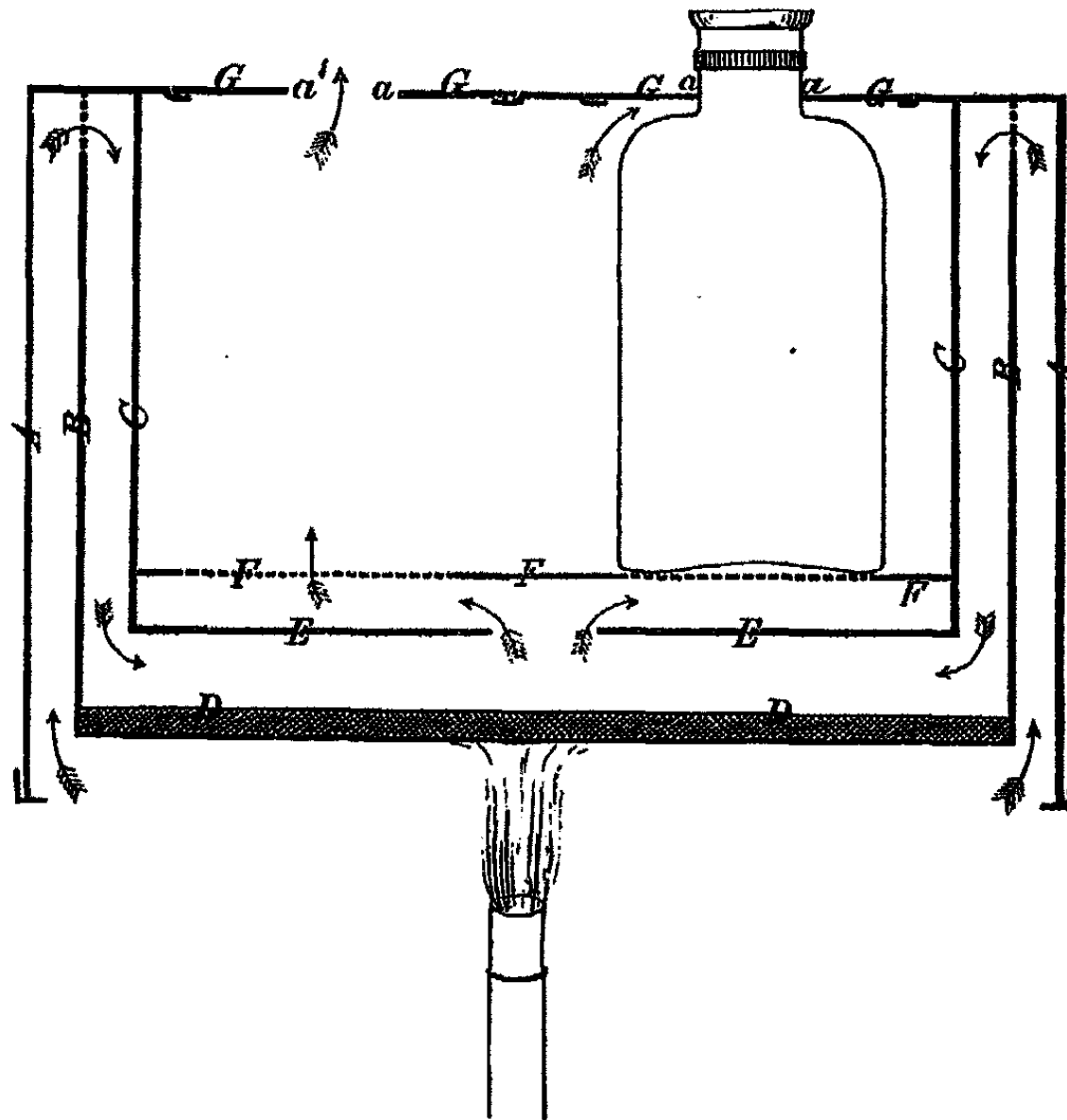


## II. Luftbad für Druckflaschen zu Stärkebestimmungen.



Statt des unreinen und durch seinen Geruch sehr lästigen Paraffin- oder Oelbades benutze ich ein Luftbad von Kupferblech, das in Fig. II abgebildet ist. Der Apparat nimmt 4 Druckflaschen meiner Konstruktion auf, die in die Oeffnungen  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  und  $a_4$  eingesenkt werden. Die Oeffnungen werden durch Deckel, die aus 2 Hälften bestehen und in der Mitte mit einem Ausschnitt für die Flaschenhalse versehen sind, verschlossen.  $b$  dient zur Aufnahme des Thermometers. Die innere Konstruktion ist in Fig. III veranschaulicht: Der unterste Boden des Kastens  $D$  ist mit einer Asbest-Platte belegt, der verhin-

### III. Vertikaler Durchschnitt des Luftbades in Richtung $a_1 a_2$



dern soll, dass die Böden der Druckflaschen heisser werden als die anderen Theile. Ueber dem Boden  $D$  ist der Boden  $E$ , der in der Mitte eine Oeffnung hat, dann folgt der Siebboden  $F$ , auf dem die Flaschen stehen. Die durch die Heizflamme erhitzte Luft nimmt den durch die Pfeile bezeichneten Weg durch den Apparat und tritt bei  $a$  aus, wo zwischen Deckel und Flaschenhals hinreichender Raum ge-



lassen ist. Wird der Apparat mit weniger als 4 Flaschen beschickt, so werden die leerbleibenden Oeffnungen mit gut schliessenden Deckeln versehen.

Die beschriebenen Apparate gestatten ein sehr reinliches und sicheres Arbeiten. Ich benutze sie bereits seit einem halben Jahr ununterbrochen, und sie haben sich mir in dieser Zeit so bewährt, dass ich sie nicht mehr entbehren könnte. Sie können bezogen werden von der Firma Rohrbeck's Nachfolger in Wien, welche sie genau nach meinen Angaben anfertigt.

Klausenburg, im Februar 1885.

126. Carl Hell und G. Schüle: Ueber Normalpentylmalonsäure, eine isomere Korksäure.

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

Von Säuren, welche die Zusammensetzung der Korksäure besitzen, sind ausser der schon lange bekannten, bei der Oxydation der Korkrinde und der Fette durch Salpetersäure entstehenden Normalkorksäure, mit Hilfe der Monobromsubstitutionsprodukte der Normal- und Isobuttersäure 4 weitere isomere Korksäuren dargestellt worden, von denen eine als Diäthyl-, die zweite als Tetramethylbernsteinsäure betrachtet werden können, während die Konstitution der beiden übrigen Säuren noch unaufgeklärt ist<sup>1)</sup>.

Die schwierige Beschaffung grösserer Mengen dieser Säuren hat bis jetzt eine eingehendere Untersuchung besonders ihrer Oxydationsprodukte unmöglich gemacht, und wir haben daher versucht, durch Darstellung anderer Isomeren der Korksäure und ein vergleichendes Studium der Eigenschaften derselben Aufschluss über die Konstitution der oben genannten ihrer Bildungsweise wegen merkwürdigen Säuren zu erhalten.

Wie aus der im vorigen Jahrgang dieser Berichte<sup>2)</sup> mitgetheilten Synthese einer Pimelinsäure hervorgeht, ist der schon zur Darstellung der Malonsäure und isomerer Brenzweinsäuren eingeschlagene Weg, durch Einwirkung von Cyankalium auf den halogenirten Fettsäureester zu dem Cyansubstitutionsprodukt und daraus durch Behandeln mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 28; VII, 319; X, 2229; XIII, 479.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2217.

Alkalien zu der zweibasischen Säure zu gelangen, auch bei den höheren Homologen der Fettsäuren mit Erfolg durchführbar.

Wenn auch nach den bei der Capronsäure gemachten Erfahrungen die nach dieser Methode aus der Oenanthylsäure zu erhaltende Dicarbonsäure als eine Pentylmalonsäure mit keiner der vier in Frage stehenden Korksäuren sich identisch erweisen durfte, so bot die Darstellung einer neuen isomeren Korksäure auf diesem Wege auch noch das weitere Interesse, als bezüglich der Konstitution der durch direkte Bromirung erhaltenen Monobromönanthylsäure, welche, entgegen der gewöhnlichen Ansicht, nach Helms<sup>1)</sup> das Bromatom an der am Ende der Kette stehenden Methylgruppe enthalten sollte, Aufklärung geschafft werden konnte.

Zur Darstellung der Oenanthylsäure diente käufliches Oenanthol, welches nach wiederholter Rektifikation nach den Angaben von Schorlemmer durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt wurde. Durch Digestion mit Kalihydrat wurde Chromoxyd und unverändert gebliebenes Oenanthol entfernt, und die aus dem Kaliumsalz durch Zusatz von Schwefelsäure wieder abgeschiedene Oenanthylsäure fraktionirt destillirt. Der zwischen 215—219° übergehende Theil wurde mit gleichviel Molekeln Brom in zugeschmolzenen Glasröhren auf 120—125° solange erhitzt, bis die Farbe des Broms verschwunden war und der Röhreninhalt eine weingelbe Farbe angenommen hatte. Um die einerseits entstandenen höher gebromten Substitutionsprodukte, andererseits die noch unverändert gebliebene Oenanthylsäure zu entfernen, wurde derselbe Weg eingeschlagen, der auch bei der Reinigung der Monobromcapronsäure zum Ziele geführt hatte, nämlich Ueberführung der gebromten Säure in den Aethylester und Destillation desselben im Wasserdampfstrom. Solange noch das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel auf Wasser schwamm, wurde es für sich aufgefangen, und die Vorlage erst gewechselt, wenn die Tropfen in Wasser unterzusinken begannen. Im Destillationskolben blieb schliesslich ein braunes, schweres Oel zurück, das wohl aus höher gebromten Oenanthylsäureestern bestand, während aus der zuerst mit Wasserdämpfen übergehenden auf Wasser schwimmenden Portion durch Wiederholung dieser Operation eine neue, wenn auch bedeutend geringere Menge von Monobromönanthylsäureester gewonnen werden konnte.

Der letztere, welcher bis jetzt noch nicht näher beschrieben ist, bildet eine farblose, lichtbrechende angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit. Eine Probe davon wurde für sich destillirt, wobei sie unter theilweiser Zersetzung und schwacher Bromwasserstoffentwicklung zwischen 220—225° überdestillirte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, S. 1167.

Eine Brombestimmung von dem gegen 220° siedenden Theil ergab 31.70 pCt. Br.

Eine zweite von dem zuletzt gegen 225° siedenden Theil 33.10 pCt. Br.

Die Formel  $C_7H_{13}BrO_2.C_2H_5$  verlangt 33.7 pCt. Darnach liegt der Siedepunkt des reinen Esters näher gegen 225° als gegen 220°.

Das spec. Gew. dieser gegen 225° siedenden Fraktion wurde bei 19.4° zu 1.211 bezog. auf Wasser von gleicher Temperatur bestimmt.

Die Hauptmenge des mit Wasserdampf überdestillirten Bromönanthylsäureesters wurde in Alkohol gelöst und mit etwas überschüssigem Cyankalium, das vorher in derartig verdünntem Weingeist aufgelöst war, dass beim Zusammenbringen der beiden alkoholischen Flüssigkeiten keine Ausscheidung stattfand, zwei Tage am aufsteigenden Kühler gekocht. Nachdem hierbei die Einwirkung unter Abscheidung von Bromkalium und starker Braunfärbung stattgefunden hatte, wurde unter wiederholtem Zusatz von Kalihydrat so lange gekocht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr zu bemerken war, was am Ende des dritten Tages der Fall war. Aus der braun gefärbten Flüssigkeit wurde der Alkohol durch Destillation, zuletzt durch Abdampfen auf dem Wasserbad, entfernt, hierauf dieselbe mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht und durch Abdampfen mit Chlorcalciumlösung die entstandene Dicarbonsäure grösstentheils ausgefällt. Durch wiederholtes Lösen des Calciumsalzes in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gelang es die färbenden humusartigen Nebenprodukte fast vollständig zu beseitigen, so dass nach nochmaligem Wiederansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether nach dem Verdunsten des letzteren fast farblose Pentylmalonsäure herauskrystallisirte. Den Krystallen noch anhaftende, wahrscheinlich aus unveränderter Oenanthylsäure bestehende braungefärbte ölige Verunreinigungen lassen sich durch wiederholtes Absaugen und Umkrystallisiren vollständig beseitigen.

Die Pentylmalonsäure bildet schöne farblose wasserhelle Prismen, welche wahrscheinlich wie die der Butylmalonsäure, bei welchen inzwischen genauere Messungen angestellt worden sind, dem triklinen System angehören, bei 82° schmelzen und bei 69—68.5° wieder erstarren. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und wird analog den alkylirten Malonsäuren beim Erhitzen glatt in Kohlen- und Oenanthylsäure gespalten. Genauere Beobachtungen der Temperatur, bei welcher diese Zersetzung stattfindet, ergeben dass schon bei 129° die Abspaltung der Kohlensäure beginnt und bei 140° beendet ist. Da die Temperatur, bei welcher die Kohlensäureabspaltung bei der Butylmalonsäure eintritt, ein wenig höher liegt, so gewinnt es den Anschein als ob mit der Zunahme der Molekulargrösse des in

die Malonsäure eintretenden Alkoholradikals eine Abnahme der Stabilität des Malonsäuremoleküls verbunden ist.

Von Salzen der Pentylmalonsäure wurden folgende dargestellt.

Das Silbersalz, durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat zu erhalten, ist ein rein weisser, flockiger Niederschlag, der am Licht sich bald violett färbt. 100 Theile Wasser lösen bei 18<sup>o</sup> 0.089 g Salz. Silbergehalt gefunden: 55.61 pCt.; berechnet für  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = 55.66$  pCt. Ag. Das Bleisalz wird gleichfalls als sehr schwer löslicher weisser feinkörniger Niederschlag durch Fällen erhalten. 100 Theile Wasser von 20<sup>o</sup> lösen 0.008 Theile Bleisalz. Bleigehalt gefund.: 54.15 pCt.; berechn. für  $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 54.33$  pCt. Pb.

Das Baryumsalz ist ebenfalls schwer löslich und wird beim Erwärmen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbaryum in undeutlich krystallinischen Flocken ausgefällt. Dieselben enthalten kein Krystallwasser.

100 Theile Wasser von 16<sup>o</sup> lösen 0.603 Theile Salz.

100 Theile » » 100 » 0.660 Theile »

Baryumgehalt gefunden 43.95 pCt.; berechnet für  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 44.33$  pCt. Ba.

Das Strontiumsalz verhält sich dem Baryumsalz ähnlich.

100 Theile Wasser von 18<sup>o</sup> lösen 0.091 Theile Salz.

100 Theile » » 100<sup>o</sup> » 0.074 Theile »

Strontiumgehalt gefunden 33.51; berechnet für  $\text{Sr}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 33.71$  pCt. Sr.

Das Calciumsalz wird aus einer heissen Lösung der Säure in Ammoniak durch Chlorcalcium als weisses krystallinisches Pulver gefällt.

100 Theile Wasser von 18<sup>o</sup> lösen nur 0.044 Theile Salz.

Calciumgehalt: gefunden 18.90 pCt.; berechnet für  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 18.86$  pCt. Ca.

Das Cadmiumsalz wird ebenfalls als weisser schwer löslicher Niederschlag gefällt.

100 Theile Wasser lösen bei 18<sup>o</sup> 0.0173 Theile Salz.

Cadmiumgehalt: gefunden 39.32 pCt.; berechnet für  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 39.45$  pCt. Cd.

Aus den Analysen der dargestellten Salze ergibt sich die Zusammensetzung der Säure gleich einer Korksäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  als zweifellos und ebensowenig wird schon wegen ihres Verhaltens beim Erhitzen gegen ihre Auffassung als Pentylmalonsäure  $(\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2)\text{CH}(\text{COOH})_2$  ein Einwand erhoben werden können. Ihr niedriger

Schmelzpunkt, sowie ihr ganzes übriges Verhalten lässt sie als verschieden von den bis jetzt bekannten Korksäuren erscheinen.

Die Bildung der Pentylmalonsäure auf dem angegebenen Wege ist ferner ein weiterer Beweis für die allgemein bekannte Erfahrung, dass die substituierende Einwirkung des Broms auf Fettsäuren in der Weise erfolgt, dass das zuerst eintretende Bromatom an dem der Carboxylgruppe zunächst liegenden Kohlenstoffatom sich festsetzt, und dass das so entstehende Monobromsubstitutionsprodukt der Oenanthylsäure als  $\alpha$ -Bromönanthylsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{COOH}$  betrachtet werden muss.

Die von Helms<sup>1)</sup> aus der von ihm beobachteten Thatsache, dass die durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl entstehende Oxyönanthylsäure bei der Oxydation eine bei 130° schmelzende Dicarbonsäure (nach Helms Pimelinsäure) geben soll, gefolgerte Ansicht, dass hier eine  $\zeta$ -Bromönanthylsäure  $\text{CH}_2 \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  sich bilde, kann unter keinen Umständen richtig sein. Sie ist unvereinbar: 1) mit der Bildung der Pentylmalonsäure und 2) mit den Eigenschaften der inzwischen aufgefundenen Normalpimelinsäure<sup>2)</sup>, welche einen viel niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. Die Säure, welche Helms bei der Oxydation der Oxyönanthylsäure erhalten hat, war wahrscheinlich unreine Adipinsäure oder Bernsteinsäure und steht in keinem Zusammenhang zu der Stellung der Hydroxylgruppe in der von ihm beschriebenen Oxyönanthylsäure.

Stuttgart, Chem. Laborat. der techn. Hochschule (organisch-synth. Abtheil.). Februar 1885.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, S. 1167.

<sup>2)</sup> Ich ziehe es vor, statt  $\alpha$ -Pimelinsäure die treffendere Bezeichnung Normalpimelinsäure zu gebrauchen, um so mehr als die Anwendung des griechischen Buchstaben zur Unterscheidung der Stellung, welche substituierende Atome oder Atomgruppen in dem Molekül der Muttersubstanz einnehmen, immer mehr in Gebrauch kommt, und daher die Benutzung derselben Unterscheidungszeichen für Isomerieverhältnisse anderer Art leicht zu Verwirrungen Anlass geben könnte.

127. E. Edler: Ueber das Nitropseudocumol, Pseudocumidin und Pseudocumenol von der Stellung 1, 3, 4, 5.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

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

Die bisher bekannten Monoderivate des Pseudocumols gehören der symmetrischen Reihe (1, 3, 4, 6) an. Um ihnen die Isomeren einer zweiten Reihe an die Seite zu stellen, habe ich in bekannter Weise das gewöhnliche Pseudocumidin acetylirt und nitriert, um nach Wiederabspaltung der Acetylgruppe das Nitropseudocumidin durch Behandlung mit salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol in ein zweites Nitropseudocumol überzuführen und aus diesem das entsprechende Pseudocumidin und Pseudocumenol zu gewinnen.

Das als Ausgangsmaterial benutzte gewöhnliche Pseudocumidin war theils das käufliche, fabrikmässig aus Dimethylxyldinen gewonnene, theils war es aus Nitropseudocumol dargestellt. Die bereits anderweitig nachgewiesene Identität der nach beiden Methoden gewonnenen Produkte kann ich nach den daraus erhaltenen Derivaten bestätigen.

Das Acetpseudocumid,  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{6}{NH} \cdot C_2H_3O$ , ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen Nadeln, die bei  $161^\circ$  schmelzen.

Das Nitroacetpseudocumid,  $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{6}{NO_2} \cdot NH \cdot C_2H_3O$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, schwach gelblichen Prismen. Es ist in Aether fast unlöslich und schmilzt bei  $193-194^\circ$ .

Das Nitropseudocumidin,  $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{6}{NO_2} \cdot NH_2$ , scheidet sich beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in grossen, rothen, triklinen Krystallen ab. Seine kalt gesättigte alkoholische Lösung wird durch Wasser milchig getrübt, worauf sich die Verbindung allmählich in langen, hellrothen Nadeln ausscheidet. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $46-47^\circ$ . Sie ist in Aether sehr leicht löslich.

Das Nitropseudocumol,  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{NO_2}$ , destillirt mit Wasserdämpfen als schwach gelbliches Oel, welches in der Kälte zu grossen, derben Prismen erstarrt. Der Schmelzpunkt lag nach wiederholtem Umkrystallisiren und Auspressen zwischen Fliesspapier bei  $20^\circ$ .

Um die Constitution dieser Verbindungen zu bestimmen, reducirte ich zunächst das Nitroacetpseudocumid mittelst Zinn und Eisessig.

Das salzsaure Salz der erhaltenen Base entsprach in seinem Chlorgehalt (16.66 pCt.) der Formel eines Condensationsprodukts,



(berechnet 16.86 pCt. Chlor).

Selbst durch tagelanges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge gelang es nicht, die Acetylgruppe daraus abzuspalten.

Schon aus der Bildung dieses Condensationsprodukts liess sich schliessen, dass sich in dem Nitropseudocumidin die Nitrogruppe zur Amidogruppe in der Orthostellung befinde.

Das durch Reduktion des Nitropseudocumidins selber erhaltene Pseudocumylendiamin,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{NH}_2)_2$ , zeigte in der That nicht die Eigenschaften eines Meta-, sondern die eines Orthodiamins. Es ist sehr leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht auch in heissem Wasser löslich. Aus letzterem krystallisirt es in farblosen Blättchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr  $90^\circ$ .

Eine sehr verdünnte Lösung seines salzsauren Salzes färbte sich durch Eisenchlorid intensiv roth. Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure gab mit salpetrigsaurem Natron nur eine schwach bräunliche, beim Erwärmen verschwindende Färbung. Das trockne, ganz neutrale salzsaure Salz entwickelte beim Erhitzen mit Benzaldehyd im Wasserbad Salzsäure. (Vergl. Ladenburg, diese Berichte XI, S. 600 und 1650.)

Das oben beschriebene zweite Nitropseudocumol wurde nun mittelst Eisenfeile und Essigsäure reducirt. (Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure resultirte zum Theil ein gechlortes Produkt.)

Das Pseudocumidin,  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{5}{\text{NH}_2}$ , ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen Krystallmasse. Schmelzpunkt  $36^\circ$ .

Sein salpetersaures Salz ist viel leichter löslich, als das des gewöhnlichen Pseudocumidins. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättern.

Das salzsaure Salz krystallisirt in feinen, verfilzten, wasserfreien Nadeln, das schwefelsaure in kleinen, kurzen, wasserfreien Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, das in kaltem Wasser ebenfalls ziemlich schwer lösliche oxalsaure Salz in grossen, farblosen Blättern.

Das aus diesem Pseudocumidin gewonnene

Pseudocumenol,  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{5}{\text{OH}}$ , schmilzt bei  $93^\circ$ .

Sein Dibromderivat,  $\text{C}_6 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{5}{\text{OH}} \cdot \overset{6}{\text{Br}} \cdot \overset{6}{\text{Br}}$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in langen Nadeln, die bei  $148-149^\circ$  schmelzen.

## 128. Heinrich Killani: Ueber Isosaccharin.

(Eingegangen am 9. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dubrunfaut<sup>1)</sup> entdeckte im Jahre 1879 unter den verschiedenen Produkten, welche bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Maltose entstehen, das schwer lösliche Kalksalz einer einbasischen Säure von der Formel  $C_6H_{12}O_6$ , welche er *acide maltique* nannte. Cuisinier<sup>2)</sup> hat dann gefunden, dass diese Säure schon in wässriger Lösung sehr leicht ein Molekül Wasser abspaltet und in ein lactonartiges Anhydrid,  $C_6H_{10}O_5$ , übergeht. Dieses Anhydrid erscheint als völliges Analogon des von Peligot entdeckten Saccharins und wurde deshalb von Cuisinier Isosaccharin genannt. Cuisinier zeigte zugleich, dass diese Substanz ebenso wie aus Maltose auch aus Milchzucker dargestellt werden könne, dass dagegen Dextrose und Galactose unter gleichen Bedingungen keine Spur Isosaccharin liefern.

Da die Mittheilung Cuisinier's keinerlei Angaben enthält, aus welchen Schlüsse auf die Constitution des Isosaccharins gezogen werden könnten, habe ich alsbald nach Beendigung der Untersuchung des Saccharins<sup>3)</sup> auch die Bearbeitung des Isosaccharins in Angriff genommen. Die Resultate der in den folgenden Blättern beschriebenen Versuche bringen nun allerdings noch keine vollständige Aufklärung über die Constitution jenes interessanten Körpers, immerhin aber scheint mir durch dieselbe der grössere Theil der Aufgabe gelöst zu sein.

## Darstellung des Isosaccharins.

Das Isosaccharin kann weit leichter und sicherer als das Saccharin in grösseren Mengen dargestellt werden. Man versetzt zu diesem Zwecke am besten eine kalte Lösung von 1 kg käuflichen Milchzuckers in 9 L Wasser mit 450 gr Kalkhydrat und lässt diese Mischung unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche 6 Wochen stehen. Rascher kommt man allerdings zum Ziele, wenn man jene Mischung direkt zum Kochen erhitzt, bis sich aus einer abfiltrirten Probe bei weiteren Erhitzen kein basisches Kalksalz mehr ausscheidet; doch ist die Ausbeute dann eine beträchtlich geringere. In beiden Fällen wird die braunroth gefärbte Lösung von den ausgeschiedenen basischen Kalksalzen durch Filtriren getrennt, mit Kohlensäure gesättigt, zum Kochen erhitzt und abermals filtrirt. Das Filtrat wird auf ein Volum von ca. 2 L verdampft, wobei sich schon eine beträchtliche Menge des

<sup>1)</sup> *Moniteur scientifique* 1882. 520.

<sup>2)</sup> ebendasselbst 521.

<sup>3)</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 218, 361.



sehr schwer löslichen isosaccharinsauren Kalks als pulveriger Niederschlag abscheidet. Der Rest desselben krystallisirt bei 24stündigem Stehen der erkalteten Flüssigkeit aus. Das Salz wird dann auf ein Saugfilter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen, bis es völlig weiss erscheint und schliesslich trocken gepresst. 1 kg Milchzucker liefert, bei gewöhnlicher Temperatur durch Kalkhydrat zersetzt, nach obigem Verfahren regelmässig ca. 170 g Kalksalz. Dieses wird durch die äquivalente Menge Oxalsäure zerlegt und die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Lösung bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdampft. Letzterer ist in der Regel stark gelb gefärbt und erstarrt nach völligem Erkalten beim Umrühren unter lebhafter Wärmeentwicklung sofort zu einem Krystallbrei. Das ausgeschiedene Isosaccharin kann durch Absaugen und wiederholtes Auswaschen mit möglichst wenig absolutem Alkohol leicht vollständig gereinigt werden; den anhaftenden Alkohol entfernt man schliesslich durch mehrstündiges Erhitzen des Produktes auf 60—80°. Die Mutterlauge liefert nach weiterem Eindampfen noch sehr erhebliche Mengen der Substanz, da das Isosaccharin im Gegensatze zum Saccharin auch in kaltem Wasser äusserst leicht löslich ist.

#### Reduktion des Isosaccharins durch conc. Jodwasserstoffsäure.

1 Theil Isosaccharin wurde mit 8 Theilen conc. Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und  $\frac{1}{3}$  Theil rothen Phosphors  $3\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten befand sich am Boden des Kolbens wenig Oel, dessen Menge sich beträchtlich vermehrte, als die vom freien Jod stark gefärbte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt wurde. Durch Destillation des gesammten Kolbeninhaltes mit Wasserdampf erhielt ich anfangs ein milchig trübes, später ein farbloses nur schwach sauer reagirendes Destillat. Nachdem die freie Säure durch Potasche neutralisirt war, sättigte ich das Destillat mit Kochsalz und schüttelte dasselbe wiederholt mit Aether. Hierdurch wurde ein stark jodhaltiges, am Lichte rasch gelb werdendes Oel ausgezogen, das sich als ein Gemenge verschiedener lactonartiger Körper erwies, von denen unten noch die Rede sein soll.

Zunächst war ich bestrebt, diese Lactone in die entsprechende Capronsäure zu verwandeln und erhitzte zu diesem Zwecke 8 g des rohen, durch Chlorcalcium getrockneten Oeles mit 40 g conc. Jodwasserstoffsäure und 3 g rothen Phosphors im zugeschmolzenen Rohre 7 Stunden auf 190°. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck, die Jodwasserstoffsäure war fast farblos, auf ihr schwamm ziemlich viel farbloses Oel. Durch Destillation des gesammten Röhreninhaltes mit Wasserdampf und wiederholte Destillation der hiebei übergegangenen ölhaltigen Flüssigkeit erhielt ich schliesslich ein völlig

jodfreies Destillat, welches mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, behufs Entfernung des unverändert gebliebenen Lactons wiederholt mit Aether geschüttelt, dann durch Kalilauge alkalisch gemacht und eingedampft wurde. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der stark concentrirten Lösung schied sich die gesuchte Capronsäure als farbloses Oel von schwachem, an Buttersäure erinnernden Geruche auf der Oberfläche ab. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destillirt die Säure constant bei  $194^{\circ}$ , besitzt also den Siedepunkt der Methylpropyl-essigsäure. Dass wirklich diese Säure vorlag, bewiesen dann mit aller Bestimmtheit die Eigenschaften und die Analysen verschiedener Salze, welche durch Digestion einer verdünnten wässrigen Lösung der Säure mit den betreffenden Carbonaten im schwach erwärmten Wasserbade dargestellt wurden.

Das Kalksalz scheidet sich bei dem Versuche, seine kalt gesättigte Lösung durch direktes Eindampfen zu concentriren, als amorphe klebrige Masse ab, löst sich aber beim Erkalten wieder auf. Lässt man dagegen die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so bilden sich zuerst am Boden der Schale und am Rande der Flüssigkeit kleine Warzen, deren Menge aber immer nur sehr gering bleibt, weil bei weiterer (freiwilliger oder künstlicher) Verdunstung auf der Oberfläche die Abscheidung einer amorphen Haut erfolgt. Fügt man nun aber zu einer solchen, schon festes Salz enthaltenden Lösung unter Umrühren tropfenweise Wasser, bis gerade eine klare Lösung erhalten wird, so beginnt in der Regel nach ganz kurzer Zeit eine Krystallisation, welche von einem Punkte am Rande ausgehend sehr schnell radial fortschreitet, sodass sich die ganze Flüssigkeit mit langen, seidenglänzenden Nadeln erfüllt. Diese Krystalle verwittern äusserst rasch an der Luft, wesshalb der Krystallwassergehalt derselben trotz aller Vorsicht nicht mit völliger Sicherheit ermittelt werden konnte.

I. 0.2871 g des durch Abpressen möglichst rasch getrockneten Salzes verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0946 g Wasser.

II. 0.4189 g desselben Salzes (aber nach der 1. Portion gewogen) verloren bei 24stündigen Stehen an der Luft 0.11 g, bei darauffolgendem Trocknen im Vacuum noch 0.01 g Wasser.

III. 0.1891 g das im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0.0392 g CaO.

Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 8H_2O$	Gefunden	
	I.	II.
$H_2O$ 34.78	32.95	28.64 pCt.
$(C_6H_{11}O_2)_2Ca$		III.
CaO 20.74		20.72 pCt.

Das oben beschriebene, äusserst charakteristische Verhalten einer concentrirten Lösung des methylpropyl-essigsauren Kalks wurde auch

von Lieben und Zeisel<sup>1)</sup> beobachtet. Ihre Analysen ergaben für Salze von verschiedener Darstellung einen wechselnden Wassergehalt, der aber in allen Fällen niedriger war, als der von mir gefundene. Um nun jeden Zweifel an der Identität der aus Isosaccharin gewonnenen Capronsäure mit Methylpropylelessigsäure auszuschliessen, stellte ich mir letztere Säure auf synthetischem Wege nach den Angaben von Liebermann und Kleemann<sup>2)</sup> dar und führte dieselbe in das Kalksalz über. Dieses verhielt sich genau wie das oben beschriebene Salz, auch der Krystallwassergehalt wurde annähernd gleich gefunden.

0.1816 g des rasch abgepressten Salzes verloren bei 24-stündigem Stehen über Schwefelsäure 0.0588 g oder 32.37 pCt. Wasser.

Des Silbersalz der aus dem Isosaccharin erhaltenen Methylpropylelessigsäure krystallisierte beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen Nadelchen aus.

0.1524 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0.0734 g oder 48.16 pCt. Silber. Berechnet für  $C_6H_{11}O_2Ag$  48.43 pCt. Silber.

17.7302 g der von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirten Lösung (Temperatur 20°) lieferten 0.0517 g Chlorsilber, entsprechend 0.0803 g  $C_6H_{11}O_2Ag$ . Demnach löst sich 1 Theil des Salzes in 219 Theilen Wasser. Nach Saytzeff<sup>3)</sup> löst sich 1 Theil methylpropylelessigsäures Silber bei 20° in 215.6 Theilen Wasser.

Das Zinksalz der Säure schied sich beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum in Oeltröpfchen aus, die sich rasch in weisse Krystallwärzchen umwandelten.

Nach allen diesen Thatsachen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Isosaccharin bei möglichst weit getriebener Reduktion durch concentrirte Jodwasserstoffsäure ebenso Methylpropylelessigsäure liefert wie das Saccharin<sup>4)</sup>.

Die beiden Saccharine enthalten also nicht nur die gleiche Kohlenstoffkette, sondern es nimmt auch die Carboxylgruppe in den beiderseitigen Molekülen die gleiche Stellung ein.

Durch die Ermittlung dieser Thatsache war es auch sehr wahrscheinlich geworden, dass das erste Reduktionsprodukt des Isosaccharins, das schon früher erwähnte, jodhaltige Oel, nichts anderes sein würde als  $\alpha$ -Methylvalerolacton, gemengt vielleicht mit einem Jodsubstitutionsprodukte dieses Lactons. Die genauere Untersuchung

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. IV. 26, 38, 75.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 918.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 193, 355.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVI, 1821.

jenes Gemenges hat jedoch noch andere, zum Theil höchst merkwürdige Resultate zu Tage gefördert.

Das in früher beschriebener Weise isolirte, rohe Oel erhitzte ich zunächst behufs Entfernung des Jods mit Zink und Salzsäure am Rückflusskühler, wobei nach und nach eine völlig klare, farblose Lösung erhalten wurde, welche ich dann der Destillation mit Wasserdampf unterwarf.

A. Untersuchung des Destillates. Das farblose, ganz klare, neutral reagirende Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten des ersten ätherischen Auszuges verblieb ein farbloses, jodfreies Oel, aus welchem sich aber sofort ein fester, weisser Körper abschied, als der zweite ätherische Auszug hinzugefügt wurde. Die Ausscheidung verschwand dann, sobald der grösste Theil des Aethers abdestillirt war, und kam sofort wieder zum Vorschein, wenn zum Rückstande von Neuem Aether gesetzt wurde. Durch den Aether waren also aus dem Destillate offenbar zwei Körper ausgezogen worden, ein in Aether leicht lösliches Oel und ein an und für sich in Aether unlöslicher, fester Körper, welcher aber in jenem Oele leicht löslich ist und mit diesem auch in Aether sich auflöst. Behufs Trennung dieser Gemeintheile wurde schliesslich der Gesamtrückstand sämtlicher Aetherauszüge mit wasserfreiem Aether geschüttelt, die ätherische Lösung von dem entstandenen weissen Niederschlage abfiltrirt und letzterer mit wasserfreiem Aether völlig ausgewaschen. Das beim Verdunsten der erhaltenen ätherischen Lösung zurückbleibende Oel gab auf Zusatz von Aether nochmals eine Ausscheidung, die in gleicher Weise wie die erste behandelt wurde.

Nachdem so das Oel wenigstens von der Hauptmenge des festen Körpers befreit worden war, trocknete ich es mit kohlensaurem Kalium und unterwarf es der fraktionirten Destillation. Zwischen 200 und 204° ging eine kleine Menge eines farblosen Oeles über, welches nach abermaligem Trocknen mit Potasche constant bei 205° destillirte. Das Oel wird in einer Kältemischung nicht fest und hat die Zusammensetzung eines Caprolactons.

0.1967 g lieferten 0.4528 g Kohlensäure und 0.1584 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2$	Gefunden
C	63.16	62.78 pCt.
H	8.77	8.94 »

Die oben angeführten Eigenschaften des Lactons, sowie auch das genau nach früheren Angaben<sup>1)</sup> untersuchte Verhalten des Baryt- und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 218, 372.

Silbersalzes der entsprechenden Hydroxysäure charakterisieren dasselbe als  $\alpha$ -Methylvalerolacton.

Der beträchtliche Rückstand, welcher bei der ersten fraktionirten Destillation im Kölbchen verblieb, war gelb und in der Wärme zähflüssig. Er bestand in der Hauptsache aus dem schon erwähnten, in Aether unlöslichen, festen Körper. Dieser ist, sobald er von dem Lacton vollständig befreit wurde, in Wasser, Alkohol, Aether völlig unlöslich; er löst sich nur in concentrirter Schwefelsäure und in rauchender Salpetersäure und wird aus diesen Lösungen auf Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden. Er bleibt beim Erhitzen auf  $230^{\circ}$  noch fest und rein weiss. Die Analysen der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

- I. 0.129 g lieferten 0.2974 g Kohlensäure und 0.0855 g Wasser.  
 II. 0.1125 g lieferten 0.2603 g Kohlensäure und 0.0752 g Wasser.  
 III. 0.1295 g lieferten 0.30 g Kohlensäure und 0.0858 g Wasser.  
 IV. 0.2302 g lieferten 0.5304 g Kohlensäure und 0.1483 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_6H_8O_2$	für $C_{60}H_{82}O_{21}$	I.	II.	III.	IV.
C	64.28	63.26	62.86	63.10	63.17	62.86 pCt.
H	7.14	7.20	7.36	7.37	7.33	7.16 »

Das ganze Verhalten der Substanz weist zwar unzweifelhaft darauf hin, dass dieselbe ein sehr hohes Molekulargewicht besitzt; doch halte ich es selbst für wahrscheinlicher, dass ihre Molekulargrösse ein einfaches Vielfache der Formel  $C_6H_8O_2$  sein wird, als dass ihr die mit den analytischen Resultaten am besten harmonirende Formel  $C_{60}H_{82}O_{21} = 10C_6H_8O_2 + H_2O$  zukommt.

Barytwasser vermag die Substanz auch bei lange andauerndem Kochen nicht in ein Barytsalz zu verwandeln. Beim Erhitzen derselben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohre trat regelmässig Explosion ein. Es konnten somit keinerlei Anhaltspunkte gewonnen werden, welche Rückschlüsse auf die Constitution dieser merkwürdigen Substanz gestatten würden. Sie entsteht jedenfalls erst beim Erhitzen des rohen Oeles mit Zink und Salzsäure; das ursprüngliche Reduktionsprodukt enthält keine Spur davon.

B. Untersuchung des Retorteninhaltes. Die bei der Destillation mit Wasserdampf in der Retorte verbleibende, farblose Flüssigkeit wird bei der Abkühlung trüb. Es scheiden sich Oeltröpfchen ab, welche nach und nach zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarren. Kocht man diese mit Wasser, so schmilzt sie zunächst wieder, löst sich aber nach und nach vollständig auf. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich weisse, glänzende Krystallblättchen ab, welche nach öfterem Umkrystallisiren beim Kochen mit Wasser

nicht mehr erweichen und dann constant bei 137° schmelzen. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Aether bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Wärme dagegen leicht löslich; sie ist leicht sublimirbar und hat die Zusammensetzung eines Caprolactons.

0.1053 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.2445 g Kohlensäure und 0.0811 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
C	63.16	63.24 pCt.
H	8.77	8.55 v

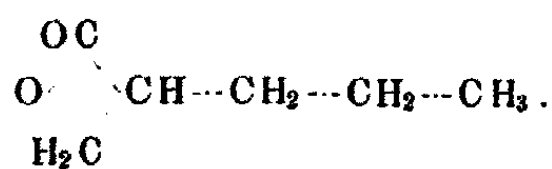
Die naheliegende Vermuthung, dass dieser Körper ein polymeres  $\alpha$ -Methylvalerolacton sei, wurde alsbald widerlegt durch sein Verhalten zu Barytwasser. Durch dieses Reagens wird das krystallisirte Lacton leicht und rasch in das Barytsalz der entsprechenden Hydroxycapronsäure verwandelt. Das Salz krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in glänzenden Nadelchen, während aus dem  $\alpha$ -Methylvalerolacton bisher immer nur ein amorphes Barytsalz erhalten wurde.

0.1462 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0.0717 g  $CO_2Ba$ .

	Ber. für $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	34.33	34.13 pCt.

Fügt man zu der Lösung des Barytsalzes verdünnte Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit 1—2 Minuten völlig klar, dann aber verwandelt sie sich fast momentan in einen Brei des krystallisirten Lactons, welches nach dem Trockneupressen wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt 137° zeigt.

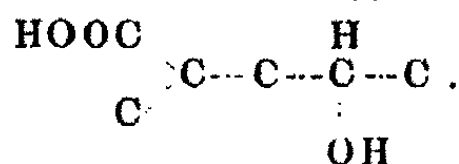
Beweise für die Constitution dieses Lactons vermag ich vorläufig nicht beizubringen, doch vermute ich, dass es das Lacton der  $\alpha$ -Methoxylvaleriansäure sei und folglich folgende Constitution besitze:



Dasselbe entsteht auch erst bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das jodhaltige Oel.

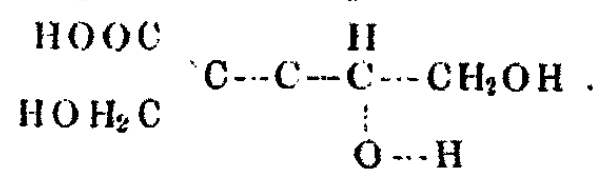
Die genauere Untersuchung dieses ersten Reduktionsproduktes des Isosaccharins hat somit nur eine Thatsache zu Tage gefördert, welche wir für die Beurtheilung der Constitution des Isosaccharins verwerthen können, nämlich die Bildung von  $\alpha$ -Methylvalerolacton. Diese Thatsache führt uns zu dem Schlusse, dass auch im Molekül der Isosaccharinsäure mit dem vierten Kohlenstoffatome (von Carboxyl aus gerechnet) ausser einem Wasserstoffatome ein Hydroxyl verbunden sein müsse. So erhalten wir

denn als Gesamtergebnis der bisher geschilderten Versuche für die Isosaccharinsäure das folgende Formelgerippe:



Oxydation des Isosaccharins durch Silberoxyd, bezw. concentrirte Salpetersäure.

Ein weiterer Beitrag zur Aufklärung der Constitution unseres Untersuchungsobjectes liefert uns sein Verhalten zu Silberoxyd. Während aus dem Saccharin bei der Oxydation durch Silberoxyd neben Kohlensäure, Oxalsäure und Glycolsäure auch Essigsäure gebildet wird, entsteht aus dem Isosaccharin unter gleichen Bedingungen keine Spur von letzterer Säure: Die Isosaccharinsäure kann demnach keine Methylgruppe enthalten und wir können unser Formelschema sofort in folgender Weise ergänzen:



Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung wurde alsbald bestätigt durch das Verhalten des Isosaccharins zu concentrirter Salpetersäure, wobei eine dritte basische Säure von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$  erhalten wurde, welche aus der Isosaccharinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8$ , dadurch entstanden ist, dass die beiden endständigen Carbinolgruppen in Carboxyle umgewandelt wurden.

Erwärmt man 1 Theil Isosaccharin mit 3 Theilen concentrirter Salpetersäure im Wasserbade auf  $35^\circ$ , so beginnt nach ca. 2 Stunden eine lebhaft oxydation, welche ungefähr 24 Stunden andauert. Nach Beendigung der Gasentwicklung verdünnt man sehr stark mit heissem Wasser, setzt kohlensauren Kalk hinzu bis zum Aufhören des starken Aufbrausens, erhitzt erst dann zum Kochen und giebt weiter kohlensauren Kalk zu, bis letzterer nicht mehr zersetzt wird. Die inzwischen gelb gewordene, immer noch sauer reagirende Flüssigkeit wird nun von dem ausgeschiedenen oxalsauren Kalk abfiltrirt und mit Kalkwasser neutralisirt. Hierdurch entsteht ein flockiger, weisser Niederschlag, dessen Menge noch bedeutend sich vermehrt, sobald die beim Erhitzen rasch wieder sauer werdende Flüssigkeit von Neuem mit Kalkwasser neutralisirt wird. Erst nach Verbrauch eines ziemlich beträchtlichen Volumens Kalkwasser bleibt die Lösung auch bei anhaltendem weiteren Erhitzen neutral. Sie wird dann ohne vorherige Filtration durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt, wobei

sich eine weitere Quantität des schwer löslichen Kalksalzes in Form einer krystallinischen Haut auf der Oberfläche abscheidet. Schliesslich bringt man den Niederschlag auf ein Saugfilter und befreit ihn durch Waschen mit kaltem Wasser möglichst von der Mutterlauge. Derselbe enthält das Hauptprodukt der Oxydation, eine Dioxypropenyltricarbonsäure in Form ihres neutralen Kalksalzes. Durch Eindampfen des Filtrates und Vermischen des zurückbleibenden gelben Syrups mit absolutem Alkohol erhält man eine zweite Fällung, welche sich als ein Gemenge von dioxypropenyltricarbonsaurem, isosaccharinsaurem und glycolsaurem Kalk erwies.

Der Versuch, das in jenem ersten Niederschlage enthaltene amorphe Kalksalz durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen, ergab kein günstiges Resultat. Das Salz löst sich zwar in kochendem Wasser etwas auf und scheidet sich dann beim Eindampfen der Lösung in Form einer krystallinischen weissen Haut wieder ab. Allein selbst bei Anwendung eines sehr grossen Wasservolumens kann nur eine minimale Menge des Salzes in Lösung gebracht werden. In Salzsäure löst sich das Salz selbstverständlich leicht auf; sobald man aber die Lösung mit Ammoniak neutralisirt oder essigsäures Natrium zusetzt, scheidet es sich wieder als flockiger, amorpher, schwer auszuwaschender Niederschlag ab.

Fügt man dagegen zu einer abgewogenen Menge des neutralen Kalksalzes unter schwachem Erwärmen soviel Oxalsäure, dass gerade  $\frac{2}{3}$  des Kalks in Form von oxalsaurem Kalk entfernt werden, und lässt man dann die filtrirte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich aus der stark concentrirten Flüssigkeit ein saures Kalksalz in kleinen, farblosen, stark glänzenden Prismen ab. Diese Krystalle bilden sich besonders leicht, wenn man die concentrirte Lösung mit wenigen Tropfen Alkohol vermischt, sodass dadurch keine bleibende Trübung hervorgerufen wird. Das trockengepresste Salz verliert im Vacuum über Schwefelsäure nichts an Gewicht; seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $(C_6H_7O_8)_2Ca$ .

0.1411 g lieferten 0.1634 g Kohlensäure<sup>1)</sup> und 0.0173 g CaO.

	Ber. für $(C_6H_7O_8)_2Ca$	Gefunden
C	31.71	31.60 pCt.
CaO	12.33	12.26 »

Die freie Dioxypropenyltricarbonsäure wurde dargestellt durch vollständige Zersetzung des neutralen Kalksalzes mittelst Oxalsäure und Verdunstenlassen der filtrirten Lösung im Vacuum. Sie bildet einen farblosen Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; schon beim Erhitzen auf 100° erleidet sie eine theilweise Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Die Wasserstoffbestimmung ging durch einen Unfall verloren.



Nach der Analyse des sauren Kalksalzes sollte die freie Säure die Formel  $C_6H_8O_8$  besitzen. Die oben mitgetheilte Beobachtung, dass die ursprüngliche Lösung des Oxydationsproduktes nach der erstmaligen Neutralisation beim Erwärmen rasch wieder sauer wird, deutet darauf hin, dass die Substanz eine Laktonsäure ist, welcher wahrscheinlich die Formel  $C_6H_6O_7$  zukommt.

Aus der freien Säure habe ich noch das neutrale Baryum-, Strontium- und Bleisalz dargestellt. Diese sind sämmtlich wie das neutrale Kalksalz in kaltem und in heissem Wasser äusserst schwer löslich und können nur schwierig in krystallinischer Form erhalten werden.

Dass die fragliche Säure wirklich dreibasisch ist und dass im Molekül derselben zwei Carboxyle mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden sind, wird übrigens am besten bewiesen durch ihr Verhalten zu concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Kocht man nämlich 1 Theil der im Vacuum getrockneten Säure mit 10 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure und  $\frac{1}{2}$  Theil rothen Phosphors am Rückflusskühler, so beginnt alsbald eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung, welche ca. 4 Stunden andauert. Verdünnt man dann den Inhalt des Kolbens mit Wasser, filtrirt, entfernt aus dem Filtrate die Jodwasserstoffsäure durch Silberoxyd und dampft ein, so erhält man einen gelben Syrup, welcher beim Erkalten zu einer faserigen Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle wurden durch Aufpressen auf Thonplatten vom anhaftenden Syrup befreit und zuerst aus Wasser, dann aus Aether umkrystallisirt. Aus letzterem scheidet sich das Reduktionsprodukt in farblosen Tafeln ab. Dasselbe ist eine zweibasische Säure, schmilzt bei  $97^\circ$  und hat die Formel  $C_5H_8O_4$ , erweist sich sonach als identisch mit Glutarsäure.

0.3639 g der über Schwefelsäure getrockneten Säure lieferten 0.6098 g  $CO_2$  und 0.2041 g  $H_2O$ .

	Ber. für $C_5H_8O_4$	Gefunden
C	45.45	45.69 pCt.
H	6.06	6.21 „

Um die Identität des Reduktionsproduktes mit Glutarsäure völlig sicher zu stellen, wurde noch das neutrale Zinksalz nach den Angaben von Lermontoff<sup>1)</sup> bzw. Wislicenus und Limpach<sup>2)</sup> dargestellt. Dasselbe schied sich beim Erwärmen feiner kaltgesättigten Lösung als krystallinischer Niederschlag aus.

0.164 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.0683 g ZnO.

	Ber. für $C_5H_8O_4, Zn$	Gefunden
Zn	33.29	33.35 pCt.

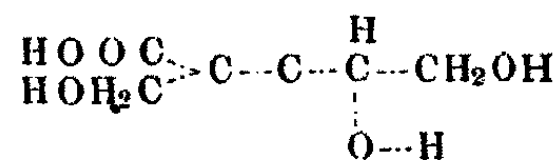
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 182, 343.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 192, 132.

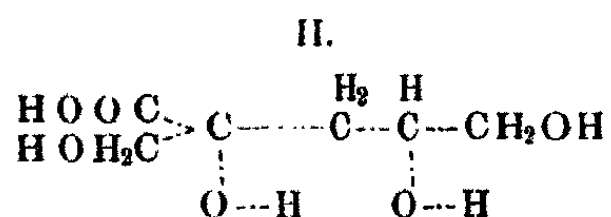
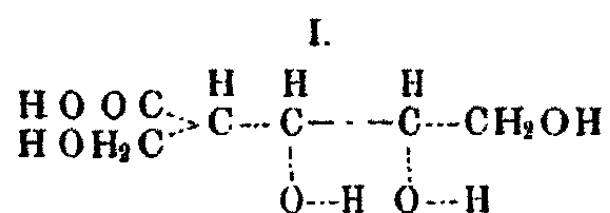
Die Veränderung, welche das Oxydationsprodukt des Isosaccharins, die Dioxypropenyltricarbonsäure, unter dem Einflusse der kochenden Jodwasserstoffsäure erleidet, kann also durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Durch die beschriebenen Versuche ist nun die Constitution der Isosaccharinsäure aufgeklärt, soweit sie dargestellt wird durch das schon oben angeführte Schema:



Die Isosaccharinsäure enthält aber ausser den durch diese Formel angezeigten Bestandtheilen noch ein Atom Sauerstoff und drei Atome Wasserstoff, für deren Anordnung im Molekül zwei Möglichkeiten vorhanden sind, welche ihren Ausdruck in folgenden Formeln finden:



Die Frage, welche von diesen beiden Formeln die richtige sei, kann wahrscheinlich beantwortet werden durch Oxydation des Isosaccharins mit Kaliumpermanganat. Wenn die Formel I die richtige ist, was ich für das Wahrscheinlichere halte, so wird die Isosaccharinsäure bei der Oxydation mit Chamäleon in verdünnter alkalischer Lösung direkt 1 Atom Sauerstoff aufnehmen und in eine mit der Gluconsäure isomere Säure von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ , die  $\alpha$ -Methoxyltretrahydroxyvaleriansäure, übergehen. Versuche in dieser Richtung sind in Angriff genommen.

München, den 6. März 1885.

129. Heinrich Kiliani: Ueber Metasaccharin.

(Eingegangen am 9. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der Mutterlauge des isosaccharinsauren Kalks kann man, wie ich früher mittheilte<sup>1)</sup>, das Kalksalz einer weiteren Saccharinsäure isoliren, welche ich Metasaccharinsäure nannte und damals nur soweit charakterisirte, dass ihre Verschiedenheit von den beiden anderen Saccharinsäuren ausser Zweifel gestellt war. In dieser Abhandlung soll nun über die eingehendere Untersuchung des Metasaccharins berichtet werden.

Das zur Ausführung der folgenden Versuche nöthige Material wurde genau nach den früheren Angaben dargestellt. Da jedoch, wie ich damals hervorhob, die Ausbeute an metasaccharinsaurem Kalk immer nur eine sehr geringe ist, drängte sich mir die Vermuthung auf, es möchte die Metasaccharinsäure nicht aus dem Milchzucker selbst, sondern aus irgend einer Beimengung des als Ausgangsmaterial benutzten käuflichen Milchzuckers entstehen. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurde eine grössere Menge des letzteren durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Auswaschen des erhaltenen Krystallmehls mit Alkohol vollkommen gereinigt und dann in der früher beschriebenen Weise durch Kalkhydrat zersetzt. Die Ausbeute an Metasaccharin war aber in diesem Falle genau dieselbe wie bei der Verarbeitung des Handelsproduktes und es ist somit constatirt, dass jene Substanz auch aus ganz reinem Milchzucker gebildet wird.

Reduktion des Metasaccharins durch concentrirte  
Jodwasserstoffsäure.

20g Metasaccharin wurden mit 200g concentrirter Jodwasserstoffsäure und 5g rothem Phosphor 2 $\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde die Flüssigkeit, welche deutlichen Lactongeruch zeigte, mit Wasserdampf destillirt, das schwach saure Destillat neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether geschüttelt. Hierdurch wurden 9g eines gelblich gefärbten, schwach jodhaltigen Oeles ausgezogen, welches behufs Entfernung des Jods mit Zink und Salzsäure digerirt, dann abermals durch Aether extrahirt und mit ausgeglühter Potasche getrocknet wurde. Dasselbe ging bei der darauf folgenden Destillation constant bei 220° (corr.) über, besitzt somit den Siedepunkt und, wie die folgende Analyse zeigt, auch die Zusammensetzung des normalen Caprolactons.

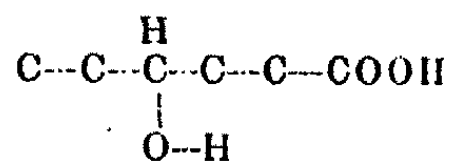
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI. 2625.

0.1522 g Substanz lieferten 0.3504 g CO<sub>2</sub> und 0.1259 g H<sub>2</sub>O.

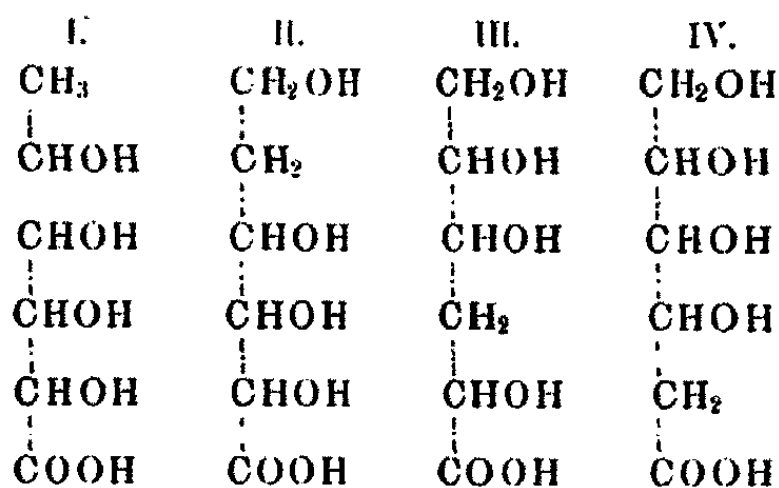
	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	63.16	62.81 pCt.
H	8.77	9.13 »

Bei dem Versuche, das Lacton durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre in normale Capronsäure überzuführen, wurde (ebenso wie früher bei anderer Gelegenheit<sup>1)</sup>) nur ein kleiner Antheil des Lactons reducirt; immerhin aber konnte die Bildung der Capronsäure mit voller Sicherheit constatirt werden. Demnach ist die bezügliche Angabe Hjelt's<sup>2)</sup>, wonach das normale Caprolacton von Jodwasserstoffsäure überhaupt nicht angegriffen werden sollte, dahin zu modificiren, dass dasselbe sehr schwer reducirt wird.

Durch die Bildung des normalen Caprolactons ist nun bewiesen, 1. dass die Metasaccharinsäure im Gegensatze zu den beiden anderen Saccharinsäuren eine normale Kohlenstoffkette enthält, und 2. dass auch in der Metasaccharinsäure mit dem 4. Kohlenstoffatome (von Carboxyl aus gerechnet) ein Wasserstoffatom und ein Hydroxyl verbunden sind; wir erhalten also vorläufig für die Metasaccharinsäure, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, folgende fragmentarische Formel:



Ausser den durch dieses Schema angedeuteten Bestandtheilen enthält unsere Säure noch 9 Wasserstoffatome und 3 Sauerstoffatome, welche mit den 4 noch unbesetzten Kohlenstoffatomen in vierfacher Weise verbunden sein können, so dass der Metasaccharinsäure nach den bisherigen Resultaten eine der vier folgenden Formeln zukommen kann:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1296.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 617.

Die Frage, ob die Formel I die richtige sei oder nicht, kann sehr leicht experimentell beantwortet werden; denn eine Verbindung, welche diese Constitution besitzt, wird bei der Oxydation in verdünnter Salpetersäure, wenn die Methylgruppe überhaupt angegriffen wird, eine zweibasische Säure von der Formel  $C_6H_{10}O_8$  (voraussichtlich Zuckersäure oder Schleimsäure) liefern, während jede der 3 übrigen Verbindungen dabei in eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_7$ , eine Trioxyadipinsäure, übergehen wird.

Oxydation des Metasaccharins durch verdünnte Salpetersäure.

1 Theil Metasaccharin wurde mit 3 Theilen Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht auf  $50^\circ$  erwärmt. Die Oxydation beginnt nach ca. 6stündiger Digestion und ist nach 48 Stunden beendet. Verdünnt man dann die Lösung mit der 40fachen Menge heissen Wassers und neutralisirt sie unter beständigem Kochen durch Eintragen von kohlen-saurem Kalk, so krystallisirt aus der von ausgeschiedenem oxalsauren Kalk kochendheiss abfiltrirten Lösung beim Erkalten sofort eine reichliche Menge eines sehr schwer löslichen Kalksalzes in harten Krusten aus. Diese sind aus mikroskopischen, weinsteinförmigen, häufig sternförmig gruppirten Nadeln zusammengesetzt. Die Mutterlauge liefert nach entsprechender Concentration noch eine zweite Krystallisation desselben Salzes. Das durch Waschen mit kaltem Wasser möglichst von der Mutterlauge befreite Salz ist immer noch gelb gefärbt, kann aber durch Umkrystallisiren nicht gut gereinigt werden, da es sich selbst in kochendem Wasser nur äusserst schwer auflöst. Dasselbe wurde deshalb direkt durch Oxalsäure zersetzt und die Lösung der freien Säure stark concentrirt. Die letztere krystallisirt sehr leicht und scheidet sich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen völlig farblosen, monoklinen Tafeln ab, welche meist zu Rosetten vereinigt sind. Die reine Säure ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether dagegen sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei  $146^\circ$  unter Zersetzung; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_6H_{10}O_7$ .

0.1504 g der über Schwefelsäure getrockneten Säure lieferten 0.2038 g  $CO_2$  und 0.0726 g  $H_2O$ .

	Ber. für $C_6H_{10}O_7$	Gefunden
C	37.11	36.96 pCt.
H	5.15	5.35 "

Titirt man eine kalt bereitete wässrige Lösung der Säure mit  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge, so verschwindet die saure Reaction erst dann, wenn auf 1 Molekül der Substanz 2 Moleküle Kalihydrat verbraucht worden sind. Das Oxydationsprodukt des Metasaccharins enthält

demnach keine Lactonbindung mehr und ist als Trioxyadipinsäure zu bezeichnen<sup>1)</sup>).

Dass diese Auffassung des Oxydationsproduktes richtig ist, ergibt sich mit aller Bestimmtheit aus seinem Verhalten zu concentrirter Jodwasserstoffsäure.

1 Theil des Oxydationsproduktes wurde mit 20 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rothem Phosphor 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Entfernung der Jodwasserstoffsäure durch Silberoxyd wurde die Flüssigkeit eingedampft und die concentrirte Lösung mit Aether geschüttelt. Die beim Verdunsten des letzteren zurückbleibende feste Säure wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei scheidet sie sich theils in Nadeln, theils in Blättern ab. Die gereinigte Säure schmilzt bei 148—149° und gibt sich hierdurch, wie durch die Analyse als Adipinsäure zu erkennen.

0.1561 g Substanz lieferten 0.2823 g CO<sub>2</sub> und 0.1006 g H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	49.31	49.32 pCt.
H	6.85	7.11 x

Durch die Bildung der Trioxyadipinsäure ist nun der Nachweis geliefert, dass der Metasaccharinsäure nicht die oben an erster Stelle aufgeführte Formel zukommen kann. Von den 3 übrigen Formeln scheint mir die letzte die grösste Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Bestätigt sich diese Vermuthung, für deren Richtigkeit ich experimentelle Beweise beizubringen bestrebt sein werde, so ergibt sich das interessante Resultat, dass die Metasaccharinsäure diejenige Constitution besitzt, welche nach Scheibler's<sup>2)</sup> ursprünglicher Vermuthung der Saccharinsäure zukommen sollte.

Vor Allem werde ich die aus dem Metasaccharin erhaltene Trioxyadipinsäure einer genaueren Untersuchung nach verschiedenen Richtungen unterwerfen. Ferner sind Versuche in Angriff genommen, welche die Gewinnung des Metasaccharins aus anderen Zuckerarten, insbesondere aus Dextrose und Galactose bezwecken.

Bei Ausführung obiger Untersuchung wurde ich auf's Beste von Herrn stud. Friedr. Seitz unterstützt.

München, den 6. März 1885.

<sup>1)</sup> Nach einer Mittheilung von Limpricht (Ann. Chem. Pharm. 165, 269) hat Marquardt schon vor längerer Zeit durch Zersetzung von Tribromadipinsäure mittelst Barytwasser eine Trioxyadipinsäure dargestellt. Die Angaben über die Eigenschaften dieser Säure sind jedoch so dürftig, dass eine Entscheidung der Identitätsfrage vorläufig unmöglich ist.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 2215.

130. C. Scheibler: Vorschlag zur Nomenklatur der  
Zuckerarten.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Diejenigen Kohlenhydrate, welche man unter der Bezeichnung »Zuckerarten« zusammenfasst, lassen sich, soweit unsere heutige Kenntniss derselben reicht, in zwei grosse wohlcharakterisirte Gruppen zerlegen: in solche, welche, abgesehen von einem Gehalte an Krystallwasser nach der Formel  $C_6H_{12}O_6$  und in solche, die nach der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  zusammengesetzt sind. Beide Gruppen sind ziemlich gut durch ein mehr oder weniger gemeinsames Verhalten von einander unterscheidbar, aber diese Gruppeneintheilung lässt sich aus der bisher gebräuchlichen Bezeichnung der Zuckerarten nicht erkennen. Die Namen der Zuckerarten haben, gleichgültig ob letztere 6 C. oder 12 C. im Molekül haben, fast ausnahmslos die Endigung »ose« erhalten.

I. Zu der Gruppe  $C_6H_{12}O_6$  gehören vornehmlich die folgenden Zucker:

Dextrose (Traubenzucker, Stärkezucker etc.),  
 Laevulose (Fruchtzucker),  
 Arabinose,  
 Cerasinose,  
 Lactose (resp. Galactose s. u.),  
 Sorbin,  
 Eucalyn,  
 Inosit,  
 Dambose,  
 Mannitose und Andere mehr.

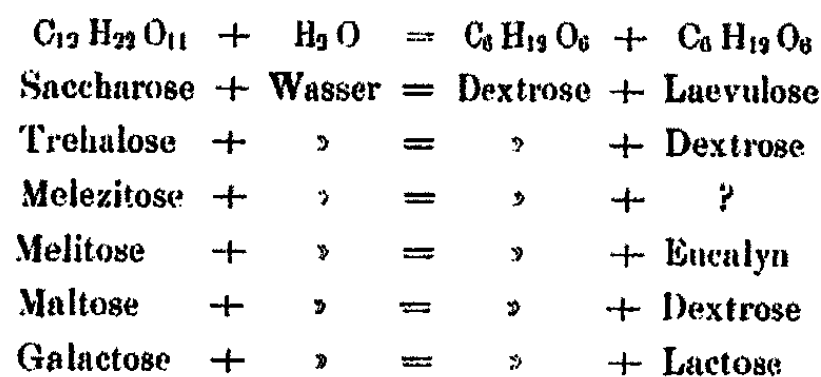
II. Zu der Gruppe  $C_{12}H_{22}O_{11}$  zählen:

Saccharose (Rohrzucker),  
 Trehalose (Mycose),  
 Melezitose,  
 Melitose (Raffinose?),  
 Maltose,  
 Galactose (resp. Lactose, Milchzucker).

Bekanntlich zerfallen nun die Zucker dieser letzteren Gruppe bei der Einwirkung verdünnter Säuren (Inversion), unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in zwei gleiche Gewichtsmengen Zucker der Gruppe I, so zwar, dass der eine dieser Zucker stets Dextrose ist.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Nur für Melezitose ist dieser Nachweis noch nicht geführt; für Trehalose habe ich den Zerfall in zwei Moleküle Dextrose neuerdings durch genaue Versuche constatirt, worüber ich demnächst berichten werde.

Wir haben:



Bezüglich des Milchzuckers herrscht einige Verwirrung, indem derselbe von einigen Autoren Galactose, von anderen Lactose genannt wird, dementsprechend man dann das Inversionsprodukt aus demselben beziehungsweise einmal mit Lactose, das anderemal mit Galactose bezeichnet.

Es würde sich nun empfehlen und mein Vorschlag geht dahin: für die Namen der invertirbaren Zuckerarten mit  $C_{12}$  (Gruppe II) die Endung »biose«, welche aus dem Zahlwort »bi« und der Endung »ose« zusammengesetzt ist, zu benutzen, um damit der Thatsache Ausdruck zu geben, dass diese Zucker in zwei Zucker der Gruppe I zerlegbar sind. Wir würden dann nur sechs Namen zu ändern haben und setzen müssen:

Saccharobiose . . . für Saccharose  
 Trehabiose (Mycobiose) » Trehalose (Mycose)  
 Melezibiose . . . » Melezitose  
 Melibiose . . . » Melitose  
 Multobiose . . . » Maltose  
 Lactobiose . . . » Galactose (Lactose).

Die vorhin erwähnte Verwirrung in der Bezeichnung des Milchzuckers würde hierdurch beseitigt sein, indem man mit Lactobiose den Zucker  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ , und mit Lactose den Zucker  $C_6H_{12}O_6$  bezeichnet.

Die Endung »ose« würde hiernach den Zuckern der Formel  $C_6H_{12}O_6$  verbleiben, deren Anzahl zur Zeit die grössere ist. Man würde dann aber in Consequenz meines Vorschlages sagen müssen:

Sorbinose statt Sorbin  
 Eucalose » Eucalyn u. s. w.

Nur für Arabinose würde man zweckmässig fernerhin Arabose setzen müssen, um einem möglichen Irrthum vorzubeugen, insofern die Sylbe »bi« in dem jetzt gebräuchlichen Worte Arabinose beim Hören des Wortes dazu verleiten könnte, den Zucker als einen solchen der Gruppe II aufzufassen.



Durch meinen Vorschlag würde auch für späterhin noch aufzufindende Zucker der Gruppe II in einigen Fällen der Name im Voraus schon gegeben sein; so z. B. ist es nicht unwahrscheinlich, dass noch ein Zucker  $C_{12}H_{22}O_{11}$  gefunden wird, der bei der Inversion in Dextrose und Arabose zerfällt und der dann den Namen Arabiose würde erhalten können.

181. Conrad Laar: Ueber die Möglichkeit mehrerer Strukturformeln für dieselbe chemische Verbindung.

(Eingegangen am 10. März.)

Gegenüber der bewundernswürdigen Uebereinstimmung, welche die Verhältnisse der Isomerie im grossen Ganzen mit der herrschenden Strukturtheorie zeigen, erregen diejenigen Fälle ein um so grösseres Interesse, in welchen die Thatsachen die Theorie theils zu übertreffen, theils hinter derselben zurückzubleiben scheinen; jenes da, wo mehr isomere Verbindungen darstellbar sind, als die Theorie erwarten lässt, dieses, wo die Theorie Isomerien vorauszusetzen gestattet, welche sich als nicht realisirbar erweisen. Von jenen Vorkommnissen, welche bekanntlich zur Annahme einer sogenannten geometrischen Isomerie geführt haben, soll in den folgenden Zeilen nicht weiter die Rede sein, welche vielmehr den Zweck haben, die Möglichkeit einer gewissen Erklärung der zweiten Art von Ausnahmefällen zu erörtern.

§ 1. Man nimmt bei diesen Fällen, in welchen es sich also um Identität statt erwarteter Isomerie handelt, bekanntlich labile Atomgruppierungen an, welche im Momente des Entstehens durch Umlagerung in stabile übergehen sollen, und pflegt neuerdings, nach dem Vorgange von Baeyer<sup>1)</sup>, diese hypothetischen labilen Verbindungen mit dem Präfix »Pseudo« zu bezeichnen. Gegen eine solche Erklärung ist gewiss in manchen Fällen kaum etwas einzuwenden; indessen ist sie doch nicht überall ganz befriedigend. Abgesehen davon, dass man sich keine Rechenschaft darüber geben kann, warum überhaupt die eine Art der Gruppierung unbeständig sein soll, ist es besonders als unwahrscheinlich auffallend, dass diejenige Bindungsweise, welche in dem einen Körper die labile zu sein scheint, in einem anderen umgekehrt sich stabil erweist, wie beispielsweise einerseits die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2188.

von Baeyer und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> für das Isatin und das Carbostyryl, andererseits die von Hantzsch<sup>2)</sup> für das Lutidostyryl und von von Pechmann<sup>3)</sup> für das (Ortho-) Pyridon aufgestellten Formeln zeigen. In noch anderen Fällen lassen verschiedene Bildungs- und Umsetzungsarten einer Verbindung mehrere Strukturformeln als ganz gleichberechtigt erscheinen.

Es haben sich denn auch in letzter Zeit von verschiedenen Seiten Stimmen gegen eine allzu starre Handhabung der Valenz- und Strukturtheorie erhoben. Den ausgesprochenen Ideen hat jedoch erst ganz kürzlich Zincke einen concreteren Ausdruck gegeben, indem er, gelegentlich einer in Gemeinschaft mit Bindewald publicirten Arbeit über die Phenylhydrazinderivate der Naphtochinone<sup>4)</sup>, worin die Identität des  $\alpha$ -Naphtochinonphenylhydrazids mit dem bisher als Phenyli-azo- $\alpha$ -naphtol<sup>5)</sup> betrachteten Körper nachgewiesen wird, die Ansicht aufstellte, dass man für gewisse Verbindungen unter Umständen verschiedene Strukturformeln gelten lassen müsse. Es ist allerdings aus der kurzen Bemerkung nicht ganz klar ersichtlich, in wie weit Zincke sich damit in Gegensatz zu den herrschenden Lehren setzen will; immerhin scheinen mir die ausgesprochenen Gedanken von hervorragender Bedeutung zu sein; sie sind es in der That, welche mir den direkten Anlass zu diesen Betrachtungen gegeben haben.

Zincke wiederholt offenbar, bezüglich der Strukturtheorie, einen Satz, welchen, bezüglich der Typentheorie, schon Gerhardt<sup>6)</sup> aufgestellt hatte, ja der von ihm angeführte Fall der Acetessigsäure ist dem von Gerhardt in erster Linie gewählten Beispiele des Bittermandelöls ganz analog. Aber auch Kekulé<sup>7)</sup> selbst hat

<sup>1)</sup> Baeyer und Oeconomides, diese Berichte XV, 2100; Friedländer und Ostormaier, daselbst XV, 337; Friedländer und Weinberg, daselbst XV, 1421, 2103.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2907.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 318.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 3030.

<sup>5)</sup> Im Anschluss an die von mir im Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 264 vorgeschlagene Nomenclatur gewisser Diazverbindungen wäre dieser Körper  $\alpha$ -Naphtolphenylazid zu benennen, wodurch die Beziehung desselben zu dem Hydrazid viel deutlicher ersichtlich wird. Es ist merkwürdig, dass die chemischen Autoren sich nicht daran gewöhnen können, wie von Hydraziden, so auch von Aziden und Diaziden zu reden, vielmehr oft den schloppendsten Namen den Vorzug geben.

<sup>6)</sup> Lehrbuch IV, 614.

<sup>7)</sup> Ann. Chem. Pharm. 162, 86. — Ich will an dieser Stelle darauf aufmerksam machen, dass die von Kekulé über die Constitution des Benzols geäußerte Ansicht, abgesehen von der theoretischen Begründung, im prak-

bereits im Jahre 1872 Ansichten ausgesprochen, welche, genau genommen, ebenfalls die Möglichkeit mehrerer Strukturformeln für eine Verbindung in sich schliessen. Er sucht bekanntlich für die Identität solcher Körper, welche nach seiner Theorie scheinbar nur isomer sein sollten, einen Erklärungsgrund in der intramolekularen Atombewegung, indem er die Hypothese aufstellt, dass abwechselnde Schwingungszustände der Atome einen alternirenden Wechsel der Bindung zur Folge haben können.

Späterhin hat dann noch van't Hoff<sup>1)</sup> ähnliche Anschauungen über die Constitution gewisser Verbindungen, wenn auch nur andeutungsweise, ausgesprochen.

§ 2. Das Princip der wechselnden Bindung, welches dem Princip der wechselnden Typen — wie auch andererseits dem der wechselnden Valenz — an die Seite zu stellen sein würde, verdient in der That, wie mir scheint, als theoretische Grundlage zur Erklärung vieler bisher auffälliger Erscheinungen eine grössere Beachtung, als ihm bisher zu Theil wurde. Man muss es dann begreiflicher Weise in verallgemeinerter Form zur Anwendung bringen.

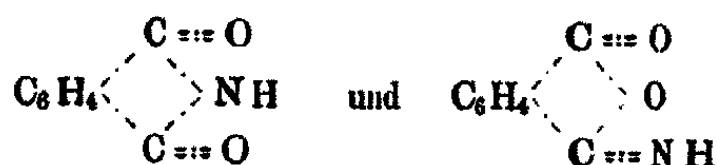
Der Wechsel der Bindung wird offenbar eine geringere Bedeutung haben, wenn dadurch, bei mehrwerthigen Atomen, nur die Innigkeit der Bindung beeinflusst wird; eine viel hervortretendere dann, wenn es sich, bei einwerthigen oder einwerthig gebundenen Atomen, um gänzlich Verlassen der Bindungszone eines Atoms resp. das Eintreten in eine neue handelt. Ja, wenn man, wie dies Lossen<sup>2)</sup> will, den Begriff der Valenz ganz in den der Bindung überhaupt aufgehen lässt, so braucht man nur noch die letztere Art des Bindungswechsels in Betracht zu ziehen, wodurch indessen die wahre Sachlage wohl verkannt werden dürfte. Gerade in solchen Fällen wird man aber in der Anwendung der Hypothese vorsichtig sein müssen und, sofern mehrwerthige Atome die Möglichkeit dazu geben, zunächst erwägen, ob die verschiedenen Formeln, nach denen ein Körper zu reagiren scheint, sich nicht durch die Annahme einer gleichmässigeren — dabei aber stabilen — Vertheilung der Valenzen gewissermassen zu einem mittleren Ausdruck vereinigen lassen. So wird man zweifeln, ob man für

tischen Endresultat so ziemlich mit den Anschauungen von Klinger (diese Berichte XIV, 783) und von Havrez (Kekulé's Lehrbuch II, 515) übereinkommt. — E. Wroblewsky, welcher in diesen Berichten XV, 1023 zu Gunsten der Benzolformel von Ladenburg sich ausspricht, scheint die Abhandlung von Kekulé nicht beachtet zu haben.

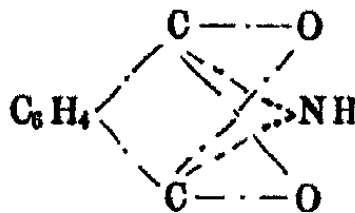
<sup>1)</sup> Ansichten über die organische Chemie II, 263.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 204, 265. Diese Berichte XIV, 760.

das Phtalimid anstatt der beiden scheinbar gleichberechtigten Formeln



nicht der Formel



den Vorzug geben solle.

Solche vermittelnde Formeln lassen sich indessen, sobald einwerthige Atome ins Spiel kommen, nicht mehr aufstellen; dann wird man mit grösserer Wahrscheinlichkeit eine bewegliche, wechselnde Bindung annehmen dürfen. Betrachtet man die von Zincke angeführten Fälle, nämlich das bereits erwähnte  $\alpha$ -Naphtochinonphenylhydrazid oder Phenyl-azo- $\alpha$ -naphtol, die Chinonoxime (Isonitrosoketone) oder Nitrosophenole und die Acetessig- oder Oxycrotonsäure, so handelt es sich dabei wesentlich immer nur um den Platzwechsel eines Wasserstoffatoms. In der That genügt es, einen solchen zuzugeben, um damit in der Erklärung vieler bisher unerwarteter Verhältnisse schon sehr weit zu kommen. Mit Recht wird man aber auch gerade den Atomen des Wasserstoffs, da denselben nach den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie die relativ grösste (mittlere) Geschwindigkeit zukommt, eine ganz besondere Fähigkeit zum Austausch der Bindungszonen beilegen, wie denn auch Baeyer von seinem Standpunkte aus die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms hervorgehoben hat, um dadurch die Unbeständigkeit der Pseudoförmeln zu erklären. Ein solcher Austausch würde ferner durch den Umstand begünstigt werden, dass, wie aus den numerischen Werthen für Entfernung und Durchmesser der Gasmoleküle zu folgern ist, die Atome innerhalb der Moleküle relativ dicht aggregirt sein dürften, wobei immerhin noch eine besonders geeignete gegenseitige Stellung der betreffenden Atome Bedingung sein wird. — Stellt man sich im übrigen die intramolekulare Atombewegung unter dem Bilde der am gestirnten Himmel wahrnehmbaren Bewegungen vor<sup>1)</sup>, so wird man die leichten und schnell bewegten Wasserstoffatome den Kometen vergleichen, welche auf ihren langgestreckten Bahnen unter Umständen von den Planeten eine bedeutend stärkere Attraktion erfahren als von ihrem eigentlichen Centrankörper.

<sup>1)</sup> Vergl. O. E. Meyer, kinetische Theorie der Gase S. 214.

Bei allen denjenigen Bildungs- und Umsetzungsreaktionen, denen zufolge Verbindungen in verschiedener Weise aufgefasst und bezeichnet werden, muss man annehmen, einerseits, dass die Atome in entgegengesetzte Anfangszustände der Bewegung eintreten, andererseits, dass sie mit Molekülen verschiedener Natur in entgegengesetzten Schwingungsphasen in Wechselwirkung kommen. So muss man in dem von Zincke entdeckten Falle, je nachdem der betreffende Körper, nach Typke<sup>1)</sup>, aus Diazobenzol und  $\alpha$ -Naphtol oder aus Phenylhydrazin und  $\alpha$ -Naphtochinon entsteht, die den Formeln



entsprechenden Anfangszustände voraussetzen; in der durch die erste Formel ausgedrückten Phase wird die Verbindung mit Alkalien, in der zweiten die mit Säuren stattfinden. — Indessen sind auch vielfach solche Reaktionen bekannt, welche sowohl durch die eine, wie die andere der möglichen Formeln auszudrücken, also nicht an bestimmte Schwingungsphasen gebunden sind.

Um die gegenseitige Beziehung gleichberechtigter Formeln, welche die Moleküle einer und derselben chemischen Verbindung in entgegengesetzten Zuständen der intramolekularen Bewegung darstellen, mit einem Worte kurz bezeichnen zu können, schlage ich hierfür den Ausdruck »Tautomerie«<sup>2)</sup> vor; wenn derselbe auch, streng genommen, kaum mehr sagt als das Wort »Isomerie«, so dürfte er doch insofern praktisch sein, als er die Identität der betreffenden Verbindungen hervorzuheben geeignet ist.

§ 3. Indem ich nun, nach diesen allgemeinen Erörterungen, eine kurze Uebersicht über die wichtigsten Fälle gebe, in welchen man mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit einen Bindungswechsel von Wasserstoffatomen wird annehmen dürfen, führe ich zunächst die Cyanverbindungen, im weitesten Sinne genommen, an. Betrachtet man die Blausäure, welcher nach ihrem ganzen Verhalten die tautomeren Formeln



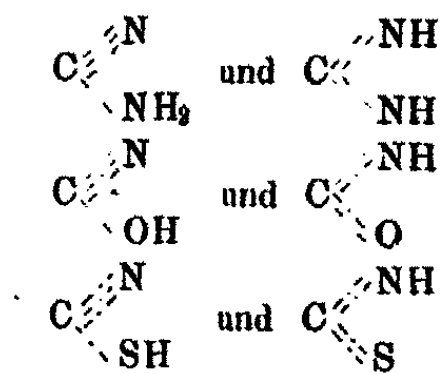
zukommen, so ist hier die Sachlage eine verhältnissmässig einfache: das Wasserstoffatom tritt alternierend in die Bindungszonen des Kohlenstoff- und des Stickstoffatoms ein, um deren gemeinschaftlichen Schwerpunkt man es sich rotirend vorstellen kann.

In dem Cyanamid oder Carbodiimid kann man sich die Wasserstoffatome zwischen den beiden Stickstoffatomen schwingend denken, in der Cyansäure zwischen Stickstoff und Sauerstoff, in der

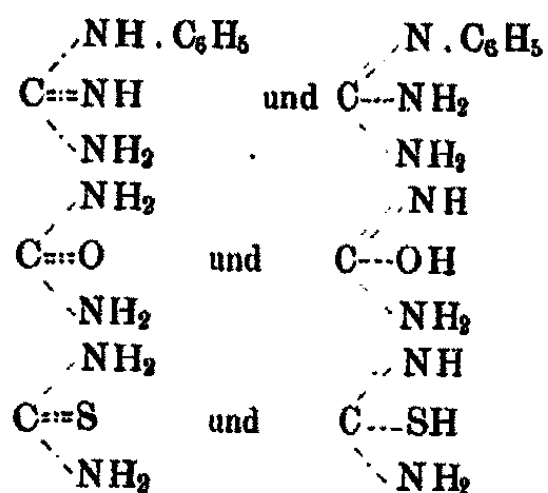
<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1580.

<sup>2)</sup> Von τὰυτό, dasselbe, und μέρος.

Rhodaanwasserstoffsäure zwischen Stickstoff und Schwefel, wie dies die folgenden Formeln ausdrücken:



Wenn man ferner den von Rathke<sup>1)</sup> und Griess<sup>2)</sup> geäußerten Ansichten Rechnung tragen will, so würden möglicherweise auch den hier sich anschliessenden Verbindungen, wie Phenylguanidin, Harnstoff und Thioharnstoff je zwei Formeln zukommen, nämlich:



Ähnliches könnte auch bei anderen Amidverbindungen vermuthet werden<sup>3)</sup>.

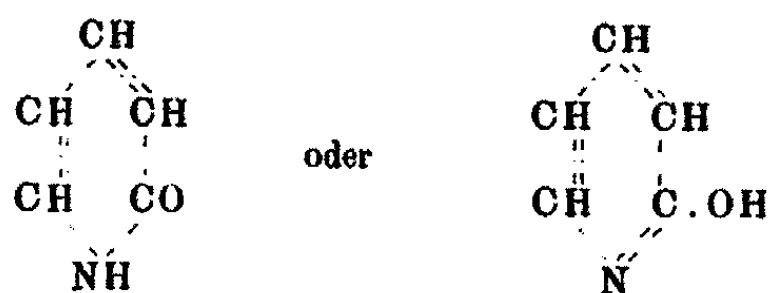
Analoge Verhältnisse wie bei der Cyansäure kann man, wie es scheint, auch bei vielen der erst in der neuesten Zeit mehr bekannt gewordenen merkwürdigen Oxyverbindungen aus der Klasse der Pyridin-, Chinolin- und Indolkörper annehmen, wo ebenfalls ein Wasserstoffatom alternierend an Stickstoff und an Sauerstoff gebunden sein würde, auf diese Weise bei den betreffenden Verbindungen der Orthoreihe der Wechsel zwischen Lactam- und Lactim-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1778.

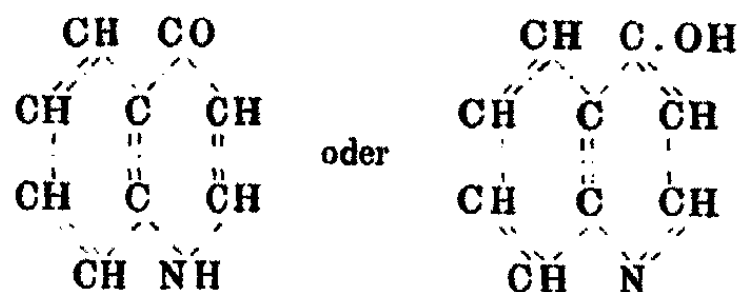
<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 452. Der Griess'sche »Scheinharnstoff« ist als Vorläufer der Baeyer'schen »Pseudoformen« nicht uninteressant.

<sup>3)</sup> Vergl. die Untersuchungen von Pinner und Fr. Klein, diese Berichte X, 1890, sowie von Wallach (und Bleibtreu), daselbst XI, 1593.

form bedingend. Zu nennen sind hier das Pyridon von Pechmann's

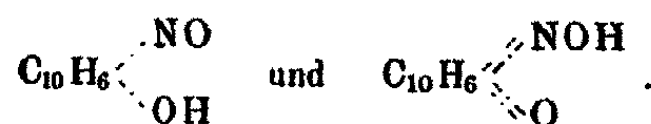


sowie das Lutidostyryl, Carbostyryl, Oxindol, Dioxindol und Isatin einerseits, das Chinoxyl von Knorr und Antrick<sup>1)</sup>



und vielleicht auch das Pyridon von Ost<sup>2)</sup> andererseits.

Diese Körper sind demnach sowohl als Ketone wie auch als Phenole aufzufassen. Dasselbe gilt von den Verbindungen, welche Zincke hauptsächlich zu seinen Bemerkungen veranlasst haben, also dem Körper, dessen tautomere Formeln bereits oben neben einander gestellt sind, und den Chinonoximen, deren Identität mit den Nitrosophenolen H. Goldschmidt<sup>3)</sup> entdeckt hat; so correspondiren z. B. den beiden Namen Nitrosonaphtol und Isonitrosonaphton die beiden Formeln:



Ganz ähnlich würde aber auch die ebenfalls von Zincke genannte Acetessigsäure in den durch die Formeln



ausgedrückten Phasen als Keton- oder als tertiäre Alkoholsäure aufgefasst werden können; derartige Ansichten über die Constitution gewisser Ketonverbindungen finden in der That eine Stütze einerseits in den Untersuchungen von Paal<sup>4)</sup>, sowie von Knorr (und Antrick)

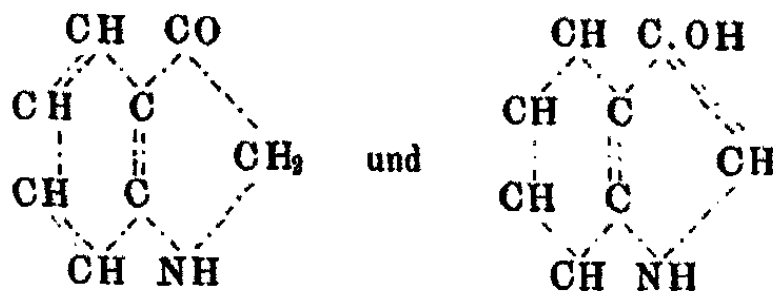
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2872. Die Veränderung der Namen Chinoxyl und auch Indoxyl in Chinoxil und Indoxil scheint mir aus naheliegenden Gründen sehr empfehlenswerth.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chemie [2], 27, 258; 29, 57.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 213, 801; derselbe und H. Schmid, daselbst 2060.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 2757; XVIII, 367.

über die Condensationsproccesse derselben, andererseits in dem Verhalten des Indoxils<sup>1)</sup>, welches ebenfalls nach den Formeln

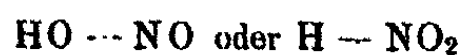


reagirt.

Consequenterweise müsste man dann übrigens auch bei Körpern vom Typus der sogenannten Anilacetessigsäure die Hypothese eines alternirenden Bindungswechsels anwenden und Formeln wie  $\text{CH}_3\text{---C:NC}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---COOH}$  und  $\text{CH}_3\text{---C.NHC}_6\text{H}_5\text{---CH---COOH}$  neben einander gelten lassen.

Dagegen scheint, nach den bisher vorliegenden Untersuchungen, die Uebertragung solcher Annahmen auf das Diisoindol oder Amphiphenacylnitril sowie die gemischten Amidodiazide und die sogenannten Azimidverbindungen nicht genügend begründet zu sein.

Andererseits wird man solche Betrachtungen auf gewisse anorganische Verbindungen, wie z. B. die salpetrige Säure, welche als



aufgefasst werden kann, ausdehnen dürfen.

§ 4. In den sämtlichen bisher besprochenen Fällen handelt es sich also im wesentlichen immer nur um den Platzwechsel eines Wasserstoffatoms. Es giebt indessen Verbindungen, welche in ähnlicher Weise nach zwei Strukturformeln zu reagiren scheinen, in welchen man jedoch alternirende Lostrennung und Bindung von Sauerstoff-, Chlor- und vielleicht auch Stickstoffatomen zugeben müsste, insofern man auch auf sie die erörterte Hypothese anwenden wollte. Diese Atome werden allerdings eine etwas langsamere intramolekulare Bewegung haben; jedoch ist es vielleicht nicht ganz verfehlt, ihre Eigenschaft, gasförmige Moleküle zu bilden, mit einer besonderen Befähigung zu eingreifenderem Bindungswechsel in Zusammenhang zu bringen.

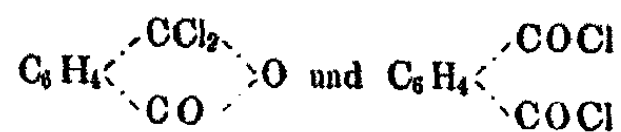
Die Körper, welche ich hier vorzugsweise im Sinne habe, sind die Phtalyl- oder Phtalid- und die sich daran anschliessenden Succinyl- oder Butyrolactonverbindungen, deren merkwürdige Beziehungen zu einander seit der Entdeckung Hessert's<sup>2)</sup> das Interesse

<sup>1)</sup> Siehe Anmerkung 1 auf S. 654.

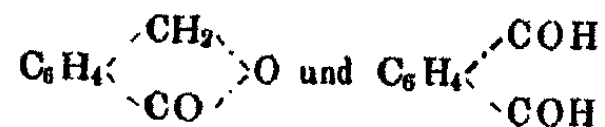
<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1445; XI, 237.



der Chemiker so vielfach in Anspruch genommen haben und gerade neuerdings wieder durch von Meyer <sup>1)</sup> zum Gegenstand der Controverse gemacht sind. Es scheinen in der That für das Phtalylchlorid die tautomeren Formeln

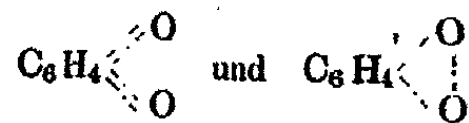


wohl berechtigt zu sein; auch für das Phtalid will ich die entsprechenden Formeln



hier neben einander stellen, um darauf aufmerksam zu machen, dass Lacton und Dialdehyd zu der Benzolorthoalkoholsäure sich in gewissem Sinne analog verhalten wie Lactam- und Lactimformen, bei welchen ja ein Bindungswechsel sich sehr allgemein zu betheiligen scheint, zu den betreffenden Amidosäuren. — In Bezug auf die hierher gehörigen Imidoverbindungen verweise ich auf das obere Erörterte.

Bei allen diesen Verbindungen würde der Mechanismus des Bindungswechsels ein ziemlich complicirter sein; einfacher würde er bei dem Chinon sich gestalten, bei welchem man, den beiden dafür aufgestellten Formeln



gemäss annehmen könnte, dass die beiden Sauerstoffatome einen Theil ihrer Bahnen innerhalb der gegenseitigen Bindungszonen zurücklegen. Es soll indessen nicht verschwiegen werden, dass eine derartige Auffassung des Chinons die Tautomerieverhältnisse der Chinonoxime verwickelter erscheinen lassen müsste.

§ 5. Während nun einerseits die Anerkennung der Tautomerie eine wesentliche Einschränkung der Zahl vorauszusetzender Isomeriefälle involvirt, so muss andererseits die Thatsache der Isomerie dem Gebiete jener Hypothese eine Grenze stecken: gegen die Annahme wechselnder Kohlenstoffkerne wird man theoretische Bedenken tragen und in jener Eigenthümlichkeit des Kohlenstoffs, welche van't Hoff<sup>2)</sup> als »Trägheit« desselben bezeichnet hat, im Gegensatz zu der Beweglichkeit des Wasserstoffs, ein Hemmniss gegen das Zustandekommen tiefer eingreifenden alternirenden Bindungswechsels erblicken.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie [2] 29, 139.

<sup>2)</sup> l. c. S. 224, 244.

So wird man in dem von Anschütz<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit Eltzbacher und J. Klein entdeckten merkwürdigem Falle des Tetraphenyläthans lieber die gewohnte Annahme einmaliger Umlagerungen labiler Atomgruppierungen beibehalten.

Ich bin mir wohl bewusst, dass andere das Gebiet der Hypothesen, welche den Gegenstand dieser Betrachtungen bildeten, vielleicht noch weiter einschränken möchten. Jedenfalls aber glaube ich, dass dieselben discutirbar sind. Die Aufhellung des Dunkels, in welches noch so manche Erscheinung gehüllt ist, die Entscheidung sich aufdrängender Fragen, welche anzudeuten mich hier zu weit geführt hätte, muss zukünftigen experimentellen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Bonn a./Rh., 8. März 1885.

**182. R. Anschütz und H. Immendorff: Uebertragung der Seitenketten bei mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffen mittelst Aluminiumchlorid.**

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. März.)

Die kürzlich erschienene Abhandlung von Jacobsen<sup>2)</sup> über den »Abbau von Kohlenwasserstoffen durch Umkehrung der Friedel-Crafts'schen Reaktion« lässt es uns zweckmässig erscheinen, unsere früheren kurzen Mittheilungen, die nur einen Theil unserer Versuchsergebnisse enthielten, etwas zu vervollständigen. Wir entnehmen die nachfolgenden Thatsachen der bereits vor einiger Zeit eingereichten Inauguraldissertation des einen von uns (Immendorff).

Wie wir in unserer ersten Mittheilung<sup>3)</sup> erwähnten, ist die Abspaltung von Alkyl- und Phenylresten aus polyalkylieren, beziehungsweise polyphenylieren Kohlenwasserstoffen durch Aluminiumchlorid schon früher beobachtet worden<sup>4)</sup>. Jacobsen hat neuerdings den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1435, 2377; XVII, 1039.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 338.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2816.

<sup>4)</sup> Vergl. in dem vor einigen Tagen zur Ausgabe gelangten Werk: »Report of the fifty-third meeting of the british association for the advancement of science held at Southport in September 1883« pag. 468 die Abhandlung:

Abbau der methylieren Benzole untersucht und gezeigt, dass dieser Abbau erleichtert wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die Reaktionsflüssigkeit<sup>1)</sup>. Wir haben unseres Wissens zuerst mitgeteilt, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf einen methylieren oder äthylieren Benzolkohlenwasserstoff neben dem Abbau durch Abspaltung der Seitenketten auch ein Aufbau durch Anlagerung der abgespaltenen Seitenketten stattfindet oder, wie wir uns ausdrückten, eine direkte Uebertragung von Alkylresten aus dem einen Molekül eines Kohlenwasserstoffs in ein anderes Molekül desselben Kohlenwasserstoffs. Diese Beobachtung erhielt durch Jacobsen's Versuche eine Bestätigung, der bei dem Abbau methylierer Benzolkohlenwasserstoffe wie wir einen gleichzeitigen Aufbau constatirt.

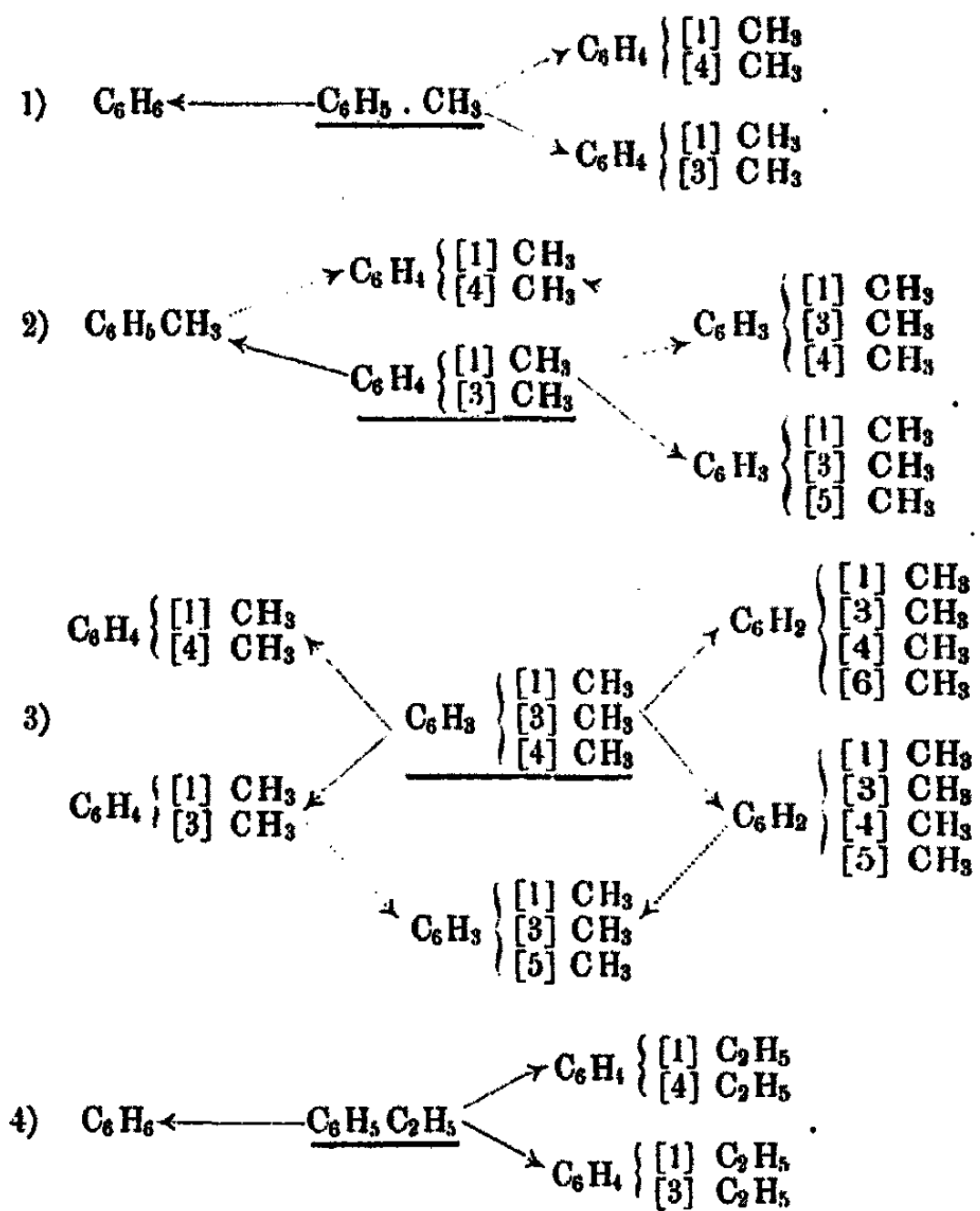
Wir haben eine grössere Anzahl von Versuchen ausgeführt, die zwar keineswegs den Gegenstand erschöpfend behandeln, aber doch schon ausreichen, um ein Gesamtbild zu geben, das zeigt, in welcher Art sich die Uebertragung der Seitenketten mittelst Aluminiumchlorid vollzieht.

Wir untersuchten genau die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Toluol, *m*-Xylol, Pseudocumol und Aethylbenzol, füglich die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphercymol. Alle Kohlenwasserstoffe wurden im Zustand völliger Reinheit angewendet, von dem wir uns vorher überzeugten. Einen klaren Einblick gewinnt man in diese Uebertragungsreaktionen, wenn man die nachstehenden vier Schemata verfolgt, welche das Resultat der Wirkung von Aluminiumchlorid auf Toluol, *m*-Xylol, Pseudocumol und Aethylbenzol versinnlichen. Die Formel des Ausgangskörpers steht in der mittleren Verticalreihe und ist unterstrichen:

»On the decomposing action that Chloride of Aluminium exerts on Hydrocarbons by Professors C. Friedel and J. M. Crafts«, auf welche Hr. Geheimrath Kekulé die Güte hatte, mich aufmerksam zu machen. Friedel und Crafts haben nicht nur Diphenylmethan und Triphenylmethan mittelst Aluminiumchlorid abgebaut, sowie Naphtalin und Benzol bei hoher Reaktions-temperatur zersplittert, wobei Naphtalin: Benzol und Naphtalinhydrür, das Benzol: Diphenyl, Toluol und Aethylbenzol ergab, sondern auch, was uns hier besonders interessirt, Hexamethylbenzol in die beiden Durole, Durol in Xylol und Trimethylbenzole umgewandelt.

Anschütz.

<sup>1)</sup> Vergl. Gustavson, diese Berichte XIV, 2619: »Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums bei niedrigen Temperaturen.



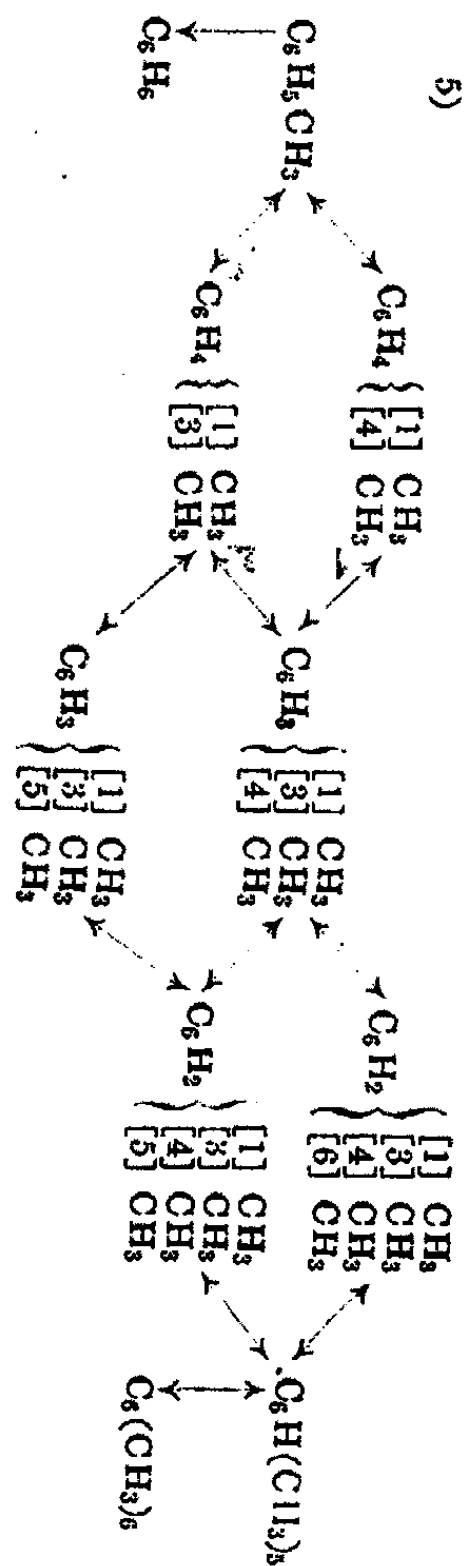
Aus Schema 1) geht hervor, dass Toluol einerseits Benzol, andererseits *p*-Xylol (1, 4) und *m*-Xylol (1, 3) liefert, letzteres entsteht in weit überwiegender Menge.

*m*-Xylol (1, 3) ergibt einerseits Toluol und Benzol, andererseits *p*-Xylol (1, 4), Pseudocumol (1, 3, 4), Mesitylen (1, 3, 5), Durol (1, 3, 4, 6) und Isodurolo (1, 3, 4, 5). Im Schema 2) ist das Benzol weggelassen, dessen Bildung nach Schema 1) selbstverständlich ist. Ebenso fehlt in Schema 2) das Durol (1, 3, 4, 6) und das Isodurolo (1, 3, 4, 5), deren Bildung durch Schema 3) ihre Erklärung findet. *o*-Xylol (1, 2) vermochten wir trotz aller Bemühungen nicht nachzuweisen. Das *p*-Xylol (1, 4) entsteht sicher nicht aus dem *m*-Xylol direkt, sondern indirekt entweder aus Toluol durch Aufbau oder aus Pseudocumol (1, 3, 4) durch Abbau, was durch die gestrichelten Linien versinnlicht wird.

Pseudocumol (1, 3, 4) liefert genau dieselben Kohlenwasserstoffe wie *m*-Xylol (1, 3), nur in anderen Mengenverhältnissen. In Schema 3) ist Benzol und Toluol weggelassen. Das Mesitylen (1, 3, 5) wird ebensowenig sich direkt aus Pseudocumol (1, 3, 4) bilden wie das *p*-Xylol (1, 4) aus *m*-Xylol (1, 3), sondern entweder aus *m*-Xylol (1, 3) durch Aufbau oder aus Isodurool (1, 3, 4, 5) durch Abbau. Das Verständniss der Bildung von Durool (1, 3, 4, 6) und Isodurool (1, 3, 4, 5) aus Pseudocumol (1, 3, 4) bietet keinerlei Schwierigkeiten. Die geringe Menge höher als die Durole siedender Reaktionsprodukte haben wir nicht untersucht.

Denkt man sich also das Reaktionsschema 2) durch Benzol, Durool und Isodurool vervollständigt, so ist es identisch mit dem durch Benzol und Toluol vervollständigten Reaktionsschema 3). Bei einer solchen Aluminiumchloridreaktion ist die Natur der Endprodukte ausser von der Beschaffenheit und Menge des Aluminiumchlorids abhängig von der Reaktionszeit und besonders von der Reaktionstemperatur. Es ist daher keinem Zweifel unterworfen, dass man, von Toluol ausgehend, nicht nur Benzol, Isoxylol und *p*-Xylol wird erhalten können, sondern auch Pseudocumol, Mesitylen, Durool und Isodurool, wenn man nur das als Hauptprodukt entstehende Isoxylol den Bedingungen aussetzt, unter denen es die vier genannten Körper liefert, also zum Beispiel durch Abdestilliren von Benzol und unverändertem Toluol die Reaktionstemperatur erhöht. Man würde so dazu kommen für Toluol, *m*-Xylol und Pseudocumol dasselbe Reaktionsschema aufzustellen, d. h. das vervollständigte Reaktionsschema 3) repräsentirt die Art und Weise, in welcher das Aluminiumchlorid allein die Uebertragung der Methylgruppen bei Toluol, *m*-Xylol und Pseudocumol bewirkt.

Man kann noch weitergehen und wird wohl nicht fehlgreifen, wenn man behauptet, das vervollständigte Reaktionsschema 3) repräsentirt auch die Wirkung des Aluminiumchlorid auf *p*-Xylol und Mesitylen. Fügt man dem Reaktionsschema 3) noch Penta- und Hexamethylbenzol hinzu, so versinnlicht es, wie das Reaktionsschema 5) zeigt, nicht allein die Uebertragung, sondern auch die Abspaltung der Methylgruppen, je nachdem man die nach links oder die nach rechts weisenden Pfeile verfolgt:



Die unter den Reaktionsprodukten fehlenden oder vielleicht nur in ausserordentlich kleinen Mengen vorhandenen Kohlenwasserstoffe, 1, 2-Dimethylbenzol, 1, 2, 3-Trimethylbenzol, 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol haben die benachbarte Stellung der Methylgruppen gemeinsam. Versuche über das Verhalten des *o*-Xylols gegen Aluminiumchlorid werden wohl zeigen, warum sich diese Kohlenwasserstoffe nicht bilden.

Aethylbenzol liefert, wie Schema 4) veranschaulicht, neben Benzol vorzugsweise *p*-Diäthylbenzol, weniger *m*-Diäthylbenzol, während

Toluol neben Benzol vorzugsweise *m*-Dimethylbenzol und wenig *p*-Dimethylbenzol ergibt.

Gustavson's Versuche<sup>1)</sup> haben bereits gezeigt, dass Cumol, Cymol, Isobutylbenzol sehr leicht durch aluminiumbromidhaltiges Brom ihre Seitenketten abspalten, dasselbe beobachteten wir bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cymol. Es war leicht eine grössere Menge von Toluol aus den Einwirkungsprodukten von Aluminiumchlorid auf Cymol zu isoliren, sowie die Entwicklung eines mit leuchtender, nicht grünesäumter Flamme brennenden Gases nachzuweisen. Allein, während bei den anderen von uns studirten Reaktionen nur wenig, bei höherem Erhitzen verkohlende, hochmolekulare Condensationsprodukte sich bildeten, ergab das Cymol recht beträchtliche Mengen eines solchen Rückstandes.

Die Versuche über die unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids sich vollziehende direkte Uebertragung von Methyl- und Aethylgruppen werden nach verschiedenen Richtungen im hiesigen chemischen Institut fortgesetzt.

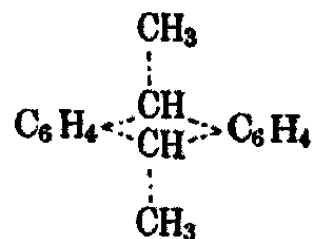
Bonn, den 4. März.

193. R. Anschütz und E. Romig: Ueber die Produkte der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und Benzol, oder Toluol, oder *m*-Xylol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]  
(Eingegangen am 10. März.)

I. Dimethylantracenenhydrür.

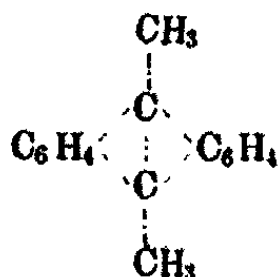
Der Eine von uns hatte vor Jahresfrist gemeinschaftlich mit Hrn. Angelbis<sup>2)</sup> constatirt, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenbromid oder Aethylidenchlorid und Benzol neben unsymmetrischem Diphenyläthan ein fester Kohlenwasserstoff entsteht, den wir für Dimethylantracenenhydrür ansahen gemäss der Formel:



constituirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1102; XI, 1251.    <sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 166.

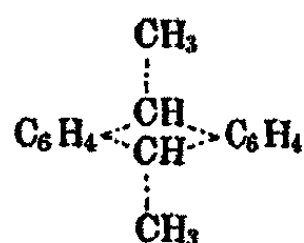
Die Herren Friedel und Crafts erwähnten in einer Publikation:<sup>1)</sup>  
 »Action du chlorure de méthylène sur le toluène et sur la benzine«  
 diese Reaktion und bezeichneten dort den von uns beschriebenen  
 Kohlenwasserstoff als »hydrure de méthylanthracène«, während sie  
 in der Zusammenstellung der Aluminiumchloridsynthesen<sup>2)</sup> den festen  
 Kohlenwasserstoff als »Diméthylanthracène« und der Formel:



aufführen.

Wir nahmen daher die Untersuchung von Neuem auf, um einen  
 experimentellen Beweis für die Constitution des Diméthylanthracen-  
 hydrürs zu erbringen. Qualitative Versuche hatten uns gezeigt, dass  
 das reine Diméthylanthracenhydrür (Schmp. 181—182°) mit Brom in  
 Eisessiglösung ein in kaltem Eisessig so gut wie unlösliches Dibromid  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  liefert, das bei der Oxydation in bromfreies Anthrachinon  
 übergeht. War dieses Dibromid ein Additionsprodukt von Brom an  
 Diméthylanthracen, so erforderte es zu seiner Bildung auf je ein  
 Molekül Kohlenwasserstoff ein Molekül Brom; war es dagegen ein  
 Substitutionsprodukt von Diméthylanthracenhydrür, so waren auf je  
 ein Molekül Kohlenwasserstoff zwei Moleküle Brom nöthig und nach  
 der Reaktion musste sich im Filtrat ein Molekül Brom in Form von  
 zwei Molekülen Bromwasserstoff vorfinden. Der Versuch entschied  
 zu Gunsten der letzteren Möglichkeit. Neben der berechneten Menge  
 des bei der Oxydation Anthrachinon gebenden Diméthylanthracen-  
 dibromids wurde die entsprechende Menge Bromwasserstoff ermittelt.  
 Da die Reaktion in kaltem Eisessig vorgenommen wurde, so ist es  
 sehr unwahrscheinlich, dass das Brom in die Methylgruppen ein-  
 getreten ist.

Wir betrachten demnach wie früher die Formel



als Ausdruck für die Constitution des bei 182° schmelzenden Kohlen-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 41, 326.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 1, 485.



wasserstoffes, der aus Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid oder Vinylbromid und Benzol mittelst Aluminiumchlorid erhalten wird.

## II. Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenyläthan.

Neben Dimethylanthracenhydrür tritt als Hauptprodukt der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und Benzol Diphenyläthan auf, welches von Silva<sup>1)</sup> zuerst in dieser Weise erhalten wurde. Seiner Zeit<sup>2)</sup> ist eine eingehendere Untersuchung dieses mit Hilfe obiger Reaktion leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffs in Aussicht gestellt worden. Wir können nun einiges über die Einwirkung der Salpetersäure auf den in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff mittheilen. Je nach den Concentrationsbedingungen und Mengenverhältnissen entsteht eine der im Nachfolgenden charakterisirten Substanzen als Hauptprodukt der Reaktion:

1. Mononitrodiphenyläthan:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , scheidet

sich aus Alkohol bei langsamer Krystallisation durch Verdunsten des Lösungsmittels in kompakten Krystallen, bei rascher Krystallisation in langen gelben Nadeln ab, die bei 79—80° schmelzen.

2. Dinitrodiphenyläthan:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , krystallisirt

aus Alkohol in prismatischen Nadeln, die bei 149° schmelzen, es ist schwerer in Alkohol löslich als das Mononitrodiphenyläthan.

3. Mononitrodiphenyl-methylcarbinol:

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , bildet aus Alkohol umkrystallisirt fast weisse,

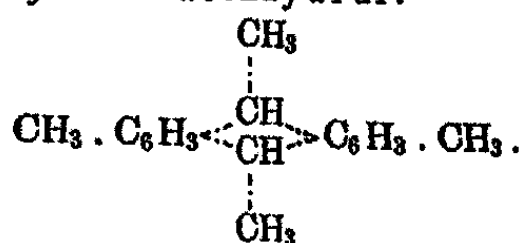
durchsichtige prismatische Krystalle, die bei 106—107° schmelzen und durch Kochen mit Acetylchlorid eine bei 86° schmelzende, aus Aether in kompakten gelben Krystallen sich abscheidende Verbindung ergeben. Den Analysen nach ist das Reaktionsprodukt von Acetylchlorid auf Mononitrodiphenyl-methylcarbinol ein Mononitrodiphenyläthylen:

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{C}::\text{CH}_2$ .

## III. Toluol, Aethylidenchlorid und Aluminiumchlorid.

Als Produkte der Reaktion von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in Toluol gelang es die drei folgenden Kohlenwasserstoffe zu isoliren:

1. Tetramethylanthracenhydrür:



<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 36, 66.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 166.

Dieser Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Benzol, aus dem er in wohl ausgebildeten Täfelchen krystallisiert, die bei 171—171<sup>o</sup>.5 schmelzen. Gegen Brom verhält sich das Tetramethylantracenyhydrür ganz analog wie das Dimethylantracenyhydrür, es liefert unter Bildung von Bromwasserstoff ein in Eisessig sehr schwer lösliches Dibromid C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>. Sowohl der Kohlenwasserstoff als auch sein Dibromid ergeben bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung eine bei 236<sup>o</sup> schmelzende, in Alkohol und Eisessig schwer lösliche Substanz, die beim Erwärmen mit Kalilauge und Zinkstaub die Anthrachinonreaktion ergibt und deren Analysen auf ein Dimethylanthrachinon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$  stimmen. Bei der Destillation über glühenden Zinkstaub entsteht aus dem Tetramethylantracenyhydrür ein bei 243—244<sup>o</sup> schmelzender Kohlenwasserstoff, in dem wahrscheinlich ein noch nicht bekanntes Dimethylantracen vorliegt. Die Pikrinsäureverbindung des Tetramethylantracenyhydrürs C<sub>18</sub>H<sub>20</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> · OH bildet braunrothe glänzende Nadelchen, welche bei 165<sup>o</sup> schmelzen.

2. Ditolyläthan:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Dieser Kohlenwasserstoff ist das Hauptprodukt der Reaktion, er siedet unter gewöhnlichem Druck bei 294—295<sup>o</sup>, unter etwa 11 mm bei 153—156<sup>o</sup> und bildet wie das Diphenyläthan eine blau fluorescirende Flüssigkeit. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ergibt der Kohlenwasserstoff die bei 222<sup>o</sup> schmelzende Toluylbenzoesäure und eine Benzophenondicarbonsäure, er scheint demnach wenigstens grösstentheils mit dem von O. Fischer<sup>1)</sup> aus Toluol, Paraldehyd und Schwefelsäure erhaltenen Dimethyldiphenyläthan identisch zu sein.

3. *p*-Methyläthylbenzol:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3[1] \\ \text{C}_2\text{H}_5[4] \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , farblose bei 161—163<sup>o</sup> siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation ausschliesslich Terephtal säure ergab.

#### IV. Meta-xylol, Aethylidenchlorid und Aluminiumchlorid.

Unter den Reaktionsprodukten von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und *m*-Xylol gelang es uns nicht einen der Anthracenreihe angehörigen Kohlenwasserstoff zu isoliren, wohl aber ein Dixylyläthan und ein Dimethyläthylbenzol.

1. Dixylyläthan:  $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \\ (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , siedet unter 11 mm Druck bei 169—172<sup>o</sup> und ist eine dem Diphenyläthan und Ditolyläthan sehr ähnliche stark lichtbrechende Flüssigkeit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1191.

2. Dimethyläthylbenzol:  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $186^\circ$  und giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure die bei  $285\text{--}290^\circ$  schmelzende Uvitinsäure.

Diese Untersuchungen werden in den von uns angedeuteten Richtungen im hiesigen Universitäts-Laboratorium fortgesetzt.

Bonn, den 6. März.

184. J. A. Bladin: Ueber die Cyanverbindungen der aromatischen *o*-Diamine.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 11. März.)

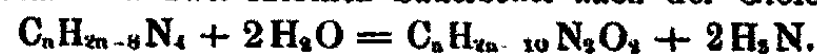
Gasförmiges Cyan verbindet sich leicht mit aromatischen *o*-Diaminen (1 Molekül Cyan und 1 Molekül Diamin) zu Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{N}_4$  (wo  $n = 8, 9$  u. s. w.), welche beständiger sind, als die Cyanverbindungen der Monamine. Es sind sehr starke Basen und geben mit Säuren zwei Reihen von Salzen, welche 1 oder 2 Moleküle einer einbasischen Säure enthalten. Die Salze mit 2 Molekülen Säure sind weniger beständig und geben durch Einwirkung von Wasser 1 Molekül davon ab.

Beim Erhitzen im Wasserbade wird aus diesen Basen durch Salzsäure eine Gruppe NH abgeschieden und durch ein Atom Sauerstoff ersetzt:



Die so entstandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen sind ebenfalls Basen, schwächer aber als die, von welchen sie deriviren. Sie bilden mit 1 Molekül einer einbasischen Säure Salze, welche indessen wenig beständig sind und von Wasser zersetzt werden. Sie besitzen auch die Charaktere schwacher Säuren, denn sie lösen sich in Kalilauge, werden aber durch Kohlensäure daraus abgeschieden.

In geschlossenen Röhren bei  $150^\circ$  zersetzen sich die Cyanverbindungen durch Salzsäure unter Abscheidung von zwei NH-Gruppen und Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Dieser Aufsatz ist vorher in Oefvers. of K. Vet. Akad. Förh. 1884, No. 6 publicirt und gleichzeitig von Prof. P. T. Cleve in Bull. Soc. Chim. XLII, 104—111 referirt, welches Referat theilweise in das Chem. Central-Blatt 1884, 706—708 eingegangen ist. Da sich indessen in diese Referate einige Unrichtigkeiten eingeschlichen haben, erlaube ich mir in diesen Berichten einen Auszug zu liefern.

Auch die intermediären Verbindungen  $C_nH_{2n-9}N_2O$  geben durch Einwirkung von Salzsäure bei  $150^\circ$  diese Verbindungen  $C_nH_{2n-10}N_2O_2$ . Diese besitzen keine basischen Eigenschaften mehr, sondern sie sind nicht so schwache Säuren.

Alle diese Verbindungen stehen den von Hinsberg <sup>1)</sup> und gleichzeitig von Körner <sup>2)</sup> entdeckten Chinoxalinen sehr nahe; die Verbindungen  $C_nH_{2n-10}N_2O_2$  sind wahre Dioxychinoxaline.

Die *o*-Diamine, welche ich der Einwirkung von Cyan unterworfen habe, sind *o*-Phenylendiamin und *m-p*-Toluyldiamin. Von diesen habe ich die Verbindungen, welche sich von *m-p*-Toluyldiamin ableiten, genauer untersucht und will darum diese zuerst beschreiben.

#### Dicyan-*m-p*-Toluyldiamin, $C_9H_{10}N_4 + H_2O$ .

Wenn man gasförmiges Cyan in eine alkoholische Lösung von *m-p*-Toluyldiamin einleitet, wird das Cyan unter Wärmeentwicklung leicht absorbiert, und die Lösung färbt sich dunkelbraun. Nach einigen Tagen scheidet diese eine harte, granatrothe, krystallinische Masse ab, welche, von der Mutterlauge abgepresst und sorgfältig pulverisirt, wiederholt mit Wasser ausgekocht wird. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich nach Abkühlung grosse, federleichte Aggregate von schmutziggelber Farbe ab. Um diese vollständig zu reinigen, werden sie in siedendem Wasser, mit wenig Alkohol versetzt, wieder aufgelöst, und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in schwach gelben Krystallen ab. Ganz farblos ist es mir nicht gelungen dieselbe zu erhalten. Aus Wasser krystallisirt, enthält der Körper 1 Molekül Wasser, welches er im Vacuum über Schwefelsäure nicht abgibt, wohl aber bei  $100^\circ$ .

	Berechnet		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	62.07	61.92 pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.75	6.14 »
N <sub>4</sub>	56	32.18	32.32 »
	174	100.00	100.38 pCt.

Die Wasserbestimmungen gaben 9.49 und 9.62 pCt. Wasser; berechnet für  $1H_2O$  9.38 pCt.

Der Körper ist in Alkohol und in Aether ziemlich leicht, in Wasser schwer löslich, schmilzt unter Zersetzung bei etwa  $242-244^\circ$ , lässt sich aber theilweise sublimiren, wenn man vorsichtig erhitzt. Das Sublimat besitzt eine mehr oder weniger gelbe Farbe und ist elektrisch. Der Körper hat sehr starke basische Eigenschaften und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 318.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, Ref. 572.

verbindet sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen: mit 1 oder 2 Molekülen einer einbasischen Säure. Die Salze können jedoch nicht in reinem Zustande durch direkte Auflösung der Base in Säuren erhalten werden, weil die Cyanverbindung durch Säuren leicht zersetzt wird; sondern sie werden am besten durch Fällung mit resp. Säuren aus concentrirter, alkoholischer Lösung der Base dargestellt. Man bekommt dabei die Salze mit 2 Molekülen einbasischer Säure, welche gegen Alkohol beständig sind, durch Einwirkung von Wasser aber die eine Hälfte der Säure abgeben und in die andere Reihe von Salzen übergehen.

In Analogie mit den Cyanverbindungen der Monamine kann die

Constitution des Körpers mit  $C_9H_3$   $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \text{ (1)} \\ NH \text{ (3)} \dots CNH \\ NH \text{ (4)} \dots CNH \end{array} \right.$  ausgedrückt werden.

Die Hydrochlorate. — 1.  $C_9H_{10}N_4 \cdot 2HCl$  bildet kleine, farblose Nadeln. Bei  $100^\circ$  erleidet es nicht Zersetzung, verliert aber bei  $160^\circ$  1 Molekül Salzsäure. Es ist wasserfrei. Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
HCl	14.775	{ 29.55	28.76—28.92
	14.775		14.51—14.62
			{ 29.13 <sup>1)</sup> pCt.

2.  $C_9H_{10}N_4 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$  bekommt man, wenn man das Salz 1) in warmem Wasser auflöst, wo nach Abkühlung dieses Salz in kleinen, runden Aggregaten von Nadeln krystallisirt. Es ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol weniger löslich. Das Wasser entweicht bei  $100^\circ$ :

	Ber. f. $C_9H_{10}N_4 \cdot HCl$	Gefunden
HCl	17.34	17.10—17.08 pCt.
	Ber. f. $C_9H_{10}N_4 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
$1\frac{1}{2}H_2O$	11.37	10.77—11.16 pCt.

Die Chloroplatinate. — 1.  $C_9H_{10}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$  bildet mikroskopisch kleine, gelbe, rhombische Tafeln; es kann ohne Zersetzung auf  $160^\circ$  erhitzt werden. Das Wasser entweicht im Vacuum über Schwefelsäure.

	Ber. f. $C_9H_{10}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt	33.73	33.32 pCt.
	Ber. f. $C_9H_{10}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	5.78	5.63—5.52 pCt.

2.  $(C_9H_{10}N_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$  bekommt man, wenn das Salz 1) mit Wasser gewaschen wird. Es bildet kleine, gelbe Nadeln und ist in Alkohol und in Wasser schwer löslich.

<sup>1)</sup> Bei dieser Analyse verlor die Substanz bei  $160^\circ$  14.51 pCt. und im Rückstande wurden 14.62 pCt. Salzsäure gefunden.

Das Wasser verliert es im Vacuum über Schwefelsäure.

Ber. f. $(C_9H_{10}N_4.HCl)_2.PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.02	25.74—25.86 pCt.

Ber. f. $(C_9H_{10}N_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
2 $H_2O$ 4.52	4.50—4.80 pCt.

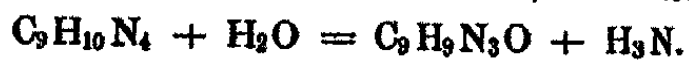
Das Sulfat,  $C_9H_{10}N_4.H_2SO_4 + H_2O$ , bildet mikroskopische Tafeln; das Wasser entweicht bei 130°. Bei Waschen mit Wasser verliert das Salz Schwefelsäure und wird amorph.

Ber. f. $C_9H_{10}N_4.H_2SO_4$	Gefunden
C 39.70	39.32 pCt.
H 4.41	4.98 „

Ber. f. $C_9H_{10}N_4.H_2SO_4 + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 6.21	6.32 pCt.

Einwirkung der Salzsäure auf das Dicyan-*m-p*-toluylendiamin im Wasserbade.

Wenn man die Cyanverbindung in Salzsäure auflöst und die Lösung einige Stunden im Wasserbade erhitzt, tritt Zersetzung ein:



Der neue Körper  $C_9H_9N_3O$  wird durch Neutralisiren mit Ammoniak gefällt und durch Lösung in wenig Salzsäure und Kochen mit Thierkohle gereinigt. Aus der Lösung fällt er beim Neutralisiren mit Ammoniak in der Kälte als ein weisser, amorpher Niederschlag, aus warmer Lösung aber krystallinisch in platten Nadeln. Die Ausbeute ist quantitativ.

Der Körper ist wasserfrei.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	61.71	61.28 pCt.
H <sub>9</sub>	9	5.14	5.42 „
N <sub>3</sub>	42	24.00	24.44 „
O	16	9.15	(8.86) „
	175	100.00	100.00 pCt.

Die Verbindung ist in Alkohol und in Wasser äusserst schwer löslich, kann ohne Zersetzung sublimirt werden, und das Sublimat besitzt eine gelbe Farbe. Wenn dieses in Salzsäure aufgelöst wird, nimmt die Lösung eine schöne, rothe Farbe an; beim Neutralisiren aber mit Ammoniak fällt wieder die Verbindung völlig farblos, und das Filtrat ist gleichfalls farblos. Sie schmilzt noch nicht bei 290°.

Es ist eine schwache Base und giebt mit Säuren Salze mit 1 Molekül einbasischer Säure auf 1 Molekül der Base; aber die Salze sind wenig beständig. Sie ist auch eine schwache Säure: sie löst

sich in Kalilauge, wird aber aus der Lösung von Kohlensäure gefällt.

Die Formel des Körpers ist wahrscheinlich  $C_7H_6$   $\left. \begin{array}{l} NH---CNH \\ N-----COH \end{array} \right\}$

Einwirkung des Wassers auf das Dicyan-*m-p*-Toluylen-  
diamin in geschlossenen Röhren bei 150°.

Hierbei tritt Zersetzung nach derselben Gleichung ein; eine Gruppe NH wird von einem Atom Sauerstoff ersetzt. Doch ist der nun gebildete Körper  $C_9H_9N_3O$  mit jenem nur isomer, nicht identisch. Nach längerem Erhitzen mit Wasser bei 150° geht die Zersetzung weiter: es wird noch eine Gruppe NH durch Sauerstoff ersetzt, so dass ein Körper von der Zusammensetzung  $C_9H_8N_2O_2$  gebildet wird. Nach Erkalten des Rohres erhält man darum oft ein Gemenge dieser beiden Verbindungen; aber sie können leicht von einander durch Waschen des Krystallgemenges mit Ammoniak getrennt werden, da der Körper  $C_9H_8N_2O_2$  in die Lösung geht (der grösste Theil dieser Verbindung befindet sich vorher in der ammoniakalischen Mutterlauge) und  $C_9H_9N_3O$  ungelöst bleibt. Dieser Körper wird durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt. Er ist wasserfrei.

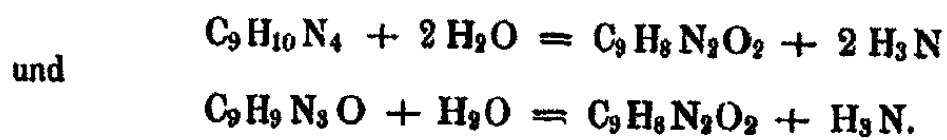
	Berechnet		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	61.71	61.27 pCt.
H <sub>9</sub>	9	5.14	5.76 »
N <sub>3</sub>	42	24.00	24.34 »
O	16	9.15	(8.63) »
	175	100.00	100.00 pCt.

Der Körper ist in Alkohol und in Wasser schwer löslich, doch löslicher als der isomere. Aus Wasser krystallisirt, bildet er ein rein weisses, voluminöses Gewebe mikroskopischer Nadeln, die bei 230 bis 240° sich zu zersetzen anfangen, bei 290° noch nicht schmelzen, aber hierbei fast schwarz werden. Es ist eine schwache Base, ebenso eine sehr schwache Säure, schwächer als die Kohlensäure. Bei vorsichtigem Erhitzen kann der Körper sublimirt werden, und das Sublimat ist gelblich. Er ist der isomeren Verbindung sehr ähnlich, aber unterscheidet sich merklich von dieser.

Ueber die Verbindung  $C_9H_8N_2O_2$  siehe unten.

Einwirkung von Salzsäure auf das Dicyan-*m-p*-toluylen-  
diamin und auf die beiden isomeren  $C_9H_9N_3O$  in ge-  
schlossenen Röhren bei 150°.

Diese Verbindungen gehen hierbei durch Aufnahme von Sauerstoff und Abscheidung von resp. 2 oder 1 Gruppe NH leicht und glatt in die Verbindung  $C_9H_8N_2O_2$  über, nach den Gleichungen:



Die Menge des gebildeten Ammoniaks wurde bestimmt. Die erstere Gleichung verlangt für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4$  19.54 pCt.  $\text{NH}_3$ ; gefunden 19.36; die letztere für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$  9.71 pCt.  $\text{NH}_3$ ; gefunden resp. 9.88 und 9.79 pCt. Die Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  enthält  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser, welches bei  $110^\circ$  nicht entweicht, wohl aber bei  $135-170^\circ$ .

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_9$	108	61.36	61.00 pCt.
$\text{H}_8$	8	4.55	5.12 »
$\text{N}_2$	28	15.91	16.35 »
$\text{O}_2$	32	18.18	(17.53) »
	176	100.00	100.00 pCt.

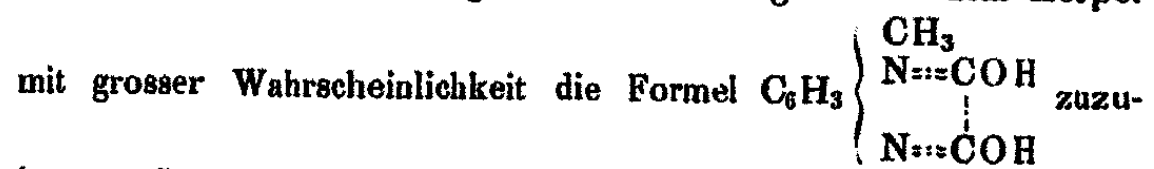
Die Wasserbestimmungen ergaben 5.07 und 4.84 pCt. Wasser; berechnet für  $\frac{1}{2}$  Wasser 4.86 pCt.

Der Körper krystallisiert aus Wasser in farblosen, langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei  $295^\circ$  noch nicht schmelzen und in Wasser schwer löslich, in Alkohol leichter löslich sind. Basische Eigenschaften besitzt die Verbindung nicht, ist aber eine Säure, die mit Metallen wenig beständige Salze giebt. Aus einer ammoniakalischen Lösung fällt Chlorbaryum einen voluminösen, schwer löslichen Niederschlag. Die Verbindung ist ihrem ganzen Verhalten nach identisch mit der von Hinsberg erhaltenen Anhydramidoxalytoluidsäure (Dioxytoluchinoxalin), die er durch Reduktion der *m-p*-Nitroxalytoluidsäure

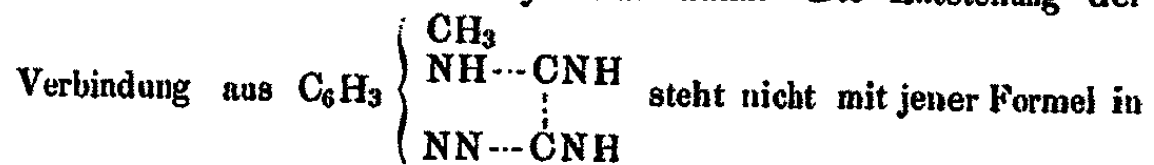


durch Erhitzen von saurem oxalsaurem *m-p*-Toluyldiamin auf  $160^\circ$  oder durch Kochen desselben mit Eisessig  $^2)$  erhielt.

Nach den Untersuchungen von Hinsberg scheint dem Körper



kommen  $^3)$ , d. h. es ist Dioxytoluchinoxalin. Die Entstehung der



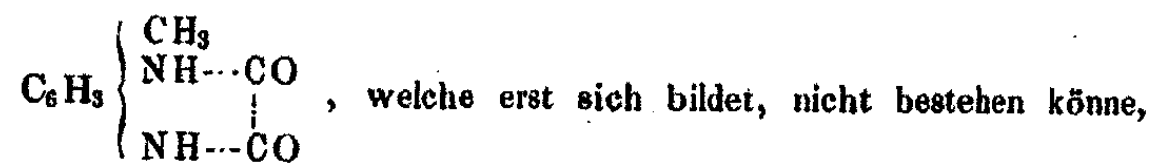
Widerspruch, denn man kann leicht annehmen, dass die Verbindung

$^1)$  Diese Berichte XV, 2690.

$^2)$  Diese Berichte XVI, 1531.

$^3)$  Diese Berichte XVII, 318.





sondern gleich in die isomere  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{N} \equiv \text{COH} \\ \vdots \\ \text{N} \equiv \text{COH} \end{array} \right.$  übergehe.

Wahrscheinlich kommen in solchem Falle den beiden isomeren



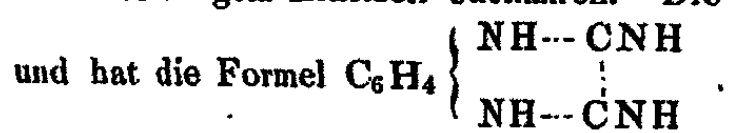
und  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 (1) \\ \text{N} (3) \equiv \text{COH} \\ \vdots \\ \text{NH} (4) \cdots \text{CNH} \end{array} \right.$  zu. Die Isomerie hängt von der Stellung der Hydroxylgruppe zum Methyl ab.

#### Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Dicyan-*m-p*-toluylendiamin.

Das Dicyan-*m-p*-Toluylendiamin wird leicht von Zink und Salzsäure unter Entwicklung von Ammoniak reducirt. Durch Zusatz von Alkali und nachher von Aether erhält man durch Abdampfen der ätherischen Lösung einen öligen Körper, welcher an der Luft verharzt. Sättigt man die ätherische Lösung mit Salzsäuregas, so scheiden sich mikroskopische, sehr zerfliessliche Nadeln ab, welche sich an der Luft violett färben und bei 100° Salzsäure abgeben. Wegen der Unbeständigkeit konnte diese Verbindung nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden. (Vergl. Hinsberg's Reduktionsversuche von den Chinoxalinen — diese Berichte XVII, 318.)

#### Dicyan-*o*-phenylendiamin, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$ .

Eine concentrirte, alkoholische Lösung von *o*-Phenylendiamin absorbirt unter Wärmeentwicklung Cyangas und färbt sich dunkelbraun. Nach einigen Tagen erhält man eine braune krystallinische Masse von Dicyan-*o*-Phenylendiamin. Die Ausbeute ist weniger beträchtlich als bei der Darstellung der homologen Verbindung. Durch Krystallisation aus siedendem Wasser, welches etwas Alkohol enthält, und mittelst Thierkohle wird der Körper gereinigt und stellt dann blassgelbe, rhombische Tafeln dar, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Sie schmelzen noch nicht bei 280°, aber können bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Die Verbindung ist wasserfrei



	Berechnet		Gefunden
C <sub>8</sub>	96	60.00	59.80 pCt.
H <sub>8</sub>	8	5.00	5.59 »
N <sub>4</sub>	56	35.00	35.03 »
	160	100.00	100.42 pCt.

Der Körper giebt zwei Reihen von Salzen und ist der homologen Verbindung in allen seinen Verhältnissen sehr ähnlich. Nur die Chloroplatinate habe ich dargestellt und analysirt.

Die Chloroplatinate. 1. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>.2HCl.PtCl<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O bildet sich durch Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung der Base, da das Salz in glänzenden, gelben Blättern fällt.

Ber. f. C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> .2HCl.PtCl <sub>4</sub>		Gefunden
Pt	34.55	34.13 pCt.

Ber. f. C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> .2HCl.PtCl <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> O		Gefunden
3H <sub>2</sub> O	8.61	8.54 pCt.

2. (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O bekommt man durch Waschen des Salzes 1) mit Wasser. Es bildet kleine, gelbe Nadeln, die ein Molekül Wasser enthalten, welches bei 100° entweicht.

Ber. f. (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> .HCl) <sub>2</sub> .PtCl <sub>4</sub>		Gefunden
Pt	27.02	26.68 pCt.

Ber. f. (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> .HCl) <sub>2</sub> .PtCl <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O		Gefunden
H <sub>2</sub> O	2.40	2.57 pCt.

#### Einwirkung von Salzsäure auf das Dicyan-*o*-Phenylendiamin im Wasserbade.

Hierbei verhält sich Dicyan-*o*-Phenylendiamin der homologen Verbindung ähnlich: eine Gruppe NH wird von Sauerstoff ersetzt. Die Lösung wird durch Thierkohle entfärbt, und beim Neutralisiren mit Ammoniak fallen kleine, völlig farblose Nadeln nieder, welche wasserfrei sind.

Ber. f. C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O		Gefunden
N	26.09	25.91 pCt.

Dieser Körper, dessen Constitution C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left. \begin{array}{l} \text{NH} \text{---} \text{CNH} \\ \text{N} \text{---} \text{COH} \end{array} \right\}$  ist, ist

in Wasser und in Alkohol äusserst schwer löslich und schmilzt noch nicht bei 280°. Er ist sublimirbar, und das Sublimat ist gelblich. Er besitzt basische Eigenschaften, löst sich in Säuren und wird durch Ammoniak gefällt; er ist auch eine schwache Säure, aber wird aus der Alkalilösung von Kohlensäure gefällt.

Gegen Wasser in geschlossenen Röhren bei 150° ist die Cyanverbindung beständiger als die homologe und wird dadurch kaum angegriffen.

Einwirkung von Salzsäure auf das Dicyan-*o*-Phenylen-  
diamin und die Verbindung  $C_8H_7N_3O$  in geschlossenen  
Röhren bei  $150^\circ$ .

Hierbei bildet sich durch Auswechslung von resp. 2 und 1 Gruppe  
NH gegen Sauerstoff (2 und 1 Molekül resp.) eine Verbindung

$C_8H_6N_2O_2$ , das Dioxychinoxalin  $C_8H_4$   $\left\{ \begin{array}{l} N::COH \\ \vdots \\ N::COH \end{array} \right.$ . Es wurde durch

Umkristallisiren aus Wasser gereinigt und bildet dann lange, farblose  
Nadeln, welche 1 Molekül Wasser enthalten, welches in Exsiccator  
über Schwefelsäure entweicht.

Ber. f. $C_8H_6N_2O_2$	Gefunden
N 17.28	17.44 pCt.
Ber. f. $C_8H_6N_2O_2 + H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 10.00	10.26 pCt.

Der Körper ist in Wasser nicht sonderlich schwer löslich und  
schmilzt noch nicht bei  $290^\circ$ . Es ist eine Säure, die mit Metallen  
Salze giebt. Das Baryumsalz ist ein weisser Niederschlag. Basische  
Eigenschaften besitzt die Verbindung nicht.

Upsala, Universitätslaboratorium, März 1885.

### 185. Adolph Baeyer: Ueber Polyacetylenverbindungen.

[Erste Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. März.)

Wenn man sich die Aufgabe stellt Verbindungen zu erzeugen,  
welche Ketten von reinen Kohlenstoffatomen enthalten, kann man von  
den entsprechenden Wasserstoffverbindungen ausgehen, und diesen den  
Wasserstoff durch geeignete Mittel zu entziehen suchen. So hat z. B.  
Bandrowsky<sup>1)</sup> aus der Dibrombernsteinsäure durch Behandlung mit  
alkoholischem Kali Acetylendicarbonsäure dargestellt. Versucht man  
indessen auf diesem Wege weiter zu gehen, so stösst man auf nicht  
zu beseitigende Schwierigkeiten, welche theils durch die Festigkeits-  
verhältnisse des Ausgangsmaterials, theils durch die Unbeständigkeit  
der kohlenstoffreichen Produkte bedingt sind. Das einfachste Ver-  
fahren zur Darstellung der Diacetylendicarbonsäure wäre z. B. die

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 338.

Behandlung der Chlormukonsäure mit alkoholischem Kali, welche durch Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure der Analogie nach zu der genannten Säure führen müsste. Aber schon Limpricht<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass zur Herausnahme des Chlors eine Temperatur von 170—200° nothwendig ist, bei der die Substanz unter Bildung von Oxalsäure und Essigsäure völlig zerstört wird. Es ist dies übrigens auch leicht erklärlich, da eine hundertfältige Erfahrung gelehrt hat, dass die Halogenatome im Innern längerer Ketten und fern von mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen ausserordentlich schwer in Form von Salzsäure abspaltbar sind.

Dagegen besitzen wir in der von Glaser<sup>2)</sup> entdeckten Methode der Oxydation von Acetylenkupferverbindungen ein geeignetes Mittel um längere Ketten von Kohlenstoffatomen herzustellen. Glaser hat bekanntlich gefunden, dass bei der Einwirkung von Luft auf ein Gemisch von Phenylacetylenkupfer mit alkoholischem Ammoniak Diphenyldiacetylen entsteht, indem die durch die Wegnahme des Kupfers frei werdenden Kohlenstoffaffinitäten sich mit einander verbinden:



Glaser's Methode ist später von mir<sup>3)</sup> verbessert worden und zwar bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die künstliche Darstellung des Indigos. Dieser Farbstoff musste nach den gemachten Erfahrungen ein Derivat des Diphenyldiacetylens sein und sich aus der Orthodinitroverbindung dieses Kohlenwasserstoffs synthetisch aufbauen lassen. Ich versuchte daher die genannte Nitroverbindung aus der Kupferverbindung des Orthonitrophenylacetylens nach Glaser's Vorgang zu bereiten, gelangte aber erst zu dem erwarteten Resultat, als ich ein anderes Oxydationsmittel, eine alkalische Ferricyankaliumlösung, anwendete, welche viel kräftiger und sicherer wirkt, als die Oxydation in ammoniakalischer Flüssigkeit.

Die Untersuchungen über die Verbindungen des Diacetylens wurden darauf von Landsberg und mir<sup>4)</sup> noch einige Zeit fortgeführt, dann aber wegen anderer Arbeiten fallen gelassen. Bei der Wiederaufnahme derselben stellte ich mir die Aufgabe zunächst Verbindungen des Diacetylens aus der Fettreihe, und zwar womöglich Säuren darzustellen, indem zu erwarten stand, dass dieselben beweglicher und daher für das Studium geeigneter sein würden, als das etwas ungefüge Diphenyldiacetylen.

<sup>1)</sup> Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 165, 260.

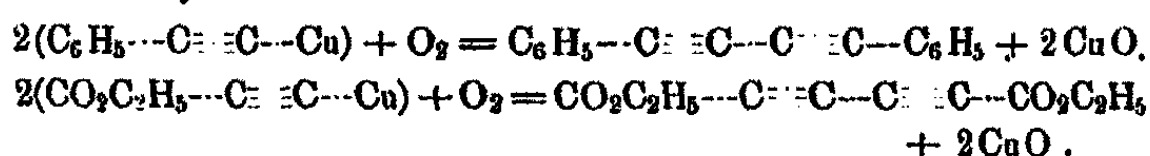
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 159.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 50.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 57.

Als geeignetes Material dafür erwies sich der Aether der Propargylsäure. Diese Säure, welche nach den trefflichen Untersuchungen Bandrowski's<sup>1)</sup> sehr leicht durch Erhitzen des sauren Kalisalzes der Acetylendicarbonsäure in wässriger Lösung erhalten werden kann, liefert nämlich eine unbeständige Kupferverbindung, die Kupferverbindung des Aethers besitzt dagegen eine hinreichende Beständigkeit für die Behandlung und wird andererseits von einer alkalischen Ferricyanalkiumlösung ausserordentlich leicht im gewünschten Sinne zersetzt.

Die Reaktion verläuft im wesentlichen ebenso wie die Oxydation des Phenylacetylenkupfers, nur wird der ursprünglich gebildete Aether der Diacetylendicarbonsäure durch das freie Alkali sofort verseift:



Da man für diese Untersuchungen Dibrombernsteinsäure in Mengen von Kilogrammen darstellen muss, will ich zunächst eine Methode beschreiben, welche sich dafür als geeignet erwiesen hat.

#### Darstellung der Dibrombernsteinsäure.

Zur Darstellung der Fumarsäure erhitzt man Aepfelsäure in Portionen von  $\frac{1}{2}$  Kilo in einem emaillirten offenen Topf ungefähr 40 Stunden im Oelbade auf 140—150°. Die vollständig erstarrte Masse wird in heissem Wasser gelöst, die nach dem Erkalten abgeschiedene Fumarsäure abfiltrirt, und die Mutterlauge nach dem Eindampfen noch einmal ebenso behandelt. Die Ausbeute beträgt 75 pCt. der angewendeten Aepfelsäure, berechnet 87 pCt.

Die fein zerriebene Fumarsäure wird darauf in Portionen von 58 g mit 80 g Brom und dem gleichen Volum Wasser in  $\frac{1}{3}$  Sodawasserflaschen mit Patentverschluss von Dr. Struve und Soltmann in Berlin, Hollmannstrasse 25, im Wasserbade möglichst schnell bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde bei dieser Temperatur erhalten. Der erwähnte Patentverschluss ist andern Verschlüssen vorzuziehen, weil er aus einem Porzellanpfropfen besteht, der nur mit einem kleinen Kautschukring versehen ist, und daher von Brom so gut wie gar nicht angegriffen wird. Die Addition des Broms verläuft fast quantitativ, beim Oeffnen der erkalteten Flaschen zeigt sich ein nur geringer Druck, und die Ausbeute an Dibrombernsteinsäure beträgt nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur der zerriebenen und mit Wasser gewaschenen Krystallmasse 220 pCt. anstatt 238 pCt., doch ist zu bemerken, dass dieselbe stets mit etwa 1 pCt. Fumarsäure verunreinigt ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2698.

Die weitere Verarbeitung der Dibrombernsteinsäure geschah ganz nach Bandrowski's Vorschrift, doch möchte ich die dabei gemachten Erfahrungen ebenfalls mittheilen, da die Grösse der Ausbeute, auf welche es hier sehr ankommt, oft von Kleinigkeiten abhängig ist.

#### Darstellung der Acetylendicarbonsäure.

Eine wieder erkaltete Lösung von 50 g Dibrombernsteinsäure in möglichst wenig heissem Alkohol wird mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilösung in nicht zu grossen Portionen versetzt, und eine Stunde auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt. Die Beendigung der Reaktion wird daran erkannt, dass eine abgegossene Probe der Flüssigkeit beim Erkalten zwar Krystalle absetzt, sich aber nicht milchig trübt. Ist letzteres der Fall, so muss noch so viel alkoholische Kalilösung zugegeben werden, bis die erwähnte Erscheinung nach kurzem Kochen nicht mehr eintritt. Auch soll die Flüssigkeit am Ende der Operation schwach alkalisch reagiren. Der aus Bromkalium und acetylendicarbonsaurem Kali bestehende Niederschlag wird darauf mit Alkohol gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, in möglichst wenig Wasser gelöst, und die filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropäolinreaktion versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird das so gut wie vollständig anskrystallisirte Kalisalz nach dem Abfiltriren mit einem grossen Ueberschuss 40procentiger Schwefelsäure zersetzt, und die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren von der abgeschiedenen Fumarsäure mit Aether 15—20 mal extrahirt. Die ätherische Lösung wird durch Abdestilliren concentrirt und dann zum freiwilligen Verdunsten hingestellt. Die Ausbeute beträgt 30 pCt. anstatt 40 pCt.

In Bezug auf die Darstellung der Propargylsäure habe ich nur zu bemerken, dass wie auch Bandrowski angiebt, beim Erhitzen der Lösung des sauren Kalisalzes stets eine nicht unbedeutende Menge Acetylendicarbonsäure unzersetzt bleibt, so dass das Verfahren in diesem Punkte noch der Verbesserung fähig ist. Die Säure kann leicht durch Destillation im Vacuum rein erhalten werden, ich habe indessen bisher es vorgezogen, die rohe Säure zu ätherificiren und den Aether zu rektificiren. Zu diesem Zwecke wurde ein mit 5 g Säure, 15 g Alkohol und 12 g concentrirte Schwefelsäure beschicktes, zugschmolzenes und mit einem Tuch umwickeltes Glasrohr in siedendes Wasser eingetaucht und 40 Minuten bei dieser Temperatur erhalten. Der auf Wasserzusatz aus dem Röhreninhalt abgeschiedene Propargylsäureäther wurde abgehoben, mit dem ätherischen Extrakt der wässrigen Flüssigkeit vereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet und rektificirt. Der Siedepunkt wurde zu 119° gefunden. Die Kupferverbindung muss zum Gelingen der Oxydation möglichst fein zertheilt sein. Es

zeigte sich zweckmässig den Propargylsäureäther in 1000 Theilen Wasser zu suspendiren, und dann vorsichtig so viel ammoniakalische Kupferlösung zuzusetzen, bis eine abfiltrirte Probe mit diesem Reagens nicht mehr einen Niederschlag gab, zu koliren, auszuwaschen und die Verbindung sofort weiter zu verarbeiten. Die Kupferverbindung ist schwach orange gelb, in durchfallendem Lichte roth, in feuchtem Zustande sehr beständig, und konnte nie in krystallisirtem Zustande erhalten werden.

#### Diacetyldicarbonsäure.

Während die Darstellung dieser Säure im ganz kleinen Maassstabe nicht die geringsten Schwierigkeiten darbietet, ist schon bei Mengen von einigen Decigrammen das Innehalten ganz bestimmter Bedingungen erforderlich.

Die aus je einem Gramm Aether bereitete Kupferverbindung wird im frisch bereiteten und feuchten Zustande mit 20 g Wasser angerührt und mit einer Lösung von 2 g Kalihydrat in 10 g Wasser versetzt. Man giebt darauf eine mit 0.5 g Kali alkalisch gemachte kalt gesättigte Lösung von 3 g Ferricyankalium mit einem Male hinzu, rührt rasch um bis die Masse die rein blaue Farbe des Kupferhydroxyds angenommen hat, was höchstens eine halbe Minute dauert, und giesst nun die Flüssigkeit rasch in überschüssige 20 procentige Schwefelsäure.

Die vom gebildeten Ferrocyanokupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird 20 mal mit reinem Aether extrahirt, und das Extrakt nach dem Filtriren mit Chlorcalcium getrocknet. Nach 2—3 stündigem Stehen wird die Säure aus der ätherischen Lösung mittelst concentrirten alkoholischen Ammoniaks in Form des Ammoniaksalzes gefällt, und dies nach dem Waschen mit etwas Aether auf Filtrirpapier ausgebreitet, bis aller Aether verdunstet ist. Die Abscheidung der Säure aus der ätherischen Lösung durch Abdestilliren oder Verdunstenlassen ist nämlich nicht möglich, weil sie sich in concentrirter ätherischer Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Bildung einer bräunlich gelben, klebrigen Masse zersetzt.

Ferner ist die Säure so lichtempfindlich, dass alle Operationen, von der Abscheidung des Ammoniaksalzes an, unter Ausschluss des direkten Tageslichtes vorgenommen werden müssen.

Das vom Aether befreite weisse Ammoniaksalz wird jetzt in einen Scheidetrichter gebracht, mit der nöthigen Menge 20 procentiger Schwefelsäure zerlegt mit etwa bei 60° siedendem Ligroin überschichtet, und dann unter kräftigem Schütteln so viel Aether zugefügt, bis sich alle durch die Schwefelsäure in Form von farblosen Nadeln abgeschiedene Säure gelöst hat. Die abgegossene Flüssigkeit wird darauf kurze Zeit mit Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbade in einer

Schale eingeengt, bis sich Krystalle im Schoosse der Flüssigkeit bilden. Man lässt nun bei gewöhnlicher Temperatur kurze Zeit stehen, bis die Menge der ausgeschiedenen Substanz nicht mehr zunimmt, wäscht mit Ligroin, lässt letzteres möglichst schnell verdunsten und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin bei vollständigem Abschluss des Lichtes. Die Säure krystallisirt aus dem Gemisch von Aether und Ligroin in rautenförmigen Tafeln, wird dagegen durch Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes in Form von Nadeln abgeschieden. Sie ist in Aether, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht, in Ligroin und Benzol sehr schwer löslich. Am Licht färbt sie sich sofort dunkel rosaroth und verwandelt sich darin nach einiger Zeit in eine purpurrothe Masse. Im Vacuum getrocknet und vor Licht geschützt, scheint sie dagegen längere Zeit beständig zu sein. Bei 100° färbt sie sich braun, und explodirt beim weiteren Erhitzen, etwa gegen 177°, sehr heftig mit Knall und unter Abscheidung einer sehr voluminösen Kohle, meines Wissens das erste Beispiel einer bloß aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden explosiven Verbindung.

Die wässerige Lösung der Säure giebt beim Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung einen braunrothen Niederschlag, mit Silbernitrat eine weisse Trübung, welche beim Erwärmen zunimmt und sich dabei erst gelb und dann immer dunkler braun färbt. Mercuronitrat liefert auch in sehr verdünnter Lösung einen weissen sehr schwer in Salpetersäure löslichen Niederschlag, der sich beim Erhitzen ebenfalls bräunt, Bleiessig einen weissen aus schiefen Prismen bestehenden Niederschlag, der sich am Licht schwarz färbt.

Die Verbrennung der Substanz muss von Anfang an im Sauerstoffstrom geschehen, weil sonst wahrscheinlich wegen Entweichens von unverbranntem Acetylen stets Verluste an Kohlenstoff und Wasserstoff eintreten. Die folgenden Analysen sind mit gekörntem Kupferoxyd, in welchem die Substanz möglichst gut vertheilt war, ausgeführt worden.

Die Formel  $C_6H_2O_4 + H_2O$  verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	46.1	46.0	45.8 pCt.
H	2.5	2.5	2.4 »

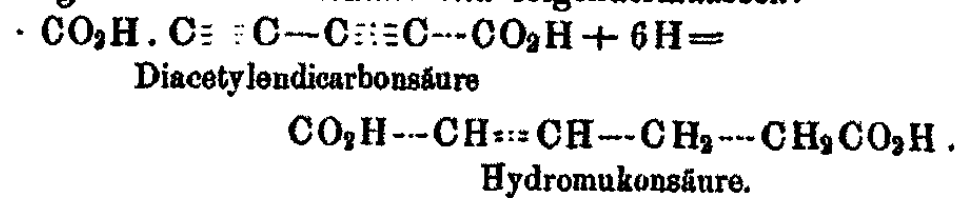
Wie man sieht, enthält die Substanz Krystallwasser, welches nicht zu entfernen ist, da man Wärme zur Austreibung desselben nicht anwenden darf. Um nun den Beweis zu führen, dass dieses Wasser nicht etwa mit dem Kohlenstoff der Säure in Verbindung steht, wurde dieselbe mit Natriumamalgam reducirt. Die Diacetylendicarbonsäure muss nämlich hierbei schliesslich Adipinsäure, eine sauerstoffhaltige Säure



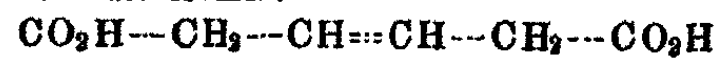
dagegen eine Oxysäure liefern. In der That wurde nun auch Adipinsäure erhalten und durch gemässigte Reduktion Hydromukonsäure.

#### Hydromukonsäure.

Natriumamalgam wird mit eiskaltem Wasser übergossen und unter fortwährender Abkühlung das Ammonsalz der Diacetylendicarbonsäure hinzugefügt. Nach 12stündigem Stehen extrahirte Aether aus der angesäuerten Flüssigkeit eine farblose in Wasser sehr schwer lösliche Säure, welche in Prismen krystallisirt, bei 195° schmilzt und alle Eigenschaften der Hydromukonsäure<sup>1)</sup> besitzt. Das Silbersalz enthält 60.2 pCt. Silber, für  $C_6H_8Ag_2O_4$  berechnet sich 60.3 pCt. Silber. Die Entstehung dieser Säure erklärt sich folgendermaassen:



Es ergibt sich hieraus, dass der Hydromukonsäure die obige Formel und nicht die isomere



zukommt, welche wahrscheinlich der von Klimenko<sup>2)</sup> durch Behandlung von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Silberoxyd erhaltenen Parakrylsäure zuschreiben ist.

#### Adipinsäure.

Reducirt man Diacetylendicarbonsäure<sup>3)</sup> erst in der Kälte und dann noch 10 Stunden bei der Temperatur des Wasserbades mit Natriumamalgam, so entzieht Aether der angesäuerten Flüssigkeit Adipinsäure, vollständig identisch mit der von Wislicenus<sup>3)</sup> aus  $\beta$ -Jodpropionsäure dargestellten Säure, wie eine genaue Vergleichung zeigte. Die Säure krystallisirte aus Aether in federförmig vereinten Nadeln, aus Wasser in zu Warzen gruppirten Prismen, schmilzt bei 148—149° und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Analyse des Silbersalzes bestätigte weiter die Identität:

	Ber. für $C_6H_8Ag_2O_4$ .	Gefunden
C	20.0	19.9 pCt.
H	2.2	2.2 »
Ag	60.0	60.1 »

Bei der Darstellung der Hydromukonsäure und der Adipinsäure zeigte sich der beachtenswerthe Umstand, dass die Diacetylendicarbon-

<sup>1)</sup> Bode, Ann. Chem. Pharm. 132, 99.

<sup>2)</sup> Beilstein I, 362.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 149, 220.

säure durch die Reduktion zum Theil in Propionsäure gespalten wird, und zwar etwa zu  $\frac{2}{5}$ . Die Säure wurde mit Wasserdampf übergetrieben, in das Kalksalz verwandelt und dies nach dem Trocknen im Wasserbade analysirt. Nach Linne mann<sup>1)</sup> ist dies Salz  $(C_3H_5O_2)_2Ca + H_2O$  zusammengesetzt, gefunden wurde  $Ca = 20.0$  pCt., berechnet 19.6 pCt.

Der Zusammenhang der Kohlenstoffatome in dem Diacetylen ist also schon so gelockert, dass nascirender Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ihn aufzuheben vermag.

Erhitzt man die wässrige Lösung eines sauren Salzes der Diacetylendicarbonsäure, so entweicht Kohlensäure und die Lösung giebt nach dem Ansäuern an Aether eine krystallisirende Säure ab, welche mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben, schnell roth werdenden Niederschlag liefert, der ganz wie Acetylenkupfer aussieht, bei der Zersetzung aber einen äusserst charakteristischen Geruch entwickelt. Es ist dies ein durchaus ähnliches Verhalten, wie es Bandrowski bei der Acetylendicarbonsäure constatirt hat. Die Diacetylendicarbonsäure geht offenbar in die Diacetylenmonocarbonsäure, und diese endlich durch Einwirkung der Kupferverbindung in das freie Diacetylen über. Man sieht hieraus, dass es aller Wahrscheinlichkeit nach gelingen wird, noch längere Ketten von Kohlenstoffatomen aufzubauen, wenn nicht die schon bei den Diacetylenverbindungen zu Tage tretende leichte Zersetzbarkeit einen Strich durch die Rechnung machen sollte. Im günstigen Falle stehen jedenfalls interessante Resultate zu erwarten, da eine derartige Anhäufung von reinen Kohlenstoffatomen aller Wahrscheinlichkeit nach zu neuen Aufschlüssen über die Natur des freien Kohlenstoffs führen dürften, von dem wir trotz der unabsehbar grossen Zahl von Kohlenstoffverbindungen doch noch so sehr wenig wissen.

Schliesslich sage ich Herrn Dr. Homolka für die eifrige und erfolgreiche Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat angedeihen lassen, meinen besten Dank.

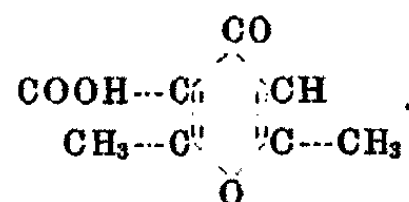
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 160, 220.

136. W. H. Perkin (junior): Notiz über die Einwirkung von Anilin auf den Methyläther der Dehydracetsäure.

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

(Eingegangen am 12. März.)

Vor kurzer Zeit <sup>1)</sup> habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass die wahrscheinlichste Constitutionsformel für die Dehydracetsäure die folgende sei:



Um einen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung beizubringen, wurde zunächst das Verhalten der Säure und ihres Methyläthers gegen Ammoniak und Amine studirt, da es wahrscheinlich war, dass in einem Körper von einer solchen Constitution der zwischen zwei Kohlenstoffatomen sitzende Sauerstoff durch NH u. s. w. ersetzt werden würde, unter Bildung von dem Pyridin verwandten Körpern. Das Experiment hat bewiesen, dass dies in der That auch der Fall ist.

Uebergiesst man den Methyläther der Dehydracetsäure mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak, so löst er sich zuerst auf und nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei feiner Nadeln, die vollständig verschieden von dem Dehydracetamid sind.

Ganz analog verhält sich der Aether gegen Anilin. Die bei dieser letzten Reaktion entstehenden Körper habe ich zuerst genauer untersucht.

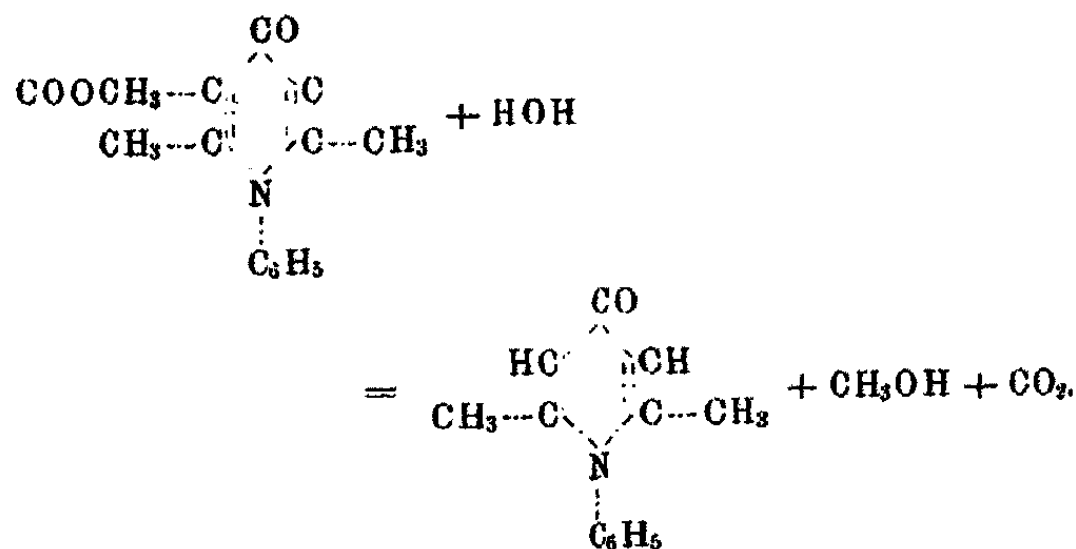
Giebt man zu einer Lösung des Dehydracetsäuremethyläthers in wenig Methylalkohol einige Tropfen Anilin hinzu und erwärmt gelinde, etwa  $\frac{1}{4}$  Minute, so vereinigen sich die beiden Körper quantitativ zu Pyridinderivaten.

Um diese zu isoliren, wird das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und etwa 12 Stunden stehen gelassen, wobei eine kleine Quantität eines in schönen, langen, farblosen Nadeln krystallisirenden Körpers sich ausscheidet, welcher, von der Flüssigkeit getrennt und einmal umkrystallisirt, sofort rein ist.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 218.





Er schmilzt bei 197°. In warmem Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, schwerer dagegen in Benzol. Aus der heissen Lösung in Wasser oder Benzol krystallisirt er beim Abkühlen in farblosen Nadeln. Beim Erhitzen destillirt er fast unzersetzt.

Das Platindoppelsalz erhält man leicht durch Versetzen einer ziemlich concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid als ein gelbes Pulver, welches aus Wasser in schönen Nadeln auskrystallisirt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet für (C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NOHCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	38.52	38.68	—	
H	3.46	3.97	—	»
Pt	24.32	24.09	24.13	»

Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Körper beschäftigt.

Das mir soeben zugehende Heft 4 der diesjährigen Berichte enthält eine Notiz von Hrn. Ludwig Haitinger über die Dehydracetsäure, worin der Verfasser die Einwirkung von Ammoniak auf die freie Säure beschreibt.

Da die von ihm beschriebenen stickstoffhaltigen Körper sehr wahrscheinlich mit den von mir durch die Einwirkung von Ammoniak auf den Dehydracetsäuremethyläther erhaltenen, aber noch nicht analysirten Körpern identisch sind, werde ich, um jede Collision zu vermeiden, dieselben nicht weiter untersuchen.

137. **Otto Hess: Ueber einige Benzoylderivate aromatischer Amine.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. März.)

In Folge der neuerdings, namentlich von der badischen Anilin und Sodafabrik in Ludwigshafen, zur Herstellung von Farbstoffen verwendeten aromatischen Amidoketone aus Chlorkohlenoxyd und tertiären aromatischen Monoaminen<sup>1)</sup>, beansprucht die Darstellung solcher Verbindungen ein erhöhtes Interesse.

Bekanntlich kennt man bisher zwei methylierte Amidobenzophenone, von welchen die Paraverbindung von O. Doebner<sup>2)</sup> einerseits durch Spaltung des Malachitgrüns mittelst Salzsäure, andererseits synthetisch aus Benzoanilin gewonnen worden ist und zweitens das sogenannte Monobenzoyldimethylanilin von O. Fischer<sup>3)</sup>. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylanilin erhielt Michler<sup>4)</sup> eine Substanz, welche er als Dibenzoyldimethylanilin bezeichnet hat.

Es schien nun möglich, durch veränderte Bedingungen, auf dem von Michler betretenen Wege auch das Monobenzoyldimethylanilin zu gewinnen.

Bei meinen zu diesem Zweck angestellten Versuchen bin ich jedoch zu ganz anderen Resultaten gelang. Es war mir nicht möglich, auf diesem Wege Dimethylamidobenzophenon in erheblichen Quantitäten zu gewinnen. Aber auch den Michler'schen Körper vermochte ich, trotz mannigfacher Variirung des Versuchs nicht zu erhalten. Vielmehr verläuft die Reaktion ganz anders, indem bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin Abspaltung von Methyl eintritt, selbst wenn man genau nach den Angaben Michler's arbeitet.

Woher die Verschiedenheit in den Resultaten Michler's und den meinigen kommt, vermag ich vor der Hand nicht zu entscheiden.

Auch bei den anderen tertiären Basen, wie Diäthylanilin, Dimethyl- $\alpha$ - und  $\beta$ -naphthylamin wurden als Hauptprodukte keine Ketone erhalten, sondern Verbindungen, welche nach ihrem Verhalten als Benzoylderivate secundärer Basen zu betrachten sind.

**Benzoylmonomethylanilin.**

Benzoylchlorid wird mit überschüssigem Dimethylanilin am Rückflusskühler längere Zeit auf 190° erhitzt. Das Gemisch färbt sich erst

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, Ref. 60.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 958.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 210, 266. Diese Berichte XIII, 2225.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 1901.

grün, dann gelbroth und der Siedepunkt desselben steigt bedeutend. Die erkaltete Masse ist grün gefärbt und hat Syrupconsistenz. Durch Behandeln mit verdünnter Säure wird das überschüssige Dimethylanilin leicht entfernt. Das zurückbleibende gelbe Oel wird direkt destillirt; die Hauptmenge desselben geht zwischen 315 und 330° als hellgelb gefärbtes Oel über, das beim Stehen in der Kälte bald erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus leichtsiedendem Ligroin erhält man grosse fast wasserhelle Krystalle, die bei 63° schmelzen. Sie gehören, nach den Untersuchungen des Hrn. E. v. Raumer, dem monoklinen System an.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$
H	6.1	6.16 pCt.
C	79.6	79.6 >
N	6.8	6.63 >

Das Benzoylmonomethylanilin ist in Wasser nicht löslich, leicht dagegen in allen andern gebräuchlichsten Lösungsmitteln. Mit Wasserdämpfen ist es ziemlich schwer flüchtig.

Beim Erhitzen mit Chlorzink oder mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° wird es glatt in Monomethylanilin und Benzoesäure zerlegt.

Dass die von mir erhaltene Substanz in der That Benzoylmonomethylanilin ist, ergibt sich auch aus der glatten Synthese derselben aus Monomethylanilin und Benzoylchlorid. Die Vereinigung dieser beiden Körper erfolgt beim Zusammenschütten, wobei eine Temperaturerhöhung von über 100° eintritt. Das Benzoylmonomethylanilin entsteht auch beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Dimethylanilin im geschlossenen Rohr auf 180°. Beim Oeffnen der Röhre wurde die Anwesenheit von Chlormethyl constatirt.

Bei Wasserbadtemperatur oder bei 150° im geschlossenen Rohr fand keine Einwirkung statt.

Beim Umkrystallisiren des Rohprodukts schied sich in der Mutterlauge ein Oel ab, aus dem eine geringe Menge Monobenzoyldimethylanilin isolirt werden konnte. Dieser Körper ist offenbar identisch mit Doebner's Paraverbindung, da er den gleichen Schmelzpunkt zeigt und mit Dimethylanilin und dreifach Chlorphosphor Bittermandelölgrün liefert.

Das Benzoylmonomethylanilin giebt beim Nitriren mit Salpeter in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure zwei Nitroverbindungen, von denen die eine, die nach der Analyse eine Mononitroverbindung ist, sich durch ihr Krystallisationsvermögen auszeichnet.

Aus einer mit Ligroin versetzten Benzollösung derselben erhält man schöne gelbe, säulenförmige Krystalle, die Hr. E. v. Raumer als dem triklinen System angehörig gefunden hat.

Sie schmelzen bei 111°. Eine Stickstoffbestimmung ergab

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$
N	10.7	10.9 pCt.

Die andere Verbindung scheint zwei Nitrogruppen aufgenommen zu haben.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_5$
N	13.68	13.9 pCt.

Dieser Körper schmilzt bei 136° und krystallisirt aus Alkohol in feinen schwefelgelben Nadeln.

#### Benzoylmonoäthylanilin

erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Diäthylanilin mit Benzoylchlorid am aufsteigenden Kühler bei 200°. Die Reaktionsmasse, die gewöhnlich grün gefärbt ist, wird mit verdünnter Säure behandelt, abgehoben und direkt destillirt. Das gelbgefärbte Oel siedet im Vacuum (von 620 mm) bei 260° und krystallisirt nach längerem Stehen über Schwefelsäure in der Kälte.

Das Rohprodukt löst sich leicht in Aether. Giebt man zu einer solchen Lösung Ligroin und lässt ruhig stehen, so erhält man grosse, dem Benzoylmonomethylanilin sehr ähnliche Krystalle, die bei 60° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
N	6.39	6.2 pCt.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Aether, Alkohol, Chloroform, Essigäther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff ist das Benzoylmonoäthylanilin leicht, in Wasser dagegen unlöslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° spaltet es sich in Monoäthylanilin und Benzoesäure.

#### Benzoylmonomethyl- $\alpha$ -naphtylamin.

Benzoylchlorid wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethyl- $\alpha$ -naphtylamin im Oelbad am Rückflusskühler auf 170—190° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird Alkali zugegeben und mit Wasserdampf destillirt, um das überschüssige Naphtylamin zu entfernen. Die zurückbleibende gelblich grün gefärbte Masse erstarrt beim Erkalten fast ganz. Auf Thonteller gebracht, zerfällt sie in ein gelbgrünes Krystallpulver, das in heissem Benzol gelöst wird. Mit Thierkohle lässt sich diese Lösung leicht entfärben; setzt man zum Filtrat Ligroin, so erhält man nach längerem Stehen schöne, wasserhelle Krystalle vom Schmelzpunkt 121°. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:



	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}NO$
H	5.99	5.74 pCt.
C	82.74	82.75 »
N	5.5	5.36 »

das Benzoylmonomethyl- $\alpha$ -naphthylamin ist in Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol.

**Benzoylmonomethyl- $\beta$ -naphthylamin.**

Das  $\beta$ -Derivat wird ganz analog der vorher beschriebenen Verbindung aus Benzoylchlorid und Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin als schweres gelbes Oel erhalten, das nach längerer Zeit erstarrt. Aus einer eingeeengten Benzollösung krystallisirt es in gelben glänzenden Krystallblättchen, die bei  $169^{\circ}$  schmelzen.

Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung  $C_{18}H_{15}NO$

	Gefunden	Berechnet
H	6.01	5.74 pCt.
C	82.75	82.75 »
N	5.4	5.36 »

Diese Verbindung ist in allen oben erwähnten Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das  $\alpha$ -Derivat, verhält sich aber sonst ganz wie dieses. Beide sind sehr beständig und werden weder durch anhaltendes Kochen mit Natriumamalgam noch durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak angegriffen. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $200^{\circ}$  zerfallen beide glatt in Benzoesäure und Monomethylnaphthylamin.

**138. C. Paal und J. Tafel: Thiophen aus Erythrit.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. März.)

Die Gruppe ---CHOH---CHOH---CHOH---CHOH---, welche in der Schleimsäure enthalten ist, geht, wie wir kürzlich<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, bei geeigneter Behandlung mit Schwefelwasserstoff in den Thiophenring über.

Der einfachste Körper, in welchem dieser Atomkomplex sich findet, ist der Erythrit.



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 456.

Es liess sich erwarten, dass aus ihm direkt Thiophen erhalten werden könne. Erhitzt man ein Gemenge von Erythrit und Phosphor-pentasulfid im Proberöhrchen, so tritt heftige Reaktion ein. Die entweichenden Dämpfe lassen sich condensiren und im Destillat kann durch die bekannten Farbenreaktionen das Thiophen mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Um die stürmische Reaktion zu mässigen, setzten wir der Mischung Sand zu.

Ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Erythrit, 1 Gewichtstheil Phosphor-pentasulfid und 10 Gewichtstheilen Sand wurde aus kleinen Retorten destillirt. Das Destillat, etwa 12 pCt. vom Gewichte des angewandten Erythrits, wurde fraktionirt und das zwischen 70° und 95° Uebergehende für sich aufgefangen. Der in beträchtlicher Menge bleibende Rückstand zeigte noch deutliche Indopheninreaktion.

Zur weiteren Reinigung behandelten wir das Destillat mit Natrium, welches nur wenig darauf einwirkte. Von diesem abdestillirt stellte es eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch dar, welche die für das Thiophen charakteristischen Farbenreaktionen zeigte. Ihre Menge war nur gering, sie betrug etwa den dritten Theil des ursprünglichen Destillats. Eine Schwefelbestimmung ergab, dass noch keineswegs reines Thiophen vorlag,

gefunden: 29.68 pCt. S,

woraus sich ein Gehalt von 77.90 pCt. an Thiophen berechnet.

Die Kostspieligkeit des Materials hindert uns, grössere Mengen desselben zu verarbeiten und das Thiophen in reinem Zustande zu isoliren.

### 139. Wilhelm Hess und August Bernthsen: Ueber Amido- und Oxyderivate des Phenylacridins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 12. März.)

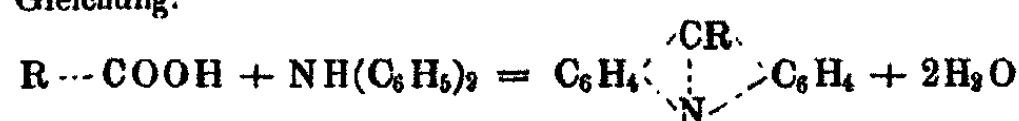
Wie die früher beschriebenen, zum Theil in Gemeinschaft mit F. Bender und J. Traube ausgeführten Untersuchungen des einen von uns<sup>1)</sup> ergeben haben, ist es eine allgemeine Eigenschaft organischer Säuren, mit Diphenylamin unter dem Einflusse condensirender Mittel, wie Chlorzink, zu eigenthümlichen Basen zusammenzutreten. Diese

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 224, 1—56; siehe auch diese Berichte XV, 3011; XVI, 767, 1302 u. 1971; XVII, 1509.

sind als »Acridine« bezeichnet worden, weil sich das niederste

Homologe  $C_{13}H_9N$ , gleich  $C_6H_4$    $C_6H_4$ , aus Ameisensäure und

Diphenylamin entstehend, als identisch mit dem schon länger bekannten Acridin erwiesen hat, welches von Graebe und Caro <sup>1)</sup> aus dem Steinkohlentheer isolirt worden ist. Diese Acridine entstehen nach der Gleichung:



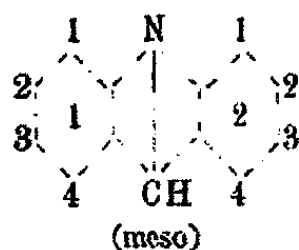
aus je einem Molekül der Componenten unter Austritt zweier Moleküle Wasser.

Es war nun festzustellen, wie weit diese synthetische Methode einer Verallgemeinerung fähig sei, und es ist bereits früher <sup>2)</sup> angekündigt worden, dass einerseits Amido- und Oxysubstitutionsprodukte des Diphenylamins, andererseits analog substituirte aromatische Säuren auf ihr Verhalten in der angedeuteten Richtung geprüft werden sollten. So konnte man aus Amidodiphenylamin und Benzoesäure ein im Acridinkern <sup>3)</sup>, aus Diphenylamin und Amidobenzoësäure ein im Phenyl-

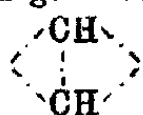
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 158, 265.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 224, 55.

<sup>3)</sup> Zur genaueren Bezeichnung der verschiedenen möglichen isomeren Acridinderivate



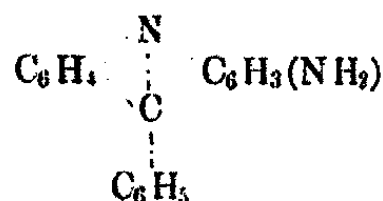
schlage ich vor, die durch Substitution des Wasserstoffs der Mittelgruppe entstehenden Acridine als Mesoverbindungen, die durch Ersetzung der Wasserstoffatome der Benzolkerne (1) und (2) hervorgehenden als B- (resp. nach Bedürfniss als B-B'-) Verbindungen zu bezeichnen. Die Stelle der Substitution in diesen Kernen ist dann wie in den Chinolinderivaten durch Beifügung des Ortes 1, 2, 3, 4, vom Stickstoff aus gezählt, (oder der Präfixe *o*-, *m*-, *p*-, *ana*-) zu kennzeichnen. Es wäre das eine den Baeyer'schen Vorschlägen (diese Berichte XVII, 960) conforme Nomenklatur, welche sich jenen freilich noch weiter nähern würde, wenn man die Ersetzung in der Mittelgruppe durch »Py« bezeichnen wollte. Indessen lässt die letztere die Beziehungen der Acridin- zu den Anthracenderivaten nicht hervortreten, während die oben gewählte Bezeichnung »Mesoverbindungen« auch auf die durch Substituierung in der Mittelgruppe



des Anthracens entstehenden Derivate ohne Weiteres anwendbar wäre.

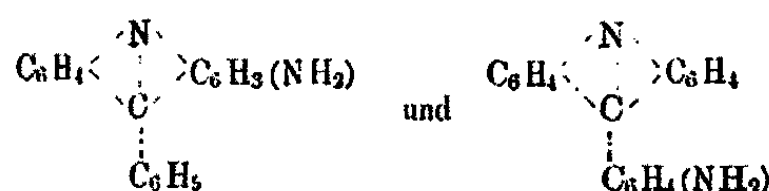
rest amidirtes Phenylacridin, aus Oxydiphenylamin und Benzoësäure ein im Acridinkern hydroxyliertes Phenylacridin erwarten.

Die bezüglichen Reaktionen haben sich wenigstens theilweise verwirklichen lassen; ihre Ausführung ist aber auf grössere Schwierigkeiten gestossen, als dies anfänglich erwartet werden konnte. Schon das Phenylamidoacridin aus *p*-Amidodiphenylamin,

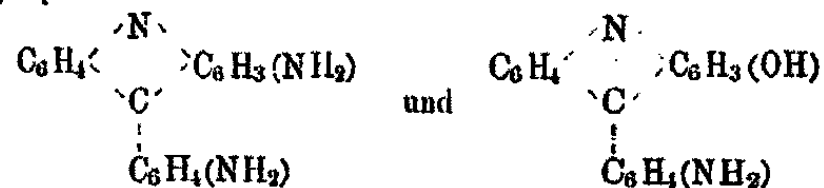


entsteht in nur geringer Ausbeute, und das aus *p*-Amido- (oder *p*-Nitro-) benzoësäure erwartete isomere Acridin

Demnach würden z. B. die isomeren Acridine



als Mesophenyl-B3 amidoacridin und Mesoamidophenylacridin, das Chrysanilin und das Chrysophenol

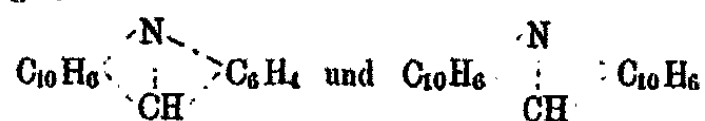


nach den weiter unten folgenden Ausführungen als Mesoamidophenyl-B2-amidoacridin und Mesoamidophenyl-B2-oxyacridin zu bezeichnen sein. Statt »Meso« könnte man natürlich auch kurzweg »Ms« setzen.

Da, wo der Ort der Substitution noch unbekannt, ist dies durch Einklammerung des Wortes (-acridin) zu bezeichnen: ein Dimethyl(acridin) wäre also ein solches von unbekannter Constitution.

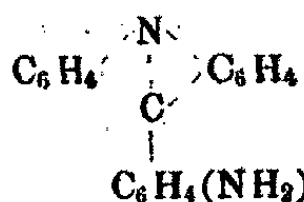
Es muss hervorgehoben werden, dass gemäss obiger Vorschläge die schon beschriebenen Methyl-, Phenyl-, Butylacridine nunmehr als »Mesomethyl-, -phenyl-, -butylacridin«, die Acridylbenzoësäure als »Acridylmosobenzoësäure« zu benennen sind.

Desgleichen sollte man, um sonst unvermeidlichen zukünftigen Verwechslungen vorzubeugen, die zwei von der Theorie vorauszusehenden Acridine

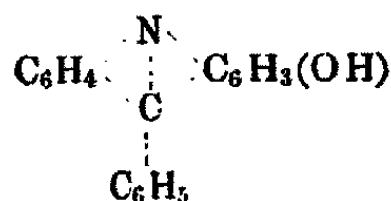


als »Phenaphtacridin« und »Naphtacridin«, somit das von Claus und Richter (diese Berichte XVII, 1590) dargestellte Phenylderivat des ersteren als »Mesophenylphenaphtacridin« statt als »Phenylbenznaphacridin« bezeichnen.

Bernthsen

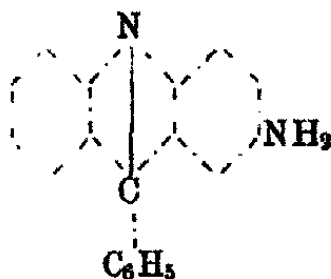


konnte nicht einmal in zur Analyse hinreichender Menge gewonnen werden. Auch aus *p*-Oxydiphenylamin und Benzoësäure wurde das erwartete Oxyphenylacridin



nur in geringer Menge gewonnen, liess sich hingegen relativ leicht aus dem genannten Phenylamidoacridin durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure darstellen.

Mesophenyl-B 3-amidoacridin,



Das *p*-Amidodiphenylamin ist von Nietzki und Witt<sup>1)</sup> durch Spaltung des Natriumsalzes seiner Sulfosäure, Phenylamidoazobenzol, oder des Tropäolins mittelst Zinkstaub und Essigsäure dargestellt worden. Wir haben uns des käuflichen Orange IV (phenylamidoazobenzolsulfosaures Natron) bedient, im Uebrigen die Vorschriften der genannten Forscher befolgt und die gewonnene Base zuletzt noch durch Destillation — am besten im Wasserstoffstrome — gereinigt. Sie siedet bei ungefähr 354° und erstarrt in der Vorlage strahligkrystallinisch.

1 Mgt. Amidodiphenylamin wird mit 2 Mgt. Benzoësäure, dem Doppelten der theoretisch nothwendigen Menge und einer Gewichtsmenge Chlorzink, welche so gross war als das Gewicht der beiden anderen Bestandtheile zusammen, zuerst 8 Stunden auf 220—230° und dann noch 2—3 Stunden auf 240—250° erhitzt. Die weitere Behandlung der Schmelze betreffend, haben wir es praktisch gefunden, dieselbe möglichst zu zerkleinern und in einem verschlossenen Kolben mit überschüssigem Ammoniak einige Stunden unter häufigem Umschütteln

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 259; 1402.

stehen zu lassen. Dabei gehen Chlorzink und überschüssige Benzoesäure in Lösung. Der Rückstand wird nach dem Filtriren mehrmals mit ziemlich starker Salzsäure ausgekocht, wodurch die neue Base in Lösung geht und zugleich etwa gebildete Benzoylverbindung derselben verseift wird<sup>1)</sup>. Es bleibt dabei ziemlich viel Harz ungelöst. Die Lösung ist stark roth gefärbt und giebt bei Zusatz von Ammoniak eine voluminöse, gelbe, flockige Ausscheidung von Mesophenylamidoacridin, welche abfiltrirt oder mit Aether aufgenommen und durch Abdestilliren des letzteren erhalten wird. Unverändertes Amidodiphenylamin wurde dabei nicht mehr beobachtet. Die erhaltene Ausbeute an Phenylamidoacridin ist recht gering, sie betrug z. B. bei Verarbeitung von 80 g Amidodiphenylamin bloss 10–12 g.

Das Mesophenylamidoacridin resultirt in amorpher Form. Es löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht auf, fällt aber beim Verdunsten derselben stets als braunes Harz nieder. Seine Salze mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure hinterbleiben beim Eindampfen ihrer Lösungen ebenfalls als braune harzartige Massen. Vielfach variierte Versuche, die Base, Salze oder sonstige Derivate derselben in krystallisirter Form zu erhalten, blieben erfolglos und seien daher hier übergangen. Zu ihrer Reinigung haben wir sie deshalb mehrmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, die Fällung in Benzol gelöst, nach dem Verdunsten des letzteren wieder mit Salzsäure aufgenommen u. s. w. Die Analysen fielen in Folge dieser Schwierigkeiten nicht befriedigend aus, indessen nähern sich die gefundenen Werthe den berechneten doch genügend, um zu beweisen, dass dem Körper in der That die erwartete Zusammensetzung zukommt<sup>2)</sup>.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2$	Gefunden
C 84.44	83.82 pCt.
H 5.19	4.94 »
N 10.38	9.68 »

Auch das Platinsalz konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Es wurde durch fraktionirte Fällung als rother amorpher Niederschlag erhalten, der, wie die freie Base selbst, im Vacuum getrocknet wurde. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt es

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu übrigens die Anmerkung auf Seite 690.

<sup>2)</sup> Die Abweichungen liessen sich leicht durch die Annahme erklären, dass die Base noch etwas Benzoylverbindung beigemengt enthalte, welche durch das Ausziehen mit heisser Salzsäure noch nicht verseift worden wäre. Dem widerspricht nur die leichte Verseifbarkeit des Acetylprodukts schon beim Erwärmen mit Salzsäure (s. u.).

sich leicht. Die erhaltenen Zahlen stimmen indessen wenigstens annähernd zur Theorie:

Berechnet für $(C_{19}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	48.03	47.13 pCt.
H	3.16	3.14 »
Pt	20.48	20.11 »

Nach der Zusammensetzung dieses Salzes ist die Base also einsäurig.

Das Phenylamidoacridin ist in freiem Zustande gelb, die Lösungen seiner Salze sind roth und fluoresciren kaum, während die Lösung der freien Base in Benzol oder Aether eine prachtvoll grüne Fluorescenz besitzt. Hierin gleicht der Körper ausserordentlich dem Chrysanilin, welches ja nach den Arbeiten von O. Fischer und G. Körner<sup>1)</sup> ein Diamidophenylacridin ist. Ebenso wie Chrysanilin ist auch das obige Phenylamidoacridin ein Farbstoff; es färbt Seide heller gelbbräunlich und nicht so schön wie Chrysanilin. Ebenso wie die Base des Chrysanilins schmilzt auch Phenylamidoacridin schon auf dem Wasserbade zu einem braunen Harze zusammen.

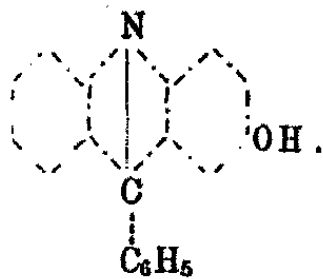
Erhitzt man die Base mit Chloroform und alkoholischem Kali, so erhält man eine deutliche Carbylaminreaktion.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird ein Acetylderivat erhalten, welches noch basische Eigenschaften besitzt und sich in Säuren löst. Es ist hellgelb, krystallisirt anscheinend ebenfalls nicht und wird schon beim Kochen mit verdünnter Salzsäure leicht verseift.

Mit Zinkstaub und Salzsäure lässt sich die Amidobase in der Wärme leicht reduciren. Es entstehen zwei Hydroprodukte, von denen das eine noch basische Eigenschaften besitzt und aus der salzsauren Lösung durch Fällen mit Ammoniak erhalten wird. Es krystallisirt aus Aether, dem man ein wenig Alkohol zugesetzt hat, in kleinen, weissen, silberglänzenden Blättchen; beim Erhitzen fängt es bei 181° an sich zu bräunen und sintert stark zusammen; bei 192° ist es vollständig geschmolzen. Das andere, in Salzsäure unlösliche Hydroprodukt befindet sich als Niederschlag bei dem überschüssigen Zinkstaub, kann demselben durch heissen Alkohol entzogen werden und krystallisirt aus Aether in kleinen weissen undeutlichen Krystallen, die bei 155—160° schmelzen. Die Umständlichkeit der Beschaffung grösserer Mengen Materials liess uns zur Zeit von weiteren Versuchen in dieser Richtung absehen, indess halten wir es nicht für unmöglich, dass gerade aus einem der krystallisirten Hydroprodukte sich die Base regeneriren und in chemisch reiner, möglicherweise dann nicht mehr amorpher Form gewinnen lasse.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 203.

## Mesophenyl-B3-Oxyacridin



Wird *p*-Oxydiphenylamin, welches nach der Methode von Calm<sup>1)</sup> aus Anilin und Hydrochinon mit Chlorzink oder Chlorcalcium leicht erhalten werden kann, mit der theoretischen Menge Benzoësäure und einer dem Gesamtgewicht der beiden Körper gleichen Menge Chlorzink einen Tag lang auf 220—240° erhitzt, so erhält man bei zweckmässiger Verarbeitung der Schmelze in geringer Menge ein in Natronlauge lösliches Produkt, welches das gesuchte Phenylxyacridin ist. Leichter lässt sich derselbe Körper aus dem vorstehend beschriebenen Phenylamidoacridin darstellen. Bekanntlich hat W. Claus<sup>2)</sup> gefunden, dass Chrysanilin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 160—180° eine Amidogruppe gegen die Hydroxylgruppe austauscht und in das sogenannte Chrysophenol übergeht. Dies bewog uns, einen gleichen Versuch mit unserem Phenylamidoacridin anzustellen. Wir erhitzen dasselbe mit einem starken Ueberschuss von concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 200—220°. Die vorher rothe Lösung war dann gelb geworden und war erfüllt mit kleinen gelben, zu Büscheln vereinigten Nadelchen, dem salzsauren Salz des Phenylxyacridins. Der Röhreninhalt wurde bei gelinder Wärme in Wasser gelöst, von ungelöstem Harz abfiltrirt, die Lösung mit überschüssiger Natronlauge versetzt, wiederum filtrirt und bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet. Es entstand ein gelber Niederschlag, der mit Aether aufgenommen wurde. Der Aether wurde verjagt und der Rückstand zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisirt. Die bei 100° getrocknete Substanz enthielt noch 0.44 pCt. Asche; sie gab bei der Analyse nach Abzug derselben folgende Zahlen:

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> NO	Gefunden
C	84.13	84.06 pCt.
H	4.80	4.84 »
N	5.17	5.46 »

Der Körper ist mithin das erwartete Phenylxyacridin. Es stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem aus *p*-Oxydiphenylamin er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2786; XVII, 2491.

<sup>2)</sup> O. Fischer, diese Berichte XVII, 203.

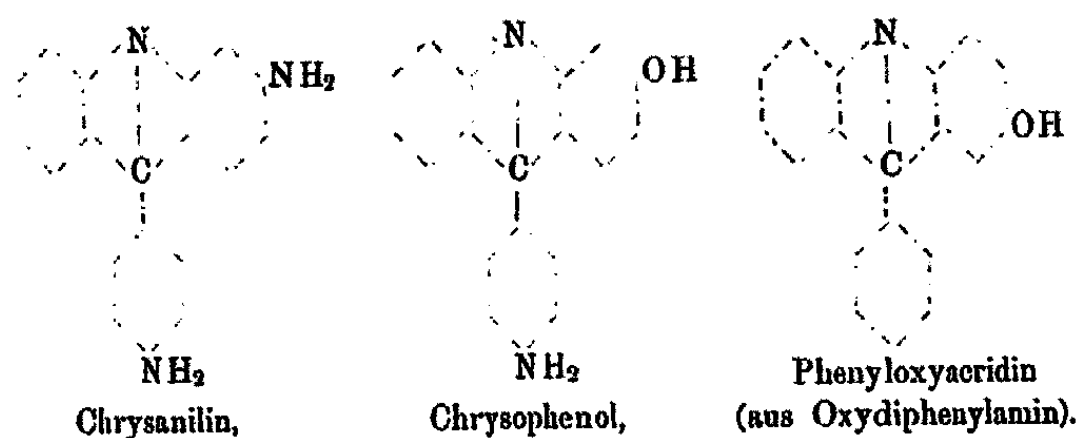


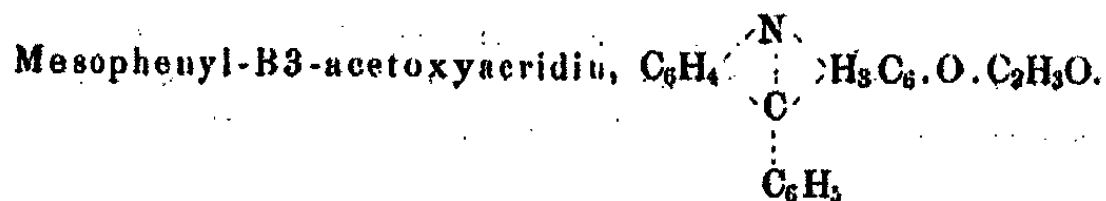
haltenen Produkt überein. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in dünnen gelben Täfelchen oder Blättchen, aus Aether und aus starkem Alkohol in dünnen, schief abgeschnittenen Prismen. Beim Erhitzen färbt es sich gegen 260° braun und ist bei 275° stark zusammengesintert, aber noch nicht vollständig geschmolzen, doch scheint der Schmelzpunkt nur wenige Grade höher zu liegen. Es löst sich in Alkohol und Eisessig leicht, etwas weniger in Aether und ziemlich schwierig in Benzol und Ligroin.

Die Substanz ist zugleich Base und Phenol. Sie löst sich sowohl in Säuren wie in kaustischen Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Chlorammonium oder, wie oben erwähnt, durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Die sauren wie alkalischen Lösungen sind gelb gefärbt und fluoresciren kaum, während die Lösung des freien Phenols in Aether oder Alkohol eine schwache blauviolette Fluorescenz besitzt.

Das salzsaure Salz ist in Wasser und verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löslich. Obschon es, wie oben angegeben, unter Druck aus starker Salzsäure in kleinen Krystallen sich ausscheidet, wurde es beim Arbeiten im offenen Gefäss beim Erkalten der heissen Lösung nur als Gallerte erhalten. Auch das Sulfat wurde nur als Gallerte beobachtet. Das Nitrat krystallisiert in hübschen verästelten Gebilden. Das Platinsalz bildet ebenfalls eine Gallerte, kann jedoch aus starker Salzsäure in kleinen rothen Kryställchen erhalten werden. Alle diese Salze sind ziemlich schwer löslich.

Das Verhalten des Mesophenyl-B-amidoacridins, welches die Amidogruppe im Acridinkern enthält, gegen Salzsäure macht es wahrscheinlich, dass auch im Chrysophenol, welches ja auf analoge Weise aus Chrysanilin entsteht, die Hydroxylgruppe sich in einem Benzolkern des Stammacridins befindet, während die zweite Amidogruppe des Chrysanilins sich im von der Benzoësäure herkommenden Phenylrest befindet und bei der Einwirkung der Salzsäure wie Paraamidobenzoësäure intakt bleibt:





Das acetylierte Phenylxyacridin bildet sich, wenn man Phenylxyacridin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden im Rohr auf 170—180° erhitzt. Man destillirt die grösste Menge des Anhydrids ab und kocht die restirende Flüssigkeit mit wenig Wasser. Die so erhaltene Lösung wird mit überschüssiger kalter Sodalösung versetzt und der entstandene hellgelbe Niederschlag, der zum Theil aus feinen Nadelchen besteht, mehrmals aus Aether umkrystallisirt, wodurch man derbe, schiefe, vierseitige, sehr stumpf zugespitzte und stark glänzende Prismen erhält. Aus verdünnter Essigsäure scheidet sich die Substanz in verzerrten Rhomben und linsenförmigen Gebilden ab, die vielfach kreuzweise verwachsen sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 173—174°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

	Ber. für $C_{21}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	80.51	80.10 pCt.
H	4.79	5.03 »

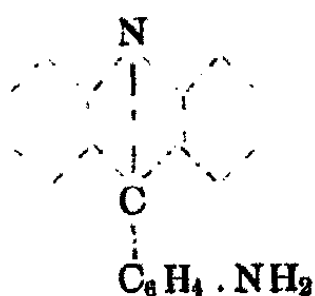
Der Körper ist in Säuren löslich, in Alkalien unlöslich.

Beim kurzen Kochen mit Natronlauge oder mit Salzsäure wird die Acetylgruppe abgespalten und Phenylxyacridin zurückgebildet.

Wie schon oben angeführt wurde, sind die Versuche, aus *p*-Nitrobenzoësäure resp. *p*-Amidobenzoësäure und Diphenylamin zu einem im Phenylrest substituirten Amidophenylacridin zu gelangen, wenig nach Wunsch ausgefallen. Beim Erhitzen von *p*-Nitrobenzoësäure mit Diphenylamin und Chlorzink trat, wie freilich kaum anders zu erwarten, durch die Gegenwart der Nitrogruppe eine heftige Reaction ein, die zu totaler Verkohlung führte. Aus Paraamidobenzoësäure, Diphenylamin und Chlorzink wurden hingegen, obschon erstere theilweise in Kohlensäure und Anilin zerfiel, in sehr geringer Menge zwei Substanzen erhalten, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol und Aether trennen liessen. Die leicht lösliche Verbindung ist entweder Acridin selbst, oder ein diesem in seinen Eigenschaften nahe stehendes Produkt, das Geruch, Intensität der brennenden Eigenschaften, Fluorescenz der Lösungen, Unlöslichkeit in Alkalien, Krystallisirbarkeit aus Wasser etc. mit ihm gemeinsam hat<sup>1)</sup>. (Das nur durch fraktionirte Fällung dargestellte Platinsalz gab 23.85 pCt. Pt,

<sup>1)</sup> Die Bildung von Acridin, falls dies selbst vorliegt, wäre wohl kaum anders zu erklären als durch Einwirkung von aus *p*-Amidobenzoësäure sich abspaltender Kohlensäure auf Diphenylamin unter gleichzeitigem Eintreten eines reducirenden Vorgangs.

berechnet für Acridinchloroplatinat 25.34 pCt.) Das in Alkohol und Aether schwerer lösliche Produkt wurde in so geringer Menge erhalten, dass es nicht analysirt werden konnte. Es scheint indessen das gewünschte Meso-amidophenyl-acridin von der Constitution



zu sein. Man erhält es aus Alkohol in kleinen gelben prismatischen Krystallen, welche bei etwa 215—220° schmelzen. Es giebt deutlich die Carbylaminreaktion. Farbstoffcharakter besitzt es nicht. Die verdünnten Lösungen seiner Salze besitzen eine bläulich-grüne Fluorescenz, sehr ähnlich derjenigen der Phenylacridinsalze.

Es scheint nach diesen Beobachtungen, dass der Eintritt einer Amidogruppe in den Phenylrest des Phenylacridins keine wesentliche Aenderung in den Eigenschaften des letzteren bedinge, während der Eintritt von Amid oder Hydroxyl in den eigentlichen Acridinkern dem Phenylacridin sofort einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter verleiht.

Die oben beschriebenen Versuche haben sich im Wesentlichen auf die Paraamidoverbindungen des Diphenylamins resp. der Benzoesäure beschränkt, lassen aber natürlich eine Ausdehnung auch auf Ortho- und Metaverbindungen zu, wodurch Isomere obiger Acridine entstehen können. Desgleichen werden, wenn die bezüglichen Synthesen sich verwirklichen lassen, durch Anwendung beiderseits amidirter, dimethylamidirter oder hydroxylierter Componenten eine Reihe basischer oder phenolartiger Substanzen von Farbstoffcharakter entstehen, welche alle mit dem Chysanilin nahe verwandt sein werden. Bezügliche Versuche sollen baldmöglichst in Angriff genommen werden. Es ist ferner die Darstellung von Nitro-, Amido-, Sulfo- und Oxyderivaten z. B. des leicht zugänglichen Methylacridins beabsichtigt zur Entscheidung der Frage, wie die Verhältnisse sich gestalten, wenn kein Phenyl, sondern nur ein Alkoholradikal der Fettreihe sich in der Mesogruppe befindet.

Weiter hat Hr. Dr. F. Bender neuerdings einige Versuche angestellt, aus Diphenylcarbaminsäuremethyläther,  $(C_6H_5)_2N\text{---}CO_2CH_3$ , ein Oxy- oder Methoxyacridin zu gewinnen; die Natur des daraus thatsächlich entstehenden acridinartigen Körpers ist bis jetzt aber noch

nicht aufgeklärt, zumal auf die Möglichkeit des Vorliegens eines alkaliunlöslichen Oxyacridins mit der Mesogruppe

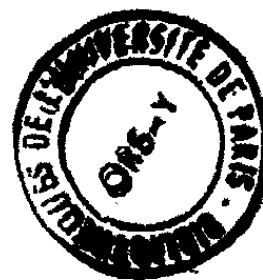
CO

NH

Rücksicht genommen werden muss. Ein gechlortes Acridin lässt sich vielleicht aus Diphenylcarbaminchlorid und Chlorzink erwarten.

Auch werden die Bemühungen fortgesetzt, eine Carbonsäure des Acridins,  $C_{13}H_9N(CO_2H)$ , welche s. Z. aus Methylacridin darzustellen vergeblich versucht wurde, auf anderem Wege zu erhalten. Nach vorläufigen Versuchen des Hrn. Dr. W. Hess wirkt Chromoxychlorid,  $CrO_2Cl_2$ , auf Methylacridin in Schwefelkohlenstofflösung ein unter Bildung einer alkalischen Silberlösung reduzierenden Substanz, welche möglicherweise der Aldehyd jener Carbonsäure ist.

Ich bitte die Herren Fachgenossen, mir die Ausarbeitung dieser und ähnlicher Versuche noch fernerhin überlassen zu wollen.



140. M. Ilinski und G. v. Knorre: Ueber eine neue Trennung von Nickel und Kobalt.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März von Hrn. Ilinski.)

Der Eine von uns<sup>1)</sup> hat bereits auf das eigenthümliche Verhalten einer alkoholischen Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphthol gegen eine Kobaltlösung hingewiesen und eine nähere Mittheilung darüber in Aussicht gestellt<sup>2)</sup>. Da weitere Versuche die Möglichkeit einer Trennung von Nickel und Kobalt vermittelt Nitroso- $\beta$ -naphthol wahrscheinlich machten, so haben wir das eingehendere Studium der Bedingungen der quantitativen Fällung sowie die Ausarbeitung der Trennungsmethode gemeinschaftlich unternommen.

Kobalto-nitroso- $\beta$ -naphthol.

Versetzt man eine neutrale, wässrige Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphtholnatrium<sup>3)</sup> mit überschüssiger Kobaltsalzlösung, so entsteht ein braunrother Niederschlag, welcher in Wasser spurenweise löslich ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2592.

<sup>2)</sup> O. Hoffmann, (diese Berichte XVIII, 46) will bereits 1883 diese Körper unter Händen gehabt haben, was er aber erst nach dem Erscheinen meiner Arbeit mittheilte.

M. Ilinski.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2585.

Berechnet für die  
Formel  $(C_{10}H_6O(NO))_2Co$   
Co 14.64

Die bei 105° getrocknete  
Substanz ergab  
14.34 pCt.

Dem Körper wird durch längeres Digeriren mit Kalilauge und sehr leicht durch Erwärmen mit Säuren (Salzsäure, Essigsäure), ein Theil des Kobalts entzogen, wobei die im Folgenden beschriebene purpurrothe Verbindung entsteht.

#### Kobalti-nitroso- $\beta$ -naphthol.

Diese Verbindung erhält man, wenn man statt der neutralen wässrigen Lösung des Nitrosonaphtholnatriums eine alkoholische, alkoholisch-wässrige, oder essigsäure Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphthol mit der Lösung eines neutralen, oder mit Salzsäure angesäuerten Kobaltsalzes versetzt. Sie bildet dann einen voluminösen, schön purpurrothen Niederschlag, welcher gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel in höchstem Grade beständig ist. Das Kobalt ist dadurch in seinen gewöhnlichen Reaktionen maskirt, nur beim Erwärmen mit Schwefelammonium wird unter Reduktion organischen Restes Schwefelkobalt gebildet. In rother rauchender Salpetersäure wie in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kobaltinitroso-naphthol, wird aber durch Wasser anscheinend unzersetzt wieder gefällt. 50 pCt. Essigsäure (spec. Gewicht 1.06) löst den Körper in der Siedehitze in minimaler Menge auf; nach dem Erkalten scheidet sich aber die Verbindung wieder vollständig ab. In starkem Alkohol ist sie beträchtlich, in verdünntem spurenweise, in Anilin und Phenol leicht löslich. Aus der Lösung in Anilin wird die Verbindung durch Salzsäure wieder ausgefällt. Beim Erhitzen verpufft sie, durch Zusatz von Oxalsäure lässt sich aber eine ruhige Veraschung erzielen. Kocht man die Verbindung mit starker Kalilauge, so ist zuerst keine Einwirkung wahrnehmbar, erst bei sehr starker Concentration nimmt die Flüssigkeit eine grüne Färbung an, welche von der Bildung von Nitroso- $\beta$ -naphtholkalium, das sich zum grössten Theil ausscheidet, herrührt. Beim Verdünnen mit Wasser findet eine Rückbildung der Kobaltverbindung statt.

Es wurden die Produkte verschiedener Darstellungsmethoden analysirt:

I. Der aus alkoholischer Lösung gefällte Niederschlag wurde mit Alkohol ausgekocht, darauf mehrmals in Anilin gelöst, aus dieser Lösung mit Alkohol gefällt, schliesslich mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

II. Die Verbindung wurde auf dieselbe Weise dargestellt, aber aus der Lösung in Anilin direkt mit Salzsäure ausgefällt (ohne Wiederholung der Operation).

III. Die Fällung wurde in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure vorgenommen, sorgfältig mit siedender, 50procentiger Essigsäure ausgewaschen und bei 125° getrocknet.

IV. Das oben beschriebene Kobaltonitroso- $\beta$ -naphthol wurde mit verdünnter, siedender Salzsäure behandelt, mit Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

V. Nitroso- $\beta$ -naphthol wurde in überschüssigem Kali gelöst, mit Kobaltlösung versetzt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, darauf durch verdünnte, heisse Salzsäure das Kobalhydroxyd entfernt und das schliesslich mit Wasser ausgewaschene Produkt bei 110° getrocknet.

	Berechnet für die Formel $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}(\text{NO})_2\text{Co}]$	Gefunden				
		I.	II <sup>1)</sup>	III.	IV.	V.
Co	10.26	9.90; 10.03	9.69	9.71; 9.85	10.48	10.31 pCt.
C	62.61	— —	63.65	— 62.86	—	— „
H	3.13	— —	3.72	— 3.56	—	— „
N	7.30	— —	7.20	— —	—	— „

Wir haben es also hier offenbar mit einer Kobaltverbindung zu thun und dadurch erklärt sich vielleicht das eigenthümliche Verhalten des Körpers<sup>2)</sup>. Bei der Ueberführung in die Kobaltverbindung wird ein Theil des Nitroso- $\beta$ -naphthols reducirt und das Filtrat der Kobaltfällung ist selbst bei Gegenwart überschüssigen Kobaltsalzes durch organische, nicht näher untersuchte Substanz tief braun gefärbt.

#### Nitroso- $\beta$ -naphtholnickel.

Versetzt man eine Lösung des Nitroso- $\beta$ -naphthols in 50procentiger Essigsäure (I) oder eine wässrige Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphtholnatrium (II) mit einer Nickelsalzlösung, so fällt ein braungelber Körper aus. Der Niederschlag ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; Salzsäure und Schwefelsäure entziehen demselben mit Leichtigkeit das Nickel unter Abscheidung von Nitroso- $\beta$ -naphthol,

<sup>1)</sup> Dass der Kohlenstoffgehalt im Präparat II zu hoch gefunden ist, rührt wohl von der Art der Reinigung her.

<sup>2)</sup> Es erschien uns interessant, zu ermitteln, ob eine dem Kobaltnitroso- $\beta$ -naphthol analoge Ferriverbindung existirt; dies ist in der That der Fall. Beim Versetzen einer essigsäuren Nitrosonaphthollösung mit Eisenchloridlösung entsteht ein schwarzer Niederschlag, der unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, schwer in Salzsäure und leicht mit tiefbrauner Farbe in Anilin löslich ist. Die bei 110° getrocknete Ferriverbindung ergab 9.14 pCt. Eisen; die Formel  $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}(\text{NO})_2\text{Fe}]$  verlangt 9.79 pCt. Beim Erwärmen wird die Anilinlösung unter Reduktion der Ferriverbindung intensiv grün gefärbt; verdünnte Salzsäure scheidet aus dieser Lösung intensiv grünes Ferrosalz ab.

welches bei Gegenwart einer genügenden Menge von Essigsäure in Lösung bleibt. Versetzt man daher eine essigsäure Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphthol mit etwas Salzsäure und darauf mit Nickelsalz, so entsteht keine Fällung. Kalilauge zersetzt das Salz allmählig beim Erwärmen<sup>1)</sup>.

	Berechnet für die Formel $(C_{10}H_6O(NO))_2Ni$	Gefunden	
		I.	II.
Ni	14.40	14.33	14.45 pCt.

Aus dem oben beschriebenen Verhalten dieser Kobalt- und Nickelverbindungen gegen Salzsäure ergibt sich für die beiden Metalle folgende

#### Trennungsmethode.

Die Nickel und Kobalt als Sulfat oder als Chlorid enthaltende Lösung<sup>2)</sup> versetzt man mit einigen Cubikcentimetern freier Salzsäure; darauf giebt man zur erwärmten Flüssigkeit eine heisse Lösung von nicht zu wenig Nitroso- $\beta$ -naphthol<sup>3)</sup> in 50 pCt. Essigsäure, lässt den Niederschlag absitzen und prüft nach dem Erkalten, ob bei Zusatz einer neuen Menge von Nitrosonaphthollösung eine weitere Abscheidung der Kobaltverbindung stattfindet. Ist die Fällung vollständig, so filtrirt man den Niederschlag nach einigen Stunden ab, wäscht zunächst einmal mit kalter, darauf mit warmer, ca. 12 procentiger Salzsäure aus, bis das Nickel entfernt ist, und schliesslich mit heissem Wasser. Da der Niederschlag sehr voluminös ist, so sind bei irgend grösseren Mengen von Kobalt nicht zu kleine Filter anzuwenden; im Uebrigen wäscht sich der Niederschlag leicht aus. Zu dem trockenen Niederschlag setzt man einige Messerspitzen krystallisirte, aschenfreie Oxalsäure, schliesst das Filter und verascht vorsichtig bei allmählich gesteigerter Temperatur im tarirten Rose'schen Tiegel. Darauf glüht man im Wasserstoffstrom<sup>4)</sup> und wägt das metallische Kobalt<sup>5)</sup>. Im

<sup>1)</sup> Nach Goldschmidt (diese Berichte XVII, diverse Abhandlungen) kommt den Nitrosonaphtholen die Constitution  $(C_{10}H_6O)N.OH$  zu, und es wären demnach die oben beschriebenen Verbindungen als Nitrite,  $[ON.OR]$ , aufzufassen, bei welchen ein Sauerstoffatom durch den Naphtochinonrest  $C_{10}H_6O$  vertreten ist.

<sup>2)</sup> Eisen und Chrom dürfen nicht zugegen sein; der Einfluss anderer Metalle ist zur Zeit noch nicht genügend erforscht.

<sup>3)</sup> Die chemische Fabrik von C. A. F. Kahlbaum hat sich bereit erklärt, das Präparat herzustellen; der Preis desselben dürfte sich vorläufig auf 4 M. pro 100 g stellen. Ueber die Darstellung vergleiche auch die folgende Abhandlung.

<sup>4)</sup> Zweckmässig lässt man das Wasserstoffgas vor dem Eintritt in den Tiegel durch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre hindurchgehen.

<sup>5)</sup> Die Bestimmung der Kobaltverbindung auf gewogenem Filter ergab bis jetzt keine befriedigenden Resultate.

Filtrate von der Kobaltfällung wird das Nickel nach dem Verjagen des grössten Theils der Essigsäure durch Erwärmen mit Kalihydrat anscheinend quantitativ gefällt; jedoch ist es vorzuziehen, Nickel und Kobalt in einem aliquoten Theil der Lösung gemeinschaftlich durch Kalihydrat auszufällen, nach der Reduktion im Wasserstoffstrome die Metalle zu wägen, ferner in einem anderen Theil der Lösung das Kobalt wie oben beschrieben abzuscheiden und darauf das Nickel aus der Differenz zu bestimmen.

#### Beleganalysen.

Zu den folgenden Versuchen wurde eine nickelfreie Kobaltchloridlösung angewandt, deren Gehalt in 20 ccm zu 0.0382 g Kobalt ermittelt wurde.

Nach der obigen Methode wurde gefunden:

1. a) in 20 ccm 0.0380 g Kobalt  
 b) » » » 0.0378 » »  
 c) » 50 » 0.0947 » »  
 (demnach in 20 ccm 0.0379 g.)
2. a) 50 ccm der Kobaltlösung wurden mit 100 ccm einer Nickellösung [enthaltend 0.2097 g Ni] gemischt; gefunden 0.0947 g Co [wie sub 1 c)]  
 b) 50 ccm Kobaltlösung mit 100 ccm einer Nickellösung [enthaltend 0.4485 g Ni] gemischt, ergaben 0.0945 g Co.

Schliesslich seien hier noch einige Versuche über die Empfindlichkeit der Reaktion auf Kobalt erwähnt.

1) Nach Vortmann<sup>1)</sup> lieferte 1 ccm einer Kobaltlösung [0.000059 g Co enthaltend] mit Kaliumnitrit und Essigsäure versetzt, erst nach einer halben Stunde eine deutliche Trübung und nach 2 Stunden einen schwachen Niederschlag des Fischer'schen Salzes. 1 ccm derselben Lösung mit etwas Essigsäure und Salzsäure versetzt, ergab auf Zusatz einiger Tropfen einer essigsäuren Nitrosonaphtollösung sofort eine ziegelrothe Trübung, nach einigen Minuten eine rothe Fällung.

2) 5 ccm derselben Lösung [0.000295 g Co] mit 5 ccm Nickellösung versetzt (0.0295 g Ni) ergaben nach Zusatz von Kaliumnitrit und Essigsäure selbst nach 3 Stunden keine Trübung; erst nach 24stündigem Stehen, entstand ein geringer gelber Niederschlag [Vortmann]; 5 ccm derselben Kobaltlösung, mit 10 ccm Nickellösung [0.021 g Ni] versetzt, verhielten sich gegen Nitrosonaphtollösung wie sub 1.

3) 5 ccm einer Nickellösung [0.0105 Ni] mit 0.2 ccm einer Kobaltlösung [0.00004 Co], lieferte auf Zusatz von Nitroso- $\beta$ -naphtollösung

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie Bd. IV, 6.



alsbald eine ziegelrothe Trübung; nach einiger Zeit hatten sich rothe Flocken der Kobaltverbindung ausgeschieden.

Dass diese Methode auch mit Vortheil in der qualitativen Analyse angewandt werden kann, bedarf wohl keiner Erörterung.

Zur Zeit sind wir damit beschäftigt, das Verhalten der Nitroso-naphtole gegen die übrigen Metalle näher zu untersuchen.

Berlin, Technische Hochschule.

#### 141. Rob. Henriques und M. Ilinski: Zur Darstellung der Nitrosonaphtole.

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. März von Herrn Ilinski.)

Die in der vorstehenden Arbeit beschriebene Trennung von Nickel und Kobalt mittelst Nitroso- $\beta$ -naphtol macht es wünschenswerth, eine einfache und billige Methode zur Darstellung des letzteren Körpers zu besitzen. Es dürfte deshalb nicht ganz überflüssig erscheinen, den Weg anzugeben, auf dem wir zu diesem Ziel gelangten, und der es gestattet, beliebige Mengen Naphtol in vollkommen glatter Weise zu nitrosiren. Die bis jetzt angegebenen Methoden leiden bekanntlich noch an manchen Uebelständen. Die von Walker<sup>1)</sup> beschriebene verbietet sich bei einer Darstellung im Grossen von selbst, und auch die gewöhnlich angewandte von Stenhouse und Groves<sup>2)</sup> verlangt einerseits die Anwendung sehr grosser Flüssigkeitsmengen und verläuft andererseits nicht ohne erhebliche Verluste.

Vor einiger Zeit nun hat Köhler<sup>3)</sup> ein Verfahren zur Darstellung von Nitrosophenolen patentiren lassen (das betreffende Patent ist seither erloschen), das auf der Wechselwirkung von Phenolen und Metallnitriten in neutraler, wässriger Lösung beruht.

Auch diese Methode hat sich für die Gewinnung der Nitrosonaphtole nicht recht bewährt. Erwärmt man nach Köhler's Angaben  $\beta$ -Naphtol in wässriger Lösung mit einem Gemisch von Natriumnitrit und Zinkvitriol auf 60—70°, so wird das Naphtol nur langsam angegriffen; je länger man indessen den Process fortführt, desto mehr Harz erhält man neben unreinem Nitrosonaphtol. Erhitzt man gar zum Sieden, so verschmiert bald die ganze Masse. Noch ungünstigere Resultate erhält man beim Nitrosiren von  $\alpha$ -Naphtol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 399.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 145 und Ilinski, diese Berichte XVII, 2584.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 25469 und diese Berichte XVI, 3080.

Der Grund der leichten Harzbildung bei dieser Methode sowohl, wie bei der von Stenhouse und Groves liegt in der gegenseitigen Empfindlichkeit der Naphtole und der Nitrosonaphtole in wässriger Lösung. Löst man reines Nitroso- $\beta$ -naphtol in Alkali, giebt etwas  $\beta$ -Naphtol hinzu und versetzt die alkalische Lösung dann mit Salzsäure, so scheidet sich ein öliges, erst allmählich erstarrendes Harz aus. Ein Gleiches gilt für  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol und  $\alpha$ -Naphtol; dagegen ist  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol gegen  $\alpha$ -Naphtol nur wenig empfindlich.

Durch eine geringe Modification des Köhler'schen Verfahrens nun ist es uns gelungen, diese Harzbildung vollkommen zu umgehen und damit die Gewinnung der Nitrosonaphtole zu einer sehr einfachen zu machen. Ja, man hat nicht einmal nöthig, von chemisch reinem Naphtol auszugehen; die im Handel befindlichen, sehr billig zu beziehenden Naphtole genügen vollkommen zur Darstellung der reinen Nitrosonaphtole. Operirt man nämlich statt in wässriger in alkoholischer Lösung, so kann man Naphtol tagelang mit Metallnitriten kochen, ohne dass eine irgend erhebliche Harzbildung eintritt. Im Einzelnen verfahren wir, wie folgt:

#### $\beta$ -Naphtol.

1 Theil käufliches  $\beta$ -Naphtol wird mit 0.75 Theilen Chlorzink in 6 Theilen Sprit gelöst. Setzt man zu dieser siedenden Lösung eine concentrirte wässrige Lösung von 0.5 Theilen Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit bald roth, und nach kurzem Kochen beginnt sich das rothbraune Zinksalz des Nitrosonaphtols auszuschcheiden. Man lässt zweckmässig längere Zeit, etwa über Nacht, stehen, filtrirt dann das ausgeschiedene Salz ab, und wäscht mit wenig Alkohol nach. In der Lauge befinden sich nur ganz geringe Mengen harziger Produkte, unzersetzt Naphtol und dgl. Das Zinksalz wird mit etwa 10 Theilen Wasser angerührt und mit einer Lösung von 0.8—1 Theilen Natron kurze Zeit digerirt, bis sich alles in das grüne krystallinische Natriumsalz verwandelt hat, während das Zink in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten wird das Natriumsalz abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und dann direkt mit nicht zu verdünnter Salzsäure in der Kälte zersetzt. Man erhält so nach dem Filtriren und Waschen fast chemisch reines Nitrosonaphtol, das für die meisten Zwecke einer weiteren Reinigung nicht mehr bedarf. Wird eine solche beliebt, so braucht man nur das Produkt in Soda zu lösen und nach dem Filtriren mit Schwefelsäure zu fällen. Die Ausbeute beträgt 110—115 pCt. des angewandten Naphtols.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Fabrik C. A. F. Kahlbaum hat die Darstellung des Nitroso- $\beta$ -naphtols gütigst übernommen. Nach einer freundlichen Mittheilung von Hrn. Dr. Bannow stellt sich der Preis des reinen Präparates auf vorläufig 4 M. pro 100 g.

$\alpha$ -Naphthol.

Weniger leicht als das  $\beta$ - wird das  $\alpha$ -Naphthol von Metallnitriten angegriffen. Da sich aber ein zu langes Kochen der alkoholischen Lösungen als nicht zweckmässig erwiesen hat, so verzichtet man besser auf eine vollkommene Zersetzung des Naphthols, um die gebildeten Nitrosonaphthole leichter rein zu erhalten.

Eine Lösung von 1 Theil käuflichem  $\alpha$ -Naphthol und 1 Theil Chlorzink in 6 Theilen Alkohol wird zum Sieden erhitzt, mit einer wässrigeren Lösung von 0,5 Theilen Natriumnitrit versetzt, 2—3 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten und dann längere Zeit sich selbst überlassen. Das ausgeschiedene rothe Zinksalz des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthols ist durch und durch mit feinen gelblichen Nadeln des freien  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthols durchsetzt, dessen Zinksalz durch Kochen mit Alkohol sich zersetzt. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Alkohol nach (A) und trennt die beiden im Rückstande vorhandenen Nitrosonaphthole mit alkoholischem Kali (ohne das Zinksalz mit Salzsäure vorher zu zerlegen), wie es der Eine von uns<sup>1)</sup> früher angegeben hat. Das alkoholische Filtrat (A) enthält neben  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol das unzersetzte Naphthol. Versetzt man es mit dem 3—4fachen Volum Wasser, so fällt sofort nur das erstere aus, während das Naphthol erst allmählig auskrystallisirt. Saugt man deshalb sogleich ab und wäscht mit Wasser nach, so erhält man das Nitrosonaphthol fast so rein, wie das aus dem Rückstand gewonnene. Von etwas färbenden Verunreinigungen und von etwaigen Spuren von Naphthol kann man es durch Waschen mit Benzol befreien, indem es in der Kälte nur schwer löslich ist. Im Ganzen wurden erhalten aus 100 g Naphthol: 50 g gelbes ( $\beta$ ) und 40 g weisses ( $\alpha$ ) Nitrosonaphthol.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

142. S. Haller: Ueber  $\psi$ -Cumylochinizinderivate.

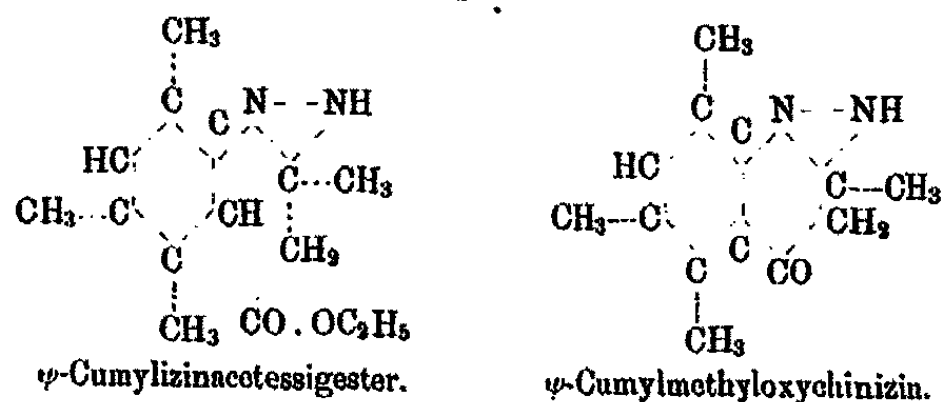
(Eingegangen am 13. März.)

Mit der Untersuchung einiger Derivate des  $\psi$ -Cumidins<sup>2)</sup> beschäftigt, habe ich auch die Chinizinderivate dieser Base darzustellen gewünscht. Herrn Dr. L. Knorr sage ich für die freundliche Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die Bearbeitung dieses Theils seines Gebiets auf meine Bitte gestattete, meinen besten Dank.

<sup>1)</sup> Ilinski, diese Berichte XVII, 2590.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 89.

Die Cumylchinizinderivate zeigen in Bildung und Verhalten völlige Uebereinstimmung mit den von Knorr dargestellten Chinizinen<sup>1)</sup>. Entsprechend den für den Phenylzinnacetessigester und das Methyloxychinizin von Knorr aufgestellten Formeln kommt den analogen Verbindungen der Cumylreihe folgende Constitution zu:



$\psi$ -Cumylzinnacetessigester,  $C_{15}H_{23}O_2N_2$ .  $\psi$ -Cumylhydrazin wurde mit einem geringen Ueberschuss von Acetessigester übergossen; die breiige Masse erwärmte sich und erstarrte nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei von Krystallen, welche vermittelst porösen Porzellans von dem gebildeten Wasser befreit wurden. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der  $\psi$ -Cumylzinnacetessigester in langen, gelben, bei 77—78° schmelzenden Nadeln; aus Aether erhält man ihn beim langsamen Verdunsten in derben, wohl ausgebildeten Prismen. In kaltem Alkohol und Ligroin ist er ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol und Aether. Dieser Körper zeichnet sich durch seine grosse Unbeständigkeit aus, indem er selbst in geschlossenen Gefässen sehr bald verharzt.

$\psi$ -Cumylmethyloxychinizin,  $C_{13}H_{16}ON_2$ .  $\psi$ -Cumylzinnacetessigester, zwei Stunden auf 130—140° erhitzt, giebt nach dem Erkalten ein tief orange gefärbtes, sprödes Glas, welches, fein zerrieben, mit Aether gewaschen ein fast weisses Pulver darstellt. Aus Alkohol wurde das  $\psi$ -Cumylmethyloxychinizin in schönen glänzenden, bei 154—155° schmelzenden Krystallen erhalten. Die bei 120° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{16}ON_2$
C	72.04	72.22 pCt.
H	7.54	7.41 „
N	13.25	12.96 „

In Wasser, Aether und Ligroin ist das  $\psi$ -Cumylmethyloxychinizin sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und warmer Salzsäure; aus der sauren Lösung scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz in feinen weissen Nadelchen ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2597; XVII, 546 und 2032.

In Natronlauge ist es ziemlich schwer löslich. Uranyl nitrat bringt, wie bei Knorr's Methyloxychinizin, in der durch Salzsäure vom überschüssigen Alkali befreiten Lösung einen gelben, voluminösen Niederschlag hervor.

$\psi$ -Cumyldimethyloxychinizin ( $\psi$ -Cumylantipyrin),  $C_{14}H_{18}ON_2$ . Ein Gemenge gleicher Theile  $\psi$ -Cumylmethyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkohol wurde im Rohr 4–5 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt, die Flüssigkeit darnach mit schwefliger Säure entfärbt und durch Destillation vom überschüssigen Jodmethyl und Methylalkohol befreit. Auf Zusatz von starker Natronlauge zu dem Destillationsrückstand scheidet sich das  $\psi$ -Cumylantipyrin als ein bräunlich gefärbtes Oel ab, welches der Flüssigkeit durch Schütteln mit Benzol entzogen wird und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als bald erstarrendes Oel zurückbleibt. Mehrmals aus Aether umkrystallisirt bildet es schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt  $105$  bis  $106^\circ$ . Zur Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{18}ON_2$
C	73.01	73.04 pCt.
H	7.91	7.83 »

Im kaltem Wasser und Aether ist das  $\psi$ -Cumylantipyrin ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in warmem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Seine wässerige Lösung zeigt die beiden schönen, von Knorr angegebenen Reaktionen: Durch Eisenchlorid wird sie tief roth gefärbt, salpetrige Säure bringt in verdünnter Lösung eine blaugrüne Färbung hervor, in concentrirter eine Ausscheidung hellgrüner Krystalle, welche das Isonitroso- $\psi$ -Cumylantipyrin darstellen.

In kalt gehaltener concentrirter abgeblasener Salpetersäure löst sich das  $\psi$ -Cumylantipyrin mit tief rother Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Nitroprodukt als hellrosaroth gefärbte krystallinische Masse ab.

Mit Benzaldehyd condensirt sich das  $\psi$ -Cumylantipyrin bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure in derselben Weise, wie es Knorr für das Antipyrin angiebt. Das Condensationsprodukt bildet weisse Nadelchen.

Isonitroso- $\psi$ -Cumylmethyloxychinizin,  $C_{12}H_{15}O_2N_3$ . Eine saure Lösung von  $\psi$ -Cumylmethyloxychinizin wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Sofort schied sich die Isonitrosoverbindung als gelbe schaumartige Masse ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte sie in gelben, strauchartig verzweigten Nadelchen vom Schmelzpunkt  $156^\circ$ . Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzte es sich. Zur Analyse wurde die Substanz bei  $110$ – $115^\circ$  getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{15}O_2N_3$
N	17.09	17.14 pCt.

In Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht in warmem Eisessig, Alkohol, Aether und warmer Salzsäure. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe. Durch überschüssiges Alkali wird ein gelbes Natriumsalz gefällt.

Bei der Behandlung des Isonitroso- $\psi$ -Cumylmethyloxychinizins mit Salpetersäure wurde ein farbloser Körper gewonnen, welcher entsprechend dem bei derselben Reaktion entstehenden Knorr'schen Isonitrosomethyldioxychinizin als Isonitroso- $\psi$ -Cumylmethyldioxychinizin zu bezeichnen ist. Nach der von Knorr angegebene Methode zur direkten Darstellung dieser Isonitrosoverbindung aus dem Methyloxychinizin gelang es mir indess nicht, diese farblose Isonitrosoverbindung zu erhalten; immer entstand die gelbe Verbindung.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

#### 143. R. Anschütz: Ueber die Pipitzahoïnsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. März.)

Die von Herrn Mylius am Schlusse seiner Mittheilung: »Ueber das Oxyjuglon« gegebene Notiz: »Ueber die Pipitzahoïnsäure«<sup>1)</sup> veranlasst mich, eine Untersuchung, die ich gern, bis sie mehr Abrundung erlangt, noch zurückgehalten hätte, schon jetzt auch in weiteren Kreisen bekannt zu machen.

Ich habe mich bereits seit längerer Zeit mit der Pipitzahoïnsäure beschäftigt, auf welche ich in Folge eines von Herrn Vigener in der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde am 3. März 1884 gehaltenen Vortrags aufmerksam geworden war. In der am 4. August abgehaltenen Sitzung habe ich der niederrheinischen Gesellschaft meine ersten Versuchsergebnisse und die darauf gestützten theoretischen Betrachtungen über die Natur der Pipitzahoïnsäure mitgeteilt. Seit jenem Vortrag habe ich in Gemeinschaft mit Herrn W. Leather die Untersuchung der Pipitzahoïnsäure weitergefördert, ohne dass es uns gelungen wäre, die Frage nach der Constitution völlig zu lösen. In den nachstehenden Zeilen gebe ich einen wörtlichen Abdruck des Referates über meinen am 4. August vergangenen Jahres über die Pipitzahoïnsäure gehaltenen Vortrag, den ich den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 480.

Sitzungsberichten der niederrheinischen Gesellschaft entnehme. In der darauf folgenden Abhandlung sind in Kürze die Resultate zusammengestellt, die seit jenem Vortrag von uns erhalten wurden.

*Aus den Sitzungsberichten der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde.*

Sitzung vom 4. August 1884.

Prof. Anschütz spricht über die Pipitzahoinsäure, eine Substanz, welche Herr Hof-Apotheker Vigener aus Biebrich in der Sitzung vom 3. März der niederrheinischen Gesellschaft vorgezeigt hatte. Herr Vigener erklärte damals mit Recht diesen im Jahr 1855 flüchtig von Herrn Weld<sup>1)</sup> einem Schüler Liebig's charakterisirten prachtvollen Pflanzenstoff für ein interessantes Untersuchungsobjekt und der Vortragende nahm mit Vergnügen den ihm von Herrn Vigener gemachten Vorschlag sich mit der weiteren Aufklärung der chemischen Natur der Pipitzahoinsäure zu beschäftigen an. Zu diesem Zweck stellte Herr Vigener dem Vortragenden 50 g des kostbaren Materials zur Verfügung.

Von Weld war die Substanz bereits analysirt worden und gemäss den analytischen Resultaten ertheilte Weld der Pipitzahoinsäure die Formel:  $C_{15}H_{20}O_3$ . Weld zeigte ferner, dass die Pipitzahoinsäure Salze zu bilden vermag, von denen er einige analysirte. Die bei den Analysen der Salze gemachten Erfahrungen stützten gleichfalls die Formel:  $C_{15}H_{20}O_3$  und zeigten, dass die Pipitzahoinsäure eine einbasische Säure ist. Weitere Angaben über die chemische Natur der Pipitzahoinsäure liegen nicht vor. Die von Herrn Vigener geäusserte Vermuthung, dass die Pipitzahoinsäure in die Anthrachinongruppe gehöre, ist nicht richtig.

Die von dem Vortragenden bis jetzt erhaltenen Resultate sind folgende: Die Pipitzahoinsäure schmilzt bei 102—103°, sie lässt sich sehr leicht sublimiren, aber nicht unzersetzt destilliren, sie ist unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heissem Wasser und mit den Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist die Pipitzahoinsäure in der Kälte leicht löslich, schwerer löslich ist sie in kaltem Eisessig und kaltem Petroleumäther, die beide beim Erwärmen beträchtliche Mengen der Säure auflösen, daher meist als Krystallisationsmittel verwendet wurden.

Der Vortragende analysirte die Pipitzahoinsäure und veranlasste Hrn. Stud. Leather eine Reihe von Analysen der Säure nach verschiedenen Methoden auszuführen. Man erhält für Kohlenstoff nur dann die richtigen Zahlen, wenn man die Verbrennung mit chrom-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. (1855) 95, 188.

saurem Blei ausführt. Das zu den Analysen verwendete pulverförmige chromsaure Blei gab beim Erhitzen für sich im Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom, also bei einer blinden Analyse keine Kohlensäure ab. Mit Kupferoxyd im offenen Rohr verbrannt, lieferte die Pipitzahoinsäure meist über ein halbes Procent Kohlenstoff zu wenig, dagegen wurden die Zahlen für Wasserstoff schärfer. Combinirt man die Resultate der Analysen, so erhält man scharf auf die Formel  $C_{15}H_{20}O_3$  stimmende Zahlen.

Die intensiv gelbe Farbe der Pipitzahoinsäure, unter Berücksichtigung der Thatsache, dass die Pipitzahoinsäure nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, deutet darauf hin, dass die Pipitzahoinsäure sehr wahrscheinlich in die Gruppe der Chinone gehört.

Mischt man die Säure mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub und erhitzt die Mischung in einem Verbrennungsrohr zu schwacher Rothgluth, so destillirt eine leicht bewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit über, deren Menge ziemlich gering ist im Vergleich zur Menge der zum Versuch angewandten Substanz. Bis jetzt wurde die Flüssigkeit nicht weiter untersucht. Wäre die Pipitzahoinsäure ein Anthracenabkömmling, wogegen übrigens auch der grosse Wasserstoffgehalt spricht, so würde bei der Destillation Anthracen oder etwa Methylantracen haben entstehen müssen.

Behandelt man die Pipitzahoinsäure mit schwefliger Säure und zwar, da sie in Wasser unlöslich ist, mit einer Lösung von schwefliger Säure in verdünntem Alkohol, so löst sich die Pipitzahoinsäure allmählich völlig auf. Die so entstehende Lösung ist nur schwach gelb gefärbt und ganz klar, die Lösung der Pipitzahoinsäure in reinem Alkohol dagegen gelbbraun. Offenbar hatte die Reduktion der Chinon-sauerstoffatome der Pipitzahoinsäure stattgefunden. Destillirt man unter vermindertem Druck in einer Kohlensäureatmosphäre die verdünnte alkoholische Lösung der schwefligen Säure ab, so scheiden sich kaum gefärbte Tröpfchen aus, die indess, sobald Luft mit ihnen in Berührung kommt, braun werden. Setzt man die verdünnte alkoholische Lösung der mit schwefliger Säure reducirten Pipitzahoinsäure der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft aus, so scheidet sich allmählich die aus dem Hydrochinon zurückgebildete Pipitzahoinsäure wieder aus. Der wenig ansprechenden Eigenschaften der Pipitzahoinsäure wegen, ferner weil die Existenz der später zu beschreibenden Anilinverbindung der Pipitzahoinsäure die Chinonnatur der letzteren völlig ausser Zweifel setzt, liess der Vortragende vorläufig die nähere Untersuchung des Reduktionsproduktes bei Seite liegen.

Schon Weld hatte gezeigt, dass die wässrigen Lösungen der Alkali- und Erdalkalisalze der Pipitzahoinsäure durch Kohlensäure zerlegt werden, was der Vortragende bestätigt fand. Aus dieser Thatsache ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Pipitzahoinsäure



säure ihr drittes Sauerstoffatom in Form einer am Benzolkern stehenden Hydroxylgruppe enthält.

Die Pipitzahoïnsäure gehört in die Klasse der Oxychinone.

Der Vortragende analysirte von den Salzen der Pipitzahoïnsäure nur das schwer lösliche, in amorphem Zustand sich abscheidende Silbersalz. Das anfangs violettrothe Salz lässt sich sehr schwierig völlig auswaschen, es verändert sich, besonders in feuchtem Zustand rasch am Licht und wird gelbbraun. Die Analyse spricht gleichfalls zu Gunsten der Formel:  $C_{15}H_{20}O_3$ .

Auf Grund der angeführten Thatsachen wird man zu folgender Betrachtung geführt. Subtrahirt man von der Formel der Pipitzahoïnsäure die Formel von Monoxychinon, so ergibt sich der Rest  $C_9H_{16}$ :



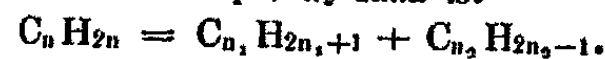
Denkt man sich in dem Oxychinon eines der drei mit dem Benzolkern verbundenen Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt, so müsste diese Seitenkette:  $C_9H_{17}$  sein. Dieser Rest  $C_9H_{17}$  enthält soviel Wasserstoffatome, dass nur zwei der neun Kohlenstoffatome mit einander in doppelter Bindung stehen können, folglich ist die Annahme eines zweiten Benzolringes in der Pipitzahoïnsäure nicht möglich.

Nun sind aber in dem Oxychinon nicht ein, sondern drei am Kern stehende Wasserstoffatome möglicherweise durch Kohlenwasserstoffreste in der Pipitzahoïnsäure ersetzt, d. h. es sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Ein Wasserstoffatom ist durch  $C_9H_{17}$  ersetzt.
2. Zwei Wasserstoffatome sind durch  $C_9H_{18}$  ersetzt.
3. Drei Wasserstoffatome sind durch  $C_9H_{19}$  ersetzt.

Der Rest  $C_9H_{17}$  ist nach der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-1}$  zusammengesetzt, also der Rest eines der Aethylenreihe angehörigen Kohlenwasserstoffs. Sind zwei Wasserstoffatome durch  $C_9H_{18}$  ersetzt, so ergibt sich folgendes: Der Rest  $C_9H_{18}$  ist nach der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$  zusammengesetzt, aus ihm sind zwei Seitenketten gebildet. Die einfachste Betrachtung ergibt, dass eine der Seitenketten der einwerthige Rest eines der Aethanreihe, dass die andere Seitenkette der einwerthige Rest eines der Aethylenreihe angehörigen Kohlenwasserstoffs sein muss.

$$n = n_1 + n_2 \text{ dann ist}$$



Sind drei Wasserstoffatome ersetzt, so sind aus dem nach der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+1}$  zusammengesetzten Rest  $C_9H_{19}$  drei Seitenketten gebildet. Die analoge Betrachtung wie oben ergibt,

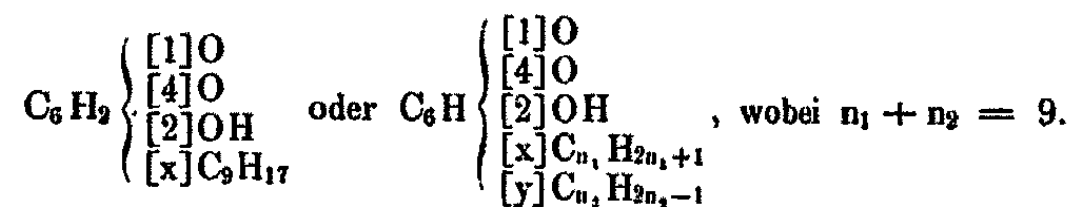
dass zwei dieser Seitenketten einwerthige Reste von Kohlenwasserstoffen der Aethanreihe sein müssen, während der dritte ein der Aethylenreihe angehöriger Kohlenwasserstoffrest ist.

$$\begin{aligned} n &= m_1 + m_2 + m_3 \\ C_n + H_{2n+1} &= C_{m_1} + C_{m_2} + C_{m_3} + H_{2m_1} + H_{2m_2} + H_{2m_3} + H \\ C_n H_{2n+1} &= C_{m_1} H_{2m_1+1} + C_{m_2} H_{2m_2+1} + C_{m_3} H_{2m_3-1}. \end{aligned}$$

Einerlei ob man ein oder zwei oder drei am Kern stehende Wasserstoffatome des Oxychinons in der Pipitzahoinsäure durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt annimmt, immer enthält eine Seitenkette ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar.

Dass in der That die Pipitzahoinsäure eine ungesättigte Verbindung ist, zeigt ihr Verhalten gegen Brom. Versetzt man eine Lösung von Pipitzahoinsäure in Chloroform vorsichtig tropfenweise mit Brom, so wird anfangs jeder Tropfen Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung unter starker Erwärmung absorbirt. Das schlecht krystallisirende Bromadditionsprodukt wurde bis jetzt nicht weiter untersucht.

Ehe man dazu übergeht, die Stellung der in der Pipitzahoinsäure vorhandenen Seitenketten zu untersuchen, muss die Zahl derselben bekannt sein. Die Untersuchung der im Nachfolgenden beschriebenen Anilinverbindung der Pipitzahoinsäure beweist, dass im Maximum zwei Wasserstoffatome des Oxychinons in der Pipitzahoinsäure durch Seitenketten ersetzt sind, also der Pipitzahoinsäure eine der folgenden Formeln zukommt:



Man weiss besonders durch die Untersuchungen von Zincke und von G. Schultz, dass Chinone und Oxychinone sich leicht mit Anilin und seinen Homologen umsetzen. Die Chinone wirken bei diesen Reaktionen als Oxydationsmittel. Ein Theil des angewandten Chinons nimmt einen anderen Theil des Chinons ein, zwei oder drei am Kern stehende Wasserstoffatome weg und entzieht der Base ein Atom Wasserstoff der Amidogruppe; dadurch geht der oxydirend wirkende Theil des Chinons in das entsprechende Hydrochinon über. Es war klar, dass in der Pipitzahoinsäure, wenn sie noch in der oben geschilderten Art mit Anilin in Reaktion zu treten vermochte, nicht die drei am Benzolkern stehenden Wasserstoffatome durch Seitenketten ersetzt sein konnten.

### Die Anilinverbindung der Pipitzahoïnsäure.

Die orangegelbe Lösung der Pipitzahoïnsäure in Eisessig färbt sich auf Zusatz von überschüssigem Anilin tief violettroth. Nach längerem Stehen erstarrt die abgekühlte Reaktionsflüssigkeit zu einem Krystallmagma, welches aus kleinen prismatischen, violetten Nadelchen besteht. Rührt man die ganze Masse rasch in ausgekochtes Wasser, und filtrirt sofort an der Saugpumpe die in verdünnter Essigsäure fast unlösliche Anilinverbindung ab, so erhält man eine fast farblose Mutterlauge. Diese Mutterlauge enthält das bei der Reaktion entstandene der Pipitzahoïnsäure entsprechende Hydrochinon, aus dem man die ursprüngliche Säure gewinnen kann, indem man längere Zeit einen kräftigen Luftstrom durch die Mutterlauge saugt. Die Pipitzahoïnsäure tritt in hellgelben Krystallnadelchen auf und scheidet sich allmählich quantitativ ab. Benutzt man Eisenchlorid zur Oxydation des Hydrochinons der Pipitzahoïnsäure, so werden beträchtliche Mengen derselben in chinhydrontartige Substanzen verwandelt.

Auf die eben beschriebene Weise gelang es den Process der Bildung der Anilinverbindung der Pipitzahoïnsäure quantitativ zu verfolgen, was bis jetzt, soweit der Vortragende weiss, bei der Bildung keiner anderen ähnlich constituirten Verbindung eines bekannten Chinons durchgeführt werden konnte. Es ergab sich, dass gerade die Hälfte der angewandten Pipitzahoïnsäure aus dem bei Reaktion entstandenen Hydrochinon dieser Säure wiedergewonnen wurde. Daraus folgt, dass ein Anilinrest in das Molekül der Pipitzahoïnsäure eingetreten war, dass die Reaktion durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten, unzersetzt in stahlblauen Nadeln sublimirbaren Anilinverbindung führte zu Werthen, die mit den aus der eben gegebenen Formel berechneten übereinstimmen. Der Schmelzpunkt der Anilinverbindung ist der dunkeln Farbe der Substanz halber nur schwierig zu beobachten, er liegt bei 133—137°.

Behandelt man die Eisessiglösung der Anilinverbindung der Pipitzahoïnsäure mit Zink, so entfärbt sie sich und aus der farblosen mit Wasser verdünnten Lösung scheiden sich allmählich unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft wieder violette Flocken der Anilinverbindung ab. Offenbar liegt eine Hydrochinonbildung vor, d. h. die Chinonsauerstoffatome sind als solche noch in der Anilinverbindung unverändert vorhanden. Die Anilinverbindung löst sich selbst in verdünnter Natroulauge in der Kälte allmählich auf und aus der bräunlichen Lösung wird die unveränderte Anilinverbindung durch Kohlen-

säure wieder abgeschieden. In der Anilinverbindung ist also auch die Phenolhydroxylgruppe der Pipitzahoinsäure vorhanden.

Aus dem Verhalten und der Bildung der Anilinverbindung geht hervor, dass die Pipitzahoinsäure sich gegen Anilin ähnlich wie Toluochinon verhält und dass der Anilinrest ein Wasserstoffatom am Benzolkern ersetzt, also höchstens zwei Seitenketten in der Pipitzahoinsäure vorhanden sein können.

Der Vortragende erwähnt noch, dass sich wie Anilin auch *o*-Toluidin gegen die Pipitzahoinsäure verhält.

Schliesslich spricht der Vortragende die Hoffnung aus, dass es ihm gelingen möge, die noch gebliebenen Fragezeichen in der Constitution der Pipitzahoinsäure durch weitere Untersuchungen, die er sich vorbehält, zu beseitigen.

#### 144. E. Anschütz und W. Leather: Ueber einige Derivate der Pipitzahoinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März.)

Nach unseren Versuchen enthält die »Radix Pereziae« 3.6 pCt Pipitzahoinsäure. Ausser der Pipitzahoinsäure sind noch andere in Alkohol lösliche Substanzen in der Wurzel vorhanden. Giesst man den concentrirten, klaren alkoholischen Auszug der fein gepulverten Wurzeln in 50° warmes Wasser, so scheidet sich die Pipitzahoinsäure in goldgelben Blättchen ab. Das Filtrat ist eine hellbraun gefärbte, milchig trübe Flüssigkeit, aus der sich selbst nach Monate langem Stehen nichts Festes absetzt. Aether extrahirt aus diesem Filtrat nur nach dem Verdunsten des Aethers schwarzbraun gefärbtes Harz, welches auch beim Abdampfen des wässrig-alkoholischen Filtrates zurückbleibt. Der wenig ansprechenden Eigenschaften halber, die diese Substanz zeigt, haben wir uns bis jetzt nicht weiter mit ihr beschäftigt.

Acetyl-Pipitzahoinsäure:  $C_{15}H_{19}O_3(CO \cdot CH_3)$ . Diese Verbindung entsteht nach längerem Erhitzen der Pipitzahoinsäure mit dem doppelten ihres Gewichtes Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Die Acetylverbindung, deren Analysen auf die obige Formel stimmende Werthe ergab, bildet grosse, wohlausgebildete, farblose Krystalle, welche Herr Dr. Hintze die Güte hatte krystallographisch zu unter-

suchen. Die Acetyl-Pipitzahoinsäure krystallisirt im rhombischen Krystallsystem:

Axenverhältniss:  $a : b : c = 0.62933 : 1 : 0.84507$ .

Der Schmelzpunkt der Acetyl-Pipitzahoinsäure liegt bei  $115^{\circ}$ .

Aethyl-Pipitzahoinsäure wurde dargestellt durch Behandlung des trocknen Silbersalzes der Pipitzahoinsäure mit Bromäthyl. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet der Aethyläther farblose, durchsichtige kleine Krystalle, die bei  $141^{\circ}$  schmelzen.

*p*-Toluido-Pipitzahoinsäure:  $C_{15}H_{19}(NH[4]C_6H_4[1]CH_3)O_3$ , entsteht durch Vermischen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Pipitzahoinsäure und *p*-Toluidin. Diese Verbindung sieht der Anilido-Pipitzahoinsäure sehr ähnlich, sie bildet blaviolette bei  $132$ — $134^{\circ}$  schmelzende Nadelchen.

*o*-Toluido-Pipitzahoinsäure:  $C_{15}H_{19}(NH[2]C_6H_4[1]CH_3)O_3$ , wird analog wie die Paraverbindung dargestellt, der sie sehr ähnlich sieht; sie schmilzt bei  $108$ — $110^{\circ}$ .

Oxy-pipitzahoinsäure:  $C_{15}H_{20}O_4$ , entsteht aus der Anilido-, *p*-Toluido- und *o*-Toluido-Pipitzahoinsäure nach halbstündigem Erwärmen der mit Schwefelsäure angesäuerten alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad. Die anfangs blaviolett gefärbte Lösung ändert ihre Farbe in roth. Die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Oxypipitzahoinsäure bildet prächtig glänzende, rothgelbe Blättchen, die bei  $129^{\circ}$  schmelzen und sich in Alkalien mit violett-rother Farbe lösen. Durch Kohlensäure wird die Oxy-pipitzahoinsäure wieder aus ihrer alkalischen Lösung gefällt. Die Oxy-pipitzahoinsäure scheint nicht mehr die Fähigkeit zu haben sich mit Anilin zu einer der Klasse der Anilidochinone angehörigen Verbindung zu vereinigen.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Thatsachen folgt, dass die Pipitzahoinsäure sehr wahrscheinlich zwei Seitenketten enthält. Denn mit Anilin, *p*-Toluidin und *o*-Toluidin entstehen nur Monoverbindungen, was darauf hindeutet, dass nur noch ein Wasserstoffatom vorhanden ist in der Pipitzahoinsäure, welches direkt an dem Benzolkern steht. In der Oxy-pipitzahoinsäure ist kein derartiges Wasserstoffatom mehr enthalten, sie liefert deshalb mit Anilin keine Anilidoverbindung.

Die Aufklärung der Constitution der Seitenketten in der Pipitzahoinsäure ist uns noch nicht gelungen. Das in der vorigen Mittheilung erwähnte Bromprodukt lässt sich nur schwierig rein darstellen, es schmilzt aus verdünntem Alkohol abgeschieden bei  $109$ — $110^{\circ}$  und ist bis jetzt noch nicht analysirt worden. Wir haben ferner 20 g Pipitzahoinsäure in kleinen Portionen über Zinkstaub destillirt, aber kein irgendwie constant siedendes Produkt herausrektificiren können; mit der Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen sind wir noch beschäftigt.

Bei der Kalischmelze der Pipitzahoinsäure machten wir ähnliche Erfahrungen wie sie Mylius beschreibt. Der Acetyläther der Pipitzahoinsäure scheint sich glatter zu verschmelzen wie die Pipitzahoinsäure selbst, allein es ist uns bis jetzt nicht gelungen die dabei entstehenden Fettsäuren rein darzustellen. Die Reduktionsprodukte der Pipitzahoinsäure sowohl als der Oxypipitzahoinsäure sind schwierig zu handhabende Substanzen, die wir direkt zu acetyliren versuchten ohne bis jetzt zu glatten Resultaten zu gelangen.

Zum Schlusse möchten wir ganz besonders auf die grosse Aehnlichkeit im Verhalten der Pipitzahoinsäure und dem Oxythymochinon hinweisen<sup>1)</sup>.

Bonn, den 11. März.

145. Peter Griess und G. Harrow: Ueber das Vorkommen des Cholins im Hopfen.

(Eingegangen am 13. März.)

Das Cholin, welches auch als Sinkalin, Neurin oder Amanitin bezeichnet worden ist, und welchem bekanntlich die rationelle Formel  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{OH}$  zukommt, bildet nicht allein einen nie fehlenden Bestandtheil mehrerer Organe des Thierkörpers, wie z. B. des Gehirns, sondern es ist dasselbe auch bereits in einigen Pflanzen nachgewiesen worden. Von Wurtz wurde es bekanntlich synthetisch dargestellt, indem er Aethylenoxyd auf Trimethylamin einwirken liess. Wir haben gefunden, dass dasselbe auch im Hopfen zugegen ist. Um es aus letzterem abzuscheiden, verfährt man auf die Weise, dass man einen stark concentrirten, mit etwas Salzsäure versetzten, wässerigen Hopfenauszug mit einer genügenden Menge einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure vermischt. Es wird so ein schwarzbrauner, zäher Niederschlag erhalten, der mitunter zu schönen, glänzenden Nadelchen erstarrt und als ein Perjodid des Cholins zu betrachten ist. Wird dieses Perjodid von der Mutterlauge getrennt und darauf mit Wasser zum Kochen erhitzt, so verwandelt es sich unter Abgabe von Joddämpfen und gleichzeitiger Ausscheidung einer harzigen Masse in das in Wasser sehr leicht lösliche jodwasserstoffsäure Cholin, aus welchem durch Behandlung mit Silberoxyd die freie Base gewonnen wird, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 902.

beim Eindampfen ihrer filtrirten Lösung auf dem Wasserbade, allerdings noch sehr stark verunreinigt, im Rückstande verbleibt. Wir haben es zweckmässig gefunden, das so gewonnene Cholin, um es vollkommen rein zu gewinnen, schliesslich noch in sein, nachher zu erwähnendes Golddoppelsalz überzuführen, und es aus diesem dann, nach bekannten Regeln, wieder abzuscheiden. Seine, bei Wasserbadtemperatur möglichst weit eingedampfte, wässrige Lösung, erstarrte im Exsiccator zu einer äusserst hygroskopischen, stark alkalisch reagirenden und rasch Kohlensäure anziehenden, krystallinischen Masse, die einen kaustischen, etwas bitteren Geschmack besass, aber vollkommen geruchlos war, und sich in höherer Temperatur unter Bildung von Trimethylamin zersetzte. Fast ebenso zerfliesslich, wie die freie Base, zeigte sich auch ihre Verbindung mit Salzsäure. Mit Platinchlorid lieferte die letztere ein sehr charakteristisches, in Alkohol fast ganz unlösliches, aber schon in kaltem Wasser sehr leicht lösliches, und daraus in schönen, orangefarbenen Tafeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Um die Identität des Hopfencholins, mit der aus anderen Quellen stammenden Base, auch noch durch einige Zahlenangaben bestätigen zu können, haben wir es vorgezogen, sein Golddoppelsalz, das sich so sehr leicht in einem vollkommen reinen Zustande erhalten lässt, der Analyse zu unterwerfen. Dasselbe scheidet sich beim Vermischen einer ziemlich concentrirten Lösung der Base mit Goldchlorid als ein hellgelber Niederschlag aus, welcher sowohl in kochendem Wasser als auch in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich ist, und aus diesen Flüssigkeiten entweder in kleinen Nadelchen oder auch in schönen schiefen, goldgelben Prismen krystallisirt erhalten werden kann.

I. 0.532 g, bei 100° getrocknet, gaben 0.2725 g Kohlensäure und 0.158 g Wasser.

II. 0.596 g gaben 0.264 g Gold.

III. 0.623 g gaben 0.2757 g Gold.

IV. 0.3303 g gaben 0.1465 g Gold.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel  $\left. \begin{matrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}_2 \text{H}_4 \cdot \text{O} \text{H} \end{matrix} \right\} \text{Cl, Au Cl}_3$  hinreichend genau überein, welche folgende Zusammenstellung erkennen lässt.

	Berechnet		Gefunden				pCt.
			I.	II.	III.	IV.	
C <sub>5</sub>	60	13.54	13.95	—	—	—	
H <sub>14</sub>	14	3.16	3.32	—	—	—	,
N	14	3.16	—	—	—	—	,
O	16	3.61	—	—	—	—	,
Au	197	44.48	—	44.29	44.39	44.35	,
Cl <sub>4</sub>	142	32.06	—	—	—	—	,
	443	100.00					

Was die Verbindungsform<sup>1)</sup> und das Mengenverhältniss anbelangt, in welchem das Cholin im Hopfen enthalten ist, so sind wir leider nicht im Stande, darüber bestimmte Angaben zu machen, jedoch haben wir bezüglich des letzteren Punktes, nach einer ungefähren Schätzung, die Ueberzeugung gewinnen müssen, dass sich, wenigstens nach der von uns angegebenen Methode, schwerlich mehr als  $\frac{1}{50}$  pCt. dieser Base aus dem Hopfen gewinnen lassen werden.

Es stand zu erwarten, dass das Cholin bei dem Brauprocessen auch in das Bier übergehen würde, und in der That haben wir es daraus, in ähnlicher Weise wie aus dem Hopfen, mit Leichtigkeit absondern können. Ob dieser Thatsache auch irgend welche physiologische Bedeutung zukommt, ist eine Frage, welche wir nicht zu erörtern vermögen, jedenfalls aber kann es nicht ohne Interesse sein, dass ein so eigenthümlicher und nie fehlender Bestandtheil der Gehirns-Substanz, wie das Cholin, auch in einem der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel zugegen ist.

**146. C. F. Göhring: Einwirkung von Aldehyd auf Metanitrobenzaldehyd.**

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

(Eingegangen am 13. März.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung theilt Hr. Kinkelin<sup>2)</sup> mit, dass er Versuche zur Darstellung des Metanitrozimtaldehyds nach der Methode von Baeyer und Drewsen<sup>3)</sup> angestellt, hierbei aber schlechte, resp. gar keine Resultate erhalten habe.

Ich bin zur gleichen Zeit mit dem Studium der Condensation von Metanitrobenzaldehyd und Acetaldehyd beschäftigt gewesen, kann aber diese Angabe nicht bestätigen, da ich nach der gleichen Methode fast quantitative Resultate erhielt.

<sup>1)</sup> Wir halten es nicht für unwahrscheinlich, dass sich das Cholin, mit Harz gepaart, in dem Hopfen vorfindet und dass es in dieser Verbindungsweise den in Wasser leicht löslichen Bitterstoff des letzteren bildet. Wir haben ermittelt, dass eine selbst sehr verdünnte, wässrige Lösung von Cholin verhältnissmässig sehr bedeutende Mengen von Hopfenharz aufzulösen vermag, wodurch derselben ein intensiv bitterer Geschmack ertheilt wird.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 483.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 2205.



Löst man nämlich Metanitrobenzaldehyd in frisch bereitetem, wasserfreien Acetaldehyd, kühlt gut ab und lässt in die Flüssigkeit eine zweiprocentige Natronlauge vorsichtig unter Vermeidung jeglicher Erwärmung eintropfen bis die alkalische Reaktion nach 5 Minuten nicht mehr verschwindet, so erhält man nach dem Verdunsten des Aldehyds und bei starker Kälte eine fast farblose Krystallmasse, welche, aus reinem Aether umkrystallisirt, farblose, concentrisch gruppirte Nadelchen lieferte, die in kaltem Wasser unlöslich, in Aether leichter, in Alkohol und anderen Lösungsmitteln schwer löslich sind und bei 100° unter Aufschäumen und Aldehydentwicklung sich zersetzen.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche auf den erwarteten Metanitrophenylmilchsäurealdehyd nebst 1 Molekül Acetaldehyd stimmen<sup>1)</sup>.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_4$	$CH(OH)-CH_2 \cdot COH + CH_3 \cdot COH$	
$NO_2$		
C	55.23	54.9 pCt.
H	5.43	5.3 %

#### Metanitrozimmtaldehyd.

Kocht man das eben beschriebene Condensationsprodukt mit Wasser oder wasserentziehenden Mitteln, wie Alkohol, Essigsäureanhydrid u. s. w., so erhält man nach dem Erkalten der Flüssigkeiten lange, schwach gefärbte Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem oder verdünntem Alkohol bei 116° schmelzen, in Benzol leicht, in Alkohol und Aether schwerer löslich sind. Die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen auf die erwartete Formel:

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_4$	$CH=CH \cdot COH$	
$NO_2$		
C	61.01	61.2 pCt.
H	3.96	3.8 %

Die Substanz röthet fuchsinschwefelige Säure, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung von Metanitrozimmtsäure, liefert mit Bisulfit eine schöne, krystallisirte Verbindung und ist in jeder Weise mit dem soeben von Kinkelin beschriebenen Körper identisch.

Schliesslich sei nur noch bemerkt, dass die Methode von Breyer und Drewsen in erster Linie den Zweck hat, Aldolverbindungen

<sup>1)</sup> Vergl. das Aldol der Orthoreihe (diese Berichte XVI, 2205) und das der Parareihe (diese Berichte XVIII, 372).

herzustellen; zur Darstellung von Derivaten der Zimmtsäurereihe dürfte sich die von Claisen entdeckte und von Hrn. Kinkelin modificirte Methode besser eignen.

Weitere Versuche über die Darstellung der Metanitrophenylmilchsäure aus dem Aldol sind im Gange.

147. G. Ciamician und P. Silber: Ueber Monobrompyridin.

(Eingegangen am 13. März.)

In einer Mittheilung des Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dennstedt<sup>1)</sup> wurde zweifelsohne bewiesen, dass das Pyrrol bei Behandlung seiner Kaliumverbindung mit Bromoform in ein Monobrompyridin übergeht, das übereinstimmend ist mit dem bei direkter Einwirkung von Brom auf Pyridin erhaltenen. Es wurde damals auch versucht, das Brom aus dem Brompyridin wieder herauszunehmen und so die vollständige Umwandlung des Pyrrols in Pyridin durchzuführen. Obgleich die Entfernung des Broms nicht schwierig war, so gaben dennoch die damals angestellten Versuche ein nicht sehr zufriedenstellendes Resultat, denn das Reduktionsprodukt, obwohl bromfrei, hatte keinen constanten Siedepunkt, und gab bei der Analyse Zahlen, die sich wohl den für das Pyridin berechneten näherten, jedoch nicht genügend damit übereinstimmten.

Die erhaltene Base soll zwischen 110°—116° und die damals erhaltenen Zahlen waren:

	Fr. 111—113°		Fr. 113—116°	
	I.	II.	I.	II.
C	74.54	74.14	75.02	75.07
H	7.71	7.16	6.77	6.98

Es liegen dieselben gerade in der Mitte von denen für ein Dihydropyridin und Pyridin berechneten

	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
C	74.07	75.94
H	8.64	6.33

Die Ursache hiervon konnte entweder sein, dass wirklich bei der Reduktion des Monobrompyridins sich ausser dem Pyridin auch ein Dihydropyridin bilde, oder dass es nicht möglich war, die geringe Menge

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1172.

der erhaltenen Base vollständig zu trocknen, obwohl letztere mit frisch geschmolzenem Kali gekocht war. Die genaueste Art festzustellen, ob bei der Reduktion des Brompyridins Pyridin sich bildet, wäre ein vergleichendes krystallographisches Studium des Platinsalzes der reduzierten Base mit dem des Pyridins gewesen; indessen war die Krystallform des Platinsalzes des Pyridins damals noch nicht bekannt und Weidel hatte sich ein betreffendes Studium vorbehalten. Da aus den angeführten Gründen die Umwandlung des Pyrrols in Pyridin eine unvollständige geblieben war, so haben wir für passend gehalten, jetzt diese Frage zu entscheiden, da Weidel vor einiger Zeit die von A. Brezina<sup>1)</sup> ausgeführten krystallographischen Bestimmungen des Pyridin-Platinsalzes veröffentlicht hat. Bei dieser Gelegenheit theilen wir auch einige Beobachtungen über die Darstellung des Brompyridins, die uns von einigem Interesse scheinen, mit.

#### I. Darstellung des Brompyridins aus Pyridin.

Wir haben die von Hofmann<sup>2)</sup> angegebene Methode der Darstellung des Brompyridins aus dem Pyridin befolgt und hierbei folgende Resultate erhalten. 5 g Pyridin werden in verdünnter Salzsäure in der Weise gelöst, dass eine Lösung von 10 ccm erhalten wurde; es wurde letztere dann mit 20 g Brom in geschlossenen Röhren während ca. 20 Stunden auf 200—210° erhitzt. Beim Erhitzen auf 230—240° erfolgt wohl die Reaktion schneller, indessen der grösste Theil der Röhren leistet nicht dem Druck des sich entwickelnden Bromwasserstoffs Widerstand. Nach dem Erhitzen besteht der Röhreninhalt aus einer gelben Flüssigkeit, die zum Theil beim Oeffnen der Röhren, wenn die in grosser Menge vorhandene Bromwasserstoffsäure entwichen, krystallinisch erstarrt. Man destillirt mit Wasserdampf, um das Bibrompyridin zu entfernen, übersättigt den Rückstand mit Kali und destillirt von Neuem. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure wieder angesäuert und abermals, um geringe Mengen von Bibrompyridin, welche bei der ersten Destillation noch zurückgeblieben sind, zu entfernen, destillirt. Dieses Verfahren wiederholt man einige Male. Man erhält so eine alkalische Flüssigkeit, bestehend aus einem Gemenge von Pyridin und Brompyridin, die vom Wasser getrennt und mit Kalihydrat getrocknet werden. Durch fraktionirte Destillation gelingt es leicht, das Brompyridin zu trennen. Dasselbe siedet unter 758 mm Druck bei 174° (Thermometer ganz in Dampf), Hofmann<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie III, 778, 780.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 989.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 539.

fand für Monobrompyridin aus Piperidin, das identisch ist mit dem aus dem Pyridin erhaltenen, den Siedepunkt bei 173°<sup>1)</sup>).

In oben beschriebener Weise haben wir aus 100 g Pyridin erhalten:

60 g Pyridin, unangegriffenes  
26 g Monobrompyridin vom Sp. 174°  
42 g Dibrompyridin bei 112° schmelzend<sup>2)</sup>).

Zahlen, welche dem angewandten Pyridin folgendermassen entsprechen:

60 g  
13 g (Monobrompyridin)  
14 g (Dibrompyridin)  
13 g Verlust  
100 g.

## II. Darstellung des Brompyridins aus Pyrrol.

Um das Chlorpyridin oder das Brompyridin aus dem Pyrrol zu erhalten, ist es nicht nöthig, Chloroform oder Bromoform auf die Kaliumverbindung des Pyrrols einwirken zu lassen; wir haben gefunden, dass man anstatt desselben ebensogut ein Gemisch von Pyrrol und Kalium- oder Natriumalkoholat anwenden kann. Es ist bemerkenswerth, dass ein Gemisch von Pyrrol und Natriumalkoholat sich bei dieser Reaktion wie die Kaliumverbindung des Pyrrols verhält, während Natrium für sich erst beim Erhitzen der beiden Substanzen im geschlossenen Rohr und bei höherer Temperatur auf das Pyrrol einwirkt. Die Gleichung, nach welcher die Reaktion statt hat, ist folgende:



und



da wir der Ansicht sind, dass man nicht annehmen kann, dass das Natriumalkoholat in einer ersten Phase der Reaktion eine Natriumverbindung mit dem Pyrrol bilde. Diese Reaktion erinnert sehr an die Bildung der Isonitrile aus den primären Aminen durch Einwirkung von Chloroform und alkoholisches Kali. Um das Brompyridin aus dem Pyrrol mit Hilfe von Natriumalkoholat und Bromoform zu erhalten, haben wir in folgender Weise verfahren. Die Einwirkung von Bromoform auf ein Gemisch von Pyrrol und Natriumalkoholat ist weniger heftig als die, welche bei Anwendung von Kaliumalkoholat statt hat; indessen ist es immer gut einen grossen Ueberschuss von Alkohol anzuwenden, um so die Stärke der Reaktion etwas zu mässigen.

<sup>1)</sup> Der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dennstedt fand den Siedepunkt bei 170° (nicht corr.).

<sup>2)</sup> Hofmann. Diese Berichte XVI, 558.

Zu einer Lösung von 7 g Natrium in 100 g absoluten Alkohols fügt man 10 g Pyrrol und behandelt dieses Gemisch in einem mit Rückflusskühler versehenem Kolben mit 38 g Bromoform. Die Mengen von Natrium, Pyrrol und Bromoform entsprechen je einem Molekül. Die Einwirkung hat sogleich statt und ist begleitet von einem lebhaften Aufkochen der Flüssigkeit, wesshalb es nöthig ist, den Kolben von Aussen zu kühlen und das Bromoform nur sehr langsam zuzufügen. Nach Beendigung der freiwilligen Einwirkung kocht man noch etwa eine Viertelstunde. Der Inhalt des Kolbens besteht aus einer gelbbraunen Flüssigkeit und aus Bromnatrium. Man verdunstet den Alkohol auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit Salzsäure, um das unverändert gebliebene Pyrrol zu zerstören. Das weitere Verfahren, um die freie Base zu erhalten, ist genau dasselbe, wie es in der früheren Mittheilung bei der Darstellung des Brompyridins aus der Kaliumverbindung des Pyrrols beschrieben wurde.

Die Ausbeute ist nicht sehr glänzend, indessen ist sie nicht geringer, wie die bei Anwendung der Kaliumverbindung erhaltene.

### III. Ueberführung des Brompyridins in Pyridin.

Die Reduktion des Monobrompyridins wurde von uns auf die in der angeführten Mittheilung beschriebenen Weise durchgeführt; dem damals Erwähnten haben wir weiter nichts zuzufügen. Die reducirte Base siedet zwischen 113 und 116°; aus 10 g Monobrompyridin haben wir 2.5 g davon erhalten. Ein Theil des Reaktionsproduktes wurde in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Platinchlorid versetzt. Das erhaltene Platinsalz gab bei der Analyse Zahlen, die mit dem Platindoppelsalz des Pyridins übereinstimmen.

0.5728 g Substanz gaben 0.4414 g Kohlensäure und 0.1170 g Wasser.

0.4336 g „ „ 0.1488 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NHCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
C	21.05	21.14 pCt.
H	2.27	2.11 „
Pt	34.32	34.27 „

Um endgültig die Uebereinstimmung unseres Produktes mit dem Platindoppelsalz des Pyridins festzustellen, haben wir durch langsames Verdunsten einer salzsauren Lösung des aus der reducirten Base erhaltenen Salzes grosse Krystalle erhalten, die von Hrn. La Valle gemessen und vollkommen übereinstimmend mit dem von Březina untersuchten Pyridinplatinsalz gefunden wurden.

Hr. La Valle hatte die Freundlichkeit uns seine Messungen mitzutheilen, denen wir die von Brezina gegenüberstellen.

Winkel	Gemessen		Berechnet von Brezina
	La Valle	Brezina	
100 : 201	40° 53' 30	40° 48'	40° 49'
100 : 111	72 40 30	72 9—72° 18'	72 20
100 : 110	53 43 —	54 0	53 55
111 : 201	48 24 —	48 7—48 9	48 8
111 : 110	69 24 —	69 12	69 17

Gefundene Formen: (100) (201) (110) (111)  
a d m p

Hieraus geht also mit Sicherheit hervor, dass das Brompyridin durch Salzsäure und Zink in Pyridin umgewandelt wird. Die Ueberführung des Pyrrols in Pyridin ist auf diese Weise vollständig erreicht.

Die Ursache des zu niedrigen Siedepunktes und der Differenz bei der Analyse des aus dem Brompyridin erhaltenen Pyridins ist sehr wahrscheinlich eine gewisse Menge Wasser, welches das Pyridin trotz längerer Behandlung mit frisch geschmolzenem Kali zurückbehält und welches sich, wenn man nur über geringe Mengen des Produktes verfügt, nicht entfernen lässt. Uebrigens haben letzthin (1883) Goldschmidt und Constan<sup>1)</sup> gezeigt, dass das Pyridin mit Wasser eine Verbindung von der Formel  $C_5H_5N + 3H_2O$  bildet, welche constant bei 92—93° siedet.

Roma, Istituto chimico.

148. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Methylpyrrol.

(Eingegangen am 13. März.)

Bekanntlich verwandelt sich das Pyrrol durch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs in eine Base von der Formel  $C_4H_6NH$ , welche Pyrrolin genannt wurde<sup>2)</sup>. Bei den durchaus verschiedenen Eigenschaften, welche dieser Körper gegenüber dem Pyrrol aufweist, erschien es geboten auch andere Pyrrolerivate in die entsprechenden Pyrrolinabkömmlinge zu verwandeln, um dadurch die Natur der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2977, 2978.

<sup>2)</sup> Siehe: G. Ciamician und M. Dennstedt, diese Berichte XVI, 1536.

letzteren etwas mehr aufklären zu können. Wir haben unsere Untersuchung mit dem Methylpyrrol begonnen und erlauben uns im Folgenden die bisher erhaltenen Resultate der Gesellschaft in Kürze vorzulegen. Wir werden seiner Zeit ausführlicher über diesen Gegenstand berichten.

Das von uns bei dieser Reaktion befolgte Verfahren ist dasselbe welches bei der Reduktion des Pyrrols beschrieben wurde<sup>1)</sup>. Es wäre bloß zu bemerken, dass in unserem Falle sich nicht jener grüne harzartige Körper bildet, welcher beim Arbeiten mit Pyrrol auftritt, und dass die Ausbente an Base eine etwas bessere ist.

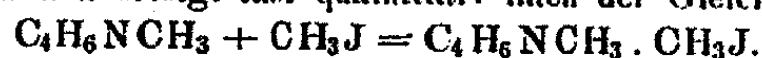
Das Methylpyrrolin ist eine farblose, stark alkalische, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit, welche bei 79°—80° siedet und einen an die Alkoholbasen der Fettreihe erinnernden Geruch besitzt. Die aus der Analyse des Platindoppelsalzes sich ergebende Zusammensetzung derselben entspricht der Formel



Das salzsaure Methylpyrrolin ist eine zerfliessliche farblose Krystallmasse, deren wässrige Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, mit Platinchlorid einen aus langen orangegelben Nadeln bestehenden Niederschlag der Platindoppelverbindung liefert. Aus verdünnten Lösungen erhält man dieselbe durch langsame Verdunstung über Schwefelsäure in Form von grossen gut ausgebildeten Krystallen, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Methylpyrrolin ist eine tertiäre Base, wie das Verhalten desselben gegen Jodmethyl beweist. Wenn man eine Lösung von Methylpyrrolin in Holzgeist mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, so erhält man durch Verjagen des Lösungsmittels und des überschüssigen Jodmethyls eine weisse Krystallmasse, die zur weiteren Reinigung aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich prachtvolle, farblose, perlmutterglänzende Blätter des Dimethylpyrrolylammoniumjodids aus, welches identisch ist mit der aus Jodmethyl und Pyrrolin erhaltenen Verbindung.

Die Reaktion erfolgt fast quantitativ nach der Gleichung: .



Bei dieser Gelegenheit möchten wir auch bemerken, dass wir auch das Pyrrolin in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen haben, und

<sup>1)</sup> Vorliegende Untersuchung wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. M. Dennstedt begonnen. Seine Uebersiedelung nach Berlin hat ihn verhindert an derselben weiter theilnehmen zu können. Ciamician.

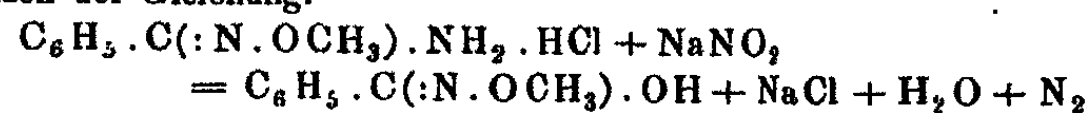
dass wir vorläufig mit der weiteren Hydrogenisirung desselben beschäftigt sind. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor verwandelt sich das Pyrrolin in eine bei 82—83° siedende Base, welche die Formel  $C_4H_9N$  besitzt. Wir hoffen über diesen Gegenstand der Gesellschaft bald Näheres mittheilen zu können.

**149. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber die Beziehungen einiger Benzenylamidoximderivate zu der Gruppe der Benzhydroxamsäureverbindungen.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXIX; vorgetragen in der Sitzung vom 26. Januar von Hrn. Tiemann.]

Bei den behufs Feststellung der Constitution der Amidoxime ausgeführten Versuchen sind wir einem Umwandlungsproduct des Benzenylamidoxims begegnet<sup>1)</sup>, welches ein besonderes Interesse insofern beanspruchen darf, als es in naher Beziehung zu der Gruppe der von Lossen entdeckten Benzhydroxamsäureverbindungen steht, deren chemische Natur trotz der umfassenden, sorgfältigen Untersuchungen des genannten Forschers und seiner Schüler noch nicht völlig klargestellt ist.

Die betreffende Verbindung entsteht bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf das chlorwasserstoffsäure Salz des Benzenylamidoximmethyläthers. Es findet dabei unzweifelhaft zunächst eine nach der Gleichung:



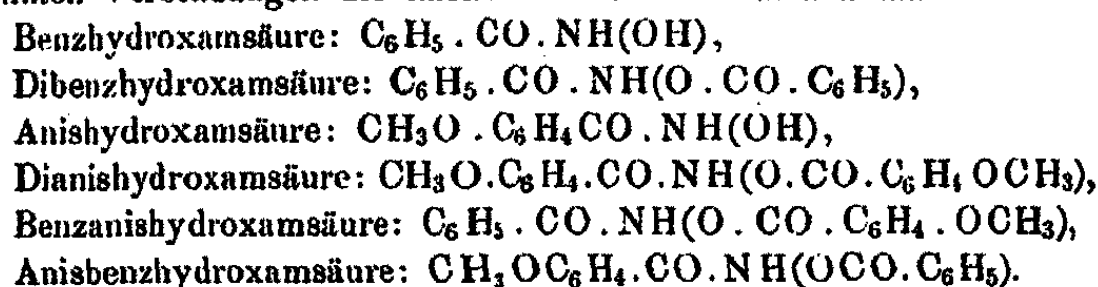
verlaufende Umsetzung statt. Neben Kochsalz und Stickstoff wird ein öliges Reactionsproduct erhalten. Die Bestimmung des Stickstoffs in demselben, sowie die damit angestellte Dampfdichtebestimmung lieferten Zahlen, welche ziemlich genau mit den von der Formel:  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OCH_3) \cdot OH$  verlangten Werthen übereinstimmten. Das betreffende Oel musste daher zunächst als eine Verbindung von dieser Constitution angesprochen werden. Wir haben den Körper als Benzhydroximsäuremethyläther bezeichnet, aber Namen und Formel mit Vorbehalt gegeben, da behufs endgültiger Begründung derselben weitere Versuche erforderlich waren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1689.



Um die möglichen Beziehungen des sogenannten Benzhydroximsäuremethyläthers zu der Gruppe der Benzhydroxamsäureverbindungen klarer hervortreten zu lassen, sei es uns gestattet, an einige Ergebnisse der bezüglichen, ausführlichen Arbeiten Lossen's und seiner Schüler zu erinnern.

W. Lossen hat dargethan, dass bei Einwirkung von Benzoylchlorid<sup>1)</sup> oder Anisylchlorid<sup>2)</sup> auf Hydroxylamin leicht die Substitution von einem Atom und von zwei Atomen Wasserstoff des Hydroxylamins durch Benzoyl- bzw. Anisylgruppen erfolgt, indem neben einander Benzhydroxamsäure:  $C_7H_7NO_2$ , und Dibenzhydroxamsäure:  $C_{14}H_{13}NO_3$ , bzw. Anishydroxamsäure:  $C_8H_9NO_3$ , und Dianishydroxamsäure:  $C_{16}H_{15}NO_4$ , entstehen. Die erwähnten Disubstitutionsproducte des Hydroxylamins spalten bei dem Erwärmen mit Barytwasser eine Benzoyl- resp. Anisylgruppe ab und gehen in Benz- bzw. Anishydroxamsäure über. Wenn man auf Benzhydroxamsäure Anisylchlorid wirken lässt, so bildet sich, indem ein Wasserstoffatom der Benzhydroxamsäure durch Anisyl ersetzt wird, Benzanishydroxamsäure,  $C_{13}H_{13}NO_4$ , welche verschieden von der damit isomeren bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anishydroxamsäure entstehenden Anisbenzhydroxamsäure ist. Bei dem Erwärmen mit Barytwasser wird die erste Verbindung in Benzhydroxamsäure, die zweite in Anishydroxamsäure zurückverwandelt. Diese Isomerie und diese Zersetzungen sind leicht verständlich, wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung der genannten Säurechloride zunächst ein am Stickstoff haftendes Wasserstoffatom und sodann der Wasserstoff der Hydroxylgruppe des Hydroxylamins durch Säureradicale ersetzt werden, und dass demgemäss den erwähnten Verbindungen die nachstehenden Formeln zukommen:



Die Alkyläther des Hydroxylamins sind, wie sich aus ihren Zersetzungsproducten<sup>3)</sup> und besonders aus der Bildung derselben aus den Alkyläthern des Aldoxime:  $R \cdot CH (:NOR)$ , ergibt<sup>4)</sup>, nach der allgemeinen Formel:  $H_2N \cdot (OR)$  zusammengesetzt. Lässt man Jodäthyl auf die Kaliumverbindung der Benzhydroxamsäure einwirken<sup>5)</sup> oder

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXI, 347.

<sup>2)</sup> Ibid. CLXXV, 284.

<sup>3)</sup> Siehe Gürke, Ann. Chem. Pharm. CCV, 275.

<sup>4)</sup> J. Potraczek, diese Berichte XVI, 827.

<sup>5)</sup> Waldstein, Ann. Chem. Pharm. CLXXXI, 385.

behandelt man den Hydroxylaminäthyläther<sup>1)</sup> (Aethylhydroxylamin) mit Benzoylchlorid<sup>2)</sup>, so gelangt man zu derselben Verbindung, nämlich dem Benzhydroxamsäureäthyläther, dessen Constitution, wie aus den angeführten Bildungsweisen, sowie dem bei dem Erhitzen mit Mineralsäuren eintretenden Zerfall desselben in Benzoesäure und Hydroxylaminäthyläther erhellt, durch die Formel  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(OC_2H_5)$  wiederzugeben ist. Dem entsprechend muss für den aus Anisylchlorid und Hydroxylaminäthyläther dargestellten Anishydroxamsäureäthyläther<sup>3)</sup> die Formel  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH(OC_2H_5)$  aufgestellt werden. Wenn man das am Stickstoff haftende Wasserstoffatom im Benzhydroxamsäureäthyläther durch Anisyl und im Anishydroxamsäureäthyläther durch Benzoyl ersetzt, so sollte ein und dieselbe Verbindung entstehen, welcher die Formel:  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5 \cdot CO) \cdot N(OC_2H_5)$  zukommen müsste. Thatsächlich aber erhält man, wie Pieper<sup>4)</sup> dargethan hat, bei diesen Reactionen zwei von einander durchaus verschiedene Verbindungen. Diese Isomerie ist unverständlich, so lange man an den oben mitgetheilten Formeln der Benzhydroxamsäure und Anishydroxamsäure festhält und davon absieht, dass bei den erwähnten Processen Atomumlagerungen stattfinden können.

Aehnliche, nicht ohne Weiteres zu deutende Isomerien sind bekanntlich von W. Lossen in der Gruppe der Hydroxamsäureverbindungen vielfach beobachtet worden. Sehr bemerkenswerth ist, dass nebeneinander fast immer mehrere isomere Verbindungen entstehen, sobald in einem direct bereiteten Disubstitutionsproduct des Hydroxylamins das noch an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch ein Säure- oder Alkoholradical ersetzt wird. So bilden sich bei der weiteren Benzoylirung der Dibenzhydroxamsäure zwei, vielleicht gar drei isomere tribenzoylirte Hydroxylamine<sup>5)</sup> von der Formel  $C_{21}H_{15}NO_4$ ; so sind durch Aethylirung der Dibenzhydroxamsäure zwei isomere Dibenzhydroxamsäureäthyläther von der Formel<sup>6)</sup>  $C_{16}H_{15}NO_3$  erhalten worden. Immer aber sind es sogenannte Trisubstitutionsproducte des Hydroxylamins, bei welchen derartige Isomerien hervortreten. Von besonderem Interesse ist, dass aus den beiden Dibenzhydroxam-

<sup>1)</sup> Wir nennen die obige Verbindung Hydroxylaminäthyläther und nicht Aethylhydroxylamin, um sie von dem durch die Theorie angezeigten, unseres Wissens bis jetzt nicht dargestellten Aethylhydroxylamin von der Formel  $C_2H_5 \cdot NH(OH)$  zu unterscheiden.

<sup>2)</sup> Gürke, Ann. Chem. Pharm. CCV, 278.

<sup>3)</sup> Pieper, Ann. Chem. Pharm. CCXVII, 17.

<sup>4)</sup> loc. cit.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXI, 360. CLXXV, 282. CLXXXVI, 34.

<sup>6)</sup> Siehe die später angeführten Citate.

säureäthyläthern, durch Austausch eines Benzoyls gegen Wasserstoff in jedem derselben, zwei isomere Aethylbenzhydroxamsäuren<sup>1)</sup> von der Formel  $C_9H_{11}NO_2$  dargestellt werden können, deren Isomerie ohne Weiteres ebensowenig verständlich ist, wie die Isomerie der beiden Dibenzhydroxamsäureäthyläther.

W. Lossen hat die erwähnten, und andere von ihm genau untersuchte isomere Verbindungen der Hydroxamsäure-Gruppe, um für die weitere Erforschung ihrer Constitution kein Praejudiz zu schaffen, zunächst als physikalisch isomere Substanzen bezeichnet. Vor etwa zwei Jahren hat W. Lossen sodann darauf hingewiesen<sup>2)</sup>, dass viele der von ihm beobachteten Isomerien und besonders auch die oben erwähnten, von Pieper untersuchten Fälle sich in einfacher Weise deuten lassen, wenn man die Benzhydroxamsäure nach der Formel:  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$  zusammengesetzt, d. h. im Molekül derselben den zweiwerthigen Oximidrest:  $=N(OH)$  annimmt. W. Lossen hat es nicht unterlassen, gleichzeitig auch die Gründe geltend zu machen, welche gegen diese Auffassung sprechen.

Nachdem A. Pinner<sup>3)</sup> dargethan hatte, dass in dem Benzenylimidoäthyläther  $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$  die Imidogruppe sich bei Einwirkung von Hydroxylamin leicht gegen die Oximidogruppe austauschen lässt, indem eine ölige Verbindung von der Zusammensetzung:  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OC_2H_5$  entsteht, wurde von W. Lossen<sup>4)</sup> constatirt, dass aus dem unter etwas veränderten Bedingungen erhaltenen Product dieser Reaction  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure isolirt werden können. Aus diesem Versuch ergibt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass wenigstens eine der beiden isomeren Aethylbenzhydroxamsäuren als Benzenyloximidäthyläther  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OC_2H_5$  aufzufassen ist.

A. Pinner<sup>5)</sup> glaubt, das von ihm beschriebene Reactionsproduct nicht ohne Weiteres als identisch mit einem Gemisch der beiden Aethylbenzhydroxamsäuren ansprechen zu sollen, da er bei seinen Versuchen etwas andere Bedingungen als Lossen innegehalten und dabei namentlich jede Temperaturerhöhung vermieden hat, um Atomumlagerungen nach Möglichkeit vorzubeugen.

Wir selbst haben schon in einer früheren Veröffentlichung<sup>6)</sup> auf die Möglichkeit hingewiesen, dass gewisse Abkömmlinge der Lossenschen Benzhydroxamsäure sich von dem im Ammoniakrest hydroxy-

<sup>1)</sup> Siehe die später angeführten Citate.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 873.

<sup>3)</sup> Ibid. XVII, 184.

<sup>4)</sup> Ibid. XVII, 1587.

<sup>5)</sup> Ibid. XVII, 1589.

<sup>6)</sup> Ibid. XVII, 1691.

lirten Benzamid:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(OH)$ , d. h. einer wahren Benzhydroxamsäure, ableiten, dass aber andere aus der Lossen'schen Benzhydroxamsäure dargestellte Substanzen als Substitutionsproducte einer von uns als Benzhydroximsäure bezeichneten, zunächst noch völlig hypothetischen Verbindung von der Formel  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$  anzusprechen sind, und dass die Derivate der Benzhydroxamsäure unter Umständen in damit isomere Abkömmlinge der Benzhydroximsäure übergehen.

Wir hoffen durch die vorstehenden Erläuterungen den derzeitigen Stand der Frage nach der chemischen Constitution der der Hydroxamsäure-Gruppe angehörigen Verbindungen ausreichend gekennzeichnet zu haben, und kehren danach zu dem Umwandlungsproduct des Benzenylamidoxims zurück, welches von uns vorläufig als Benzhydroximsäuremethyläther bezeichnet worden ist.

»Lässt sich durch das weitere Studium dieser Verbindung, bezw. analog dargestellter und gleich constituirter Substanzen ermitteln, ob die Lossen'sche Benzhydroxamsäure den einwerthigen Oxamidrest  $--NH(OH)$  oder aber den zweiwerthigen Oximidrest  $==N(OH)$  enthält?« Die auf Beantwortung dieser Frage abzielenden Versuche sollen im Nachstehenden in erster Linie erörtert werden.

Jenachdem der eine oder der andere Fall zutrifft, ist die Zusammensetzung des normalen Methyläthers der Benzhydroxamsäure durch die eine oder andere der beiden folgenden Formeln:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(OCH_3)$  oder  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OCH_3) \cdot OH$  auszudrücken. Ein Körper von der durch die letzte Formel veranschaulichten chemischen Constitution ist die Verbindung, welche aus dem Benzenylamidoxim-methyläther,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OCH_3) \cdot NH_2$ , durch Austausch des Ammoniakrestes:  $NH_2$  gegen den Wasserrest:  $OH$  entsteht und für welche wir den Namen Benzhydroximsäuremethyläther vorgeschlagen haben. Aus der Identität oder Nichtidentität des Benzhydroximsäure- und des Benzhydroxamsäure-Methyläthers muss sich demnach der gewünschte Aufschluss über die Constitution der Benzhydroxamsäure ergeben. Der Benzhydroxamsäuremethyläther ist unseres Wissens bis jetzt nicht dargestellt worden. Genau erforscht aber ist der im vorstehenden Abschnitt bereits mehrfach erwähnte Benzhydroxamsäureäthyläther. Um das zunächst angestrebte Ziel, d. h. die Beantwortung der oben gestellten Frage rascher zu erreichen, sind wir bei den folgenden Versuchen daher nicht mehr von dem Methyläther, sondern dem Aethyläther des Benzenylamidoxims ausgegangen.

Benzenylamidoximäthyläther,  
 $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OC_2H_5) \cdot NH_2$ ,

wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Benzenylamidoxims erhalten.

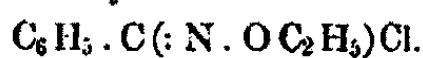
Zu dem Ende wird eine mit äquivalenten Mengen von Natriumalkoholat und Jodäthyl versetzte alkoholische Lösung von Benzylamidoxim in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben drei Stunden zum Sieden erhitzt. Man verdampft danach den Alkohol, fügt stark verdünnte Natronlauge hinzu und schüttelt die alkalische Flüssigkeit mit Aether aus, welcher beim Verdunsten den Benzylamidoximäthyläther in nahezu reinem Zustande hinterlässt. Die Ausbeuten sind bei gut geleiteten Operationen nahezu quantitativ und weit besser als diejenigen, welche man bei der Darstellung des Benzylamidoximmethyläthers auf analogem Wege erhält.

Der Aethyläther des Benzylamidoxims ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die Verbindung wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in glänzenden, weissen, rhombischen Blättchen gefällt, welche bei 67° schmelzen. Sie ist unlöslich in Alkalilauge und leicht löslich in Säuren. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet sie ein gut krystallisirendes Salz.

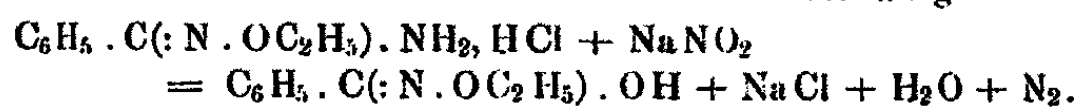
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>9</sub>	108	65.85	65.71	—
H <sub>12</sub>	12	7.32	7.38	—
N <sub>3</sub>	28	17.07	—	17.12
O	16	9.76	—	—
	164	100.00		

Benzyläthoximchlorid,



Wenn man zu der wässrigen Lösung des salzsauren Benzylamidoximäthyläthers allmählich und unter Vermeidung jeder erheblichen Temperatursteigerung die Auflösung der äquivalenten Menge Natriumnitrits tropft, so tritt eine gleichmässige Entwicklung reinen Stickstoffs ein, welche von der Ausscheidung eines specifisch schweren, gelben, aromatisch riechenden Oeles begleitet ist. Die Zersetzung verläuft unzweifelhaft in der ersten Phase nach der Gleichung:



Wir haben das erwähnte gelbe Oel daher zunächst als Benzhydroximsäureäthyläther angesprochen. Um unzersetzten Benzylamidoximäthyläther davon zu trennen, wurde das Reactionsproduct in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit Salzsäure geschüttelt, in welche der Aethyläther des Benzylamidoxims leicht übergeht. Das bei dem Verdunsten des Aethers aus der so gereinigten ätherischen Lösung zurückbleibende gelbe Oel wurde mit Chlorcalcium getrocknet und darnach direct analysirt. Da die

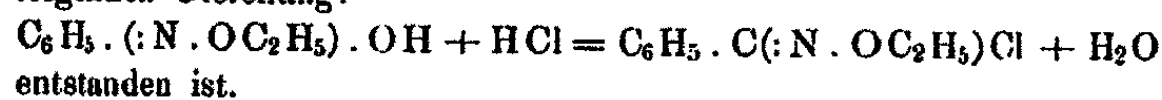
erhaltenen Zahlen weit von den von der Formel des Benzhydroximsäureäthyläthers verlangten Werthen abwichen, wurde die Substanz weiteren Reinigungsprocessen unterworfen, wobei wir sorgfältig darauf Acht gaben, nach Möglichkeit Bedingungen innezuhalten, unter denen Atomverschiebungen ausgeschlossen erscheinen. Es zeigte sich bald, dass das Oel mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig war. Die durch Destillation im Dampfströme gereinigte und in geeigneter Weise getrocknete Verbindung gab bei der Bestimmung des Stickstoffs und der Dampfdichte nach dem Luftverdrängungsverfahren zwar Zahlen, welche annähernd mit der Theorie übereinstimmten, der durch oft wiederholte Elementaranalysen ermittelte Gehalt des Körpers an Kohlenstoff und Wasserstoff passte jedoch durchaus nicht zu der Formel  $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OC_2H_5) \cdot OH$ . Noch immer vermuthend, dass diese analytischen Ergebnisse von schwer abtrennbaren Verunreinigungen des Oeles herrührten, und bemüht den vermeintlichen Benzhydroximsäureäthyläther, von welchem man voraussetzen durfte, dass er eine leicht zersetzliche und zu Atomverschiebungen innerhalb des Moleküls sehr geneigte Verbindung sei, nicht gleichzeitig einer höheren Temperatur und stärkerem Drucke auszusetzen, haben wir das gereinigte Reactionsproduct der fractionirten Destillation im Vacuumapparat bei einem Druck von 45 mm unterworfen. Dabei wurde constatirt, dass unter dem angegebenen Druck fast die gesammte Menge des Oeles, ohne irgend eine Zersetzung zu erleiden, bei  $125^\circ$  destillirte. Weitere Versuche ergaben, dass das Oel unter Atmosphärendruck unverändert bei  $230^\circ$  (uncorrigirt) siedete. Die Elementaranalysen der im Vacuumapparat und unter Atmosphärendruck destillirten Verbindung führten zu untereinander übereinstimmenden Zahlen, welche jedoch ebenfalls erheblich von den aus der Formel des Benzhydroximsäureäthyläthers berechneten Werthen abwichen. Aus den mitgetheilten Versuchen erhellt, dass die fragliche Verbindung ein chemisches Individuum, aber keinesfalls Benzhydroximsäureäthyläther ist. Andererseits ist der Verlauf der Reaction von Natriumnitrit auf wässrige Lösungen der chlorwasserstoffsäuren Salze von organischen Verbindungen, die den Ammoniakrest  $NH_2$  enthalten, in so vielen Fällen und so sicher nachgewiesen worden, dass an dem bei dieser Reaction zunächst erfolgenden Austausch der Amidogegen die Hydroxylgruppe nicht gezweifelt werden kann. Das Zutreffen dieses Schlusses in dem vorliegenden Falle ergibt sich mit Sicherheit daraus, dass alle Erscheinungen, welche bei der Zersetzung des chlorwasserstoffsäuren Benzenylamidoximäthyläthers eintreten, bis auf die letzten Einzelheiten mit denen übereinstimmen, welche bei analogen Zersetzungen, z. B. der Umwandlung der chlorwasserstoffsäuren Phenylamidoessigsäure in Mandelsäure u. s. f. so häufig beobachtet worden sind. Wenn sich aber aus dem Aethyläther des Benzenylamidoxims zunächst Benzhydroximsäureäthyläther bildet, so kann

die von uns untersuchte Verbindung von anderer Zusammensetzung nur aus diesem entstanden sein. Die chemische Natur dieses Abkömmlings des Benzhydroximsäureäthyläthers muss sich aus dem Studium seiner Umwandlungsproducte ergeben.

Bei den nach dieser Richtung angestellten Versuchen sind wir anfangs auf Schwierigkeiten gestossen. Die ölige Verbindung wird weder durch Säuren noch Alkalien bei kurzem Erhitzen zersetzt. Auch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxchlorid wirken darauf bei Temperaturen bis 160° nicht bemerkbar ein. Erhitzt man das Oel mit starker Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei hohen Temperaturen, 180—200°, so tritt eine theilweise Zersetzung ein; als einziges fassbares Product derselben konnte Benzoësäure constatirt werden.

Wir befanden uns mithin einer Verbindung gegenüber, welche nicht, wie wir erwartet hatten, sich leicht zersetzt, sondern durch eine bemerkenswerthe Beständigkeit ausgezeichnet ist.

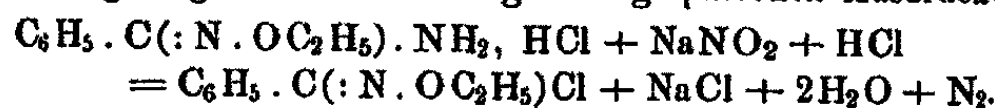
Die Beobachtung, dass die auf mannichfaltige Weise gereinigte Verbindung, auf einen glühenden Kupferstreifen gebracht, immer noch die allerdings fast überempfindliche Chlorreaction zeigte, ergab schliesslich den Schlüssel zur Aufklärung ihrer Bildungsweise und zur Feststellung ihrer chemischen Constitution. Durch erneute Analysen und das Studium von Umwandlungsproducten wurde ermittelt, dass das Oel aus zunächst gebildetem Benzhydroximsäureäthyläther durch Austausch der darin vorhandenen Hydroxylgruppe gegen Chlor nach der folgenden Gleichung:



Der neue Körper ist daher als Benzenyläthoximchlorid zu bezeichnen.

Die von W. Lossen<sup>1)</sup> ausgesprochene Vermuthung, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung des Benzenyläthoximchlorids durch Wasser leicht zersetzbar sein möchte, erweist sich nach den mitgetheilten Thatsachen als unzutreffend.

Fasst man die bei der Darstellung des Benzenyläthoximchlorids nacheinander verlaufenden beiden Reactionen in einer Gleichung zusammen, so gelangt man zu dem folgenden graphischen Ausdruck:



Wir hatten bei unseren ersten Versuchen mit genau neutralem, salzsaurem Benzenylamidoximäthyläther gearbeitet. Die zur Bildung des Benzenyläthoximchlorids aus Benzhydroximsäureäthyläther

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 876.

erforderliche Salzsäure wird in diesem Falle von durch Natriumnitrit noch nicht angegriffenen Antheilen des chlorwasserstoffsäuren Benzenylamidoximäthyläthers geliefert. In Folge dessen bleibt ein Theil dieser Base unzersetzt und mischt sich dem öligen Reactionsproduct bei.

In der That haben wir bei dem Arbeiten mit neutralem, salzsaurem Benzenylamidoximäthyläther niemals sehr befriedigende Ausbeuten an Benzenyläthoximchlorid erhalten. Die Ausbeuten wurden aber nahezu theoretische, als wir die durch die zuletzt angeführte Gleichung geforderten Mengen von Salzsäure zur Anwendung brachten.

Elementaranalysen des Benzenyläthoximchlorids:

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>9</sub>	108	58.85	58.95	58.74	—	—	—
H <sub>10</sub>	10	5.45	5.49	5.50	—	—	—
N	14	7.63	—	—	7.64	7.56	—
Cl	35.5	19.35	—	—	—	—	19.19
O	16	8.72	—	—	—	—	—
	183.5	100.00					

Die Bestimmungen der Dampfdichte der Verbindung nach dem Luftverdrängungsverfahren haben nur annähernde Werthe geliefert. Um völlig zuverlässige Zahlen zu erlangen, haben wir das Gasvolumgewicht in der Barometerleere mit grossem Vacuum ermittelt und dabei die nachstehenden, auf Wasserstoff bezogenen Resultate erhalten:

Gasvolumgewicht	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
	91.75	93.01	93.52

Das Benzenyläthoximchlorid ist ein Oel, welches, bis zu  $-10^{\circ}$  abgekühlt, noch nicht erstarrt und, wie schon bemerkt, bei  $230^{\circ}$  siedet. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, sowie Ligroin. Ihre Beständigkeit gegen Wasser und Alkohol, sowie Säuren und Basen ist sehr auffallend. Das Benzenyläthoximchlorid unterscheidet sich dadurch von allen bis jetzt bekannten, analog constituirten Imidchloriden<sup>1)</sup>.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass die früher unter dem Namen Benzhydroximsäuremethyläther beschriebene Verbindung eine analoge Constitution besitzt, d. h. thatsächlich Benzenylmethoximchlorid ( $C_6H_5C(:N.OCH_3)Cl$ ) ist.

Unter geeigneten Bedingungen lässt sich jedoch das Chloratom auch des Benzenyläthoximchlorids gegen einwerthige Reste anderer Verbindungen austauschen. Wir beschränken uns vorerst darauf, von den nach dieser Richtung angestellten Versuchen einen anzuführen, weil

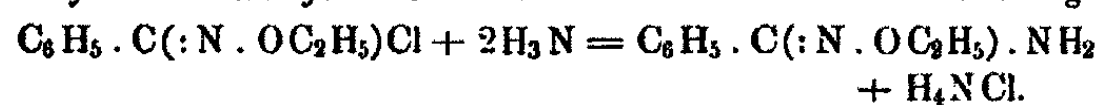
<sup>1)</sup> Siehe besonders O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. CLXXXIV, 82.



aus der dabei constatirten Umsetzung in besonders klarer Weise hervorgeht, dass das Benzenyläthoximchlorid, ungeachtet seines oben erwähnten abweichenden Verhaltens den Imidchloriden genau analog zusammengesetzt ist und dass dasselbe in der bereits erläuterten Beziehung zu den Aethyläthern der Benzhydroximsäure und des Benzenylamidoxims steht.

#### Rückbildung von Benzenylamidoximäthyläther aus Benzenyläthoximchlorid.

Wenn man Benzenyläthoximchlorid 6--8 Stunden mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 160--180° digerirt, so wird Salmiak gebildet. Die mit Wasser versetzte alkoholische Lösung trübt sich immer mehr beim Abdampfen des Alkohols. Das in der zurückbleibenden wässrigen Flüssigkeit suspendirte Oel erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und wird leicht von Aether aufgenommen. Dieser hinterlässt beim Verdunsten reinen, bei 67° schmelzenden Benzenylamidoximäthyläther. Der Process verläuft nach der Gleichung:



Diese Reaction lässt über die oben erwähnten Beziehungen keinen Zweifel und zeigt, dass aus dem Benzenyläthoximchlorid, ebenso wie aus anderen Imidchloriden nach dem Typus der Amidine zusammengesetzte Verbindungen erhalten werden können.

#### Einwirkung von Natriumnitrit auf schwefelsauren Benzenylamidoximäthyläther.

##### Bildung von Benzhydroximsäureäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}$ .

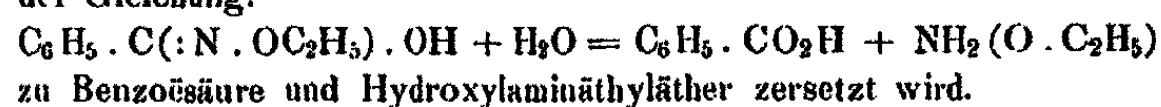
Da durch Wechselwirkung zwischen Natriumnitrit und salzsaurem Benzenylamidoximäther nicht der Benzhydroximsäureäthyläther selbst, sondern nur ein Umwandlungsproduct desselben zu erhalten ist, haben wir Natriumnitrit alsbald auf ein anderes Salz der betreffenden Verbindung einwirken lassen.

Wenn man Natriumnitritlösung allmählich zu einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem Benzenylamidoximäthyläther tropfen lässt, so treten anfangs genau die nämlichen Erscheinungen wie bei der analogen Zersetzung des chlorwasserstoffsäuren Salzes auf. Eine regelmässige Stickstoffentwicklung lässt erkennen, dass auch in diesem Falle in durchaus normaler Weise zunächst der Ammoniakrest ( $\text{NH}_2$ ) des Benzenylamidoximäthyläthers durch den Wasserrest ( $\text{OH}$ ) ersetzt wird. Wenn man bei Temperaturen zwischen 15--30°

arbeitet, so scheidet sich ein Oel ab, das nicht sehr beständig ist, sondern sich nach einiger Zeit unter Bildung eines festen Körpers zusehends zersetzt. Dieser letztere erwies sich als Benzoësäure. Um festzustellen, was für eine Verbindung neben Benzoësäure bei der in Berührung mit Wasser erfolgenden Zersetzung des anfänglich abgetrennten Oeles entsteht, wurde, nachdem die Zersetzung sich vollzogen hatte, die von der Benzoësäure durch Ausschütteln mit Aether getrennte wässrige Lösung, welche reichliche Mengen von Natriumsulfat enthielt, behufs Umwandlung der Sulfate in Chloride mit Bariumchlorid versetzt. Die von dem gefällten Bariumsulfat abfiltrirte, bei möglichst niedriger Temperatur eingedampfte, wässrige Lösung hinterliess einen krystallisirten Rückstand, welcher aus Bariumchlorid, Kochsalz und einem in Alkohol leicht löslichen Salz bestand. Das letztere war unschwer als salzsaure Hydroxylaminäthyläther (salzsaures Aethylhydroxylamin) zu erkennen. Wenn Spuren von Benzylamidoximäthyläther, was meist der Fall ist, der Zersetzung entgangen sind, so mischen sich dieselben dem salzsauren Hydroxylaminäthyläther bei. Andere Verbindungen waren in der wässrigen Lösung nicht aufzufinden.

Die Ergebnisse sind die nämlichen, gleichviel ob zu der beschriebenen Reaction das saure oder neutrale Sulfat des Benzenylamidoximäthyläthers angewendet wird.

Aus diesem Gesamtbefunde erhellt unzweideutig, dass das bei Einwirkung von Natriumnitrit auf schwefelsauren Benzenylamidoximäthyläther sich abscheidende Oel der gesuchte Benzhydroximsäureäthyläther ist und dass dieser durch Wasser nach kurzer Zeit nach der Gleichung:



Nach den gegebenen Erläuterungen ist es ohne Weiteres verständlich, dass bei der Wechselwirkung zwischen Natriumnitrit und schwefelsaurem Benzenylamidoximäthyläther eine Abscheidung von Benzhydroximsäureäthyläther überhaupt nicht erfolgt, wenn man das Reaktionsgemisch etwas stärker erhitzt, und dass in diesem Falle aus der heissen Lösung bei dem Erkalten alsbald reine Benzoësäure krystallisirt. Bei dem Arbeiten mit einigermaassen concentrirten Lösungen darf man die Temperatur über 50° überhaupt nicht steigern, da sonst eine explosionsartige Einwirkung stattfindet, wodurch der Inhalt des Versuchesgefässes herausgeschleudert wird. Nach den mitgetheilten Erfahrungen war nur wenig Aussicht vorhanden, den Benzhydroximsäureäthyläther zu isoliren. Wir haben gleichwohl nicht unterlassen, dies zu versuchen. Die genannte Verbindung scheidet sich in reichlichster Menge aus, wenn man die obige Reaction bei Temperaturen von 18–25° verlaufen lässt. Um das Reactionsproduct

möglichst schnell dem zersetzenden Einfluss des Wassers zu entziehen, wurde das wässrige Reaktionsgemisch mit Aether überschichtet und damit wiederholt durchgeschüttelt. Es lässt sich nicht vermeiden, dass trotzdem erhebliche Mengen von Benzoësäure in den Aether übergehen. Um diese abzutrennen und um zu verhindern, dass der ätherischen Lösung gleichzeitig Verbindungen von weniger sauren Eigenschaften entzogen werden, haben wir die ätherische Lösung mit einer wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt. Der so behandelte Aether hinterliess beim Verdunsten ein stickstoffhaltiges Oel, von dem sich anfänglich erhebliche Mengen in Alkalilauge lösten, aber dabei immer unter Bildung von Benzoësäure zerfielen. Bei dem Aufbewahren des aus der ätherischen Lösung isolirten, rohen Benzhydroximsäureäthyläthers bildeten sich ebenfalls neue Mengen von Benzoësäure, und wenn man diese abtrennte, hinterblieb schliesslich ein in Alkalilauge unlösliches stickstoffhaltiges Oel, welches nicht mehr unveränderter Benzhydroximsäureäthyläther, sondern ein Condensationsproduct desselben ist und auf das wir später zurückkommen werden.

Der Benzhydroximsäureäthyläther ist mithin eine allem Anschein nach überhaupt nicht vollständig isolirbare Verbindung, welche wir daher auch nicht haben analysiren können. Er ist gleichwohl durch die Art und Weise seiner Bildung und durch seine Umsetzungen mit Salzsäure zu Benzenyläthoximchlorid, sowie mit Wasser zu Benzoësäure und Hydroxylaminäthyläther genügend charakterisirt, um ihn von anderen Körpern gleicher procentischer Zusammensetzung, aber verschiedener chemischer Constitution scharf unterscheiden zu können.

#### Constitution des Benzhydroxamsäureäthyläthers und der Benzhydroxamsäure.

Die unter dem Namen Benzhydroxamsäureäthyläther beschriebene, in dem Lossen'schen Laboratorium wiederholt untersuchte Verbindung ist nach den vorliegenden Beobachtungen eine gut krystallisirende, bei 64—65° schmelzende Substanz. Sie wird durch Wasser und Alkohol, sowie Säuren und Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, lässt sich aus Alkohol und Mischungen von Alkohol und Wasser umkrystallisiren, wird von Alkalilauge gelöst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure und andere Säuren unverändert, wenn auch zuweilen zunächst als Oel, wieder abgeschieden. Unter der Einwirkung von concentrirter Salzsäure zerfällt der Benzhydroxamsäureäthyläther erst gegen 100° glatt und vollständig in Benzoësäure und salzsauren Hydroxylaminäthyläther. Wir haben den Benzhydroxamsäureäthyläther für die Zwecke einer vergleichenden Prüfung nach der Methode von Waldstein<sup>1)</sup> dargestellt und die obigen

<sup>1)</sup> loc. cit.

Eigenschaften bei den von uns damit angestellten Versuchen sämtlich bestätigt gefunden. Wir machen noch darauf aufmerksam, dass bei der erwähnten, durch Salzsäure bewirkten Spaltung des Benzhydroxamsäureäthyläthers in Benzoësäure und Hydroxylaminäthyläther keinesfalls Benzenyläthoximchlorid als Zwischenproduct auftreten kann, da dieser Körper bei 100° von Salzsäure kaum angegriffen wird und bei Einwirkung derselben erst um 200° unter Bildung von Benzoësäure theilweise zerfällt.

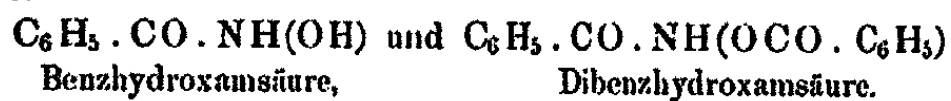
Die Eigenschaften des Benzhydroxamsäure- und des Benzhydroximsäure-Aethyläthers weichen, wie ersichtlich, so weit von einander ab, dass von einer Identität beider Verbindungen nicht die Rede sein kann.

Durch die Ergebnisse unserer Versuche ist mithin dargethan, dass von den beiden für den Benzhydroxamsäureäthyläther in Frage kommenden Formeln:



die zweite als Formel des Benzhydroximsäureäthyläthers auszuschliessen ist. Es ergibt sich daraus indirect der Nachweis, dass in dem Benzhydroxamsäureäthyläther der einwerthige Aethoxamidrest:  $\text{NH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  vorkommt.

Die Hydroxylaminderivate, welche einen am Stickstoff gebundenen Wasserrest: OH enthalten, sind nach unseren Erfahrungen durchgängig weniger beständig als die analog zusammengesetzten Abkömmlinge des Hydroxylaminäthyläthers:  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ . Die gut charakterisirten Substitutionsproducte des Hydroxylamins, in welchen die Gruppe:  $\cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  am Stickstoff haftet, sind ebenfalls weniger beständig als die entsprechend zusammengesetzten Derivate des Hydroxylaminäthyläthers. Aus der von uns nachgewiesenen geringen Beständigkeit des Benzhydroxamsäureäthyläthers darf daher mit Sicherheit gefolgert werden, dass die Benzhydroxamsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$  und ihr nach der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OH}$  zusammengesetztes Benzoylderivat noch zersetzlichere Substanzen sind. Für die verhältnissmässig beständigen Verbindungen: Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure können die soeben angeführten Formeln daher keinesfalls in Frage kommen. Daraus ergibt sich aber, dass die Benzhydroxamsäure und die Dibenzhydroxamsäure dem Benzhydroxamsäureäthyläther genau analog, d. h. ebenfalls nach dem Typus des Benzamids zusammengesetzt wird. Die Constitution der betreffenden beiden Verbindungen ist daher durch die folgenden Formeln wiederzugeben:



Benzhydroxamsäure,

Dibenzhydroxamsäure.

Mit diesen Folgerungen völlig im Einklang stehen, wie ebenfalls bereits erwähnt, die bei den direct dargestellten Disubstitutionsproducten

des Hydroxylamins beobachteten Isomerien, sowie die nachstehenden Versuchsergebnisse und Erwägungen:

1) Die genau analoge Constitution von Benzamid und Benzhydroxamsäure vorausgesetzt, muss die letztere ausser auf dem von Lossen eingeschlagenen Wege noch durch andere zu Säureamiden führende Reactionen zu erhalten sein, wenn man dabei an Stelle von Ammoniak Hydroxylamin wirken lässt. Wir haben, um die Richtigkeit auch dieses Schlusses an einem Beispiele zu prüfen, die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoësäureäthyläther studirt.

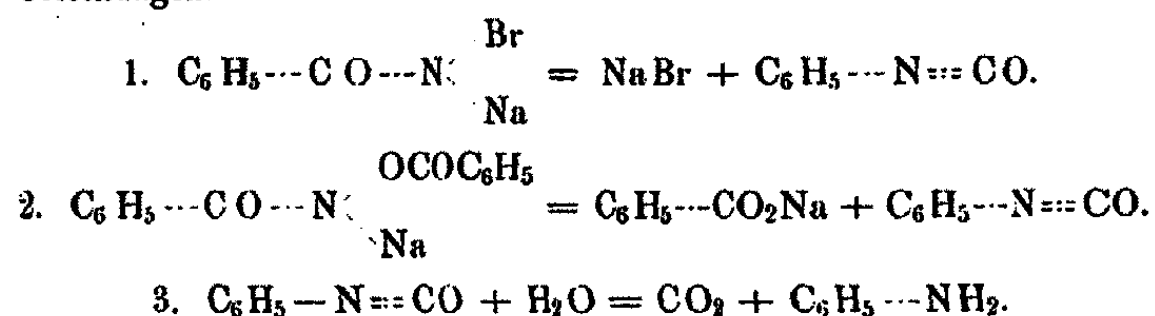
Wenn man zu einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Benzoësäureäthyläther und salzsaurem Hydroxylamin genau die zur Bindung der Salzsäure erforderliche Menge Sodalösung bringt und das Gemisch bei  $100^{\circ}$  in geschlossenen Gefässen digerirt, so ist nach mehreren Tagen eine theilweise Umsetzung in folgender Weise zu constatiren. Der Alkohol und der unzersetzte Benzoësäureäthyläther werden auf dem Wasserbade verjagt. Den Rückstand nimmt man in heissem Wasser auf und trennt die wässrige Lösung von den darin suspendirten, nicht verflüchtigten Antheilen des Benzoësäureäthyläthers durch Filtriren. Aus dem bei dem Verdampfen der wässrigen Lösung bleibenden kochsalzhaltigen Rückstande zieht Alkohol eine stickstoffhaltige Substanz aus, welche sich unschwer im krystallisirten Zustande erhalten lässt. Dieselbe wurde durch Schmelzpunktsbestimmung, die Eisenchloridreaction und Darstellung des charakteristischen, schwer löslichen Bariumsalzes als Benzhydroxamsäure charakterisirt. Die obige Reaction, welche nur geringe Ausbeuten liefert, hat keinerlei Werth als Methode zur Darstellung der Benzhydroxamsäure; sie ist aber von Interesse, weil aus den analogen Bildungsweisen von Neuem hervorgeht, dass Benzamid und Benzhydroxamsäure durchaus analog constituirte Verbindungen sind. Aethyläther von organischen Säuren, welche wie z. B. der isozuckersaure Aethyläther ihr Aethoxyl leicht gegen die Amidgruppe austauschen, geben bei der Wechselwirkung mit Hydroxylamin in grösserer Menge stickstoffhaltige Derivate, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid tiefviolett gefärbt wird. Der eine von uns hofft, auf diese Körper bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen zu können.

2) Wäre Benzhydroxamsäure nach der Formel  $C_6H_5 \cdot C(:N.OH).OH$  zusammengesetzt, so dürfte man erwarten, dass der neben der negativen Gruppe  $=N(OH)$  an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserrest sich ähnlich leicht wie die Hydroxylgruppe der Aldehydcyanhydrine  $R \cdot CH(OH).CN$  gegen den Ammoniakrest  $NH_2$  austauschen liesse. Benzhydroxamsäure würde dabei in das sehr beständige Benzenylamidoxim übergehen. Wenn man Benzhydroxamsäure mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak kocht, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung eine um  $150^{\circ}$  schmelzende, von uns nicht näher

untersuchte, von dem Benzenylamidoxim jedoch völlig verschiedene Ammoniakverbindung der Benzhydroxamsäure aus, und bei dem Verdampfen der davon abfiltrirten Lösung bleibt reine Benzhydroxamsäure zurück. Das bei 80° schmelzende Benzenylamidoxim haben wir auch in dem Rückstande nicht aufzufinden vermocht.

3) Bereits Lossen<sup>1)</sup> hat darauf hingewiesen, dass die Alkalimetallderivate der im Ammoniakrest monobromirten Säureamide einerseits und der Dibenzhydroxamsäure andererseits bei dem Erhitzen ihrer wässrigen Lösungen in durchaus gleichartiger Weise unter vorübergehender Bildung von Isoocyanaten zu Bromnatrium bzw. benzoösäurem Natrium und Kohlensäure sowie Monaminen zersetzt werden. Wir kommen auf diese Umsetzungen zurück, weil sie nach unserer Ansicht in deutlichster Weise für die völlig gleichartige Constitution des Benzamids und der Benzhydroxamsäure sprechen, und um zu betonen, dass die Analogie der beiden obigen Reactionen nach einer Mittheilung, welche der Autor<sup>2)</sup> der erwähnten, nach unseren Erfahrungen ausgiebigsten Methode zur Darstellung von Monaminen uns gütigst privatim gemacht hat, die denkbar vollständigste ist.

Unter der Einwirkung verdünnter Alkalilauge wird das monobromirte Benzamid genau ebenso wie die monobenzoylirte Benzhydroxamsäure in Anilin umgewandelt. Nur bilden sich in Folge secundärer Prozesse im ersteren Falle gleichzeitig Bromsubstitutionsproducte des Anilins. Die erörterten Reactionen verlaufen nach den folgenden Gleichungen:



#### Constitution der Aethylbenzhydroxamsäuren und der Dibenzhydroxamsäureäthyläther.

Die Darstellbarkeit der beiden Aethylbenzhydroxamsäuren aus dem Benzenylimidoäthyläther berechtigt, wie wir bereits erläutert haben, zu der Annahme, dass wenigstens eine derselben als Benzenyloximidoäthyläther aufzufassen ist. Wenn diese Annahme zutrifft, so muss bei einer der Reactionen, welche von der Benzhydroxamsäure zu den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 877.

<sup>2)</sup> Siehe A. W. Hofmann, diese Berichte XV, 407 und die folgenden auf den gleichen Gegenstand bezüglichen, in späteren Jahrgängen derselben Zeitschrift veröffentlichten Abhandlungen des nämlichen Autors.

Aethylbenzhydroxamsäuren führen, eine Atomverschiebung stattfinden. Wir haben versucht, ausgehend von dem Benzenyläthoximchlorid, diese Verhältnisse und damit die chemische Constitution der beiden Aethylbenzhydroxamsäuren, sowie der beiden Dibenzhydroxamsäureäthyläther, aus denen die Aethylbenzhydroxamsäuren zuerst dargestellt worden sind, weiter aufzuklären.

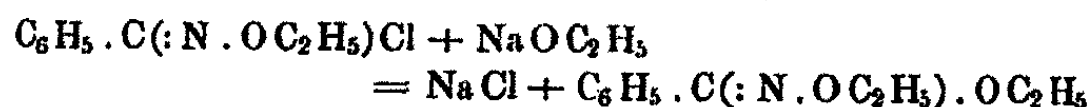
Benzenyläthoximidoäthyläther (Aethylbenzhydroxamsäureäthyläther,  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäureäthyläther),  
 $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OC_2H_5) \cdot OC_2H_5$ .

Wenn man das gegen wässrige Säuren und Alkalien sehr beständige Benzenyläthoximchlorid in alkoholischer Kalilauge löst, so viel Wasser hinzufügt, dass die ölige Verbindung soeben noch gelöst bleibt und darnach erhitzt, so tritt nach kurzer Zeit Zersetzung ein, welche sich durch Gelbfärbung der Lösung zu erkennen giebt. Wenn man den bei dem Verdampfen des Alkohols bleibenden krystallinischen Rückstand in Wasser löst und die wässrige alkalische Lösung ansäuert, so wird Benzoësäure abgeschieden. Unter den angegebenen Bedingungen wird das Benzenyläthoximchlorid mithin im Sinne der Gleichung:



zu Chlorkalium und Benzhydroxamsäureäthyläther zersetzt, welcher letzterer unter Aufnahme von Wasser alsbald in Hydroxylaminäthyläther und Benzoësäure zerfällt. Die beobachtete Gelbfärbung der Flüssigkeit rührt von der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf Hydroxylaminäthyläther her.

Die Reaction verläuft in einem ganz anderen Sinne, wenn man das Benzenyläthoximchlorid bei Abwesenheit von Wasser und in absolut alkoholischer Lösung auf Natriumalkoholat einwirken lässt. Die alkoholische Lösung verfärbt sich dann bei dem Erhitzen am Rückflusskühler nicht und scheidet nach einiger Zeit Kochsalz ab. Zweistündiges Erhitzen genügt, um die Reaction zu Ende zu führen. Man verdampft sodann den Alkohol, fügt nach einiger Zeit Wasser hinzu und schüttelt die von Alkohol befreite, wässrige Lösung mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten ein chlorfreies Oel, welches unter 40 mm Druck bei 128° und unter Atmosphärendruck bei 238° (uncorr.) unzersetzt siedet. Durch die Analyse wurde alsbald constatirt, dass die Verbindung nach der Gleichung:



entstanden und mithin als Benzenyläthoximidoäthyläther zu bezeichnen ist.

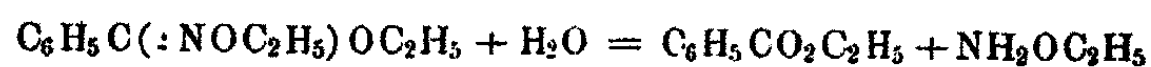
## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>11</sub>	132	68.39	68.14	—
H <sub>15</sub>	15	7.77	7.89	—
N	14	7.26	—	7.45
O <sub>2</sub>	32	16.58	—	—
	193	100.00.		

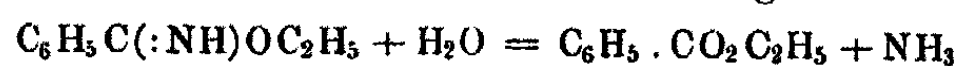
Bestimmung der Dampfdichte in der Barometerleere mit grossem Vacuum auf Wasserstoff bezogen:

Berechnet	Gefunden
96.5	96.75.

Der Benzenyläthoximidoäthyläthyläther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sowie Aether und zersetzt sich bei dem Erwärmen seiner verdünnten, alkoholischen, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung nach der Gleichung:



in Benzoësäureäthyläther und Hydroxylaminäthyläther, welche Spaltungsproducte nach bekannten Methoden ohne Schwierigkeit aus der Flüssigkeit abzuscheiden sind. Diese Zersetzung erfolgt genau in derselben Weise wie die bekannte, durch die Gleichung:



veranschaulichte Umwandlung des Benzenylimidoäthyläthers in Benzoësäureäthyläther und Ammoniak, nur dass es im letzteren Falle der Mitwirkung von Salzsäure und einer Steigerung der Temperatur nicht bedarf. Wie das Benzenyläthoximchlorid gegenüber den bekannten Imidchloriden, so erweist sich auch der Benzenyläthoximidoäthyläther gegenüber den bisher dargestellten Imidoäthern als die weitaus beständigere Verbindung.

Um den Benzenyläthoximidoäthyläther mit Sicherheit als einen substituirten Imidoäther zu charakterisiren, haben wir daraus das zugehörige Amidin dargestellt und zu dem Ende alkoholisches Ammoniak darauf einwirken lassen. Die Reaction vollzieht sich nicht ganz leicht, und um sie zu Ende zu führen, ist es nothwendig, das Gemisch im geschlossenen Robre acht bis zehn Stunden auf 160—180° zu erhitzen. Verdampft man danach den Alkohol, so bleibt das betreffende Amidin, d. i. der bereits beschriebene Benzenylamidoximäthyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ , im chemisch reinen Zustande zurück.

Der Benzenyläthoximidoäthyläther ist nun, wie aus seinen Eigenschaften unzweifelhaft erhellt, identisch mit dem  $\alpha$ -Aethylbenzhydr-



oxamsäureäthyläther<sup>1)</sup>, dessen chemische Constitution auf diese Weise festgestellt ist. Der  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäureäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OC_2H_5) \cdot OC_2H_5$ , ist ein Substitutionsproduct der hypothetischen Benzhydroximsäure,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$ , und kann demnach auch als Aethylbenzhydroximsäureäthyläther bezeichnet werden.

Die Annahme, dass bei dem Austausch von Wasserstoffatomen in dem Oxyamidrest der Benzhydroxamsäure gegen andere Atomgruppen unter Umständen Atomverschiebungen stattfinden, durften wir nach der Charakterisirung der Benzhydroxamsäure als im Ammoniakrest hydroxyirtes Benzamid bereits aus der mehrfach erwähnten Bildung der beiden isomeren Aethylbenzhydroxamsäuren aus Benzenylimidoäthyläther und Hydroxylamin herleiten. Durch die Ergebnisse unserer Versuche wird diese Annahme vollständig bestätigt, zugleich eine bestimmte der Benzhydroxamsäuregruppe angehörige Verbindung mit Sicherheit als Substitutionsproduct der hypothetischen Benzhydroximsäure charakterisirt und so dargelegt, dass die in Frage kommende Atomverschiebung in der That auf einer Umwandlung von Benzhydroxamsäurederivaten in Abkömmlinge der Benzhydroximsäure beruht. Es ergibt sich daraus unmittelbar, dass die Isomerie von zwei Verbindungen, welche bei dem Austausch von Wasserstoffatomen in der Oxyamidgruppe der Benzhydroxamsäure gegen andere Atomgruppen gleichzeitig entstehen, in der Weise zu deuten ist, dass unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen die betreffende Atomverschiebung nur theilweise erfolgt, und dass von den isomeren Producten dieser Reactionen die eine Art als Substitutionsproducte der Benzhydroxamsäure, die andere Art als Substitutionsproducte der Benzhydroximsäure aufzufassen ist.

Um Aufschluss über die chemische Constitution der Aethylbenzhydroxamsäuren und ihrer Benzoylderivate, der Dibenzhydroxamsäureäthyläther zu erhalten, muss man die Beziehungen dieser Körper zu dem Benzenyläthoximidoäthyläther weiter verfolgen. Die diesem Aether entsprechende Säure, die sogenannte  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure entsteht, wie durch die Untersuchungen von Eiseler,<sup>2)</sup> Lossen und Zanni,<sup>3)</sup> sowie von Gürke<sup>4)</sup> dargethan worden ist, aus dem  $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther. Wären bei diesen Reactionen Atomverschiebungen vollständig ausgeschlossen, so würde aus der Umwandlung des  $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläthers in  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure und  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäureäthyläther, d. h. Benzenyläthoximidoäthyl-

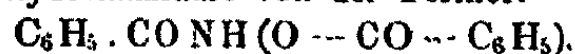
<sup>1)</sup> Lossen und Zanni, Ann. Chem. Pharm. CLXXXII, 221 und Gürke, ebendasselbst CCV, 273.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXV, 330.

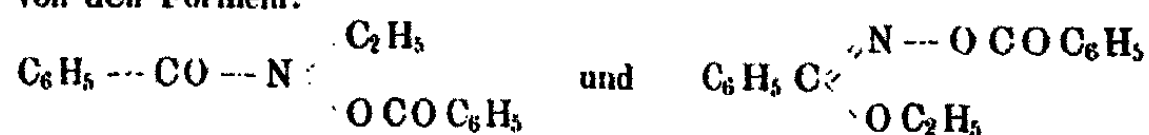
<sup>3)</sup> Ibid. CLXXXII, 220.

<sup>4)</sup> Ibid. CCV, 279.

äther ohne Weiteres folgen, dass die beiden ersteren Körper ebenso wie der zuletzt genannte in die Reihe der Benzhydroximsäureverbindungen gehören. Nachdem aber Atomverschiebungen einmal in dieser Gruppe von Substanzen constatirt worden sind, bedarf diese Schlussfolgerung der weiteren Bestätigung. Diese Bestätigung ist durch den von Gürke<sup>1)</sup> geführten Nachweis erbracht worden, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf dibenzhydroxamsaures Silber neben  $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther ein Isomeres, nämlich der  $\beta$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther, entsteht, welcher bei der Behandlung mit Kalilauge nicht mehr, wie der  $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther unter analogen Bedingungen  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure, sondern eine damit isomere Verbindung, die  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure, liefert. Die Dibenzhydroxamsäure ist, wie früher erläutert, ein normales Benzoylderivat der Benzhydroxamsäure von der Formel:



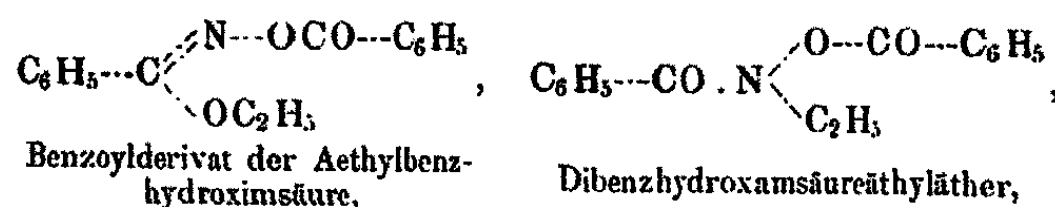
Der Theorie nach können aus dieser Substanz, eine theilweise Atomverschiebung vorausgesetzt, zwei isomere Aethylverbindungen von den Formeln:



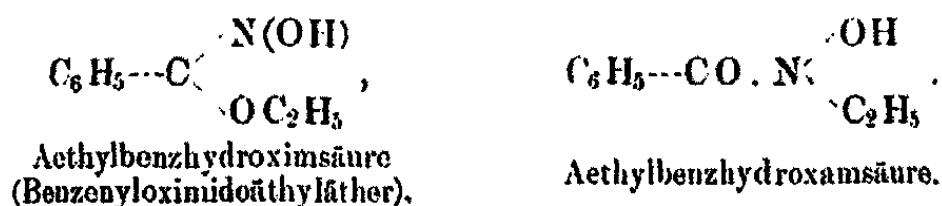
entstehen. Die Bildung beider ist, wie ersichtlich, von Gürke nachgewiesen worden. Es liegt nun kein Grund vor, diejenige dieser beiden Aethylverbindungen, welche leicht in ein wohlcharakterisirtes Benzhydroximsäurederivat umzuwandeln ist, für etwas anderes, als ein Substitutionsproduct der Benzhydroximsäure, die damit isomere, sich abweichend verhaltende  $\beta$ -Verbindung aber für etwas anderes als ein normales Substitutionsproduct der Benzhydroxamsäure anzusprechen.

Dasselbe gilt von der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure.

Die  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure ist mithin als Aethylbenzhydroximsäure bezw. Benzenyloximidoäthyläther und der Dibenzhydroxamsäureäthyläther einfach als Benzoylderivat der Aethylbenzhydroximsäure bezw. des Benzenyloximidoäthyläthers zu bezeichnen, während für den  $\beta$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther und die  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure die früheren Namen unter Weglassung des Präfix  $\beta$  zweckmässig beibehalten werden. Die Verschiedenheit der Constitution der genannten Verbindungen erhellt auch aus den folgenden Formeln:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CCV, 282.



Die erörterten Atomverschiebungen erfolgen nach den vorliegenden Beobachtungen mit grösster Leichtigkeit. So bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf in Aether vertheiltes dibenzhydroxamsaures Silber das Benzoylderivat der Aethylbenzhydroximsäure als Hauptproduct, während der Dibenzhydroxamsäureäthyläther, das normale Aethylsubstitutionsproduct der Dibenzhydroxamsäure, nur in ungeordneter Menge entsteht. Umgekehrt geht die Aethylbenzhydroximsäure beim Schütteln ihrer alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid in Dibenzhydroxamsäureäthyläther, d. h. ein normales Derivat der Benzhydroxamsäure über.

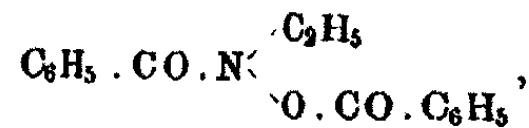
Bei dieser Sachlage kann es nicht Wunder nehmen, dass die genannten isomeren Verbindungen vielfach die nämlichen Zersetzungsproducte liefern. Von Lossen und seinen Schülern sind bislang nur die Producte der trocknen Destillation dieser Körper, sowie die bei der Spaltung derselben mit Salzsäure erhaltenen Verbindungen eingehender studirt worden.

Dass die trockne Destillation über die Gruppierung der Atome in Verbindungen, deren Isomerie sich so zuspitzt wie in den vorliegenden Fällen, nicht wohl Aufschluss geben kann, ist ohne Weiteres verständlich. Die von Lossen als Dibenzhydroxamsäureäthyläther bezeichneten Substanzen sind einfache Benzoylderivate des Benzenyloximidoäthyläthers und der Aethylbenzhydroxamsäure, welche dem entsprechend bei Wasserzufuhr zunächst in Benzoësäure und diese Substanzen zerfallen. Sowohl der Benzenyloximidoäthyläther als auch die Aethylbenzhydroxamsäure liefern unter der Einwirkung von Salzsäure die normalen Spaltungsproducte eines Oximidoäthers, nämlich benzoësauren Aethyläther und Hydroxylamin, woraus nach unserer Ansicht zur Zeit nur gefolgert werden darf, dass unter den bei der obigen Spaltung bislang innegehaltenen Bedingungen die Aethylbenzhydroxamsäure zunächst in Benzenyloximidoäthyläther umgewandelt wird.

Durch die aus den Beobachtungen Lossen's und seiner Schüler und den Ergebnissen unserer Versuche gezogenen, im Vorstehenden erläuterten Schlüsse findet die Isomerie der bisher als Dibenzhydroxamsäureäthyläther und Aethylbenzhydroxamsäuren bezeichneten Verbindungen eine befriedigende Erklärung. Wir wollen gleichwohl nicht unterlassen, zu untersuchen, ob es völlig eigenartige Reactionen sind, bei denen die erörterte Umwandlung von Benzhydroxamsäure- in Benzhydroxamsäureverbindungen eintritt, oder ob analoge Vorgänge auf anderen Gebieten der Chemie ebenfalls beobachtet worden sind.

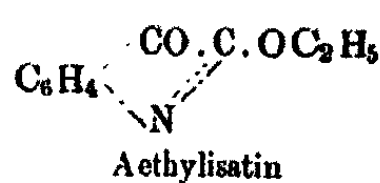
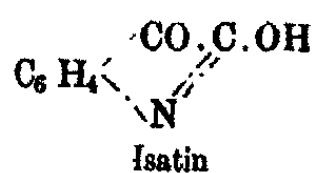
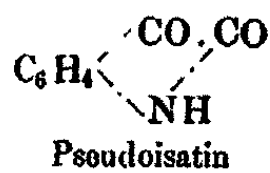
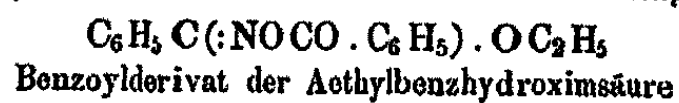
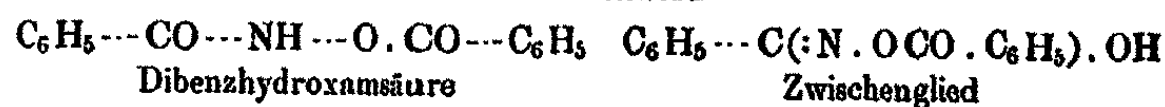
Bei der Darstellung des Benzenyläthoximidoäthyläthers,  $C_6H_5C(:N, OC_2H_5).OC_2H_5$ , aus der Benzhydroxamsäure,  $C_6H_5CO.NH(OH)$ , werden Dibenzhydroxamsäure:  $C_6H_5.CO.NH.OCO.C_6H_5$ , das Benzoylderivat der Aethylbenzhydroximsäure:  $C_6H_5.C(:N.OCOC_6H_5).OC_2H_5$ , sowie die Aethylbenzhydroximsäure bezw. Benzenyloximidoäthyläther:  $C_6H_5C(:N.OH).OC_2H_5$ , als Zwischenproducte erhalten. Die erste nach dem Typus der Benzhydroxamsäure zusammengesetzte Verbindung, welcher man auf diesem Wege begegnet, ist das Benzoylderivat der Aethylbenzhydroximsäure.

Bei der Umwandlung der Dibenzhydroxamsäure in diese Verbindung kann entweder ein Körper von der Formel  $C_6H_5C(:N.OCO.C_6H_5).OH$  als Zwischenglied entstehen und dieses den Wasserstoff des Hydroxyls gegen Aethyl austauschen, oder das zunächst gebildete normale Aethylderivat der Dibenzhydroxamsäure,



sich zu dem Benzoylderivat der Aethylbenzhydroximsäure  $C_6H_5.C(:N.OCOC_6H_5).OC_2H_5$  umlagern. Die Atomverschiebung würde im ersteren Falle durch Wanderung eines Wasserstoffatoms, im zweiten Falle durch Wanderung einer Aethylgruppe von Stickstoff an Sauerstoff erfolgen.

Aus den nachstehenden Formelbildern:



ist ohne weiteres ersichtlich, dass der erste Vorgang genau der von A. Baeyer<sup>1)</sup> zuerst dargethanen und später häufig beobachteten Umwandlung der Lactame in Lactime und speciell dem als Beispiel gewählten Uebergang von Pseudoisatin in Isatin und Aethylisatin entspricht.

Die Bildung des Benzenyläthoximechlorids,  $C_6H_5.(N.OC_2H_5)Cl$ , aus dem Benzhydroximsäureäthyläther,  $C_6H_5C(:N.OC_2H_5).OH$ , zeigt, dass Substitutionsproducte der Benzhydroxamsäure von der allgemeinen Formel  $C_6H_5C(:N.OR)OH$  immerhin beständig genug sind,

<sup>1)</sup> Baeyer und Oekonomides. Diese Berichte XV, 2093.

um derartige Reactionen einzugehen. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die obige Reaction in dem soeben erläuterten Sinne verläuft.

Die in zweiter Linie in Frage kommende Wanderung einer Alkylgruppe von Stickstoff an Sauerstoff ist unseres Wissens auf anderen Gebieten der Chemie bis jetzt in keinem Falle mit Sicherheit constatirt worden. Wir erinnern jedoch daran, dass bei der Bildung sowohl der Methylammonchelidonsäure, d. i. einer methylylirten Oxypyridindicarbonsäure<sup>1)</sup>, aus Methylamin und Chelidonsäure, als auch der Methoxynicotinsäure<sup>2)</sup> aus Methylamin und Cumalinsäure vielleicht eine derartige Verschiebung einer Alkylgruppe von Stickstoff an Sauerstoff stattfindet<sup>3)</sup>.

Bei der mehrfach erwähnten Umwandlung von Benzenyloximidoäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH)OC_2H_5$ , in Aethylbenzhydroxamsäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N \cdot C_2H_5(OH)$ , findet umgekehrt eine Wanderung der Aethylgruppe von Sauerstoff an Stickstoff statt. Eine völlig analoge Verschiebung einer Aethylgruppe von Sauerstoff an Stickstoff tritt bei dem von A. W. Hofmann und O. Olshausen<sup>4)</sup> nachgewiesenen Uebergang des Cyansäuremethyläthers,  $CN \cdot OCH_3$ , bzw. Cyanursäuremethyläthers,  $(CN \cdot OCH_3)_3$ , in den gewöhnlichen Isocyanursäuremethyläther,  $(CON \cdot CH_3)_3$ , ein.

<sup>1)</sup> Siehe Ad. Lieben und L. Haitinger, diese Berichte XVII, 1507.

<sup>2)</sup> Siehe H. v. Pechmann und W. Welsch, ibid. XVII, 2394.

<sup>3)</sup> H. v. Pechmann hat neuerdings (diese Berichte XVIII, 317) dargethan, dass die von ihm aus Methylamin und Cumalinsäure dargestellte, unter dem Namen Methoxynicotinsäure beschriebene Verbindung bei dem Kochen mit Wasser und Natriumamalgam unter Bildung von Methylamin wieder zerfällt. Er stellt auf Grund dieser Beobachtung eine neue Constitutionsformel für die Methoxynicotinsäure bzw. Oxynicotinsäure auf. Nach unserem Dafürhalten ist der betreffende Versuch für den aus dem Ergebniss desselben gezogenen Schluss nicht beweiskräftig. Nach den derzeitigen Ansichten ordnen sich die Atome innerhalb des Moleküls einer Verbindung in bestimmter Weise, weil unter den Bedingungen, welche während der Bildung und des Bestehens der bezüglichen Verbindung obwalten, dadurch alle im Molekül derselben wirkenden Anziehungskräfte der Atome am vollständigsten zum Ausgleich kommen. Der Fall ist mithin durchaus nicht ausgeschlossen, dass eine bei Herstellung eines derartigen Gleichgewichtszustandes eingetretene Atomverschiebung bei Störung desselben im entgegengesetzten Sinne erfolgt. Aus dem Wiederauftreten einer bei der Bildung eines Körpers betheiligt gewesenen Verbindung bei der Zersetzung desselben ist daher an und für sich keinerlei Rückschluss auf die chemische Constitution des betreffenden Körpers zu ziehen.

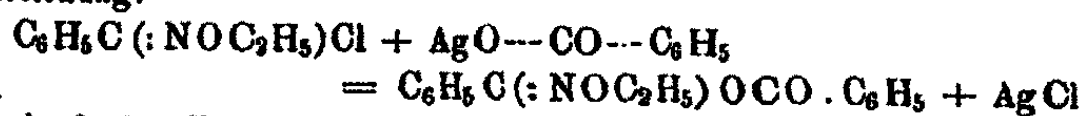
<sup>4)</sup> Diese Berichte III, 272.

Die angeführten Beispiele dürften genügen, um darzuthun, dass es keineswegs allein stehende, sondern allgemeinere Reactionen sind, bei denen die von W. Lossen und seinen Mitarbeitern aus der Benzhydroxamsäure dargestellten, im Vorstehenden erörterten isomeren Verbindungen entstehen.

#### Einwirkung von Benzenyläthoximchlorid auf Salze organischer Säuren.

Bei der Aethylierung der Dibenzhydroxamsäure bildet sich das Benzoylderivat der Aethylbenzhydroxamsäure als Hauptproduct. Es lässt sich daher voraussehen, dass bei der Substitution des noch an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs in Benzhydroxamsäurederivaten von der allgemeinen Formel:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot OR$  vielfach Benzhydroxamsäureabkömmlinge entstehen werden. Die Annahme gewinnt mithin sehr an Wahrscheinlichkeit, dass die Isomerie der von Pieper<sup>1)</sup> dargestellten Verbindungen, nämlich des Benzoyläthylanisylhydroxylamins und des Anisäthylbenzhydroxylamins, wie dies W. Lossen<sup>2)</sup> bereits vorgesehen hat, in der That darauf beruht, dass in dem ersten Körper der anisylirte Benzhydroxamsäureäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C(:NOC_2H_5)OCO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ , und in dem zweiten der benzoylirte Anishydroxamsäureäthyläther,  $CH_3 \cdots O \cdots C_6H_4 \cdots C(:NOCH_3)O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , vorliegt. In diesem Falle aber sind fast alle in der Hydroxamsäuregruppe bislang beobachteten Isomerien in einfacher Weise zu deuten und nur die nach Lossen mit Sicherheit nachgewiesene  $\gamma$ -Modification des Tribenzhydroxylamins lässt sich nicht ohne Weiteres in den durch den Nachweis substituierter Hydroxamsäuren erweiterten Rahmen der Derivate des Hydroxylamins einfügen.

Um zu prüfen, ob bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Benzhydroxamsäureäthyläther wirklich Benzhydroxamsäurederivate entstehen, haben wir die Einwirkung des Benzenyläthoximchlorids auf benzoesaure Salze studirt. Wir erwarteten mittelst eines nach der Gleichung:



verlaufenden Processes zu dem benzoylirten Benzhydroxamsäureäthyläther zu gelangen und diesen eventuell identisch mit dem von Lossen<sup>3)</sup> zuerst dargestellten und von Pieper<sup>4)</sup> näher untersuchten Benzäthylbenzhydroxylamin zu finden. Es ist uns bislang trotz mannichfaltig

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 875.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 2223.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. CCXVII, 8.

variirter Versuchsbedingungen nicht gelungen, diese Umsetzung vollständig zu bewirken und dabei krystallisirte Körper zu erhalten. Etwas leichter als gegen den Rest der Benzoësäure  $O\text{---}CO\text{---}C_6H_5$  lässt sich das Chlor des Benzenyläthoximchlorids gegen die Acetoxygruppe  $O\text{---}CO\text{---}CH_3$  austauschen.

Wenn man äquivalente Mengen von Natriumacetat und Benzenyläthoximchlorid in Eisessig löst und die Lösung 6—8 Stunden bei  $160\text{---}180^\circ$  in geschlossenen Röhren digerirt, so lässt sich eine Abspaltung von Chlornatrium constatiren. Um die Umsetzung zu Ende zu führen, haben wir das Digeriren zwei Tage lang fortgesetzt. Der Inhalt der Röhren wurde darnach in Wasser gegossen, die wässrige Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt und das darin suspendirte Oel in Aether aufgenommen. Die wiederholt mit Sodalösung geschüttelte ätherische Lösung hinterliess bei dem Verdunsten des Aethers ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches, stickstoffhaltiges Oel, welches wir bislang nicht absolut chlorfrei erhalten und in einen für die Analyse völlig geeigneten Zustand bringen konnten.

Das betreffende Oel ist voraussichtlich der acetylrte Benzhydroximsäureäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OC_2H_5)O \cdot CO \cdot CH_3$ , verunreinigt mit etwas unzersetztem Benzenyläthoximchlorid. Wenn man das Oel bei 40 mm Druck der Destillation unterwirft, so spaltet sich daraus Essigsäureanhydrid ab. Setzt man das Erhitzen fort, so beginnt das Destillat nach Carbanil zu riechen, und es tritt augenscheinlich eine weitgehende Zersetzung ein. Wenn man die Destillation unterbricht, sobald Essigsäureanhydrid aufhört, überzugehen, so bleibt ein öliger Rückstand, welchem, wie aus dem Chlorgehalt desselben gefolgert werden muss, noch Spuren von Benzenyläthoximchlorid anhaften. Dieses Oel ist stickstoffhaltig und zeigt abgesehen von dem erwähnten geringen Chlorgehalt alle Eigenschaften der aus dem Benzhydroximsäureäthyläther in äusserst geringer Menge erhaltenen, stickstoffhaltigen, öligen, indifferenten Substanz. Berücksichtigt man die Bildungsweise dieses Körpers durch Abspaltung von Essigsäureanhydrid aus dem voraussichtlich zunächst gebildeten acetylrten Benzhydroximsäureäthyläther, so erhellt, dass derselbe wahrscheinlich das nach der Formel:



zusammengesetzte Anhydrid des Benzhydroximsäureäthyläthers bezw. Benzoësäureanhydrid ist, in welchem der Sauerstoff beider CO-Gruppen durch den Rest:  $N(O C_2H_5)$  des Hydroxylaminäthyläthers ersetzt ist. Die mit dem beschriebenen Oel angestellten Elementaranalysen haben begreiflicher Weise zu scharfen Zahlen nicht führen können. Die bis jetzt ermittelten Werthe stützen gleichwohl die bezüglich der chemischen Natur der beschriebenen Substanz soeben ausgesprochene Ansicht. Die Bildung des erwähnten Anhydrids aus Benzhydroxim-

säureäthyläther ist leicht verständlich. Wenn von aussen Wasser nicht zugeführt wird, so condensirt sich ein Theil dieser Verbindung zu dem beschriebenen Anhydrid, während ein anderer Theil unter der Einwirkung des abgespaltenen Wassers in der früher erläuterten Weise in Benzoësäure und Hydroxylaminäthyläther zerfällt. Wir beabsichtigen, die Einwirkung von Benzenyläthoximchlorid auf Salze organischer Säuren weiter zu studiren.

Durch eine Reihe von Arbeiten, welche Victor Meyer allein und im Verein mit seinen Schülern ausgeführt und in diesen Berichten veröffentlicht hat, ist festgestellt worden, dass der Sauerstoff in Ketonen und Aldehyden, d. h. in den Atomgruppen  $C.CO.C$  und  $COH$ , sich schon bei directer Einwirkung von Hydroxylamin unschwer gegen den Oximidrest  $N(OH)$  austauschen lässt. Die so gebildeten Verbindungen werden durch verdünnte Säuren leicht unter Rückbildung der Körper, aus welchen sie entstanden sind, zersetzt. Aus den mehrfach citirten Versuchen von Pinner und Lossen erhellt, dass indirect der in der Carbonylgruppe von Säureäthern vorhandene Sauerstoff ebenfalls durch Oximid ersetzt werden kann. Die von uns in der Benzoësäurereihe ausgeführten Versuche lassen ersehen, dass man indirect eine Substitution des Sauerstoffs auch in der Carbonylgruppe von Säureamiden durch die Oximidgruppe, von Säuren, Säurechloriden, Säureamiden und Säureäthern durch die Aethoximidgruppe  $NOC_2H_5$  herbeiführen kann. Die bezüglichen Hydroxylaminderivate des Benzoylchlorids und Benzamids sind durch eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit ausgezeichnet. Der Aethoximidabkömmling der Benzoësäure ist äusserst leicht zersetzlich und das Oximid- sowie das Aethoximderivat des Benzoësäureäthyläthers werden ebenfalls, zumal durch verdünnte Säuren, unschwer zerlegt. Die angeführten Derivate des Hydroxylamins sind aber sämmtlich beständiger als die analog constituirten Abkömmlinge des Ammoniaks, von denen die nach der allgemeinen Formel:  $R.C(:NH).OH$  zusammengesetzten Repräsentanten überhaupt nicht existenzfähig zu sein scheinen. Schliesslich wollen wir nicht unterlassen, auf die Beziehungen hinzuweisen, in welchen die Amidoxime zu den Nitrosäuren stehen. Ein Blick auf die Formeln der von V. Meyer <sup>1)</sup> dargestellten Aethylnitrosäure,  $CH_3C(:N.OH)NO_2$ , und des von E. Nordmann <sup>2)</sup> beschriebenen Aethenylamidoxims,  $CH_3C(:N.OH)NH_2$ , zeigt, dass beide zueinander in dem nämlichen Verhältniss wie Nitroäthan und Aethylamin stehen. Die Nitrosäuren sollten daher unter geeigneten Bedingungen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXV, 98.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2748.



bei der Reduction in Amidoxime übergehen. Die Amidoxime der aliphatischen Reihe und unter ihnen zumal die kohlenstoffarmen sind wenig beständige Verbindungen; auf Umwandlung der Aethylnitrosäure in Aethenylamidoxim abzielende Versuche bieten daher nur wenig Aussicht auf Erfolg. Es soll daher bei phenylirten aliphatischen Verbindungen der Versuch gemacht werden, die zuletzt erwähnten Beziehungen experimentell zu begründen.

Wir haben die vorstehende Mittheilung absichtlich frei von allen auf die erörterten Fragen nicht unmittelbar bezüglichen Experimenten gehalten. Der eine von uns wird über die bis jetzt untersuchten und noch nicht eingehend beschriebenen Derivate des Benzenylamidoxims in einer besonderen Mittheilung berichten.

150. A. Pinner: Ueber eine bequeme Darstellungsmethode der Tartronsäure.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Februar 1885.)

Die Tartronsäure oder Oxymalonsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  ist seit ihrer Entdeckung durch Dessaignes im Jahre 1852 von verschiedenen Forschern auf die mannigfaltigste Art erhalten worden. So entsteht sie ausser durch Zersetzung der sogenannten Nitroweinsäure durch Wasser bei niederer Temperatur (Dessaignes<sup>1)</sup>) bei der Reduction der Mesoxalsäure mittelst Natriumamalgam (Deichsel<sup>2)</sup>); bei der Oxydation einer alkalischen Traubenzuckerlösung durch Kupferoxyd (Claus<sup>3)</sup>); bei der Zersetzung der Dibrompyrotraubensäure mit Barytwasser (Grimaux<sup>4)</sup>); bei der Behandlung von Dibrommalonsäure mit Natriumamalgam oder von Monobrommalonsäure mit Silberoxyd, ferner von Dibromessigsäure mit Cyankalium und Verseifen des Cyanids (Petrieff<sup>5)</sup>); beim Verseifen des Chlormalonsäureäthers mit Kalilauge (Conrad und Bischoff<sup>6)</sup>); bei der Zersetzung des Additions-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 82, 362.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. 93, 205.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 114 und Journ. pr. Chem. [2] 4, 63.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 903.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XI, 414.

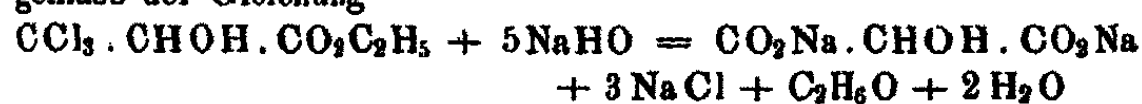
<sup>6)</sup> Diese Berichte XIII, 600.

products von Blausäure und Glyoxylsäure mit Barytwasser (Böttinger<sup>1)</sup>); bei der Zersetzung der sogenannten Carboxytartronsäure, d. h. der Dioxyweinsäure (Gruber<sup>2</sup>), Barth<sup>3</sup>), Kekulé<sup>4</sup>); endlich entsteht sie in geringer Menge bei der Oxydation des Glycerins (Sadtler<sup>5</sup>), Campani und Bizarri<sup>6</sup>). Aber bei allen diesen Methoden ist entweder das Ausgangsmaterial schwer zu beschaffen, oder die Tartronsäure entsteht in so geringer Menge, dass dieselbe trotz des Interesses, welches sie für eingehendere Untersuchung bietet, bis jetzt zu den weniger bekannten Verbindungen zählt.

Vor einiger Zeit habe ich mitgeteilt<sup>7</sup>), dass bei der Einwirkung von Ammoniak, von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Harnstoff auf Trichlormilchsäure Glyoxalderivate sich bilden, und habe als Erklärung für diese im ersten Augenblick auffällige Reaction angegeben, dass zuerst aus der Trichlormilchsäure Kohlensäure und Salzsäure sich abspalten, und dass die vorübergehend sich bildende Vinylverbindung in Dichloraldehyd übergeht, aus welchem dann die Glyoxalderivate in einfacher Weise sich herleiten lassen. Folgende Formeln mögen die Reaction veranschaulichen:

- 1)  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2 + \text{HCl} + \text{CCl}_2 : \text{CHOH}$
- 2)  $\text{CCl}_2 : \text{CHOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$
- 3)  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Ich habe daher die Kohlensäureabspaltung durch Anwendung des sehr leicht darstellbaren Trichlormilchsäureäthers statt der freien Säure zu verhindern gesucht, deshalb Natriumhydrat auf den Aether einwirken lassen und in der That als Hauptproduct Tartronsäure gemäss der Gleichung



erhalten.

Man trägt in eine auf ca. 60—70° erwärmte 10procentige Natronlauge, in welcher auf je ein Molekül des Trichlormilchsäureäthers etwas weniger als 5 Moleküle NaHO enthalten sind, den Aether langsam ein, setzt nach kurzem Stehenlassen der Flüssigkeit unter Umschütteln so lange verdünnte Essigsäure hinzu, bis schwach saure Reaction eingetreten ist, und dann Chlorbariumlösung, bis kein Niederschlag mehr auf weiteren Zusatz desselben entsteht. Nach dem Erkalten filtrirt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 729.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 514.

<sup>3)</sup> Monatshefte 1, 869.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 221, 230.

<sup>5)</sup> Diese Berichte VIII, 1456.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1882, 647.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XVII, 1997.

man den Niederschlag ab und wäscht ihn aus. Er ist reiner tartronsaurer Baryt. Die Ausbeute an Barytsalz beträgt nach meinen bisherigen Erfahrungen ca. 50 pCt. vom angewandten Aether, doch ist es zweifellos, dass dieselbe erheblich wird gesteigert werden können.

Der Trichormilchsäureäther seinerseits ist äusserst leicht zu erhalten. Wie in meiner vorigen Mittheilung erwähnt worden ist, lässt sich das Nitril der Trichlormilchsäure, das Chloraldehydhydrin, sehr bequem gewinnen, wenn man Chloralhydrat in starke Blausäure einträgt, die unter sehr beträchtlicher Abkühlung erfolgende Lösung nach 24stündigem Stehen auf dem Wasserbade 4—6 Stunden am Rückflusskühler digerirt und eindampft. Das in der Kälte erstarrende Cyanhydrin löst man noch warm in  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Alkohol und leitet in die Lösung, wieder unter Benutzung eines Rückflusskühlers, zunächst einen kräftigen, schliesslich aber langsamen Salzsäurestrom, während man die Flüssigkeit im Wasserbade in schwachem Sieden erhält. Nach mehrstündigem Erwärmen prüft man von Zeit zu Zeit, ob noch unzersetztes Cyanhydrin vorhanden ist, indem man einige Tropfen der Lösung nach der gewöhnlichen Methode mittelst Natronlauge und Eisensalz etc. auf Blausäure prüft, und wenn keine Spur mehr von Berliner Blau sich zeigt, giesst man die heisse Flüssigkeit in die vierfache Menge kalten Wassers und lässt unter Umrühren die zunächst ölförmig abgeschiedene Masse völlig erkalten. Man saugt den nun krystallinisch gewordenen Aether ab und gewinnt den nicht ganz unerheblichen im Wasser gelösten Rest durch Ausziehen mit Aether.

Bei einer Operation in grösserem Maassstabe habe ich aus 1800 g Chloralhydrat 2100 g Trichlormilchsäureäther erhalten, das sind 90 pCt. der theoretischen Ausbeute. Jedoch wurde diese Operation ohne jede Sorgfalt ausgeführt und war sogar von einem kleinen Missgeschick begleitet, so dass bei glattem Verlauf die Ausbeute an Aether jedenfalls mehr als 90 pCt. der berechneten Menge betragen dürfte.

Der Trichlormilchsäureäther wird durch starke Basen langsam in der Kälte, sofort in der Hitze unter Bildung von tartronsaurem Salz zersetzt. Ich habe, wie oben erwähnt, die Zersetzung durch Natronlauge bewirkt, obwohl bessere Ausbeuten, wie ein Versuch in kleinem Maassstab ergab, bei directer Einwirkung von Bariumhydrat, d. h. beim Eintragen des Aethers in heisses Barytwasser, erzielt werden.

Trägt man 1 Molekül Trichlormilchsäureäther in eine 10procentige kalte Lösung von 1 Molekül Natronlauge ein, so löst derselbe sich vollständig auf, scheidet sich aber nach einiger Zeit zum bei weitem grössten Theil wieder ab. Wahrscheinlich bildet sich zunächst eine dem Natriummalonsäureäther analoge Natriumverbindung des Trichlormilchsäureäthers, die jedoch allmählich unter Erzeugung von Chlor-

natrium sich zersetzt, so dass der noch unveränderte Antheil des Aethers sein Lösungsmittel einbüsst. Die zunächst stark alkalisch reagirende Flüssigkeit wird in einigen Stunden schwach sauer. Bei weiterem Zusatz von Natriumhydrat verliert die Flüssigkeit immer langsamer ihre Alkalinität, bis nach Anwendung von 4 Molekülen Natronlauge auf 1 Molekül des Aethers diese auch nach mehrtägigem Stehen nicht mehr schwindet. Dabei nimmt jedoch die Lösung, und zwar um so stärker, je sorgfältiger man jede Temperaturerhöhung vermeidet, eine rothbraune bis braune Farbe an. Ich habe bei allen meinen Versuchen aber mehr als 4 Moleküle Natronlauge für 1 Molekül Aether angewendet, um die Zersetzung des Letzteren mit Sicherheit zu Ende führen zu können.

Die Braunfärbung der Flüssigkeit lässt sich vermeiden, wenn man mit heisser Lauge arbeitet und den Aether in diese einträgt. Jeder Zusatz von Aether bewirkt alsdann eine kräftige Aufwallung der Flüssigkeit.

Bei dem oben erwähnten Ansäuern mit Essigsäure beobachtet man ziemlich Kohlensäureentwicklung, was darauf hindeutet, dass neben der Tartronsäure eine zweite Substanz sich bildet. — Der Barytniederschlag ist, wenn man mit kalten Flüssigkeiten operirt, kaum krystallinisch und so schlammig, dass man ihn nur durch wiederholtes Abfiltriren und Vertheilen des auf dem Filter bleibenden und abgesaugten Niederschlages in etwa der 10—20 fachen Menge Wasser vollständig auswaschen kann. Das aus heisser Lösung gefällte Barytsalz ist deutlich krystallinisch und lässt sich gut auf dem Saugfilter waschen.

Die Menge des Barytsalzes, welche man schliesslich nach vollständigem Auswaschen erhält, repräsentirt nicht genau die Menge entstandener Tartronsäure, da die Löslichkeit des Barytsalzes in Salzlösungen nicht zu gering ist. Ich habe bei einer Operation in grösserem Maassstabe die nach Filtration des Barytsalzes erhaltene Mutterlauge mit Bleiacetat versetzt, den Bleiniederschlag wiederholt zur Trennung von Chlorblei mit Wasser ausgekocht und seine Menge bestimmt. Trotz des wiederholten Auskochens zeigte das Bleisalz jedoch noch erhebliche Beimengungen von Chlorblei und Barytsalz. Bei der Leichtigkeit der Darstellung des Trichlormilchsäureäthers, also bei der bequemen Bereitung des Ausgangsmaterials, dürfte es sich auch in den meisten Fällen gar nicht verlohnen, nach Fällung des Barytsalzes den Rest der Tartronsäure zu gewinnen.

Ich habe bis jetzt nur einige Salze der Tartronsäure, die freie Säure und deren Aethyläther dargestellt und möchte mir vorläufig das weitere Studium dieser Säure vorbehalten.

Die freie Säure lässt sich leicht gewinnen, wenn man das Bariumsalz mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt,

das Filtrat vorsichtig vollständig eindampft und den meist gefärbten, krystallinischen Rückstand mit warmem Aether auszieht. Dabei bleiben braune schmierige Massen ungelöst. Die freie Säure ist, entgegen den Angaben der Lehrbücher, schwer löslich in Aether.

0.1693 g gaben nach dem Trocknen bei 60° C. 0.1817 g Kohlen- säure und 0.0539 g Wasser.

	Theorie	Versuch
C	30.0	29.3 pCt.
H	3.3	3.5 >

Die bei 50--60° getrocknete Säure beginnt bei ca. 110° zusammen- zusintern und zersetzt sich unter lebhaftem Aufschäumen bei 184°, wie bereits Böttinger (s. o.) angegeben hat, jedoch vermögen geringe Mengen von Feuchtigkeit den Zersetzungspunkt sehr stark herab- zudrücken.

Von den Salzen der Säure scheinen in Wasser nur die der Al- kalien leicht löslich, in Alkohol auch diese unlöslich zu sein.

Das sehr schwer lösliche Bariumsalz ist mikrokristallinisch und enthält lufttrocken 2 H<sub>2</sub>O, die es leicht bei 110° verliert.

0.9717 g verloren 0.1076 g H<sub>2</sub>O = 11.07 pCt. (berechnet 12.37 pCt.).

0.3988 g des wasserfreien Salzes lieferten 0.1345 g CO<sub>2</sub> und 0.0406 g H<sub>2</sub>O. Für das Salz C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ba berechnen sich, da BaCO<sub>3</sub> zurückbleibt, 9.41 pCt. C und 1.13 pCt. H, während 9.2 pCt. C und 0.8 pCt. H gefunden worden sind.

Ferner wurden erhalten aus Salzen verschiedener Darstellungen folgende Bariummengen:

Aus 0.2415 g Substanz	0.2206 g BaSO <sub>4</sub>	= 53.71 pCt. Ba
0.8044 g >	0.6188 g BaCO <sub>3</sub>	= 53.68 > >
0.5102 g >	0.3898 g BaCO <sub>3</sub>	= 53.18 > >
0.3360 g >	0.2560 g BaCO <sub>3</sub>	= 53.00 > >

Für das Salz C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ba berechnen sich 53.72 > >

Ferner wurde das Kalksalz durch Zusatz von Chlorcalcium zu dem rohen Einwirkungsproduct von Natronlauge auf Trichlormilch- säureäther genau in derselben Weise wie das Bariumsalz gefällt. Seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften entsprechen denen des Bariumsalzes, nur ist in dem lufttrockenen Salz etwas mehr Wasser gefunden worden, so dass seine Zusammensetzung wahrscheinlich C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ca + 2½ H<sub>2</sub>O ist.

Vom lufttrockenen Salz lieferten 0.5075 g Substanz 0.2406 g CO<sub>2</sub>, 0.1668 g H<sub>2</sub>O und 0.2249 g CaCO<sub>3</sub>. Letzteres verlor beim starken Glühen über dem Gebläse 0.0872 g CO<sub>2</sub> und lieferte 0.1377 g CaO.

Gefunden wurden demnach: 17.61 pCt. C, 3.65 pCt. H, 19.38 pCt. Ca. Berechnet für  $C_3H_2O_5Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ : 17.73 pCt. C, 3.45 pCt. H, 19.70 pCt. Ca.

Ferner verloren 0.7906 g bei  $150^\circ$  0.1769 g  $H_2O = 22.37$  pCt., für  $2\frac{1}{2}H_2O$  berechnen sich 22.17 pCt.

Hauptsächliches Interesse bot jedoch die Darstellung der Aether der Tartronsäure, weil diese ein bequemes Ausgangsmaterial für die weitere Untersuchung bilden. In der That zeigte sich, dass viel leichter als die freie Säure ihre Aether in reinem Zustande gewonnen werden können.

Rührt man tartronsaures Barium, welches für diesen Zweck gar nicht vollständig gereinigt zu sein braucht, mit absolutem Alkohol zu einem mässig dünnen Brei an, leitet man in die Lösung, ohne abzukühlen, Salzsäuregas bis zur Sättigung und lässt den Brei einige Stunden stehen, so erhält man eine ganz steife Masse, die beim Verdünnen mit Wasser kein Oel abscheidet, wohl aber beim Ausziehen mit Aether an diesen eine ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit abgibt. Nach Verjagung des Aethers aus dem Wasserbad destillirt man den Tartronsäureäther über. Er siedet bei ca.  $220^\circ$ .

Ebenso erhält man den Aether, aber nicht in so guter Ausbeute, wenn man das mit Alkohol zu einem Brei vermischte tartronsaure Barium mit etwa der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure, als zur Zersetzung des Bariumsalzes erforderlich ist, versetzt, nach einigem Stehen die Flüssigkeit in Wasser giesst und mit Aether ausschüttelt.

Der mittelst Salzsäure dargestellte Tartronsäureäther lieferte folgende Zahlen:

I. 0.2688 g Substanz gaben 0.4620 g  $CO_2$  und 0.1763 g  $H_2O$ .

Der mittelst Schwefelsäure dargestellte Aether gab bei der Analyse:

II. 0.2192 g Substanz gaben 0.3803 g  $CO_2$  und 0.1433 g  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_3H_2O_5(C_2H_5)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	47.73	46.88	47.36 pCt.
H	6.82	7.29	7.26 »

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich auch freie Trichlormilchsäure mit Barytwasser in der Weise zersetzt habe, dass die Säure in heisses überschüssiges Barytwasser eingetragen wurde, alsdann die Flüssigkeit, da eine Probe mit Essigsäure schwach angesäuert keinen tartronsauren Baryt als Rückstand hinterliess, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung hinterliess einen stark sauren Rückstand, der auch nach mehreren Tagen im Exsiccator nicht erstarrte und deshalb mit Kaliumcarbonat neutralisirt wurde. So wurden stark glänzende, nicht hygroskopische, in

Wasser leicht lösliche Blättchen erhalten, welche sich als dichloressigsaurer Kalium erwiesen.

0.2617 g Substanz gaben 0.1352 g  $K_2SO_4$

0.4106 g Substanz gaben 0.7084 g AgCl.

Ber. für $C_2HCl_2O_2K$		Gefunden
K	23.35	23.15 pCt.
Cl	42.52	42.67 »

Dichloressigsäure entsteht aber auch, wie es scheint ausschliesslich, als Nebenproduct bei der Einwirkung von Natronlauge auf Trichlormilchsäureäther. Es wurde nämlich bei einem in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuch nach Fällung der Tartronsäure mit Bariumchlorid und schliesslich mit Bleiacetat, um diese Säure völlig zu entfernen, aus der Mutterlauge durch Schwefelsäure der Baryt und der grösste Theil des Bleies ausgefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff völlig entbleit, stark eingedampft, um die freie Essigsäure möglichst zu entfernen, alsdann mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess eine grosse Menge Oel, von welchem ein beträchtlicher Theil zwischen  $180-190^\circ$  destillirte, während eine nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit zurückblieb. Der bei  $180-190^\circ$  übergehende, ebenso der im Rückstande gebliebene Antheil lieferten, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, Kaliumsalze, welche nahezu den für dichloressigsaurer Kalium berechneten Gehalt an Kalium und Chlor besaßen.

In welcher Weise aus Trichlormilchsäureäther als Säure lediglich Dichloressigsäure entsteht, ist nur zu erklären, wenn zugleich Dichloräthylalkohol sich bildet. Denn das nächste Zersetzungsproduct der Trichlormilchsäure muss Dichloraldehyd sein, und es wäre möglich, dass dieser durch die Gegenwart der starken Base im Entstehungsmoment zur Hälfte in Dichloressigsäure, zur anderen Hälfte in Dichloräthylalkohol umgewandelt würde. Ich hoffe die Frage durch eingehendes Studium aller bei der Reaction entstehenden Producte in nächster Zeit discutiren zu können.

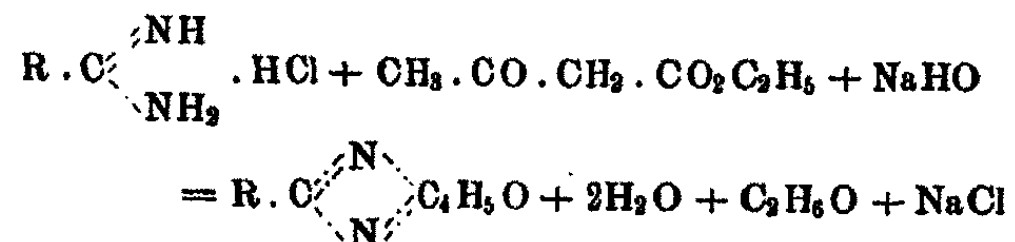
Bei dieser Untersuchung bin ich von Hrn. Dr. Bissinger, dem ich meinen besten Dank hiermit ausspreche, unterstützt worden.

151. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf die Amidine. Pyrimidine.

[Zweite Mittheilung.]

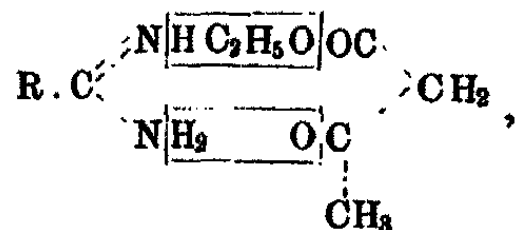
(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Februar.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> habe ich in diesen Berichten mitgetheilt, dass beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Acetessigäther, irgend einem salzsauren Amidin und 10proc. Natronlauge eine Reaction nach der Gleichung:

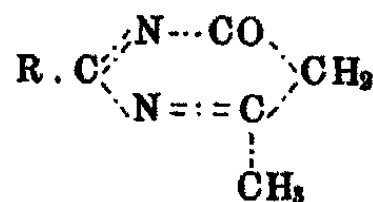


sich vollzieht, und habe daselbst die aus Benzamidin und Acetamidin erzeugten Verbindungen kurz beschrieben. Seitdem habe ich einige weitere Erfahrungen über diese nicht uninteressante neue Körperklasse gesammelt.

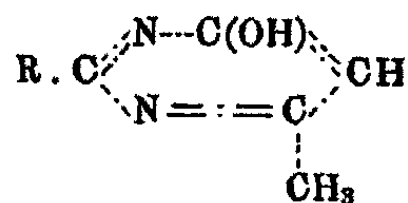
Die Reaction habe ich a. a. O. als wahrscheinlich in folgender Weise verlaufend angenommen:



d. h. es fände die Abspaltung von Alkohol und Wasser derart statt, dass den Verbindungen die Constitution



zukäme. Es hat sich aber im Laufe der Untersuchung ergeben, dass dieselben vielmehr die Constitution

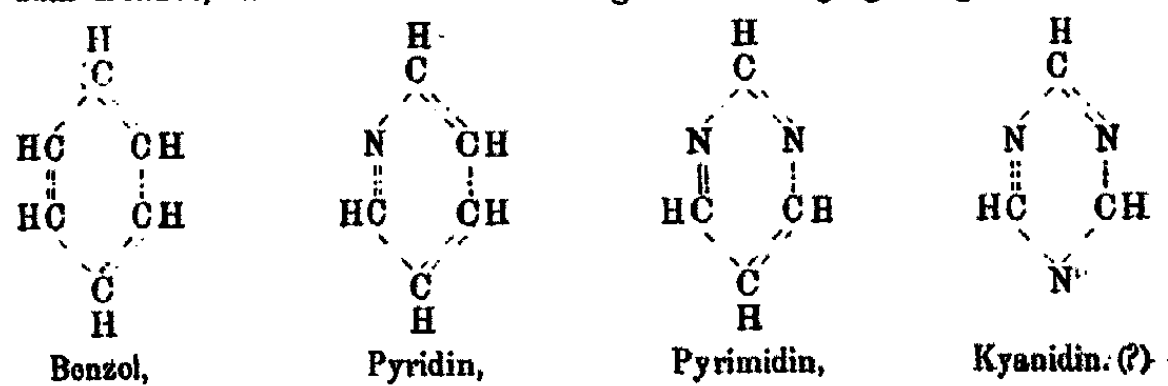


besitzen. Somit sind sie directe Derivate einer Substanz,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ ,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2519.



welche zum Pyridin in ähnlicher Beziehung steht, wie das Pyridin zum Benzol, und es würden sich folgende Uebergänge zeigen:



Beiläufig sei bemerkt, dass, abgesehen von der eigentlichen Cyanursäure,  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$ , ein Derivat der letzten Verbindung, welche eine trimolekulare Blausäure,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ , wäre, wie das Benzol trimolekulares Acetylen ist, wahrscheinlich die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Propionamidin entstehende Base,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3 = \text{C}_3\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$  <sup>1)</sup>, ist, so dass sämtliche Uebergänge, wenigstens in einzelnen Derivaten der Grundsubstanzen bereits bekannt sind.

Die neue von der Grundsubstanz,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ , sich herleitende Verbindungsklasse möchte ich als Pyrimidine bezeichnen. Etwas eingehenderem Studium habe ich bisher nur das aus Benzamidin und Acetessigäther resultierende Phenylmethyloxypyrimidin,  $\text{C}_4\text{HN}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ , unterworfen.

Dasselbe scheidet sich, wie bereits früher mitgeteilt worden ist, innerhalb weniger Stunden in langen farblosen Nadeln aus, wenn man eine Lösung von salzsaurem Benzamidin mit der äquimolekularen Menge Acetessigäther und Natronlauge vermischt stehen lässt. Sie ist schwer in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich, löst sich leicht in verdünnten Säuren und in Alkalien, besitzt aber keine ausgesprochen basischen Eigenschaften. So erhält man beim Verdunsten der salzsauren und ebenso der schwefelsauren Lösung der Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ , nur die unverbundene Substanz, dagegen liessen sich das Platindoppelsalz, das Bichromat und das Pikrat, welche als Niederschläge erhalten werden, leicht darstellen. Die Metallsalze der Verbindung, welche in reinem Zustande noch nicht dargestellt worden sind, scheinen beständiger zu sein; wenigstens lässt sich dieselbe aus alkalischer Lösung durch Aether durchaus nicht ausschütteln. Die Substanz schmilzt bei  $216^\circ$ . Bei der Verbrennung hinterlässt sie sehr schwer verbrennliche Kohle.

0.2034 g Substanz gaben 0.5201 g  $\text{CO}_2$  und 0.1039 g H.

0.1772 g Substanz gaben 0.4561 g  $\text{CO}_2$  und 0.0968 g H.

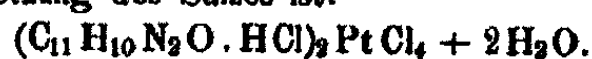
0.1953 g Substanz gaben 0.5012 g  $\text{CO}_2$  und 0.1020 g H.

0.1341 g Substanz gaben bei  $16^\circ\text{C}$ . und 765 mm B. 18 ccm N.

<sup>1)</sup> Pinner, diese Berichte XVII, 178.

	Berechnet		Gefunden	
C	70.9	69.73	70.20	69.99 pCt.
H	5.37	5.67	6.07	5.80 »
N	15.05	15.75	—	— »

Das Platindoppelsalz scheidet sich in gelben Nadeln aus, die sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in verdünnter Salzsäure sich lösen und daraus in spiessigen Krystallen sich abscheiden. Die Zusammensetzung des Salzes ist:



0.3140 g Substanz verloren bei 100° 0.0138 g H<sub>2</sub>O.  
 0.3002 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0.0739 g Pt.  
 0.2044 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0.0504 g Pt.  
 0.1382 g Substanz lufttrocken lieferten 0.0328 g Pt.

	Berechnet	Gefunden	
H <sub>2</sub> O	4.40	4.39	— pCt.
Pt (1)	24.89	24.61	24.65 »
Pt (2)	23.76	23.73	— »

(Pt (1) ist für das wasserfreie, Pt (2) für das wasserhaltige Salz berechnet).

Das Bichromat bildet orangerothe dicke Prismen, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind, bei ca. 150° sich dunkel färben und bei 177° schmelzen. Das Salz hat anscheinend die Zusammensetzung:  $(C_{11}H_{10}N_2O)_2 \cdot H_2Cr_2O_7 + 5H_2O$ .

0.2744 g Substanz gaben 0.3878 g CO<sub>2</sub> und 0.1820 g H<sub>2</sub>O.  
 0.2398 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0573 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 0.4351 g Substanz gaben nach Reduction der Chromsäure und Fällung mit NH<sub>3</sub> 0.1039 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Berechnet	Gefunden	
C	38.77	38.54	— pCt.
H	4.70	7.37	— »
Cr	15.42	16.39	16.38 »

Das Pikrat fällt in gelben seidenglänzenden Nadeln nieder, ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, färbt sich bei 185° braun und schmilzt bei 189°. Es ist  $C_{11}H_{10}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  zusammengesetzt.

0.1795 g Substanz gaben 0.3250 g CO<sub>2</sub> und 0.0698 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden	
C	49.15	49.46	pCt.
H	3.13	4.32	»

Dass in der Verbindung  $C_{11}H_{10}N_2O$  der Sauerstoff als Hydroxyl enthalten ist, liess schon die Leichtlöslichkeit derselben in Kali- und Natron-

lauge vermuthen. Gewissheit darüber wurde aber erhalten, als es gelang, ein Acetylderivat derselben darzustellen. Kocht man sie nämlich einige Zeit mit Essigsäureanhydrid, oder besser mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, und giesst die Masse in kaltes Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, das allmählich zum Theil krystallisirt. Es scheint nämlich die entstandene Acetylverbindung in der sauren Flüssigkeit sich langsam zu zersetzen. Es wurde deshalb die Flüssigkeit mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein in Wasser und in Alkalien unlösliches Oel, welches nach mehrtägigem Verweilen im Exsiccator zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte, die bei 40—41° schmilzt und die Zusammensetzung  $C_{11}H_9N_2O \cdot C_2H_3O$  besitzt.

0.3516 g Substanz gaben 0.8780 g  $CO_2$  und 0.1721 g  $H_2O$ .

0.2221 g Substanz gaben bei 14° C. und 755 mm B. 25.6 ccm N.

	Berechnet	Gefunden
C	68.42	68.10 pCt.
H	5.26	5.44 »
N	12.28	13.42 »

Oxydations- und Reductionsproducte der Verbindung  $C_{11}H_{10}N_2O$  sind bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten worden.

Erwärmt man die Verbindung  $C_{11}H_{10}N_2O$  mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid, so findet unter starker Salzsäureentwicklung und Verflüssigung der Masse lebhafte Reaction statt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse scheidet beim Eingiessen in Wasser einen gelb gefärbten Körper ab, der sehr leicht in Aether sich löst und daraus in grossen, durchsichtigen, rhombischen, bei 71° schmelzenden, farblosen Platten krystallisirt, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, schwieriger in Petroleumäther sich lösen und  $C_{11}H_9N_2Cl$  zusammengesetzt sind.

0.3876 g Substanz gaben mit Kalk geglüht 0.2736 g AgCl.

0.1702 g Substanz gaben bei 15° C. und 772 mm B. 20 ccm N.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.36	17.46 pCt.
N	13.69	13.98 »

Ueber die aus anderen Amidinen mittelst Acetessigäther erhaltenen Pyrimidine soll später berichtet werden.

Hier sei jedoch noch erwähnt, dass ich auch versucht habe, mittelst Malonsäureäther Dioxypyrimidin von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{c}
 \text{N} \cdots \text{C}(\text{OH}) \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{R} \text{C} \quad \text{CH} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{N} = \text{C}(\text{OH})
 \end{array}$$
 darzustellen. Es wurden deshalb gleiche Mo-

leküle von salzsaurem Benzamidin, Malonsäureäther und Natronlauge vermischt. Als auch nach längerem Stehen der klaren Flüssigkeit keine Krystallausscheidung erfolgte, wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde endlich ein sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether löslicher, in seidenglänzenden Blättchen krystallisirender Körper erhalten, der jedoch nichts anderes als saures malonsaures Benzamidin war. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei  $135^{\circ}$  und enthält wie es scheint  $\frac{1}{2}$   $H_2O$ .

0.2367 g Substanz gaben 0.4771 g  $CO_2$  und 0.1348 g  $H_2O$ .

0.1682 g Substanz gaben bei  $13.5^{\circ} C.$  und 757 mm B. 19 ccm N.

Der Zusammensetzung  $C_7H_8N \cdot C_3H_4O_4 + \frac{1}{2} H_2O$  entsprechen folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	51.50	51.13 pCt.
H	5.58	6.33 »
N	12.02	13.26 »

Die wässrige Lösung der Verbindung giebt mit Platinchlorid einen in gelben schillernden Blättchen sich ausscheidenden Niederschlag, der sich als das Benzamidin-Platindoppelsalz erwies: gefunden 29.98 pCt., berechnet für  $(C_7H_8N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$  29.89 pCt. Platin.

Unter den Zersetzungsproducten des malonsauren Benzamidins wurden hauptsächlich kohlen-saures Ammonium nachgewiesen. Die weiteren Zersetzungsproducte habe ich nicht untersucht.

Auch bei dieser Arbeit bin ich von Herrn Dr. Bissinger thatkräftig unterstützt worden und spreche ihm an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

152. **A. W. Hofmann: Umwandlung des Phenylcyanats in Phenylcyanurat.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXX; vorgetragen vom Verfasser.]

Vor vielen Jahren bereits habe ich auf die seltsame Veränderung aufmerksam gemacht, welche das Phenylcyanat unter dem Einflusse des Triäthylphosphins erleidet.<sup>1)</sup> Unter lebhafter Wärmeerzeugung entsteht aus dem flüssigen Cyanat eine schön krystallisirende Verbindung, welche bei 175° schmilzt. Ein Tropfen Triäthylphosphin kann eine grössere Menge von Cyanat umwandeln; indessen steht die umgewandelte Menge stets in einem gewissen Verhältnisse zu der des angewendeten Phosphins. Lässt man letzteres auf einen sehr grossen Ueberschuss von Cyanat einwirken, so scheiden sich keine Krystalle aus. Sie erscheinen aber nach einiger Zeit und vermehren sich durch längeres Stehen, ohne dass aber selbst nach Monaten die ganze Flüssigkeit zum Erstarren gekommen wäre.

Als ich zuerst mit dieser Erscheinung bekannt wurde, war ich zu der Annahme geneigt, dass das aromatische Cyanat, den Uebersieferungen der aliphatischen Cyanate folgend, in ein Cyanurat übergegangen sei. Der Versuch hat aber gezeigt, dass sich der aus dem Cyanat entstehende Körper als ein Dicyanat auffassen lässt, insofern derselbe mit den Alkoholverbindungen eingeht, welche den Allophansäure-Aethern entsprechen. Die Bildungsweise des durch Triäthylphosphin entstehenden Dicyanats, sowie seine Umsetzungen verdienen eine eingehendere Untersuchung, als ihnen bis jetzt zu Theil geworden ist. Ich habe daher, veranlasst zumal durch eine Probe sehr reinen von Hrn. Dr. Hugo Eckenroth dargestellten Phenylcyanats, welches mir Hr. Dr. P. W. Hofmann freundlichst zur Verfügung gestellt hat, diese Versuche wieder aufgenommen. Bei dieser Gelegenheit ist auch der Siedepunkt des Phenylcyanats noch einmal bestimmt worden. Das sehr schöne Präparat (mehrere hundert Gramm) siedete constant bei 166° unter einem Druck von 0.769 m. Meine früheren Versuche hatten den Siedepunkt 63° ergeben.

Es schien vor Allem angezeigt, nach einem Agens für die Polymerisation zu suchen, welches leichter zu beschaffen ist, als das Triäthylphosphin. Ich will aber alsbald bemerken, dass es mir bis jetzt nicht gelungen ist, das Cyanat anders als mit Hülfe der Phosphorbase in Dicyanat überzuführen. Bei diesen Versuchen sind aber einige Erscheinungen beobachtet worden, welche hier kurz erwähnt werden sollen.

<sup>1)</sup> Hofmann, Lieb. Ann. Suppl. I, 57; diese Berichte III, 765 u. IV, 246.

Höhere Temperaturen bis zu 180° und selbst 200° erwiesen sich zunächst ohne Einfluss. Längere Zeit über 200° erhitzt, verändert sich das Cyanat allmählich; es entsteht eine dicke, zähe Flüssigkeit, welche aber keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Anders verhält sich Phenylcyanat beim Erhitzen in Gegenwart von Salzen. Eine bemerkenswerthe Wirkung übt das Kaliumacetat. Als man eine Mischung beider Substanzen in dem Verhältniss von 1 Gew.-Th. des letztgenannten Salzes auf 5 Gew.-Th. des Cyanats 3 Stunden lang auf 100° erhitzt hatte, war der stechende Geruch des Cyanats nahezu vollständig verschwunden und die Flüssigkeit hatte sich in eine strahlige Krystallmasse verwandelt. Ich glaubte schon das Ziel meiner Wünsche erreicht zu haben; allein die Bestimmung des Schmelzpunkts lehrte alsbald, dass eine andere Form der Polymerisation eingetreten war. Statt eines Phenylidcyanats hatte sich ein Phenyltricyanat, ein Phenyleyanurat gebildet.

Entfernt man durch Waschen mit Wasser das Kaliumacetat und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man schöne Nadeln vom Schmelzpunkte 270°, welcher sich bei nochmaligem Umkrystallisiren nicht mehr ändert. Die Analyse zeigte, wie man erwarten durfte, dass die Krystalle dieselbe Zusammensetzung besaßen wie das Phenylcyanat. Letzterem entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C <sub>7</sub>	84	70.58	70.33	—
H <sub>5</sub>	5	4.20	4.36	—
N	14	11.76	—	11.96
O	16	13.46	—	—
	119	100.00.		

Der hohe Schmelzpunkt wies alsbald auf ein Cyanurat hin. Nun sind aber bereits zwei Phenyleyanurate bekannt. Das eine erhielten wir, Hr. O. Olshausen<sup>1)</sup> und ich, als wir gasförmiges Chlorcyan auf Natriumphenylat einwirken liessen. Es schmilzt bei 224°, also wesentlich niedriger als das durch Polymerisation des Phenylcyanats entstehende. Der bei dieser Gelegenheit noch einmal dargestellte<sup>2)</sup> Körper erwies sich auch in allen übrigen Eigenschaften als völlig verschieden.

Das andere Cyanurat entsteht, wie ich gezeigt habe<sup>3)</sup>, aus den Triphenylmelamin, welches durch Polymerisation des durch Entschwe-

<sup>1)</sup> Hofmann und Olshausen, diese Berichte III, 275.

<sup>2)</sup> Bei dieser Darstellung wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Das Natriumphenylat wurde nämlich nicht mit gasförmigem, sondern mit starrem Chlorcyan behandelt. Der Erfolg war ein so günstiger, dass die Einwirkung des starren Chlorcyans auf eine ganze Reihe organischer Verbindungen studirt worden ist; die Ergebnisse sollen später mitgetheilt werden.

<sup>3)</sup> Hofmann, diese Berichte III, 260.

felung des Monophenylsulfoharnstoffs gebildeten Phenylcyanamids erhalten wird. Der Schmelzpunkt dieses Cyanurats wurde früher zu 264° gefunden, also nicht sehr weit von demjenigen (270°) entfernt, welcher dem aus dem Phenylcyanat gewonnenen zukommt. Um diese Differenz auszugleichen, wurde die Entschwefelung des Harnstoffs noch einmal und zwar in etwas grösserem Maassstabe vorgenommen. Das nunmehr erhaltene Cyanurat zeigte in der That, nach mehrfachem Umkrystallisiren, genau den Schmelzpunkt 270°, so dass ich keinen Anstand nehme, die beiden auf so verschiedenen Wegen gebildeten Körper für identisch zu erklären. Die Differenz in den Schmelzpunktsbeobachtungen ist vielleicht durch den Umstand bedingt, dass, wie aus den neuen umfassenderen Darstellungen erhellt, bei der Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs, nicht ein Triphenylmelamin, wie bisher angenommen wurde, gebildet wird, sondern dass ihrer zwei entstehen, wie demnächst gezeigt werden soll.

Das Kaliumacetat ist, wie bereits bemerkt, unter den bisher geprüften Salzen dasjenige, welches die Polymerisation des Phenylcyanats am leichtesten bewerkstelligt. Seine Wirkung ist immerhin gleichfalls eine begrenzte. 1 Gew.-Th. Kaliumacetat und 10 Gew.-Th. Phenylcyanat erstarren bei 100° selbst nach längerer Digestion nur noch unvollständig. Erhitzt man aber auf 180—200°, so erfolgt auch in diesem Falle völlige Polymerisation. — Essigsäures Natrium wirkt bei 100° kaum ein, bei 180° aber ist die Wirkung derjenigen des Kaliumsalzes nahezu gleich. Wird 1 Gew.-Th. Natriumacetat mit 100 Gew.-Th. Phenylcyanat selbst Tage lang auf 200° erhitzt, so beobachtet man kaum eine Spur von Krystallen. — Natriumformiat wirkt ungefähr wie Natriumacetat, ebenso Natriumcarbonat. — Natriumsulfat und -phosphat zeigten sich unwirksam; auch Bimstein brachte keine Wirkung hervor. Phenylcyanat mit reinem Cyanurat erhitzt, wurde nicht weiter verändert.

Wird Phenylcyanat und Natriumacetat zu gleichen Moleculen auf eine Temperatur von 260—270° erhitzt, so erfolgt eine andere Umsetzung, es entsteht eine intensiv gelb gefärbte krystallinische Substanz von basischen Eigenschaften, welche weiter untersucht werden soll.

Hrn. Paul Ehestädt, welcher mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, sage ich schliesslich meinen besten Dank.

158. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des krystallisirten  
Methylvioletts.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXI.]

(Eingegangen am 13. März.)

In den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation wird neuerdings ein violetter Farbstoff gewonnen, welcher an Krystallisationsfähigkeit alle Anilinfarbstoffe übertrifft, die mir bisher zu Gesicht gekommen sind. Proben dieses Farbstoffes sind mir von meinem Freunde Hrn. Dr. Martius mit dem Wunsche übergeben worden, dass die Zusammensetzung der Krystalle durch die Analyse festgestellt werde.

Die Krystalle, welche zur Untersuchung dienten, waren von Hrn. Dr. Hessemann aus Dimethylanilin durch Behandlung mit gechlortem Ameisensäure-Methyläther bereitet worden. Letzteren hatte man durch die Einwirkung von Chlor sowohl auf Ameisensäure-Methyläther, als auch auf Chlorkohlensäure-Methyläther erhalten. Auf die eine oder andere Art dargestellt, wirkt der gechlorte Aether in Gegenwart von Aluminiumchlorid — Zinkchlorid hat sich minder vortheilhaft erwiesen — auf Dimethylanilin energisch ein. Aus dem Reactionsproducte wird, entweder direct oder nach vorhergegangenen Aussalzen des Farbstoffes, ein Chlorid in schönen Krystallen gewonnen.

Die untersuchten Krystalle sind undurchsichtig und zeigen im reflectirten Lichte einen eigenthümlich grünlich braunen Metallglanz; sie sind in Wasser und Alkohol mit tief violett blauer Farbe löslich. Aus Wasser lassen sie sich leicht, aus Alkohol nur schwierig umkrystallisiren. Die Krystalle, welche sich beim langsamen Erkalten der heissgesättigten Lösung ausschieden, waren fast ebenso gross und schön wie die des übersendeten Präparates. Unter diesen letzteren fanden sich viele Krystalle, welche 3—4 mm im Durchmesser hatten und so wohl ausgebildet waren, dass eine krystallographische Bestimmung angezeigt erschien. Diese verdanke ich meinem verehrten Collegén Hrn. Prof. M. Websky, unter dessen Leitung sie im hiesigen mineralogischen Museum von Hrn. Tsunashiro Wada, Ministerialrath im kaiserlich-japanischen Ministerium des Ackerbaues, ausgeführt worden ist.

Folgendes sind die Resultate seiner Untersuchung:

»Aus den besten Messungen an den Krystallen von der Farbe dunklen Kupferkieses ergibt sich das Axensystem als hexagonal.

Die beobachteten Formen sind die der Prismen und der Pyramide gleicher Ordnung. Beide als erste Ordnung aufgefasst, also als



$P(10\bar{1}1)$  und  $\infty P(10\bar{1}0)$ , folgt aus dem Mittel der besten Messungen  
 $10\bar{1}0:01\bar{1}1$  (Polkante  $x$  der Pyramide) =  $151^\circ 27'$

das Axenverhältniss:

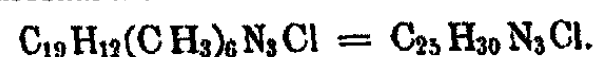
$$a : c = 1 : 0.4915;$$

und die hiermit berechneten Winkel den gemessenen gegenüber gestellt ergeben folgende Vergleichs-Tabelle:

	Berechnet	Gemessen
$P : P$ (Polkante $x$ )		$151^\circ 27'$
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$		
$P : P$ (über $o P$ )	$120^\circ 54' 20''$	$121^\circ 5'$
$10\bar{1}1 : \bar{1}011$		
$P : \infty P$	$119^\circ 32' 50''$	$119^\circ 27'$
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}0$		
$P : \infty P$ (Zone der Kante $x$ )	$104^\circ 16' 30''$	$104^\circ 17'$
$10\bar{1}1 : \bar{1}\bar{1}00$		
$\infty P : \infty P$	$120^\circ$	$120^\circ 0'$
$10\bar{1}0 : 01\bar{1}0$		

Eine grössere Genauigkeit zu erzielen, war bei den Schwankungen in der Prismenzone nicht möglich, denn der in der Tabelle angegebene Mittelwerth von  $120^\circ$  (genau  $120^\circ 0' 13''$ ) ist aus 13 gemessenen Kanten genommen, welche Einzelwerthe gaben von  $119^\circ 49'$  bis  $120^\circ 6'.$

Für die Analyse wurde die aus siedendem Wasser umkrystallisirte Substanz, bei  $70-80^\circ$  getrocknet, angewendet. Bei  $100^\circ$  schien unter Bräunung der Krystalle eine leichte Zersetzung einzutreten. Die Zahlen deuten, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt, mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das salzsaure Salz eines sechsfach methylylirten Pararosanilins von der Formel



	Theorie		Versuch				
$C_{25}$	300	73.62	73.33	—	—	—	—
$H_{30}$	30	7.36	7.53	—	—	—	—
$N_3$	42	10.31	—	10.17	10.04	—	—
$Cl$	35.5	8.71	—	—	—	8.34	8.52
	407.5	100.00.					

Löst man die Krystalle in concentrirter Salzsäure auf und versetzt die röthlich braune Lösung mit Platinchlorid, so fällt ein ziegelrother, krystallinischer Niederschlag, welcher mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen werden muss, da ihn Wasser unter starker Blaufärbung zersetzen würde. Er liess sich unter der Luftpumpe ohne Veränderung trocknen.

Der Formel

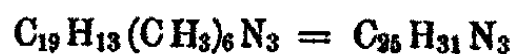


entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C <sub>50</sub>	600	32.96	32.82	—
H <sub>60</sub>	60	3.29	3.20	—
N <sub>6</sub>	84	4.60	—	—
Pt <sub>3</sub>	585	32.03	—	32.52
Cl <sub>14</sub>	497	27.22	—	—
	1826	100.00.		

Von besonderem Interesse schien es, die dem Violett entsprechende Leukobase zu untersuchen. Die Reduction wurde mit wässrigem Schwefelammonium in geschlossener Röhre bei 120° vorgenommen. Beim Erkalten hatten sich silberglänzende Blättchen abgesetzt, welche an der Luft schnell einen Stich ins Blaue annahmen. Nach dem Auswaschen mit Wasser, in welchem die Leukobase unlöslich ist, wurde sie aus Alkohol umkrystallisirt. Sie löst sich auch ziemlich leicht in siedendem Aether; beim Erkalten scheiden sich lange Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Leukobase liegt bei 173°; dies ist aber genau derselbe, welchen O. Fischer für eine aus dem gewöhnlichen Methylviolett dargestellte, von ihm als ein sechsfach methylyertes Pararosanilinsalz angesprochene Base gefunden hat. Für die Analyse konnte die Verbindung bei 100° getrocknet werden.

Die Formel



erheischt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C <sub>25</sub>	300	80.42	80.22
H <sub>31</sub>	31	8.31	8.47
N <sub>3</sub>	42	11.27	—
	373	100.00.	

Der analysirte Körper hat grosse Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem schönen krystallisirten violetten Farbstoffe, welcher seit einiger Zeit von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebracht wird. Auch die Darstellung der beiden Farbstoffe ist so ähnlich, dass die Identität derselben in hohem Grade wahrscheinlich erschien. Das der genannten Fabrik patentirte Verfahren<sup>1)</sup> gründet sich bekanntlich auf Beobachtungen von Michler<sup>2)</sup>, welcher bei seinen schönen Untersuchungen über die Einwirkung des Phosgens auf Dimethylanilin darauf aufmerksam machte, dass sich bei dieser Reaction

<sup>1)</sup> Vergl. besonders R.-P. No. 27789.

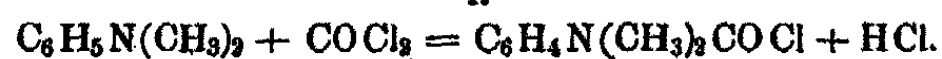
<sup>2)</sup> Michler, diese Berichte IX, 400, 716.

neben farblosen Körpern stets blaue Farbstoffe bilden, die indessen damals nicht weiter verfolgt wurden.

Es schien mir von Interesse, für die kaum zu bezweifelnde Identität beider Farbstoffe noch einen weiteren Anhaltspunkt zu gewinnen. Zu dem Ende wurde eine Probe des Badischen Farbstoffes, welche ich gleichfalls der Güte des Hrn. Dr. Martius verdanke, mit Schwefelammonium reducirt. Die gewonnene Leukobase liess sich nicht von der oben beschriebenen unterscheiden; sie zeigte überdies genau denselben Schmelzpunkt von 173°.

Waren aber beide Farbstoffe identisch, so hatte man auch dafür, dass man die im Vorstehenden aufgeführten analytischen Ergebnisse richtig interpretirt hatte, eine weitere Unterlage gewonnen. Die Entstehung des Farbstoffes durch Behandlung von Dimethylanilin mit gechlortem Ameisensäureäther lässt sich, da über die genaue Zusammensetzung dieses Products keine Ermittlungen vorliegen, nicht scharf verfolgen. Anders die Bildung des durch die Einwirkung des Phosgen-gases auf das Dimethylanilin gewonnenen. Hier treten die verschiedenen Phasen der Reaction in willkommener Durchsichtigkeit zu Tage:

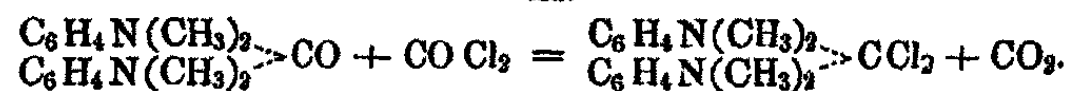
I.



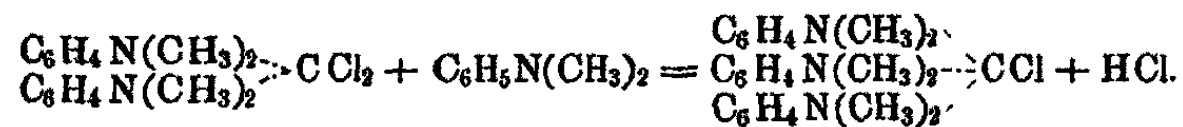
II.



III.



IV.



Man darf daher wohl nicht bezweifeln, dass die von Hrn. Dr. Hessemann durch Einwirkung des gechlorten Ameisensäure-Methyläthers auf Dimethylanilin gewonnenen schönen Krystalle wirklich das salzsaure Salz eines hexamethylirten Pararosanilins darstellen.

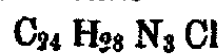
Eine weitere Bestätigung, dass man es hier wirklich mit einer Substanz von der Zusammensetzung einer sechsfach methylirten Pararosanilins zu thun habe, scheint in der Beobachtung von O. Fischer und G. Körner<sup>1)</sup> gegeben, dass sich bei der Einwirkung von Ortho-ameisensäure-Aethyläther auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink eine Leukobase bildet, welche mit der im Vorhergehenden mehr-

<sup>1)</sup> O. Fischer und G. Körner, diese Berichte XVII, 99.

fach genannten übereinstimmt, namentlich aber auch denselben Schmelzpunkt (173°) zeigt.

Noch muss hier schliesslich der eingehenden Untersuchungen gedacht werden, welche H. Wichelhaus<sup>1)</sup> über Methylviolett angestellt hat. Wichelhaus wendet zur Oxydation des Dimethylanilins eine ursprünglich von P. Greiff<sup>2)</sup> beobachtete Reaction an.

Durch Behandlung der dimethylirten Base mit Chloranil wurde ein krystallisirtes Violett erhalten, welchem Wichelhaus nach der Analyse der freien Base die Formel



zuschreibt; es würde mithin ein fünffach methylirtes Pararosanilinsalz, d. h. das nächst niedere Homologon des von mir untersuchten Salzes darstellen. Dieses Violett liefert eine Leukobase, welche nur wenige Grade höher schmilzt, als die Leukobase des sechsfach methylirten Farbstoffs, nämlich bei 176° statt bei 173°. Aus diesem Grunde ist O. Fischer geneigt, auch das Wichelhaus'sche Violett als eine sechsfach methylirte Verbindung anzusprechen. Die von Wichelhaus mitgetheilte Analyse stimmt allerdings, wie folgende Zusammenstellung zeigt, besser mit einer fünffach als mit einer sechsfach methylirten Base überein:

	fünffach methylirte Base $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}$	Analyse von Wichelhaus	sechsfach methylirte Base $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$
C	76.80	76.63	77.12
H	7.73	7.81	7.97
N	11.20	11.10	10.80
O	4.27	—	4.11
	100.00		100.00

Indessen ist der Unterschied in den Procentzahlen zweier benachbarten Homologen von so hohem Moleculargewicht, wie man sieht, ein sehr geringer, und es sind weitere Versuche nothwendig, um diese Controverse zum Austrage zu bringen.

Schliesslich ist es mir ein Vergnügen, Hrn. Hugo Amsel, für die mir bei diesen Versuchen geleistete Hülfe zu danken.

<sup>1)</sup> H. Wichelhaus, diese Berichte XIV, 1952 und XVI, 2005.

<sup>2)</sup> P. Greiff, diese Berichte XII, 1610.

## Berichtigungen:

- Jahrg. XVIII, No. 4, S. 437, Z. 15 v. o. lies:  $\sqrt[3]{\text{Atomvolum}}$  statt  $\sqrt[3]{\text{Atomvolum}}$ .
- » » » 4, » 437, » 18 v. o. lies:  $\sqrt[3]{\text{Atomvolum}}$  statt  $\sqrt[3]{\text{Atomvolum}}$ .
- » » » 4, » 437, » 31 v. o. lies: »das specif. Gewicht  
für Li    Na    Ka    Rb  
= 0.59   = 0.97   = 0.86   = 1.52«  
statt »und das specif. Gewicht«.
- » » » 4, » 437, » 32 v. o. lies: »und  $e_{Li} = \frac{1}{2}$  etc.« statt »für  $e_{Li} = \frac{1}{2}$   
etc.«
- » » » 4, » 373, » 14 v. o. lies: »längerem Erwärmen« statt »längeren  
Erwärmen«.
- » » » 4, » 373, » 21 v. o. lies: »Schmelzp. 132°« statt »732°«.

---

Nächste Sitzung: Montag, 23. März 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr, im  
Grossen Hörsale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.

---

Sitzung vom 23. März 1885.

Vorsitzender Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende bedauert, der Gesellschaft einen neuen schmerzlichen Verlust anzeigen zu müssen.

Am 8. März 1885 sei

HR. DR. CARL KÖNIG,

Mitglied der Direction der Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning und auswärtiges Mitglied des Vorstandes der »Deutschen Chemischen Gesellschaft« in Folge eines Herzschlages plötzlich verstorben.

Der Vorsitzende verliest die nachstehenden biographischen Notizen, welche dem Bureau der Gesellschaft von Höchster Freunden des Dahingeschiedenen zur Verfügung gestellt worden sind.

Dr. Karl König wurde den 19. September 1838 zu Dürkheim in der Rheinpfalz geboren, wo sein Vater Geistlicher war. Nach dessen Versetzung in die Nähe von Frankenthal, besuchte er das dortige Progymnasium, welches er nach abermaliger Versetzung seines Vaters nach Speier mit dem dortigen Gymnasium vertauschte (1848) und dasselbe 1855, noch nicht ganz 17 Jahre alt, absolvirte. Um sich dem Studium der Naturwissenschaften und Mathematik zu widmen, besuchte er das Polytechnicum zu Karlsruhe und hierauf die Universität zu Heidelberg, wo er im Bunsen'schen Laboratorium seine chemischen Studien eifrig fortsetzte und 1859 als Dr. phil. promovirte. Bunsen erwählte König hierauf zu seinem Assistenten, in welcher Eigenschaft er sich auch mit feineren analytischen Arbeiten zu beschäftigen hatte. Ein Jahr später erhielt er eine Stelle als Chemiker in der Fabrik zu Griesheim a./M., woselbst er bis 1862 sich mit grosser Energie und voller Hingabe seiner jugendlichen Kraft in die chemische Industrie einarbeitete und hierdurch die Grundlage für eine gediegene

und vielseitige, selbständige industrielle Thätigkeit mit Erfolg sich verschaffte.

Da er während seiner Thätigkeit in der Griesheimer Schwefelsäurefabrik erkannte, wie werthvoll und unentbehrlich eine gründliche Ausbildung im Ingenieurfach, in Mechanik, Maschinenbau u. s. w. für den in der Technik stehenden Chemiker sind, so widmete sich König, nachdem er seine Stellung aufgegeben, im Winter 1862—1863 diesen Studien auf dem Carlsruher Polytechnicum. Die Verwerthung derselben wurde ihm bald geboten, indem er in richtiger Schätzung seiner industriellen Befähigung noch im Jahre 1863 erwählt wurde, die in Kaiserslautern zu errichtende Pfälzer Actien-Düngerfabrik zu bauen, einzurichten und dann zu leiten. König hatte sich vorher noch durch eine Reise nach England einen Einblick in die dortige, damals bedeutendste chemische Industrie verschafft und trat mit voller Hingabe an diese erste ihm gebotene selbständige Aufgabe heran, indem er den von ihm nach allen Seiten bis in das Kleinste ausgedachten Einrichtungsplan mit Sachkenntniss und Energie ausführte und hierbei Architect, Mechaniker und Chemiker in einer Person war.

Im September 1863 verheirathete sich König mit seiner von ihm auf Händen durch das Leben getragenen, innig geliebten Gattin Frieda, geborene Stoll, mit der er sich schon 1860 in Heidelberg verlobt hatte und die nun mit 4 Töchtern und 2 Söhnen den herben Verlust des in seiner Familie ganz aufgehenden treuesten Gatten beweint.

So grossartige Ansprüche auch seine spätere, schaffende und organisirende Stellung bei den Höchster Farbwerken an ihn stellte, so erstaunlich gerecht er diesen auch wurde, stets wusste er sich noch genug Elasticität zu bewahren, um seiner Familie ein für Alles, auch das Kleinste, besorgter, treuer Hüter zu sein, alles Rauhe des Lebens von ihr abzuhalten und an sich allein abprallen zu lassen.

Seine ihm stets in werthem Andenken gebliebene Stellung in Kaiserslautern, die den ganzen Geschäftsbetrieb nach allen Seiten umfassende Thätigkeit daselbst gaben König die von ihm reichlich verwerthete Gelegenheit, die nur durch eine ganz selbständige, allein verantwortliche Wirksamkeit zu erreichenden Erfahrungen in der Leitung einer Fabrik und die daraus resultirende Dispositions-Sicherheit in einer Weise sich zu verschaffen, dass sie dem Scharfblick seines ihm im Tode leider schon vorangegangenen Studiengenossen Brüning nicht entgingen.

Im Jahre 1869 auf Brünings Veranlassung an die damals in der ersten bedeutenderen Vergrösserung begriffenen Farbwerke: Meister, Lucius & Brüning zu Höchst a./M. berufen, bot sich bei dem Verständniss, welches dort für eine grossartige Auffassung aller, mit einem

industriellen Etablissement zusammenhängenden Verhältnisse vorhanden war, für König ein reiches Feld, sein immer den realen Verhältnissen bis ins Einzelne Rechnung tragendes, hervorragendes Organisations-talent in reichstem Maasse zu verwerthen. Während die Höchster Farbwerke sich auf ihren jetzigen blühenden Umfang emporarbeiteten, gab er seine besten Kräfte für sie hin, die sich nur zwischen Geschäft und Familie, man sollte glauben, ein Jedes von Beiden sei bevorzugt worden, theilten. In Folge seiner aufreibenden Thätigkeit war er in der letzten Zeit, nur dem Näherstehenden erkennbar geworden, recht leidend. Mit welchem practischem, feinfühligem Blick König von 1869 bis zu seinem den 8. März l. J. in seinem Bureau in der Fabrik plötzlich eingetretenen Tode Jahre lang seine leitende Stellung an den in fortwährender, unaufhaltsamer Entwicklung und Vergrößerung begriffenen Höchster Farbwerken mit sichtbarem Erfolge ausfüllte, wie er der guten Sache zwar nie etwas vergebend, dem Einzelnen, Beamten wie Arbeiter, das grösste Wohlwollen und ein durch ein vorzügliches Gedächtniss unterstütztes fortlaufendes Interesse entgegenbrachte, wie er bei aller von ihm geforderten Pflichttreue auf die mit ihm und unter ihm Arbeitenden zarte Rücksichten zu nehmen und sich deshalb wirkliches, volles Vertrauen bei Beamten wie Arbeitern der Fabrik dauernd zu verschaffen wusste, werden dankbaren Herzens alle diejenigen bestätigen, welche mit ihm in geschäftlichen Beziehungen gestanden haben.

Die bei Bekanntwerden seines Ablebens eingetretene allgemeine Bestürzung in Höchst, die ihm und seiner Familie gewidmete allgemeine Theilnahme, welche besonders bei seiner Bestattung zur letzten Ruhe durch zahllose Betheiligung, auch von auswärts, deutlich genug hervortrat, bestätigen zur Genüge die Hochschätzung, deren sich König in allen Kreisen erfreute.

In seinen persönlichen Ansprüchen, in seinen Lebensbedürfnissen so ungemein bescheiden und selbstlos, war er stets bereit, für das von ihm als gut Erkannte mit seinem besten Theile einzutreten und hatte er für alle von ihm für nützlich erkannten Bestrebungen Interesse und opferwillige Unterstützung.

So wird sein Andenken in den Herzen vieler Menschen unvergänglich weiterleben.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingegangenen zu ehren, von ihren Plätzen.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft, nämlich die Herren: Dr. L. Berend aus Kiel, Prof. Dr. A. Horstmann aus Heidelberg und Prof. Dr. B. Tollens aus Göttingen.



Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Gustav Behla, Berlin;  
 Ernst William Wiltshire, Wiesbaden;  
 Nicolaus v. Klobukow,  
 Karl Wohlrab,  
 Gustav Luff,  
 Georg Panajotow,  
 Theodor Zeidler,  
 Dmitzi Olschanetzky,  
 Johann Hahn,  
 Siegmund Waldbott,  
 Alexander Dingeldey,  
 Emil Zimmer,  
 Gerhard Freudenberg,  
 Gotthilf Schüle,  
 Arthur Simpson,  
 Robert Wilckens, Tübingen;  
 Dr. Carl Tubbe, Elberfeld;  
 O. Sohst, } Rostock;  
 F. W. Busch, }  
 T. E. Thorpe, Leeds;  
 Adolf Kohner, } Berlin.  
 Emil Lesser, }

München;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Henry Lloyd Snape, B. Sc. Berlin S., Urbanstrasse 185  
 (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);  
 G. Dyson, Strassburg, chem. Inst. (durch R. Fittig und  
 L. Wolff);  
 Ed. Ehrlich, } Wien (durch Z. H. Skraup und  
 Ad. Fritz, } O. Fischer);  
 A. Lindermann,  
 J. F. Raabe, chem. Fabrik Griesheim (durch C. Hell und  
 C. Häussermann);  
 Georg Hirsch, pr. Adr. Louis Hirsch, Gera (durch C.  
 Beckmann und C. Beyer);  
 A. H. Gill, } Institute of Technology Massachusetts  
 F. H. Bardwell, } (durch L. M. Norton und Wm. R.  
 Nichols).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. 9, Heft 6.  
 1724. American institute of mining engineers. Sep.-Abdr.  
 1725. Stadler, Otto. Zur Kenntniss der Mercaptane. Nitri- rung des Thiophens. Inaug.-Diss. Zürich 1885.  
 1726. Jörgensen, S. M. Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakver- bindungen.  
 1727. Froehlich, Emanuel. Ueber die Benzoylirung aromatischer Phtal- imide, insbesondere des Phtalpseudocumids. Inaug.-Diss. Berlin 1885.  
 1728. Peine, Georg. Ueber einige Derivate des Zimmtaldehyds. Inaug.- Diss. Berlin 1885.  
 1729. Flückiger, F. A. Zur Prüfung des Rosenöles.  
 1730. Hess, Wilhelm. Ueber das  $\beta$ -Lacton der Isopropylnitrophenylmilch- säure. Inaug.-Diss. München 1884.  
 1731. Geigy, Rudolf. Ueber einige Derivate des Pyridins. Inaug.-Diss. München 1885.  
 1732. Löw, Wilhelm. Ueber Terephthalaldehyd. Inaug.-Diss. Erlangen. München 1885.  
 1733. Czyrniański, Emil. Chemisch-physische Theorie aus der Anziehung und Rotation der Uratome abgeleitet. Krakau 1885.  
 501. v. Richter, V. Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 4. Aufl. Bonn 1885.

Der Vorsitzende:

H. Landolt.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

## Mittheilungen.

154. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

(Eingegangen am 9. März.)

Meiner Mittheilung im Heft 18 vorigen Jahres S. 2849 über die Oxydation des Brucins vermittelt Chromsäure und Schwefelsäure möchte ich zur Vervollständigung noch Folgendes hinzufügen.

Zur Isolirung des Oxydationsproduktes wurde das bereits be- schriebene Platindoppelsalz vermittelt Schwefelwasserstoff zersetzt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit frisch gefülltem Silberoxyd entchlort und die- selbe, nach Abscheidung des gelösten Silbers als Schwefelsilber, bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingeengt. Aus dieser concen- trirten Flüssigkeit schieden sich allmählich prächtige, messbare Kry-

stalle aus, die einen starken Glasglanz zeigten. An der Luft bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verwitterten diese Krystalle nicht, dagegen bei 105° C. getrocknet wurden sie porzellanartig und gaben, ohne zu zerfallen, leicht 2 Moleküle Krystallwasser ab.

Gefunden	Berechnet
10.63	10.65 pCt.

Die Elementaranalyse der isolirten Substanz lieferte Zahlen, welche mit den bei der Verbrennung des Platindoppelsalzes erhaltenen in Uebereinstimmung stehen, und die empirische Formel  $C_{16}H_{18}N_2O_4$ <sup>1)</sup> als richtig hinstellen.

Der Uebersicht halber führe ich noch einmal das bei der Verbrennung des Platindoppelsalzes erhaltene Resultat hier wieder mit an.

1) Analyse des isolirten Oxydationsproduktes.

Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_4$
C 63.68	63.57 pCt.
H 6.38	5.96 „
N 9.34	9.27 „

2) Analyse des Platindoppelsalzes.

Gefunden	Ber. für $(C_{16}H_{18}N_2O_4HCl)_2PtCl_4$
C 37.73	37.90 pCt.
H 4.17	3.75 „

Als Procentgehalt an Platin.

Gefunden	Berechnet
19.25	19.18 pCt.

Die reine Substanz schmilzt bei 263—264° unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure. Dieser Umstand, ausserdem die schwach saure Reaktion (der Geschmack ist ein intensiv salziger) des Körpers und die Fähigkeit in Wasser gelöst mit kohlensaurem Silber digerirt eine Verbindung einzugehen, die beim Eindampfen gelatinirt, haben mich veranlasst, dieses Oxydationsprodukt als Säure anzusprechen. Bis jetzt ist es mir leider trotz mancher Versuche nicht gelungen, Verbindungen mit Basen darzustellen, die als Salze aufgefasst werden können. Merkwürdiger Weise verliert das Oxydationsprodukt durch die Aufnahme des gefundenen niedrigen Procentgehaltes einer Base sofort die Eigenschaft, schön zu krystallisiren, und erstarrt selbst bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels zu einer glasartigen Masse.

In der Hoffnung, durch die Bildung eines Esters den Säurecharakter nachweisen zu können, leitete ich in absoluten Alkohol, worin die Substanz fein vertheilt war, einen lebhaften Strom Salzsäuregas ein. Die Substanz löste sich allmählich auf und nach beendigter Operation

<sup>1)</sup> Irrthümlich ist in der vorigen Mittheilung als empirische Formel  $C_{16}H_{20}N_2O_4$  angegeben.

schieden sich beim Verdampfen des Alkohols feine, leicht zerfliessliche Nadeln aus, die sich als das salzsaure Salz der ursprünglichen Substanz ergaben.

Nachdem auch dieser Versuch gescheitert war, bestand mein weiteres Bemühen darin, den Körper zu isoliren, der nach der Kohlensäure-Abspaltung zurückbleibt. Zu diesem Zwecke erhitzte ich das Oxydationsprodukt im Oelbade etwas über den Schmelzpunkt. Nach beendigter Kohlensäure-Entwicklung verblieb ein schwach aromatisches hellbraunes, basisch reagirendes Harz, welches beim stärkeren Erhitzen einen Geruch nach Collidin entwickelte. Das Harz in Salzsäure gelöst, behandelte ich mit Platinchlorid und hoffte, durch fractionirtes Fällen mein Ziel zu erreichen. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen auf diese Weise den gewünschten Körper zu isoliren, ebensowenig beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure. Letzter Versuch war allerdings insofern nicht ganz ohne Interesse als er einigen Aufschluss gab über die durch die Oxydation zerstörte Gruppe. Ich erhitzte anfangs das Oxydationsprodukt mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bis zu der Temperatur, die ich angewendet hatte, um die Oxymethylgruppe im Brucin nachzuweisen. Nach dem Erkalten des Rohrs war kein Druck wahrnehmbar, dagegen entwich beim Oeffnen des Rohres reichlich Chlormethyl, sobald das Erhitzen bis zu 180° fortgesetzt war. Erwäge ich, dass bei der Behandlung des Oxydationsproduktes mit Essigsäureanhydrid keine Einwirkung stattfand, so ist wohl mit aller Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass in der zerstörten Gruppe ein Oxymethyl vorhanden ist.

Schliesslich möchte ich noch in Betreff der aus dem Jodmethylbrucin durch Entjoden mit frisch gefülltem Silberoxyd erhaltenen freien Ammoniumbase mittheilen, dass ich die bis jetzt in der Litteratur vertretene Angabe, dass sie sich leicht zersetze und nicht zu erhalten sei, nicht bestätigen kann. Nach dem Eindampfen bis zur Syrupskonsistenz wurde mit verdünntem Alkohol aufgenommen und durch partielles Fällen die freie Ammoniumbase in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten, die an der Luft rasch Kohlensäure absorbirten. Rasch getrocknet schmolzen die Krystalle bei 250—251°.

Die Untersuchung in Betreff des Oxydationsproduktes wird fortgesetzt.

Kiel, im März 1885. Neues chemisches Institut.

## 155. W. La Coste: Ueber Jodchinolin.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. März.)

Aus der Reihe der Halogenderivate des Chinolins kennt man bis jetzt nur solche, in denen Chlor und Brom für Wasserstoff an den Platz getreten sind; Jodsubstitutionsprodukte sind dagegen noch nicht erhalten worden.

Um zu Jodverbindungen zu gelangen, konnten verschiedene Wege eingeschlagen werden. Bei der ausgedehnten Anwendbarkeit des Skraup'schen Verfahrens zur Erzeugung von Chinolinderivaten lag der Gedanke sehr nahe, mit dessen Hilfe auch das leicht zu beschaffende *p*-Jodanilin in das entsprechende Chinolinderivat überzuführen; ein in diesem Sinne angestellter Versuch ergab jedoch nicht das erwünschte Resultat. Erhitzt man *p*-Jodanilin mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol, so tritt zwar nach kurzer Zeit eine lebhaftere Reaktion ein, aber gleichzeitig erfolgt auch eine reichliche Entwicklung von Joddämpfen, und Chinolin ist das einzige basische Produkt, welches sich aus der sauren Flüssigkeit isoliren lässt.

Nachdem die Gewinnung von Jodchinolin aus Jodanilin an der leichten Zersetzbarkeit dieses Körpers gescheitert war, wurden Versuche angestellt, durch direkte Einwirkung von Jod und Jodsäure auf reines Chinolin zu einem Substitutionsprodukt zu gelangen. Erhitzt man Chinolin mit Jod und Jodsäure im zugeschmolzenen Rohr, so ist erst bei 240–250° eine Einwirkung zu bemerken; der graubraune, krystallinische Röhreninhalt besteht jedoch zum grössten Theil aus einem Jodadditionsprodukt des Chinolins und enthält neben einem in Säuren und Alkalien unlöslichen, schwarzen Körper nur sehr wenig Jodchinolin, welches sich nach dem weiter unten angegebenen Verfahren isoliren lässt. Sobald die Röhren, in denen ziemlich starker Druck vorhanden war, auf höhere Temperatur erhitzt wurden, erfolgte regelmässig Explosion.

Auch die von Hlasiwetz und Weselsky<sup>1)</sup> zur Darstellung von Jodsubstitutionsprodukten aromatischer Körper benutzte Methode lieferte beim Chinolin ein sehr wenig befriedigendes Ergebniss. Trägt man in eine alkoholische Chinolinlösung abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd ein und schüttelt einige Zeit, so tritt zwar bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion ein, dieselbe verläuft jedoch äusserst träge; gleichzeitig scheiden sich schwer lösliche Doppelverbindungen von Chinolin mit dem entstandenen Quecksilberjodid ab, welche die Ein-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 132; ibid. 174, 99.

wirkung erschweren, und lange bevor man die zur Bildung eines Monosubstitutionsproduktes berechnete Menge Jod eingetragen hat, wird dieses nicht mehr weiter aufgenommen. Aus dem Reproduktionsprodukt lässt sich in der in Folgendem geschilderten Weise etwas Monojodchinolin gewinnen, die Ausbeute ist jedoch eine sehr geringe und lässt sich auch durch Arbeiten in der Wärme nicht verbessern, da Jod und Quecksilberoxyd auf Alkohol, wie schon E. Lippmann<sup>1)</sup> gezeigt hat, beim Kochen einwirken.

Durch geeignete Abänderung des letztgenannten Verfahrens lässt sich jedoch das Jodchinolin leicht in grösserer Menge gewinnen. Erhitzt man reines, aus dem Dichromat dargestelltes Chinolin mit etwas weniger als der zur Bildung der Monoverbindung berechneten Menge Jod und Quecksilberoxyd unter Zusatz von concentrirter Jodkaliumlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 160—170°, so erfolgt die Einwirkung sehr leicht und vollständig; man erhält eine braune, harzige Masse, die nach einiger Zeit krystallinisch wird und beim Erwärmen zu einem dicken Oel schmilzt. Um aus diesem Körper das Jodchinolin zu isoliren, erwärmt man zunächst mit etwas schwefliger Säure, um geringe Mengen von Jodadditionsprodukten zu zerlegen, fügt dann Natronlauge im Ueberschuss hinzu, erhitzt noch einige Zeit gelinde und destillirt dann das Jodchinolin mit Wasserdampf ab oder entzieht es der beim Erkalten zu einem braunen, krystallinischen Kuchen erstarrenden Masse mit Aether und reinigt es nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther oder Alkohol unter Anwendung von Thierkohle. Enthält das Reaktionsprodukt noch unverändertes Chinolin in grösserer Menge, so destillirt man dieses ab und behandelt den Rückstand wie angegeben, oder man führt das Jodchinolin in das in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat über und befreit es auf diese Weise von dem in Wasser leicht löslichen salzsauren Chinolin.

Auch durch Erhitzen von Chinolin (6 Theile) mit Jod (3 Theile) und Jodsäure (2 Theile), unter Zusatz von concentrirter Jodkaliumlösung, auf 240° konnte das Jodchinolin leicht in grösserer Menge und in sehr reinem Zustande erhalten werden.

Die genannten Reaktionen lassen sich, wie es scheint, auch auf die Homologen des Chinolins ausdehnen und bei Pyridin findet ebenfalls unter den gleichen Bedingungen eine Einwirkung statt; die in dieser Richtung angestellten Versuche sind jedoch noch nicht zum Abschluss gelangt.

Das Monojodchinolin  $C_9H_6JN$  ist sehr leicht löslich in Aether; von Alkohol und Petroleumäther wird es etwas weniger leicht auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1774.

genommen und krystallisirt daraus sehr gut. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich; siedendes Wasser löst eine geringe Menge der Base, die sich beim Erkalten in sehr feinen, zu Flocken vereinigten Nadeln wieder abscheidet. Aus alkoholischer Lösung erhält man die Verbindung in langen, dünnen Nadeln oder bei langsamer Ausscheidung in derben Prismen, die, wie es scheint, in vollkommen reinem Zustande farblos, gewöhnlich jedoch hellgelb gefärbt sind. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde bei 62—63° gefunden.

Hr. Dr. O. Lehmann, welcher die Güte hatte, die Krystalle mikroskopisch zu untersuchen, theilt mir darüber vorläufig Folgendes mit: »Bei sehr rascher Abkühlung des Schmelzflusses (auf Quecksilber) entsteht zunächst eine in massigen, nicht näher bestimmbar Krystallen auftretende, labile Modification. Bald bilden sich neben derselben da und dort sphärolithische Aggregate der stabilen Modification, von welchen, so lange das Präparat noch warm ist, die labilen Krystalle rasch aufgezehrt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur kommt die Umwandlung zum Stillstand, setzt sich aber alsbald wieder fort, sobald man erwärmt. Die Differenz der Schmelzpunkte beider Modificationen ist sehr beträchtlich.

Das Krystallsystem der stabilen Modification ist monosymmetrisch. Zuerst, d. h. in heisser Lösung, sind die Formen kurze Prismen mit Basis (Schiefe 61°). Eine der Hauptschwingungsrichtungen für einen auf dem Klinopinakoid liegenden Krystall ist der Basis nahezu parallel. Später tritt zu der Basis ein hinteres, sehr steiles Hemidoma (Winkel mit der Vertikalachse 18°). Letzteres verdrängt bald die Basis, während das Prisma sich rasch immer mehr verlängert. Zuletzt erscheint gewöhnlich noch das Orthopinakoid.«

Das spezifische Gewicht des geschmolzenen und wieder erstarrten Jodchinolins beträgt im Mittel 1.9334; gefunden wurden bei zwei Bestimmungen die Werthe 1.9345 und 1.9323. Die Verbindung lässt sich mit den Wasserdämpfen leicht destilliren und ist auch beim vorsichtigen Erhitzen im Röhrchen unzersetzt flüchtig; unterwirft man jedoch das Jodchinolin in grösserer Menge der Destillation, so zersetzt es sich theilweise unter Abscheidung von Jod, das sich mit der unveränderten Base vereinigt. Sein Siedepunkt liegt wenig über 300°. Eine Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> JN
J	49.83	49.76 pCt.

Die Base vereinigt sich mit Salzsäure und Salpetersäure zu gut krystallisirenden, ziemlich schwer löslichen Salzen, die sich mit Wasser unter Abscheidung von freiem Jodchinolin zersetzen, das der sauren Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann. In den betreffenden verdünnten Säuren lösen sich die Salze, beim Er-

wärmen ohne Veränderung. Auch mit Pikrinsäure vereinigt sich das Jodchinolin zu einer in kaltem Alkohol schwer löslichen Verbindung.

Das salzsaure Jodchinolin,  $C_9H_6JN \cdot HCl$ , krystallisirt aus salzsaurer Lösung in kleinen, hellgelb gefärbten Nadeln, die  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser enthalten. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_6JN \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$
	I.	II.	
Cl	11.41	11.64	11.81 pCt.
H	3.04	3.00	2.67 „
C	35.70	35.80	35.97 „

Eine direkte Wasserbestimmung liess sich nicht ausführen, weil das Salz schon unter  $100^\circ$  zu sublimiren beginnt.

Versetzt man eine salzsaure Lösung von Jodchinolin mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz,  $(C_9H_6JN \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , als schwer löslicher, hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus, der aus viel siedendem Wasser in ziemlich langen, gelbrothen Nadeln krystallisirt. Die Wasserbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	4.12	3.77 pCt.

Der Platingehalt des getrockneten Salzes betrug:

	Gefunden	Berechnet
Pt	21.14	21.19 pCt.

Das dichromsaure Jodchinolin,  $(C_9H_6JN)_2H_2Cr_2O_7$ , fällt auf Zusatz von Chromsäure oder dichromsaurem Kali zu einer schwefelsauren Lösung der Base als schwer löslicher, gelber Niederschlag aus, welcher aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt gelbe, glänzende Nadelchen oder Blättchen bildet. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cr	14.46	14.45 pCt.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Jodchinolin in der Kälte nur langsam, beim Erwärmen im Wasserbade jedoch rasch zu einer gelben, krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle in goldgelben, glänzenden Blättchen erhalten wird. Die Menge des durch salpetersaures Silber fällbaren Jods entspricht der Formel des Jodchinolinmethyljodids,  $C_9H_6JN \cdot CH_3J$ .

	Gefunden	Berechnet
J	31.79	31.97 pCt.

Die Verbindung krystallisirt wasserfrei; sie löst sich sehr schwer in Alkohol und kaltem Wasser, reichlicher in siedendem Wasser; in Aether ist sie so gut wie unlöslich. Durch Digeriren einer heissen, wässerigen Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Chlorsilber auf dem



Wasserbade lässt sich leicht das entsprechende Jodchinolinmethylchlorid,  $C_9H_6JN \cdot CH_3Cl$ , erhalten. Dieser Körper ist in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe löslich und krystallisiert aus heisser, concentrirter Lösung beim Erkalten in feinen, büschel- oder fächerförmig vereinigten, gelblichweissen Nadeln, welche sich beim Verweilen unter der Flüssigkeit nach einiger Zeit in kurze, derbe, honiggelbe Prismen mit 1 Molekül Krystallwasser umwandeln. Ob die zuerst ausgeschiedenen Krystalle dem wasserfreien Salz angehören, habe ich nicht entscheiden können.

Hrn. Dr. O. Lehmann, welcher auch diese Krystalle einer vorläufigen Untersuchung unterworfen hat, verdanke ich folgende Mittheilung: »Aus heisser, wässriger Lösung werden gewöhnlich zuerst labile, nadelförmige Krystalle erhalten, die dem rhombischen System anzugehören scheinen (Form: Prisma, ein Pinakoid und ein Doma, letzteres einen Winkel von  $113^\circ$  bildend).

Allmählich, namentlich aber bei wiederholtem schwachem Erwärmen oder beim Zerreiben werden diese Krystalle aufgezehrt von der stabilen, wasserhaltigen Modification. Letztere krystallisiert asymmetrisch in einfachen Formen, einem monosymmetrischen Prisma (Winkel  $42^\circ$ ) mit Basis (Schiefe  $73^\circ$ ) gleichend. Zu diesen Flächen tritt dann eine, die scharfe Kante des Prismas unsymmetrisch abstumpfende Pinakoidfläche, welche mit der einen Prismenfläche einen Winkel von  $103^\circ$  bildet. Später erscheinen noch zwei schmale weitere Flächen, welche die Kanten der Basis mit der eben genannten Fläche und einer der Prismenflächen abstumpfen. Die Hauptschwingungsrichtungen für einen auf der Basis liegenden Krystall liegen so, dass die eine derselben mit derjenigen Prismenfläche, welche mit der Pinakoidfläche den Winkel von  $103^\circ$  bildet, um  $24^\circ$ , gegen die andere also um  $18^\circ$  geneigt ist. Für einen Krystall, welcher auf derjenigen Kante liegt, welche, falls das System monosymmetrisch wäre, durch das Klino-pinakoid abgestampft würde, sind die Hauptschwingungsrichtungen so gerichtet, dass eine derselben mit der Basis einen Winkel von  $47^\circ$  bildet.«

Die Analyse der stabilen, wasserhaltigen Krystalle ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6J \cdot CH_3Cl + H_2O$
$H_2O$	5.59	5.57 pCt.

Der Chlorgehalt der entwässerten Verbindung beträgt:

	Gefunden	Berechnet
Cl	11.57	11.61 pCt.

Versetzt man die heisse, wässrige Lösung des Chlorids, die einen intensiv bitteren Geschmack besitzt, mit Platinchlorid, so erhält man beim Erkalten das Platindoppelsalz,  $(C_9H_6JN \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ , in feinen, rothgelben Krystallen, die in kaltem Wasser schwer löslich

sind und beim Erhitzen unter Zersetzung schmelzen. Eine Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.46	20.56 pCt.

Wie schon oben bemerkt wurde, lässt sich das *o*-Methylchinolin (*o*-Toluchinolin) in der gleichen Weise wie Chinolin in ein Monojodsubstitutionsprodukt verwandeln, das dem Jodchinolin in seinem Verhalten sehr ähnlich ist.

Das Jod-*o*-methylchinolin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{JN}$ , von dem mir zur Zeit nur eine geringe Menge zur Verfügung steht, krystallisirt in kleinen, gelblichweissen Nadelchen, die bei  $73-74^\circ$  schmelzen.

Aus der salzsauren Lösung der Base fällt auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz,  $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{JN} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , als sehr schwer löslicher, gelblichweisser Niederschlag, der aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann und dann ziemlich grosse, dünne, rothgelbe Blättchen bildet. Eine Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.86	20.87 pCt.

Es ist bemerkenswerth, dass das Platindoppelsalz dieser Base wasserfrei krystallisirt, während die Platinverbindung des Jodchinolins wie die des Chinolins und der meisten Chinolinderivate zwei Moleküle Krystallwasser enthält.

#### 156. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. März.)

##### Anilide des Benzochinons

von Th. Zincke und D. v. Hagen.

Wie wir in diesen Berichten XVI, S. 1558 mitgetheilt haben, kann aus dem Toluchinon neben der sich sehr leicht bildenden

Dianilidoverbindung:  $\text{C}_6\text{H} \begin{cases} \text{O} \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$  ein Dianilido-toluchinonanilid

$\text{C}_6\text{H} \begin{cases} \text{O} \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$  erhalten werden.

Aus beiden Verbindungen, namentlich aber aus der letzteren, haben wir verschiedene Umwandlungsprodukte dargestellt, welche schliesslich zum Dioxytoluchinon  $C_6H_2 \begin{cases} O_2 \\ (OH)_2 \\ CH_3 \end{cases}$  führten.

In ganz ähnlicher Weise haben wir jetzt aus dem Benzochinon neben dem bekannten, sehr wenig reaktionsfähigen Dianilido-benzo-

chinon ein Dianilido-benzochinon-anilid  $C_6H_2 \begin{cases} O \\ NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$  er-

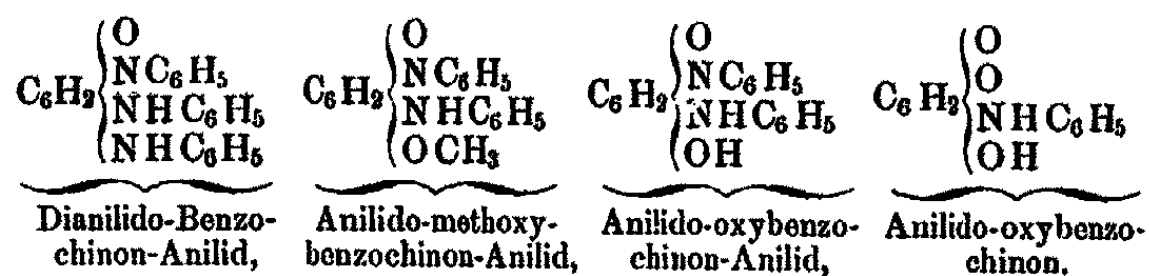
halten, aus welchem verschiedene Umwandlungsprodukte dargestellt werden konnten, doch ist es nicht gelungen, das Dioxybenzochinon in reinem Zustand zu erhalten.

Die Bildung eines derartigen Anilids aus dem Benzo- und Tolu-chinon zeigt, dass diese Chinone, an welche sich von bekannteren Chinonen noch das Xylo- und Thymochinon anschliessen, unter gewissen Bedingungen wie Diketone reagiren können, dass also scharfe Grenzen zwischen den Chinonen der Benzolreihe und den übrigen Chinonen trotz mancher Verschiedenheiten nicht gezogen werden können<sup>1)</sup>.

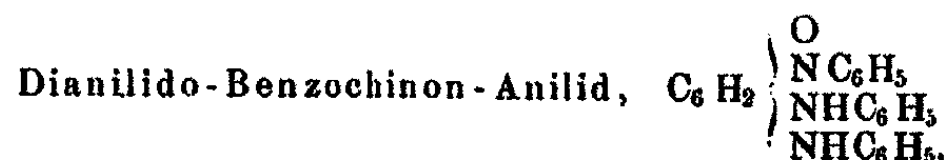
<sup>1)</sup> In ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin und andere Hydrazine weichen die Chinone der Benzolreihe sehr von den Naphtalinchinonen und dem Phenanthrenchinon ab. Sowohl  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtachinon, als auch Phenanthrenchinon reagiren mit Hydrazin unter Austritt von Wasser, während Benzo-, Tolu-, Xylo- und Thymochinon einfach oxydirend wirken.

Die Oxydation verläuft in derselben Weise wie bei Anwendung von anorganischen Oxydationsmitteln, d. h. unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Die leichte Ueberführung von Hydrazinverbindungen in Kohlenwasserstoff, auf welche ich schon vor einiger Zeit aufmerksam geworden bin, hat praktische Bedeutung, sie wird unter Umständen die beste Methode zur Umwandlung von Diazoverbindungen in Kohlenwasserstoffe sein und ist für diesen Zweck auch vor Kurzem von Baeyer empfohlen worden (vergl. Haller, diese Berichte XVIII, 89). Baeyer wendet Kupfersulfat an, ich selbst habe bei meinen Versuchen mit bestem Erfolg Eisenchlorid benutzt. Einige Hydrazine, wie z. B.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylhydrazin, werden schon in der Kälte sehr energisch von Eisenchlorid oxydirt, einige Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung genügen hier, um Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung von Naphtalin hervorzurufen. Ob bei diesen Umwandlungen zuerst eine Diazoverbindung sich bildet und diese dann durch das entstandene Eisenchlorid reducirt wird oder ob ein Zwischenprodukt:  $R_1 - N = NH$  entsteht, welches damit in Stickstoff und Kohlenwasserstoff zerfällt, muss ich dahingestellt sein lassen. E. Fischer, welcher das Auftreten von Benzol nur bei der Oxy-

Die Darstellung des Dianilido-Benzochinonanilids gelingt am besten in essigsaurer Lösung, doch entstehen gleichzeitig stets reichliche Mengen des Dianilidochinons. Durch Behandeln mit Alkoholen und Schwefelsäure geht das Anilid dann in die basischen Alkyloxyverbindungen über, aus welchen leicht die Oxyverbindungen dargestellt werden können, welche letztere dann in das einfachere Anilido-Oxychinon sich überführen liessen:



Aus der letzteren Verbindung sollte sich, entsprechend dem Verhalten der Toluchinonverbindung ein Dioxybenzochinon erhalten lassen. Beim Behandeln mit verdünnter wässriger Kalilauge lässt sich in der That eine Verbindung erhalten, welche Eigenschaften besitzt, wie sie einem Dioxybenzochinon zukommen können, leider liess sich dieselbe weder durch Sublimiren noch durch Umkrystallisiren reinigen.



Man löst Benzochinon in der 20fachen Menge Eisessig in der Hitze auf, fügt auf 1 Theil Benzochinon etwa 2 Theile Anilin zu und lässt dies kurze Zeit auf dem Wasserbade stehen, um der Dianilido-Verbindung Zeit zur Abscheidung zu geben. Dann filtrirt man möglichst rasch ab. Aus dem dunkelbraunrothen Filtrat scheidet sich beim Stehen das Anilid ab und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig gereinigt werden.

Braunrothe Nadeln, welche bei 202—203° schmelzen, sind in concentrirter Schwefelsäure mit bluthrother Farbe löslich. Wie das To-

dition des Phenylhydrazins mit alkalischer Kupferlösung beobachtete, scheint der ersteren Ansicht zu sein.

Auch bei der Darstellung von Hydrazinen nach der Methode von V. Meyer u. Lecco habe ich mehrfach das Auftreten von Kohlenwasserstoffen beobachtet; die Bildung derselben konnte hier auf eine oxydirende Wirkung des entstandenen Zinnchlorids zurückgeführt werden, doch konnte ich mit Zinnchlorid aus Hydrazinverbindungen keine Kohlenwasserstoffe erhalten. Th. Zincke.

luchinonderivat ist auch diese Verbindung eine schwache Base; die Salze derselben sind aber viel löslicher und schwierig in reinem Zustand zu erhalten. Das jodwasserstoffsaurer Salz bildet eine filzige grauschwarze Masse; man erhält es, wenn die alkoholische Lösung der Base mit Jodwasserstoff versetzt und langsam verdunsten gelassen wird. Das bromwasserstoffsaurer und chlorwasserstoffsaurer Salz sind sehr löslich, an Platindoppelsalz konnte nichts erhalten werden.



Den Aether dieser Verbindung erhält man, wenn das Dianilido-Benzochinon-Anilid mit concentrirter Schwefelsäure und dem betreffenden Alkohol (1:3) im Wasserbad erwärmt wird. Man verdünnt mit Wasser und fällt mit Ammoniak aus.

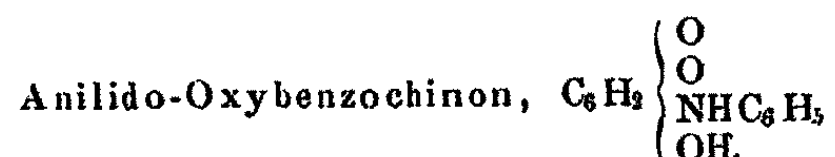
Am leichtesten lässt sich hier die Methoxyverbindung darstellen. Dieselbe krystallisirt in grossen braunrothen Blättern, welche bei 188—189° schmelzen. Die Salze sind meistens blau gefärbt, aber sehr löslich und daher schwierig krystallisirt zu erhalten. Das pikrinsaure Salz bildet glänzende braunviolette Kryställchen, welche bei 188° schmelzen. Das Platindoppelsalz des Chlorhydrats ist ebenfalls leicht löslich, beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in dunklen glänzenden Blättchen ab.

Die Aethoxyverbindung krystallisirt in rothen Blättchen, unter Umständen auch in grösseren, prismatischen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 134°.

Die Isobutoxyverbindung ist schwierig rein zu erhalten, sie bildet feine rothe Nadelchen, welche bei 138° schmelzen.

Aus diesen Aethern erhält man die Oxyverbindung durch Behandeln mit ganz verdünntem alkoholischen Kali. Durch Lösen in alkoholischem Kali und Ausfällen mit Eisessig gereinigt, bildet die Verbindung kleine metallische glänzende Schuppen, welche ein grünes Streichpulver gaben; beim Erhitzen zersetzen sie sich ohne zu schmelzen. In Alkohol schwer, in Essigsäure leicht löslich.

Die Salze sind leicht löslich; dargestellt wurden das Kalium- und das Natriumsalz, welche braune seidenglänzende Nadelchen bilden.

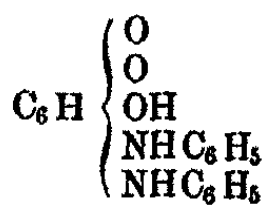
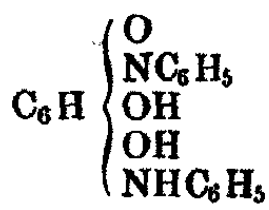


Wird aus der vorigen Verbindung erhalten, wenn dieselbe mit sehr verdünnter Kalilauge so lange erwärmt wird, bis die anfangs dunkelrothe Lösung heller geworden ist. Säuren fällen dann die Ver-

bindung als blauen krystallinischen Niederschlag. In kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem und in Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, Wasser fällt die Verbindung unverändert aus. Ueber 200° zersetzt sie sich ohne zu schmelzen. Das Natrium- und das Kaliumsalz sind leicht löslich, das Silber-salz bildet einen schmutzig rothbraunen Niederschlag.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge (10 Theile Alkohol und 2 Theile 33procent. Kalilauge) bei Wasserbadtemperatur haben wir dann noch aus dem Dianilido-Benzochinon-Anilid eine Verbindung erhalten, welche mit keiner der obigen identisch ist. Dieselbe krystallisirt in glänzenden rothen Nadelchen, welche bei 191 bis 192° schmelzen, ist in Alkohol und in Benzol leicht löslich; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe auf, Wasser fällt sie unverändert aus. Mit Basen bildet sie Salze<sup>1)</sup>.

Aus den Analysen berechnet sich die Formel:  $C_{18}H_{14}N_2O_3$ ; die Verbindung kann demnach durch eine der beiden Formeln ausgedrückt werden:



Anilido-Dioxybenzochinon-Anilid      Dianilido-Oxybenzochinon

und hat die Kalilauge hier gleichzeitig oxydirend gewirkt.

Ein Trioxybenzochinon aus dieser Verbindung darzustellen, ist nicht gelungen.

Weitere Versuche über die Einwirkung von Aminen auf Chinone dürften unnöthig sein, da wohl ohne Weiteres angenommen werden darf, dass sich das Xylochinon und das Thymochinon dem Benzo- und Toluchinon gleich verhalten werden, neue Gesichtspunkte sich also schwerlich ergeben werden.

<sup>1)</sup> Auch aus dem Toluchinon lässt sich eine entsprechende Verbindung darstellen. Dieselbe sieht ähnlich aus und bildet kleine rothe Nadelchen, schmilzt aber nicht.

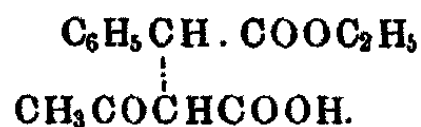
157. A. Weltner: Ueber die Einwirkung von Phenylbromessigsäure auf Acetessigäther. II. Derivate der Phenylacetbernsteinsäure.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

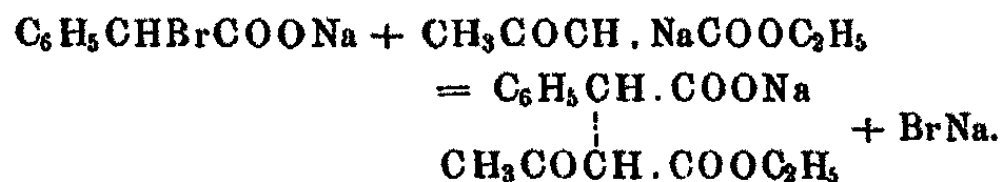
(Eingegangen am 12. März.)

Als Fortsetzung meiner, in diesen Berichten XVII, 66 gebrachten Mittheilung, gebe ich im Folgenden die Beschreibung einiger Derivate und Reactionen des dort erwähnten Phenylacetbernsteinsäureäthers, welcher durch Einwirkung von Phenylbromessigäther auf Natracetessigäther gewonnen wurde.

Neben diesem neutralen Aether entsteht, wie ich auch schon früher erwähnte, ein saurer Phenylacetbernsteinsäureäther, welcher bei 132.5° schmilzt; Salze dieses Aethers habe ich nicht dargestellt, dieselben scheinen in Lösung wenig beständig zu sein, schon beim Lösen des Aethers in heissem Barytwasser tritt Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung und Bildung der beschriebenen Ketonsäure ein. Diese letztere findet auch beim Erhitzen des sauren Aethers statt, es entsteht der Aethyläther jener Ketonsäure C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (der Phenylälvulinsäure), welcher auf diese Weise als farbloses Oel erhalten wurde.<sup>1)</sup> Die leichte Abspaltung von Kohlensäure kennzeichnet diesen sauren Aether als Derivat der Acetessigsäure, es kommt ihm folgende Constitution zu:



Den zweiten theoretisch möglichen sauren Phenylacetbernsteinsäureäther erhält man durch Einwirkung von phenylbromessigsäurem Natrium auf Natracetessigäther:



Zur Darstellung dieses Aethers wurde Phenylbromessigsäure mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung zusammengebracht; das Natriumsalz der Säure schied sich aus, ging aber wieder in Lösung als die entsprechende Menge Natracetessigäther zugesetzt wurde. Beim Erwärmen erfolgte die Abscheidung von Bromnatrium. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde Wasser zugegeben, unveränderter Acetessigäther mit Aether aufgenommen und

<sup>1)</sup> Der Methyläther ist fest, er schmilzt bei 71° und bildet kleine, anscheinend monocline Krystalle.

aus der wässrigen Lösung der saure Aether durch Salzsäure als gelbes bald fest werdendes Oel ausgeschieden.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser konnte das Produkt gereinigt werden und wurde in Form weisser perlmutterglänzender Blättchen erhalten; dieselben schmelzen bei 128° und sind in Alkohol und Aether leicht löslich.

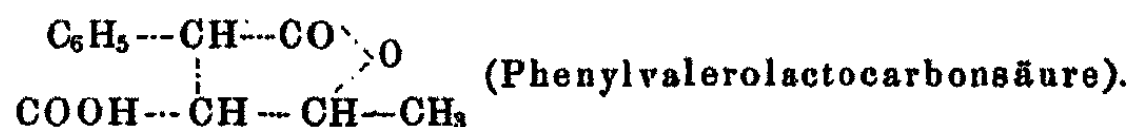
	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>
C	63.31	63.63 pCt.
H	6.48	6.66 »

Aus diesem Aether lassen sich leicht Salze darstellen, dieselben sind beständig. Das Silbersalz C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>Ag, durch Umsetzung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhalten und aus Wasser umkrystallisiert, bildet weisse körnige Kryställchen.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> Ag
Ag	29.06	29.10 pCt.

Im Gegensatz zu dem isomeren ist dieser Aether beständig, durch Erhitzen bis auf 200° konnte keine Kohlensäureabspaltung erzielt werden. Mit Barythydrat gekocht, liefert er Phenylävalinsäure (Keton-säure).

Die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Phenylacetbernsteinsäureäther liefert, wie es theoretisch vorauszusehen war, eine Lactonsäure



Zu deren Gewinnung wurde der neutrale Aether in alkoholischer Lösung andauernd mit Natriumamalgam behandelt, wobei Temperaturerhöhung vermieden und die Lösung durch Essigsäurezusatz immer schwach alkalisch erhalten wurde. Sodann wurde der Alkohol abdestillirt und durch Salzsäure die Lactonsäure als Oel ausgefällt. Da es wahrscheinlich war, dass während der Reaction theilweise Verseifung und Zersetzung der Phenylacetbernsteinsäure unter Bildung von Phenylävalinsäure stattgefunden hatte, musste man in obigem ölförmigen Produkt das Reductionsprodukt der letzteren, das Phenylvalerolacton voraussetzen; dieses wurde entfernt, indem man das Oel mit einer Lösung von Kaliumcarbonat behandelte und das dabei unverändert bleibende Lacton mit Aether auszog. Die wässrige Lösung liess dann bei Säurezusatz die Lactonsäure in weissen Flocken ausfallen; durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde diese gereinigt und lieferte dann quadratische Blättchen, welche bei 167.5° schmolzen.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
C	65.04	65.40	65.45 pCt.
H	5.93	5.76	5.45 »

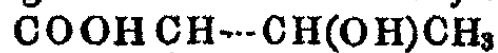


Das Bariumsalz der Lactonsäure, mit Bariumcarbonat dargestellt, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, durch Umsetzung mit Silbernitrat liefert es ein in Wasser leicht lösliches Silbersalz.

Das Calciumsalz, mit frischgefälltem Calciumcarbonat gewonnen, wird beim Eindampfen der wässerigen Lösung in krystallinischen Krusten gewonnen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_4Ca$
C	8.59	8.37 pCt.

Beim Kochen mit Alkalien, Baryhydrat oder Kalkmilch geht die Lactonsäure allmählig in die zweibasische Oxysäure



über. Neutralisirt man den Ueberschuss des Alkalis mit Schwefelsäure oder entfernt mit Kohlensäure überschüssiges Baryt oder Kalkhydrat und kocht dann, so tritt, indem sich freies Alkali und das Salz der einbasischen Lactonsäure bildet, wieder alkalische Reaction ein, wird von Neuem das freie Alkali gesättigt, so tritt nach kurzem Erwärmen abermals alkalische Reaction ein und man kann auf diese Weise die Salze der zweibasischen Oxysäure in die Salze der einbasischen Lactonsäure überführen, die ersteren sind in wässriger Lösung nur bei Ueberschuss von Basen beständig. Dieselbe Erscheinung beobachtete Roser schon bei anderen Lactonsäuren — bei Terebinsäure und Terebilensäure<sup>1)</sup> und bei Phtalid- $\beta$ -propionsäure<sup>2)</sup>.

Durch Fällung lassen sich Salze der zweibasischen Säuren darstellen, so erhielt ich das Silbersalz durch Umsetzung des Kalksalzes, aus dessen Lösung der Kalküberschuss mit Kohlensäure entfernt war, mit salpetersaurem Silber, es fällt flockig aus.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{13}O_5Ag_2$
Ag	47.20	47.78 pCt.

Sowohl aus dem Phenylacetbernsteinsäureäther als auch aus der Phenyllävulinsäure lassen sich Phenylhydrazinderivate erhalten, welche die Ketonnatur jener Verbindungen erkennen lassen; das Sauerstoffatom des Carbonyls wird gegen einen zweiwerthigen Hydrazinrest ausgetauscht.

Beim Aufkochen einer alkoholischen Lösung des Phenylacetbernsteinsäureäthers mit essigsäurem Phenylhydrazin fällt das Reaktionsprodukt in glänzenden, dünnen Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 149° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{23}N_2O_4$
C	68.55	69.10 pCt.
H	7.17	8.81 >
N	7.87	7.33 >

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 297.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2773.

Die Phenylävalinsäure wurde in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin gekocht und das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt. Durch Krystallisation aus verdünnten Alkohol gereinigt besteht die Verbindung aus feinen, verfilzten Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 140° liegt.

	Gefunden	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N	9.78	9.92 pCt.

Beide Hydrazinderivate scheinen sich unter dem Einfluss des Lichtes zu zersetzen, sie färben sich dunkelbraun und werden zähflüssig. — Die erhaltenen Verbindungen entsprechen ganz denjenigen, welche Knorr als Produkt der ersten Reaktionsphase bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigäther und dessen Derivate erhielt.

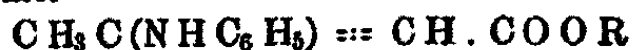
#### Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Phenylacetsuccinsäureäther.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Ketonensäuren ist noch wenig untersucht, genauer nur die auf Brenztraubensäure, welche Böttinger so interessante Resultate lieferte, sowie die auf Acetessigäther. Legte man die bei dem letzteren gemachten Erfahrungen zu Grunde, so musste man voraussetzen, das Carbonyl der Phenylacetsuccinsäure werde zuerst bei Einwirkung von Ammoniak an der Reaktion beteiligt sein, in zweiter Linie war die Möglichkeit einer Amidbildung und drittens einer Ringschliessung in Betracht zu ziehen.

Die Constitution des aus Acetessigäther entstehenden Paramidoacetessigäthers bleibt nach den Untersuchungen von Geuther, Precht, Duisberg und Collie noch unentschieden; man hat die Wahl zwischen den Formeln:

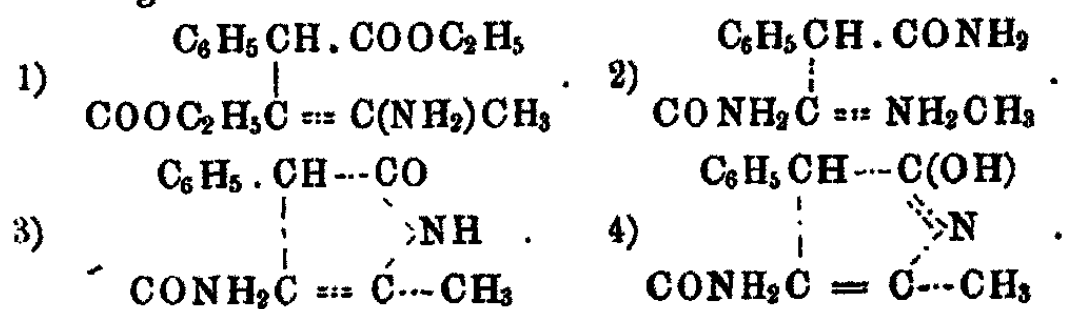
- 1)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2) = \text{CH} \cdot \text{COOR}$ ,
- 2)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}) = \text{CH}_2\text{COOR}$ .

Berücksichtigt man, dass Knorr für das entsprechende Anilinderivat die Formel



sehr wahrscheinlich gemacht hat, so gewinnt die Formel 1) an Geltung.

Aus dem Phenylacetylbernsteinsäureäther darf man daher folgende Verbindungen erwarten:



Bei der Aufstellung der Formeln 3 und 4 wird die Voraussetzung gemacht, dass die eventuelle Ringschliessung eher zur Bildung eines fünfgliedrigen als eines viergliedrigen Ringes führen werde.

Eine Verbindung der durch Formel 3 oder 4 ausgedrückten Constitution — dieselben stehen zu einander in der Beziehung von Lactam und Lactim — scheint wirklich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylacetbernsteinsäureäther zu entstehen.

Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak wurde in geschlossenen Röhren vorgenommen, und zwar bei einer Temperatur von 130—140°, welche einige Stunden unterhalten wurde. Der gelbgefärbte Röhreninhalt wurde zur Entfernung des Ammoniaks auf dem Wasserbad erwärmt und die ausgeschiedenen Krystalle, welche auch schon in den Röhren zu beobachten waren, abfiltrirt. Das alkoholische Filtrat hinterlässt beim Eindampfen einen leichtlöslichen Krystallbrei.

Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle sind in Alkohol schwer löslich; aus diesem umkrystallisirt besteht die Verbindung aus stark glänzenden Prismen, welche bei 200° zusammensintern und zwischen 260° und 270° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Aus Essigsäure erhaltene Krystalle schmolzen bei 264°. Die Verbindung hat die Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}N_2O_2$ .

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	
C	65.93	65.95	65.66 pCt.
H	6.07	6.08	5.55 »
N	12.55		12.96 »

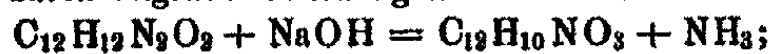
In kalter, verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung langsam auf, wobei Ammoniak frei wird. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung eine Säure krystallinisch aus, diese kann aus verdünntem Alkohol oder kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Sie bildet dann kleine, sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 148° schmelzen. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn das schwerlösliche Ammoniakderivat mit Salzsäure gekocht wird, es geht vollständig in Lösung und beim Erkalten krystallisirt die bei 148—149° schmelzende Säure aus.

Die Analyse dieser Verbindung ergab:

	Gefunden			Ber. für $C_{12}H_{11}NO_3$
	I.	II.	III.	
C	65.37	64.07	64.75	66.35
H	8.86	5.63	5.26	5.66
N		6.69		6.45

Die Analysen stimmen zwar nicht wünschenswerth mit den von der Formel  $C_{12}H_{11}NO_3$  verlangten überein, jedoch halte ich es für sicher, dass der Verbindung jene Zusammensetzung zukommt und möchte den Grund für die Differenz der gefundenen und bezeichneten Zahlen in der Schwerverbrennlichkeit der Substanz sehen.

Die Einwirkung von Natronlauge auf das schwerlösliche Ammoniakderivat ist durch folgende Gleichung auszudrücken:



da die neue Verbindung eine Säure ist, darf man annehmen, dass die Gruppe  $\text{CONH}_2$  in Carboxyl übergeführt wurde, dann kann jene Gleichung geschrieben werden:



Beim andauernden Kochen mit Barytwasser giebt diese Verbindung Phenylävalinsäure.

Das neben dem schwerlöslichen Ammoniakderivat entstehende leicht lösliche Produkt war schwer zu reinigen und es ist mir noch nicht gelungen, seine Natur aufzuklären. Die Reinigung gelingt am besten durch Behandeln mit Natronlauge; in dieser löst es sich schon in der Kälte leicht auf und nach einiger Zeit scheidet sich ein schwer lösliches Natriumsalz aus, welches durch Salzsäure zersetzt wurde. Der Niederschlag wurde sodann mit Barythydrat behandelt, wobei eine geringe Menge ungelöst blieb; die wieder abgeschiedene Verbindung wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln, welche bei  $128-129^\circ$  schmelzen; in concentrirter Salzsäure löst sie sich mit gelber Farbe auf, durch Barytwasser wird sie beim Kochen unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak zersetzt und liefert Phenylävalinsäure.

Die Analyse ergab:

C	67.25	66.41 pCt.
H	6.28	6.54 „
N	5.84	5.85 „

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , welche verlangt

C	66.95	H	6.43	N	6.00 pCt.;
---	-------	---	------	---	------------

über die Entstehung einer so zusammengesetzten Verbindung aus dem Phenylacetbernsteinsäureäther kann man jedoch noch keine Rechen-schaft geben.

Eine Verallgemeinerung der in Vorstehendem mitgetheilten Reaktionen — Einführung eines Säurerestes in Acetessigäther durch Vermittelung von Salzen an Stelle der bis jetzt angewandten Aether der halogensubstituirten Säuren und Untersuchung der Einwirkung vom Ammoniak auf  $\gamma$ - und  $\delta$ -Ketonsäuren, welche ich auf Veranlassung von Dr. W. Roser<sup>1)</sup> ausführte — ist im hiesigen chemischen Institut in Angriff genommen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2624.

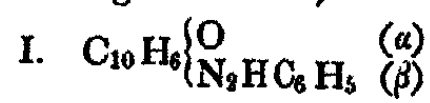
158. T. A. Lawson: Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf  $\beta$ -Naphthylamin.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

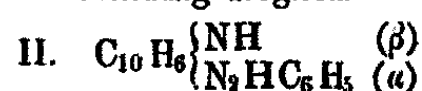
(Eingegangen am 12. März.)

Aus den Untersuchungen von Zincke und Bindewald<sup>1)</sup> über die Hydrazinderivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinons hat sich die interessante Thatsache ergeben, dass das Derivat des  $\alpha$ -Naphtochinons identisch ist mit dem durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf  $\alpha$ -Naphthol entstehenden Benzolazo- $\alpha$ -Naphthol.

Das entsprechende Derivat des  $\beta$ -Naphthols ist dagegen nicht identisch mit dem aus dem  $\beta$ -Naphtochinon entstehenden Hydrazid; seinem Verhalten gegen Alkali zufolge kann es keine Hydroxylgruppe mehr enthalten und sind Zincke und Bindewald geneigt es für eine mit dem Hydrazid des  $\beta$ -Naphtochinons isomere Hydrazinverbindung zu halten.<sup>2)</sup>

 $\beta$ -NaphtochinonhydrazidBenzolazo- $\beta$ -Naphthol.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin gegen Diazoverbindungen in ähnlicher Weise verschieden verhalten würden wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, dass man vom  $\alpha$ -Naphthylamin ausgehend eine wirkliche Amidoazoverbindung erhielte, von dem  $\beta$ -Naphthylamin dagegen ein der Formel II entsprechendes Derivat resp. einen den Amidoazoverbindungen angehörenden Körper. Wie bei dem  $\beta$ -Naphthol an Stelle des zu erwartenden Benzolazo- $\beta$ -Naphthol eine andere Verbindung ( $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{cases} \text{O} \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{cases} ?$ ) entstand, so war in diesem Fall durch Umlagerung der vielleicht primär entstehenden Amidoazoverbindung die Bildung einer ähnlichen Verbindung möglich.



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 3026.

<sup>2)</sup> Ein Beweis für diese Ansicht hat bis jetzt nicht erbracht werden können; die Abspaltung von Hydrazin ist nicht gelungen, sie gelingt aber auch nicht bei dem Hydrazid des  $\beta$ -Naphtochinons und so ist es möglich, dass das  $\beta$ -Naphtochinon sich ähnlich verhält wie das  $\alpha$ -Naphtochinon und keine eigentliche Hydrazinverbindung liefert, sondern eine Azoverbindung, deren Constitution zur Zeit unbekannt ist. Bei der Reduktion liefert die Hydrazinverbindung ein Amidonaphthol, welches identisch zu sein scheint mit dem von Liebermann beschriebenen  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -Naphthol; die Ueberführung desselben in  $\beta$ -Naphtochinon gelingt nur sehr schwierig, unter Umständen gar nicht.

Th. Zincke.

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf  $\alpha$ -Naphthylamin ist vielfach studirt worden und es unterliegt keinem Zweifel, dass hier wirkliche Azoverbindungen entstehen, womit einige von mir ausgeführte Versuche durchaus übereinstimmen; es gelingt nicht einmal, bei dieser Reaktion die Diazoamidoverbindungen deren Bildung zunächst angenommen werden muss, zu fassen.

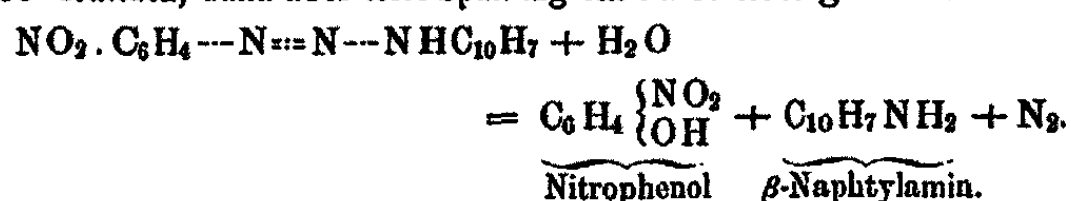
Auch die Einwirkung von Diazoverbindungen auf  $\beta$ -Naphthylamin ist schon untersucht worden; Griess<sup>1)</sup> stellte aus Diazobenzolsulfosäure und  $\beta$ -Naphthylamin die Verbindung,  $C_{10}H_7N_2C_6H_4(SO_3H)$ , Meldola<sup>2)</sup> liess Nitrodiazobenzole auf jene Base einwirken.

Griess glaubt eine wahre Azoverbindung  $C_6H_4 \begin{matrix} \overset{1}{N} = \overset{1}{N} C_{10}H_7(NH_2) \\ \underset{1}{SO_3H} \end{matrix} (\beta)$

unter Händen gehabt zu haben, Meldola dagegen verwirft für seine Verbindung die Formel einer Amidoazoverbindung, und hält auch das Vorliegen von einer Diazoamidoverbindung für ausgeschlossen wegen der Beständigkeit derselben. Die Fähigkeit der aus *m*-Nitrodiazobenzol und  $\beta$ -Naphthylamin erhaltenen Verbindung eine Nitrosoverbindung zu liefern, veranlasst ihn für dieselbe die Constitution  $NO_2C_6H_4N \begin{matrix} \text{NH} (\alpha) \\ \text{NH} (\beta) \end{matrix} C_{10}H_7$  anzunehmen.

Aus meinen Versuchen ergibt sich nun, dass die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Diazosalzen auf  $\beta$ -Naphthylamin entstehen aller Wahrscheinlichkeit nach noch Diazoamidoverbindungen sind. Dafür spricht ihr Verhalten beim Kochen mit Säuren, es wird  $\beta$ -Naphthylamin regenerirt und Stickstoff abgespalten.

Dieses konnte sowohl bei der Griess'schen Verbindung aus Diazobenzolsulfosäure und  $\beta$ -Naphthylamin als auch bei Meldola's Verbindung aus *m*-Nitrodiazobenzol und  $\beta$ -Naphthylamin und der von mir aus Diazobenzol und  $\beta$ -Naphthylamin dargestellten beobachtet werden. Die Beständigkeit dieser Diazoamidoverbindungen ist allerdings eine verschiedene. Die Verbindung aus  $\beta$ -Naphthylamin und Diazobenzolsulfat zersetzt sich relativ leicht und dadurch bin ich auch zuerst darauf aufmerksam geworden, dass es möglicherweise eine Diazoamidoverbindung ist; schwerer zersetzt sich schon die Sulfoverbindung, noch schwerer die von Meldola dargestellte. Man muss bei dieser letzteren die Verbindung im Rohr mit einer Säure einschliessen und auf etwa 130° erhitzen, dann aber tritt Spaltung ein im Sinne folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2191.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 1884, 107.

Als eine weitere Eigenthümlichkeit der erwähnten Derivate beobachtete ich ihre Fähigkeit Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen zu liefern, welche man bis jetzt bei Diazoamido-Verbindungen meines Wissens nicht beobachtet hat und welche die gewöhnlichen Diazoamido-Verbindungen auch nicht zu liefern scheinen.

Gegen Reduktionsmittel (Zinnchlorür, Zink und Essigsäure, alkoholisches Kali und Zinkstaub) verhalten sich die erwähnten Diazoamido-Verbindungen wie Amidoazo-Verbindungen, resp. wie sich Verbindungen verhalten würden, welche der oben gegebenen Formel II entsprechen; sie geben keine Hydrazine, sondern ein Naphtylendiamin, dessen Entstehung, wenn thatsächlich Diazoamido-Verbindungen vorliegen, nur durch eine Umlagerung während der Reaktion erklärt werden kann, sei es, dass eine Amidoazo-Verbindung, eine der Formel II oder eine der Meldola'schen Formel entsprechende Verbindung entsteht. Es ist mir jedoch nicht gelungen, die Bildung eines Zwischenprodukts nachzuweisen.

Benzoldiazo- $\beta$ -Naphtylamin<sup>1)</sup>,  $C_{10}H_7NHN::N::C_6H_5$ . Zur Darstellung dieser Verbindung verwandte ich krystallisirtes, schwefelsaures Diazobenzol, 20 g desselben wurden in 50 g Wasser gelöst, mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt und 14 g  $\beta$ -Naphtylamin<sup>2)</sup> in alkoholischer Lösung zugegeben. Der sich abscheidende, nach einiger Zeit krystallinisch werdende rothe Körper wurde auf Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt aus absolutem Alkohol in lebhaft rothen rhombischen Täfelchen, aus verdünntem Alkohol in langen, feinen, hellrothen Nadeln. In Wasser ist sie unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure, aus letzterem Lösungsmittel kann sie ebenfalls umkrystallisirt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 102—104°.

0.4277 Substanz gaben 0.2022 H<sub>2</sub>O und 1.2108 CO<sub>2</sub>.

0.2230 Substanz » 33.5 N bei 11° und 750 mm.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	Gefunden
C	77.77	77.20 — pCt.
H	5.26	5.26 — »
N	17.00	— 17.8 »

Beim Kochen mit alkoholischem Kali bleibt das Benzoldiazo- $\beta$ -Naphtylamin unverändert.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit schön blauer Farbe, Wasser fällt die Verbindung unverändert wieder aus.

<sup>1)</sup> Ich wähle vorläufig diese Bezeichnung, welche der Bildungsweise entspricht.

<sup>2)</sup> Statt der freien Base kann man ein Salz anwenden mit demselben Resultat.

Mit Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht eine dunkelblau-  
rothe Färbung, auch die Lösung in Essigsäure ist ziemlich dunkel  
gefärbt.

Diese Farbenänderungen deuten wohl auf eine Bildung von Salzen,  
welche nur bei grossem Ueberschuss von Säuren existenzfähig sind.

Kocht man die Verbindung mit 20 procentiger Schwefelsäure, so  
geht sie allmählich in Lösung unter Stickstoffentwicklung; Aether  
entzieht der Lösung Phenol und durch Ammoniak wird  $\beta$ -Naphthylamin  
(Schmelzpunkt 112°) ausgefällt.

Essigsäureanhydrid zersetzt ebenfalls sehr leicht unter Freiwerden  
von Stickstoff; es entstehen dunkle schmierige Produkte.

Die Herstellung einer Nitrosoverbindung gelang nicht<sup>1)</sup>.

Acetylverbindung,  $C_{10}H_7N(C_2H_3O)N=N C_6H_5$ . Um die  
Acetylverbindung des Benzoldiazo- $\beta$ -Naphthylamins zu erhalten, löst  
man dasselbe in Eisessig und erwärmt kurze Zeit mit wenig Essigsäure-  
anhydrid; Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und längeres Kochen  
sind zu vermeiden, weil sich dann dunkel gefärbte, schmierige Pro-  
dukte bilden.

Die Eisessiglösung lässt, mit Wasser versetzt, die Acetylverbindung  
ausfallen, aus Alkohol umkrystallisirt, wird sie in Form kleiner, rother  
Nadeln erhalten, welche bei 152–153° schmelzen.

0.2202 Substanz gaben 0.1073 Wasser und 0.6070 Kohlensäure.

0.1241 Substanz gaben 15 cc Stickstoff bei 12° und 751 mm.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2C_2H_3O$		Gefunden	
C	75.74	75.20	— pCt.
H	4.98	5.40	— „
N	13.95	—	14.18 „



Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

Diese Acetylverbindung ist sehr beständig, bei andauerndem  
Kochen mit alkoholischem Kali liefert sie das Benzoldiazo- $\beta$ -Naphthyl-  
amin zurück.

Benzoylverbindung,  $C_{10}H_7N(C_7H_5O)N=N C_6H_5$ . Diese  
Verbindung wird erhalten, wenn man das Benzoldiazo- $\beta$ -Naphthylamin  
(1 Th.) mit Benzoesäureanhydrid (2 Th.) in gelinder Wärme zusammen-  
schmilzt.

<sup>1)</sup> Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen worden war, dass durch Ein-  
wirkung von Diazo- $\beta$ -Naphthylamin auf Anilin eine mit der oben beschriebenen  
Verbindung identische Diazoamidverbindung entstehen konnte, so habe ich  
salzsaures Diazo- $\beta$ -Naphthalin auf Anilin einwirken lassen. Man erhielt eine Ver-  
bindung von ganz derselben Zusammensetzung, aber von anderen Eigenschaften;  
fein krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 148–150° schmelzen und bei  
raschem Erhitzen verpuffen. Eine Acetylverbindung konnte nicht erhalten  
werden. Diese Verbindung ist eine wirkliche Diazoamidverbindung.



Der Ueberschuss des Benzoësäureanhydrids wurde mit kaltem Alkohol ausgezogen und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält compacte rothe Krystalle bei 162—163° schmelzend.

0.1703 Substanz gaben 0.0771 Wasser und 0.4920 Kohlensäure.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_3O_7$	Gefunden
C	78.63	78.80 pCt.
H	4.84	5.16 »

#### Reduktion des Benzoldiazo- $\beta$ -naphtylamins.

Die Diazoamidoverbindung wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit Zinnchlorür gekocht, bis die Lösung farblos wurde. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz des Reduktionsproduktes als krystallinisches Pulver aus. Die Reduktion kann auch in alkoholischer Lösung mittelst Zinkstaub und Essigsäure vorgenommen werden; man filtrirt dann vom überschüssigen Zinkstaub ab und fällt mittelst Schwefelsäure das Sulfat der Base aus.

Die hier entstehende Base hat schon Griess aus der Verbindung von Diazobenzolsulfosäure und  $\beta$ -Naphtylamin erhalten, aber nur wenig über dieselbe mitgetheilt.

Die freie Base wird am besten aus dem salzsauren oder schwefelsauren Salz durch Uebergiessen mit einer Lösung von Natriumcarbonat dargestellt; die Zersetzung tritt rasch ein, man wäscht aus, presst und trocknet schnell.

Ueber die Eigenschaften der freien Base, welche bei 94° schmilzt, habe ich der Angabe von Griess nichts zuzufügen. Gegen Oxydationsmittel reagirt sie sehr leicht, jedoch ist es mir nicht gelungen, einen chinonartigen Körper aus ihr darzustellen; aller Wahrscheinlichkeit nach muss sie jedoch als eine  $\alpha$ - $\beta$ -Verbindung angesehen werden.

Ich habe die Base selbst nicht analysirt, sondern einige Salze und Säurederivate derselben untersucht.

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich. Es krystallisirt in kurzen, gekrümmten Prismen.

0.2749 g Substanz gaben 0.3313 g Chlorsilber.

0.1675 g Substanz gaben 17 ccm Stickstoff bei 10° und 744 mm.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl$	I.	II.
HCl	31.03	30.08	— pCt.
N	12.12	—	11.89 »

Das schwefelsaure Salz scheidet sich in weissen Blättchen aus, wenn man Schwefelsäure zu einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure zugeibt.

0.2774 g Substanz gaben 0.1646 g Baryumsulfat.  
 0.2084 g Substanz gaben 0.1170 g Baryumsulfat.  
 0.1979 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 11° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_6(NH_2)_2H_2SO_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
$H_2SO_4$	23.67	24.94	—	23.61 pCt.
N	13.52	—	13.03	—

Das pikrinsaure Salz fällt als gelbes, krystallinisches Pulver aus und ist in Wasser beinahe unlöslich.

#### Acetylverbindung.

Man erhält eine Verbindung,  $C_{10}H_6(NHC_2H_3O)_2$ , wenn man das salzsaure Salz der Base mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium in Eisessig kocht. Das durch Wasser und Ammoniak ausgefällte Produkt krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 234° schmelzenden Nadeln.

0.1501 g Substanz gaben 0.0753 g Wasser und 0.3845 g Kohlensäure.  
 0.1342 g Substanz gaben 13.5 ccm Stickstoff bei 11° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_6(NHC_2H_3O)_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	69.42	69.88	—	—
H	5.78	5.59	—	—
N	11.11	—	11.84	—

#### Benzoylverbindung, $C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ NHC_7H_5O \end{cases}$ .

Ich erhielt diese Verbindung, indem ich salzsaures Naphtylen-diamin (1 Theil) mit Benzoësäureanhydrid (2 Theile) bei gelinder Wärme zusammenschmolz. Es entwickelt sich eine reichliche Menge von Benzoylchlorid. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit warmem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält ein weisses, krystallinisches Pulver, welches über 280° schmilzt.

0.1106 g Substanz gaben 0.0498 g Wasser und 0.3201 g Kohlensäure.  
 0.3316 g Substanz gaben 0.1499 g Wasser und 0.9600 g Kohlensäure.  
 0.4231 g Substanz gaben 39.5 ccm Stickstoff bei 10° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	78.62	78.93	—	78.88 pCt.
H	5.34	4.97	—	5.00 >
N	10.52	—	11.01	— >

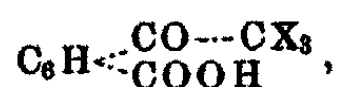
Auch das von Henriques <sup>1)</sup> kürzlich beschriebene Benzolazo- $\beta$ -naphthylphenylamin könnte sich den hier erwähnten Verbindungen anschliessen. Angestellte Versuche haben jedoch ergeben, dass dieses nicht der Fall ist; beim Erhitzen mit Säuren liefert dasselbe kein Phenyl-naphthylamin <sup>2)</sup>.

#### 159. W. Roser: Ueber Phtalyl-derivate. IV.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. März.)

In Folge der Untersuchungen von E. Fischer wird Phenylhydrazin jetzt allgemein angewandt als Reagens, um eine Carbonylgruppe nachzuweisen; es schien mir von Interesse das Verhalten der sich von der Phtalsäure ableitenden Ketonsäuren der allgemeinen Formel:



gegen Hydrazine kennen zu lernen, da eine weitere Wasserabspaltung

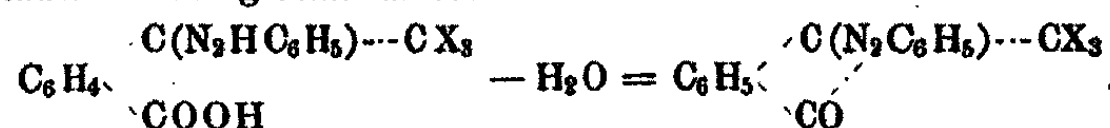
<sup>1)</sup> Dem Benzoldiazo- $\beta$ -naphthylamin ganz gleich verhält sich das Toluol- $p$ -diazo- $\beta$ -naphthylamin; es wird beim Kochen mit Säuren zersetzt und giebt unter Entwicklung von Stickstoff  $\beta$ -Naphthylamin. Beständiger sind die mit den Diazophenolen dargestellten Verbindungen; diese werden erst über 100° zersetzt, geben dann aber auch  $\beta$ -Naphthylamin, bei der Reduktion liefern sie Naphthylendiamin. Es giebt demnach eine Reihe von  $\beta$ -Naphthylaminderivaten, welche sich bis zu einem gewissen Grade wie Diazoamidoderivate, also wie Monoderivate des Naphthalins verhalten, andererseits aber wie Biderivate reagiren, da sie schon durch sehr schwache Reduktionsmittel in Diamidonaphthalin übergehen. Eine Erklärung für dieses Verhalten dürfte schwer sein, da die Verbindungen kaum als wirkliche Diazoamidoverbindungen angesehen werden können und damit auch die Annahme einer Umlagerung bei der Reduktion wegfallen müsste. Als Amidoazokörper erscheinen sie nicht, da sie keine Salze zu bilden vermögen, und so kämen Formeln, wie die unter II gegebene oder die von Meldola angenommene, in Betracht. Die Spaltung in Phenol, Stickstoff und  $\beta$ -Naphthylamin kann dann unter Annahme einer sehr unbeständigen Zwischenverbindung, z. B.

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{N} \cdots \text{NH} \left. \begin{array}{l} | \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} \right\} \text{C}_{10}\text{H}_6, \text{ vor sich} \\ \text{gehen. Zunächst soll versucht werden, ob auch andere primäre Amine derartige eigenthümliche Verbindungen zu liefern im Stande sind.}$$

Th. Zincke.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2671.

aus den primär entstehenden Hydrazinverbindungen entsprechend folgender Gleichung nicht unwahrscheinlich erschien:



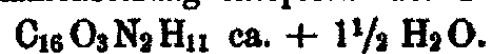
Es wurde die Benzoylessig-*o*-carbonsäure, Acetophenon-*o*-carbonsäure, Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure,  $\beta$ -Benzoylpropion-*o*-carbonsäure und Orthobenzoylbenzoëssäure in ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin geprüft und jene Gleichung bestätigt gefunden. Die als Zwischenprodukte erwarteten einfachen Hydrazinverbindungen wurden nicht beobachtet, es entstehen sofort die durch Austritt von 2 Molekülen Wasser sich bildenden Derivate, welche beständig sind sowohl Säuren als Alkalien gegenüber.

Die Verbindung,  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH} \\ \cdot \text{CO} \end{array}$ , wird aus Ben-

zoylessigorthocarbonsäure erhalten, wenn diese in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin unter Zusatz von Essigsäure erwärmt wird. Das Reaktionsprodukt wurde durch Wasser ölförmig ausgefällt und mit Natronlauge erwärmt; dabei geht der grösste Theil in Lösung, während die Hydrazinverbindung der Acetophenoncarbonsäure, durch Kohlensäureabspaltung aus der Benzoylessigcarbonsäure entstanden, als bald erstarrendes Oel zurückbleibt. Die alkalische Lösung lässt mit Salzsäure versetzt die Hydrazinverbindung der Benzoylessigcarbonsäure ausfallen; der Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in Form glänzender Blättchen erhalten, welche nach vorhergehender Erweichung bei  $160^\circ$  unter Abspaltung von Kohlensäure schmelzen.

In Alkohol ist diese Verbindung leicht, in Wasser sehr wenig löslich, in Alkalien ist sie leicht löslich und verhält sich als einbasische Säure.

Das Calciumsalz, durch Kochen der Säure mit Kalkhydrat erhalten, ist in Wasser leicht löslich, es krystallisirt in verfilzten feinen Nadeln; seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet
$\text{H}_2\text{O}$	8.78	8.28 pCt.
Ca	6.42	6.13 »

Das Bariumsalz, durch Lösen der Säure in Barytwasser erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Alkohol als krystallinisches Pulver gefällt; durch Umsetzung mit Silbernitrat liefert es ein nicht krystallinisches am Licht unbeständiges Silbersalz.

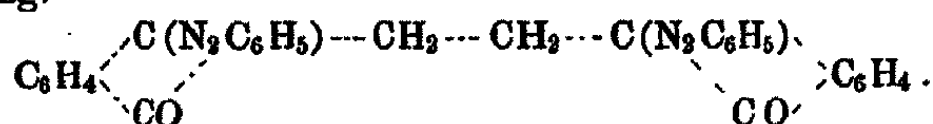
Die schon erwähnte als Nebenprodukt entstehende, in Natronlauge unlösliche Hydrazinverbindung der Acetophenoncarbonsäure

wurde durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und Umkrystallisiren rein erhalten. Aus absolutem Alkohol krystallisirt sie in grossen Tafeln, aus verdünntem Alkohol in kleinen Prismen bei 102° schmelzend.

	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> ON <sub>2</sub> H <sub>13</sub>
N	12.57	11.87 pCt.

In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, in kochendem Wasser schmilzt sie und löst sich nur in geringer Menge.

Die Aethylenbenzoylcarbonsäure giebt in Alkohol mit Phenylhydrazin gekocht bald eine Ausscheidung der Hydrazinverbindung:

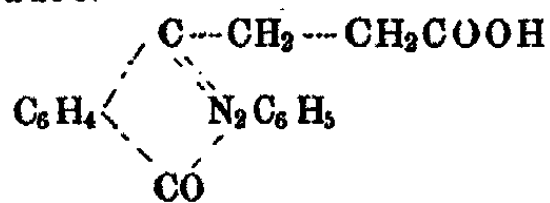


Diese ist in Wasser nicht löslich, nur wenig löslich in Alkohol, aus Essigsäure kann sie leicht umkrystallisirt werden und wird in kurzen bei 236—237° schmelzenden Prismen erhalten.

	Gefunden	Ber. für C <sub>23</sub> ON <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>23</sub>
N	11.67	11.91 pCt.

Auch durch andauerndes Kochen mit Natronlauge wird diese Hydrazinverbindung nicht verändert.

Die mit Essigsäure versetzte Lösung des von mir erhaltenen Doppellactons<sup>1)</sup>, C<sub>11</sub>O<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, der β-Benzoylpropion-o-carbonsäure in Natronlauge giebt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin einen flockigen weissen Niederschlag, welcher in Wasser wenig löslich ist, aus Alkohol lässt er sich umkrystallisiren und liefert bei 210° schmelzende Nadeln der Hydrazinverbindung der β-Benzoylpropion-o-carbonsäure:



	Gefunden	Ber. für C <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>17</sub> O <sub>3</sub> H <sub>14</sub>
N	9.59	9.70 pCt.	

Die Verbindung ist eine Säure und liefert gut charakterisirte Salze.

Das Bariumsalz ist in Wasser schwer löslich und wird in kleinen Blättchen erhalten. Das Calciumsalz, durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat gewonnen, ist in viel Wasser löslich und wird beim Eindampfen seiner Lösung in Nadelaggregaten erhalten, seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2771.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}O_3N_2H_{13}$ ca. + $1\frac{1}{2} H_2O$
$H_2O$	3.26	2.80 pCt.
Ca	6.12	6.21 »

Das Silbersalz wurde durch Umsetzung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}O_3N_2H_{13} Ag$
Ag	26.78	26.66 pCt.

Die Hydrazinverbindung der Orthobenzoylbenzoesäure scheidet sich beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin aus, sie wurde aus Essigsäure umkrystallisiert und in Form kleiner Nadeln erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}ON_2H_{14}$
N	9.43	9.39 pCt.

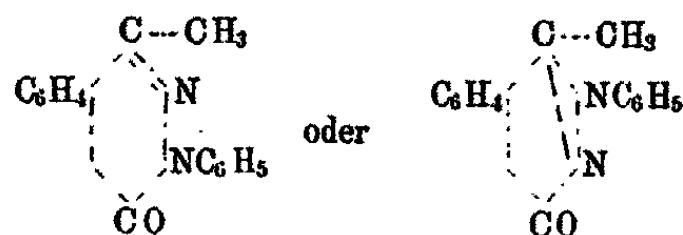
Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich und schwer löslich in Alkohol; sie schmilzt bei  $180-182^\circ$ , in Natronlauge ist sie ganz unlöslich.

In ihrer Entstehungsweise erinnern die beschriebenen Verbindungen an die Lactone und inneren Amide wie Oxindol oder Isatin, unterscheiden sich aber von diesen wesentlich durch ihre schon oben hervorgehobene Beständigkeit gegenüber von Alkalien. Auch auf die Analogie jener Hydrazinverbindungen mit den entsprechenden des Hydroxylamins, von denen Gabriel<sup>1)</sup> zwei Repräsentanten kennen lehrte, kann hingewiesen werden; die Formeln der entsprechenden Verbindungen aus Acetophenon-*o*-carbonsäure stelle ich nebeneinander:



Auch bei diesen Verbindungen zeigt sich die bei den verschiedenartigsten Orthoverbindungen beobachtete innere Condensationsfähigkeit.

Bezüglich der Constitution der Phenylhydrazinderivate tritt dieselbe Frage auf, wie bei den kürzlich von Knorr<sup>2)</sup> erhaltenen Pyrazolderivaten aus Benzoylacetessigäther, es bleibt auch hier noch unentschieden, welche Wasserstoffatome des Hydrazins mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe austreten, es kann dem Derivat der Acetophenoncarbonsäure folgende Constitution zukommen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1994.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 311.

Die Möglichkeit, dass die Ketonensäuren als ungesättigte Oxy Säuren reagiren, wie Acetessigäther mit Anilin (s. Knorr und Antrick, diese Berichte XVII, 2870), scheint hier ausgeschlossen, weil die Orthobenzoylbenzoesäure sich den anderen Säuren ganz gleich verhält.

Die Reaktion der von der Phtalsäure derivirenden Ketonensäuren mit Phenylhydrazin entspricht derjenigen des Benzoylacetessigäthers, welcher als Ketonalkohol reagirt und die Pyrazolderivate liefert; vielleicht gelingt es aus den Hydrazinderivaten zu sauerstofffreien Verbindungen zu gelangen, welche jenen Pyrazolderivaten und auch den von Fischer und Tafel<sup>1)</sup> untersuchten Indazol oder Isoindazolderivaten verwandt sein würden.

160. Carl Arnold: Grundlagen zu einer neuen Stickstoffbestimmungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit.

(Eingegangen am 13. März.)

A. Goldberg hat bei Gelegenheit der von ihm in diesen Berichten (XVI, 2546) veröffentlichten Methode der titrimetrischen Bestimmung in Nitro- und Azoverbindungen bereits eine Uebersicht der bisher vorgeschlagenen, diesbezüglichen Methoden und der damit erzielten, durchweg unbefriedigenden Resultate gegeben. Im Archiv f. Pharm. 1882 habe ich die von mir mit der von Tamm-Guyard (Chem. News 1882, April 14) vorgeschlagenen Methode (Verbrennung mit einem Gemenge von 75 Theilen Natriumacetat und 45 Theilen Natronkalk), sowie mit der Methode Ruffler's (Verbrennung mit einem Gemenge von Natriumhyposulfit und Natronkalk, unter Zusatz von Kohle und Schwefel) erhaltenen Resultate veröffentlicht, wodurch die Unbrauchbarkeit beider Methoden bewiesen wurde. Im Repertor. f. analyt. Chem. 1882, 331, habe ich ferner eine Combination obiger Methoden beschrieben (Verbrennung mit einem Gemenge gleicher Theile Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumacetat), welche bei anorganischen Nitraten bis auf wenige Zehntel stimmende Resultate ergab, während bei organischen Nitraten und Nitroverbindungen die Resultate immer noch 1—3 pCt. zu niedrig ausfielen.

(Ein Referat dieser Arbeiten ist in den Berichten nicht enthalten.)

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 303.

Das von Goldberg mit so gutem Erfolge bei Nitro- und Azoverbindungen verwendete Gemenge von Zinnsulfür, Natronkalk und Schwefel gab mir bei Nitro- und Azoverbindungen trefflich stimmende Resultate, während ich, ebenso wie Goldberg, bei Nitraten stets zu niedrige Resultate erhielt. Auch durch Zusatz von Natriumhyposulfit, Natriumacetat u. s. w. wurden die Resultate nicht erhöht. Bei der von mir vorgeschlagenen, oben erwähnten Methode erwies sich ein Zusatz von 2—3 pCt. amorphem Phosphor von Vortheil. So erhielt ich aus 0.387 g Strychninnitrat 13.40 pCt. Stickstoff, aus 0.8603 g 13.43 pCt. Stickstoff (berechnet 13.86 pCt. Stickstoff).

Neuerdings habe ich nun Versuche mit einer Mischung von Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumformiat in den verschiedensten Verhältnissen mit schliesslich sehr befriedigenden Resultaten angestellt und über die mit einem Gemenge gleicher Theile der erwähnten Stoffe erhaltenen Resultate im Repert. f. analyt. Chem. 1885, No. 3, eine kurze, vorläufige Mittheilung gemacht, welche ich nachstehend zugleich weiter vervollständige. Zu den Versuchen dienten Verbrennungsröhren von 10—12 mm lichtigem Durchmesser, deren Länge sich aus den unten folgenden Angaben ersehen lässt. Zum Auffangen des Ammoniaks diente Normalsalzsäure, deren Titre sowohl gewichtsanalytisch, wie durch chemisch reines Natriumcarbonat controlirt war; zum Zurücktitriren diente  $\frac{1}{3}$  Normalammoniak, dessen Titre gleichfalls noch durch sublimirte Oxalsäure controlirt wurde; als Indicator benutzte ich Fluorescein, mit dem sich sowohl bei Tages- wie bei Lampenlicht arbeiten lässt und auf das die Gegenwart von Schwefelwasserstoff keinen Einfluss ausübt. Der hintere Theil der Röhre wurde stets mit 5 cm des betreffenden Reduktionsgemisches gefüllt, welche nach Vollendung der Verbrennung beim Erhitzen genügend Gase entwickelten, um das noch in der Röhre vorhandene Ammoniak auszutreiben. Schliesslich wurde noch 5 Minuten lang Luft durch die Röhre gesaugt.

A. Versuche mit einem Gemenge gleicher Theile Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumformiat.

Auf eine 10—12 cm lange Schicht des Gemenges, in welcher mittelst des Mischungsdrahtes die äusserst gepulverte Substanz gleichmässig vertheilt wurde, folgte eine 5 cm lange Schicht des Gemenges und hierauf bei anorganischen Verbindungen eine 10 cm, bei organischen Verbindungen eine 20 cm lange Schicht von Natronkalk. Das Gemenge und der Natronkalk kamen als mittelfeines Pulver zur Verwendung; durch Anklopfen der Röhre wurde in den vorgelegten Massen ein kleiner Kanal erzeugt. Der Natronkalk sinterte bei der Verbrennung bedeutend zusammen, die vorgelegten Massen wurden während der Verbrennungsdauer in ziemlich starker Gluth erhalten, alle Verbrennungen waren in einer Stunde beendet.



1. Kaliumnitrat. Berechnet 13.86 pCt. Stickstoff.  
0.613 g ergaben 0.084 g Stickstoff = 13.70 pCt.  
1.213 g ergaben 0.1652 g Stickstoff = 13.62 pCt.
  2. Strychninnitrat. Berechnet 10.60 pCt. Stickstoff.  
0.438 g ergaben 0.0462 g Stickstoff = 10.55 pCt.  
0.546 g ergaben 0.0574 g Stickstoff = 10.51 pCt.
  3. Ammoniumnitrat. Berechnet 35 pCt. Stickstoff.  
0.585 g ergaben 0.168 g Stickstoff = 34.60 pCt.  
0.474 g ergaben 0.1656 g Stickstoff = 34.94 pCt.
  4. Baryumnitrat. Berechnet 10.25 pCt. Stickstoff.  
1.6155 g ergaben 0.162 g Stickstoff = 10.03 pCt.
  5. Orthonitrophenol. Berechnet 10.07 pCt. Stickstoff.  
0.542 g ergaben 0.0546 g Stickstoff = 10.07 pCt.
  6.  $\beta$ -Naphtholazobenzolmonosulfosaures Natrium. Gef. nach Dumas  
7.3 pCt. Stickstoff.  
0.6345 g ergaben 0.0448 g Stickstoff = 7.06 pCt.
  7. Phenylamidoazobenzolmonosulfosaures Natrium. Gef. nach Dumas  
11.10 pCt. Stickstoff.  
0.170 g ergaben 0.0182 g Stickstoff = 10.70 pCt.
  8. Nitrozimmtsäureäthyläther. Berechnet 6.33 pCt. Stickstoff.  
0.5246 g ergaben 0.0322 g Stickstoff = 6.15 pCt.
  9. Pikrinsäure. Berechnet 18.35 pCt. Stickstoff.  
0.246 g ergaben 0.0448 g Stickstoff = 18.17 pCt.
- Wurden dem Reduktionsgemische noch 10 pCt. Schwefel zugesetzt, so fielen die Resultate stets noch 0.1 bis 0.15 pCt. höher aus.  
Bei Nitroprussidnatrium, Silber-, Blei- und Merkuronitrat wurde 0.3 bis 0.4 pCt. zu wenig Stickstoff erhalten.  
Weder durch Verlängerung der Mischungsschicht oder vorgelegten Schichten, noch durch Zusatz von 10 pCt. Schwefel konnten bei letzteren die Resultate erhöht werden, hingegen wurde bei Zusatz von 1—2 g Zucker 0.1—0.15 pCt. Stickstoff mehr wie oben erhalten.
- B. Versuche mit einem Gemenge von 2 Theilen Natronkalk, 1 Theil Natriumformiat und 10 pCt. Schwefel.  
Die Resultate waren bei Nitro- und Azoverbindungen die gleichen, bei Nitroprussidnatrium und den Nitraten der Schwermetalle aber noch niedriger, wie bei der Methode A<sup>1)</sup>.
- C. Versuche mit einem Gemenge gleicher Theile Natronkalk und Natriumformiat mit 10 pCt. Schwefel<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ich habe auf Antrag der Publikations-Kommission die ausführlichen analytischen Zahlenbelege, sowie die Angabe der nach den Methoden B und C erhaltenen Resultate weggelassen.

Die Resultate stimmten (ausgenommen Nitroprussidnatrium, welches hier bis 1 pCt. zu niedrige Resultate ergab) mit den in B erhaltenen überein.

D. Versuche mit einem Gemenge von 2 Theilen Natriumhyposulfit mit je 1 Theil Natronkalk und Natriumformiat.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche gegenüber der Goldberg'schen Methode wenigstens auch die Anwendbarkeit meiner Methode bei gewissen Nitraten, sowohl bei Ab- als bei Anwesenheit organischer Stoffe nachgewiesen worden war, handelte es sich jetzt vor allem darum, die entschieden verbesserungsfähige Methode allgemein anwendbar zu machen. Bei den zu diesem Zwecke vorgenommenen zahlreichen, vergleichenden Bestimmungen ergaben sich folgende wichtige Verhaltungsmaassregeln, die sich bei den nachstehenden Versuchen trefflich bewährten. Ich glaube, dass bei Berücksichtigung dieser Regeln auch die Methoden A, B und C befriedigende Resultate ergeben werden, musste mich jedoch vorläufig darauf beschränken, dieselben nur für die untenfolgende Methode D zu prüfen.

1. Die wichtigste Bedingung zur Erlangung genauer Resultate sowohl nach der Will-Varrentrapp'schen als nach meiner Methode ist die völlige Vermeidung eines Kanals in der vorzulegenden Masse. Aus diesen Gründen eignet sich reiner Natronkalk durchaus nicht als Vorlage. Meines Wissens hat zuerst Kjeldahl (Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 380) auf diese Fehlerquelle aufmerksam gemacht und sucht in ihr mit Recht die Ursache der verschiedenen Resultate, welche man bei der Prüfung der Natronkalkmethode erhalten hat. Kjeldahl vermeidet das Sintern des Natronkalkes durch Beimischung von reinem Zucker, leider habe ich diesen Vorschlag nur noch bei einigen Versuchen benutzen können, da ich zu meinem grossen Nachtheile erst zu spät auf die Angaben Kjeldahl's aufmerksam wurde.

Bei allen folgenden Versuchen verwendete ich als Vorlage eine Mischung gleicher Theile Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumformiat, oder, um an letzteren zu sparen, eine solche von 2 Theilen Natronkalk und je 1 Theil Natriumhyposulfit und Natriumformiat. Nachdem die ziemlich fein gepulverte Mischung und die Substanz eingefüllt ist, wird die Röhre in vertikaler Richtung so lange geklopft, bis sich die Masse überall an den Wandungen dicht angelegt hat und sich nicht mehr setzt. Hierauf wird die oben erwähnte, fein gepulverte Vorlegemasse eingefüllt und ebenfalls durch Anklopfen der Röhre dieselbe vollständig ausfüllend gemacht; dasselbe geschieht mit dem grobpulverigen Natronkalk. Es darf also in der Röhre nirgends eine Spur eines Kanals sichtbar sein. Bei der nun folgenden Erhitzung entsteht eine sehr poröse, die Röhre bis zum Schluss der Verbrennung nahezu ausfüllende Masse. Ist dieselbe auf mehr als die Hälfte ihrer Länge während der Operation zusammengesintert, so verdienen die

erhaltenen Resultate nicht volles Vertrauen. Eine Verstopfung beim Erhitzen findet niemals statt, wenigstens habe ich eine solche bei meinen vielen Versuchen niemals beobachtet. Die Nichtberücksichtigung des Einflusses des Kanals mag auch die Ursache sein, warum mit der Ruffle'schen Methode von verschiedenen Seiten so verschiedene Zahlen erhalten wurden; vielleicht giebt dieselbe und ebenso die Tamm-Guyard'sche bei Anwendung obiger Masse als Vorlage gleichfalls gute Resultate. In der richtigen Erhitzung der Vorlegemasse liegt nun der weitere Ausfall der Operation. Wird die Hitze zu gross, so ist ein bedeutendes Sintern unvermeidlich und die Resultate fallen zu niedrig aus, ist die Hitze nicht stark genug, so destilliren bei den flüchtigeren Substanzen stickstoffhaltige Verbindungen über, die sich der Titration entziehen. Bei den meisten, besonders bei allen unorganischen Verbindungen, genügt es, die Vorlegemasse gerade zum beginnenden Glühen zu erhitzen.

Bei Nitraten der Schwermetalle findet, da die Verbrennungsprodukte nur aus Ammoniak, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff bestehen, bei starkem Erhitzen der Vorlagemasse leicht eine geringe Dissociation des Ammoniaks statt, weshalb sich ein Zusatz von 1 bis 2 g Zucker empfiehlt, falls nicht schon organische Substanzen zugegen sind.

2. Die vorgelegte, dicht anliegende Masse muss eine bestimmte Länge besitzen. Es ergab sich, dass eine Länge von 15 cm für alle untersuchten Verbindungen ausreichte, dass aber eine grössere Länge (bis 20 cm) in solchen Fällen empfehlenswerth ist, wo die Verbrennung nicht sorgfältig überwacht werden kann.

3. Eine Verbrennung in 45 cm langem Rohre nehme etwa 1 Stunde in Anspruch. Nur zu rasche Verbrennung ist schädlich; ich regulire die Verbrennung so, dass in der Sekunde etwa eine Blase durch die vorgelegte Flüssigkeit streicht.

4. Sobald die vorgelegte Säure trübe wird oder eine mehr wie gelbliche Färbung annimmt, ist die Verbrennung misslungen. In den meisten Lehrbüchern findet sich angegeben, wie man bei der Bestimmung einer trüben Säure zu verfahren habe; nach meinen Erfahrungen spare man sich jede Bestimmung in einer solchen Flüssigkeit. Während durch zu starkes Erhitzen eine Dissociation des Ammoniaks stattfinden kann, erhält man bei zu schwacher Hitze ein Destillat wie beschrieben. Der Fehler durch Dissociation beträgt aber höchstens 0.2 pCt., während in letzterem Falle Fehler von 2 bis 6 pCt. auftreten.

5. Es empfiehlt sich, von der zu verbrennenden Substanz nicht mehr wie 0.5 g, bei sehr stickstoffreichen Substanzen (über 20 pCt. Stickstoff) nicht mehr wie 0.3 g anzuwenden, da unter dieser Bedingung auch der weniger Geübte befriedigende Resultate erhält.

6. Das die Substanz enthaltende Gemenge sei nach dem Aufklopfen noch 12 bis 15 cm, das vorzulegende Gemenge 15 bis 20 cm, die Natronkalkschicht 5 bis 10 cm lang, je nach dem Grade der Flüchtigkeit der betreffenden Substanz. (Siehe hierzu die Bemerkungen Goldberg's, l. c. S. 2551, über Azoverbindungen, welche auch für Hydrazinverbindungen gelten.)

1. Kaliumnitrat. Berechnet 13.86 pCt. Stickstoff.  
0.7175 g ergaben 0.0994 g Stickstoff = 13.85 pCt.  
0.5458 g ergaben 0.07518 g Stickstoff = 13.77 pCt.
2. Silbernitrat. Berechnet 8.23 pCt. Stickstoff.  
0.3383 g ergaben 0.028 g Stickstoff = 8.25 pCt.  
0.4655 g ergaben 0.0385 g Stickstoff = 8.27 pCt.  
0.705 g + 1 g Zucker ergaben 0.0574 g Stickstoff = 8.14 pCt.
3. Merkuronitrat. Berechnet 5 pCt. Stickstoff.  
1.3805 g ergaben 0.0686 g Stickstoff = 4.97 pCt.  
0.9465 g ergaben 0.0455 g Stickstoff = 4.80 pCt.  
0.9745 g + 2 g Zucker ergaben 0.0476 g Stickstoff = 4.88 pCt.
4. Bleinitrat. Berechnet 8.45 pCt. Stickstoff.  
0.9305 g ergaben 0.0784 g Stickstoff = 8.43 pCt.  
1.120 g + 2 g Zucker ergaben 0.09338 g Stickstoff = 8.33 pCt.
5. Strychninnitrat. Berechnet 10.60 pCt. Stickstoff.  
0.201 g ergaben 0.02142 g Stickstoff = 10.60 pCt.
6. Nitroprussidnatrium. Berechnet 28.13 pCt. Stickstoff.  
0.316 g ergaben 0.08918 g Stickstoff = 28.20 pCt.  
0.332 g ergaben 0.0938 g Stickstoff = 28.15 pCt.
7. Trinitromethyltoluidin. Berechnet 21.87 pCt. Stickstoff.  
0.2005 g ergaben 0.0441 g Stickstoff = 21.90 pCt.
8. *p*-Nitrobenzylidenaceton. Berechnet 7.33 pCt. Stickstoff.  
0.332 g ergaben 0.02422 g Stickstoff = 7.30 pCt.
9. Nitrozimmtsäureäthyläther. Berechnet 6.33 pCt. Stickstoff.  
0.3728 g ergaben 0.0224 g Stickstoff = 6.01 pCt.
10. Nitrosalicylsäure. Berechnet 7.65 pCt. Stickstoff.  
0.4626 g ergaben 0.0350 g Stickstoff = 7.56 pCt.
11. *m*-Nitrozimmtaldehyd. Berechnet 7.91 pCt. Stickstoff.  
0.2783 g ergaben 0.02198 g Stickstoff = 7.89 pCt.
12. Phenylamidoazobenzolmonosulfosaures Natrium. Gefunden nach Dumas 11.10 pCt. Stickstoff.  
0.361 g ergaben 0.0392 g Stickstoff = 10.85 pCt.
13. Hydrazinverbindung des Nitrozimmtaldehyds. Berechnet 15.73 pCt. Stickstoff.  
0.2642 g ergaben 0.0420 g Stickstoff = 15.89 pCt.

14. Morphin. Berechnet 4.62 pCt. Stickstoff.

0.2441 g ergaben 0.0119 g Stickstoff = 4.50 pCt.

15. Indigotin aus Propiolsäure. Berechnet 10.68 pCt. Stickstoff.

0.341 g ergaben 0.03598 g Stickstoff = 13.55 pCt.

Die in dieser Versuchsreihe erhaltenen Resultate sprechen für eine allgemeine Anwendbarkeit der Methode sowohl bei organischen wie bei anorganischen Stickstoffverbindungen. Nur bei Diazoverbindungen sind die Resultate noch unbrauchbar. Nach den Methoden A, B und C wurde bei diesen Verbindungen keine Spur Ammoniak gebildet, bei Methode C jedoch wurde für Diazosalicylsäure eine 3.45 pCt. Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak erhalten. Wahrscheinlich lassen sich auch hier bei Anwendung längerer Röhren noch befriedigende Resultate erzielen. Dass Indigo, Morphin und ähnliche Verbindungen, bei welchen man die Will-Värrentrapp'sche Methode bisher als nicht anwendbar betrachtete, schon mit dieser befriedigende Resultate geben, wenn man die Entstehung eines Kanals möglichst vermeidet, hat bereits Kjeldahl (l. c.) gezeigt. Schliesslich will ich noch erwähnen, dass einige neue Versuche, bei denen ein Gemenge von 1 Theil Zucker mit 20 Theilen Natronkalk als Vorlegemasse diente, gleichfalls sehr befriedigend ausfielen. Den HHrn. Prof. W. von Miller, Privatdozent Dr. Zimmermann, Dr. Gattermann und vor allem Hrn. Dr. Goldberg, welcher mir das ganze bei seinen Versuchen erübrigte Material überliess, spräche ich für die gütige Zuwendung chemisch reiner Verbindungen meinen herzlichsten Dank aus.

Hannover. Chem. Laborat. der königl. Thierarzneischule.

161. Carl Hell und R. Rempel: Ueber einige Derivate der Normalkorksäure.

(Eingegangen am 13. März.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Derivate der normalen Korksäure, welche der Eine von uns gemeinschaftlich mit Fr. Gantter<sup>1)</sup> schon früher veröffentlicht hatte, theilen wir weitere Beobachtungen mit, welche wir bei der Einwirkung wässriger und alkoholischer Alkalilösungen auf die Mono- und Dibromkorksäure gemacht haben.

Als Ausgangsmaterial diente uns eine grössere Menge reiner Korksäure, welche wir in der bekannten Weise durch Oxydation des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 142.

Ricinusöls mittelst Salpetersäure dargestellt hatten. Wir haben bei dieser Gelegenheit auch noch andere Oele, namentlich eine grössere Menge Rüböl oxydirt, um zu erfahren, ob dasselbe nicht als Ersatz für das theurere Ricinusöl dienen könnte, haben aber keine günstigen Resultate dabei erzielt. Während aus 2 kg Rüböl nur etwa 15 g reine Korksäure erhalten wurden, gab dieselbe Quantität Ricinusöl bei genau in gleicher Weise eingehaltenen Versuchsbedingungen mehr als das 10fache, über 150 g reiner Korksäure. Die Bromirung der Korksäure geschah in der schon früher beschriebenen Weise. Geschmolzene und fein gepulverte Korksäure wurde mit  $\frac{1}{1000}$  ihres Gewichts amorphen Phosphors innig zusammengerieben und in Mengen von je 10 g mit 4.5—5 ccm Brom in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade erhitzt. Nachdem die Farbe des Broms verschwunden, wurden die Röhren geöffnet und ihr Inhalt mit warmem Wasser behandelt, wobei der grösste Theil in Lösung ging, während ein schweres schlammiges Pulver von Dibromkorksäure zurückblieb, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser vollends ganz rein erhalten werden konnte. Der in dem heissen Wasser gelöst gebliebene Theil schied sich beim Erkalten zunächst als schweres Oel ab, das bald erstarrte. Die fest gewordene leicht zu zerdrückende Masse wurde durch Ausbreiten auf Filtrirpapier getrocknet, fein zerrieben und mit Aether behandelt, wobei unveränderte Korksäure zurückblieb. Die ätherische Lösung hinterliess einen krystallinisch-erstarrenden Rückstand, welcher beim Behandeln mit warmem Wasser wieder etwas Dibromkorksäure ungelöst zurückliess, während durch theilweises Erstarrenlassen der sich beim Erkalten der wässerigen Lösung ölarartig abscheidenden Produkte und Trennung des fest gewordenen von dem flüssig gebliebenen mittelst des Saugfilters eine weitere Menge von Dibromkorksäure und Korksäure abgeschieden werden konnte. Die flüssig gebliebenen Antheile liess man wieder erstarren, was jetzt bedeutend längere Zeit erforderte, und behandelte sie in der angegebenen Weise successive mit Aether und Wasser, und dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis sich keine Dibromkorksäure und Korksäure mehr ausschied und ein nach Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten einheitliches Produkt vorzuliegen schien. Wie unsere Beobachtungen bei der Darstellung der Oxykorksäure jedoch gezeigt haben, ist es auf diese Weise schwer, zu einem ganz reinen Präparat zu gelangen. Wird die successive Behandlung mit Aether und Wasser nicht sehr häufig wiederholt, so enthält dasselbe stets noch beträchtliche Mengen von Korksäure und Dibromkorksäure, wie es scheint in ziemlich gleichem molekularem Verhältniss, so dass die Verunreinigung durch die Analyse nicht erkannt werden kann. Wir haben daher nach einem besseren Trennungsmittel gesucht, und in dem Chloroform, worin die Korksäure fast nicht, und auch die Dibromkorksäure schwer löslich ist,

wenigstens theilweise ein solches gefunden. Die Analyse der durch wiederholte Chloroformbehandlung gereinigten Monobromkorksäure entsprach jedoch auch nur sehr annähernd den berechneten Werthen. Es wurde jetzt bedeutend zu viel Brom und zu wenig Kohlenstoff erhalten. Das Chloroform hatte wohl die Korksäure, nicht aber die Dibromkorksäure zu beseitigen vermocht. Durch wiederholtes Behandeln des mit Chloroform gereinigten Präparats mit lauwarmem Wasser (höchstens 35°) wodurch die Monobromkorksäure in ein Oel verwandelt wurde, das durch Absaugen von der pulverig bleibenden Dibromkorksäure getrennt werden konnte, gelang es ein auch den Ansprüchen der Analyse genügendes Präparat zu erhalten.

Eine Brombestimmung ergab 31.9 pCt. Brom, während die Formel 31.6 pCt. Brom verlangt. Die reinste auf diese Weise erhaltene Monobromkorksäure ist eine weisse krystallinische Substanz, die bei 100—101° schmilzt und beim Erkalten langsam zu einer paraffinartigen Masse erstarrt. In Aether und Alkohol ist sie äusserst leicht, in Chloroform beträchtlich und vollständig, in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. In kaltem Wasser löst sie sich wenig, in heissem dagegen in jedem Verhältniss und beim Erkalten scheidet sie sich als schweres Oel ab, das erst nach Verdunsten des überschüssigen Wassers zu einer krystallinischen Masse zu erstarren beginnt. In Berührung mit Wasser wird sie schon bei 30—35° in ein Oel verwandelt. Bei 140—150° fängt sie an, sich unter Bromwasserstoffabspaltung zu zersetzen.

Bezüglich der Dibromkorksäure haben wir den früheren Angaben nur wenig hinzuzufügen. Wir erhielten sie in glasglänzenden, zu Büscheln vereinigten schönen Nadeln, die bei 173° schmelzen, in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht, in Chloroform, Benzol, Ligroin und kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Wenig über den Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sie sich unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobromkorksäure erhielten Gantter und Hell eine kleine Menge einer bei 165 bis 170° schmelzenden Säure, welche sie als Suberconsäure  $C_8H_{12}O_4$  ansprachen, von welcher jedoch wegen der ungenügenden Menge keine Analysen gemacht werden konnten. Wir haben diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt, und zunächst auch eine zwischen 150—170° schmelzende schwerlösliche Säure erhalten. Als wir jedoch diese Säure wiederholt umkrystallisirten, stieg der Schmelzpunkt immer höher und schliesslich wurde eine kleine Menge eines Körpers erhalten, welcher bei 225—230°, ohne vollkommen zu schmelzen, in Nadeln sublimirte und der sich in vielem Wasser erst nach längerem Kochen löste. Aus den vereinigten Mutterlaugen dagegen wurde wieder eine Säure vom Schmelzpunkt 150—170° erhalten. Als dieselbe aus star-

ker Salpetersäure umkrystallisirt wurde, erhielt man durch Zerstörung der höher schmelzenden Säure, reine Korksäure. Die letztere durch blosses Umkrystallisiren aus Wasser aus dem Säuregemenge zu isoliren, gelang dagegen nicht, und auch ein Versuch durch Ueberführen in das Baryumsalz und Umkrystallisiren des letzteren eine Trennung herbeizuführen hatte, vielleicht wegen Mangel an Substanz, nur theilweisen Erfolg. Wir konnten jedoch soviel constatiren, dass die aus den letzten Mutterlaugen des Baryumsalzes abgeschiedene Säure bei 180—195° schmolz, während die aus dem auskrystallisirten Baryumsalz erhaltene Säure, in ihrem Schmelzpunkt 145—150° dem der Korksäure sich näherte.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Korksäure mit der erwähnten hochschmelzenden Säure eine sehr schwierig zu trennende Mischung vielleicht eine Molekülverbindung eingelit, wenn nicht, und dies darf noch keineswegs als ausserhalb der Grenzen der Möglichkeit liegend betrachtet werden, noch eine dritte Säure vom Schmelzpunkt 170—180° existirt, welche wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins der Korksäure und der höher schmelzenden Säure nicht isolirt werden konnte. Die Thatsache, dass beim Umkrystallisiren dieses Säuregemenges aus starker Salpetersäure reine Korksäure erhalten werden konnte, darf hier nicht als die Nichtexistenz einer dritten Säure beweisend angeführt werden, denn ebenso gut wie die über 225° schmelzende Säure konnte auch eine andere ungesättigte Säure von niedrigerem Schmelzpunkt oxydirt worden sein.

Wir hielten diese am höchsten schmelzende Säure anfänglich für die Suberconsäure, doch belehrten uns ihre Analysen und die ihrer Salze, sowie die weitere Untersuchung, dass sie nicht zwei, sondern vier Wasserstoffatome weniger als die Korksäure enthielt, und dass sie daher nicht aus der Mono-, sondern aus der Dibromkorksäure entstanden sein musste. In der That ergaben denn auch die schon früher beschriebenen Reinigungsversuche der Monobromkorksäure, dass dieselbe ausserordentlich schwierig von Dibromkorksäure zu befreien ist, und dass die zu der Behandlung mit alkoholischem Kali angewandte Monobromkorksäure noch bis zu 20 pCt. Dibromkorksäure enthielt.

Das Hauptprodukt der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Monobromkorksäure war jedoch eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure, welche sich durch Zersetzen des im alkoholischen Filtrat enthaltenen Kaliumsalzes nach dem Abdampfen des Alkohols mittelst Schwefelsäure frei machen und durch weitere Concentration und Ausziehen mit Aether isoliren liess. Nach dem Auflösen in Wasser und Eindampfen hinterbleibt sie als gelblicher Syrup, der stark sauer reagirte, und der nach dem Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat einen weissen, voluminösen Niederschlag



gab, dessen Silbergehalt zu 51.7 pCt. Silber bestimmt wurde, während oxykorksaures Silber 53.4 pCt. äthoxykorksaures Silber 50.0 pCt. Silber verlangt.

Dieses Resultat liess schon vermuthen, dass die abgeschiedene Säure ein Gemenge von Oxykorksäure und Aethoxykorksäure sei, und nach vielen vergeblichen Versuchen, gelang uns die Trennung der beiden Säuren durch Ueberführung in das Zinksalz in recht befriedigender Weise. Das oxykorksaure Zink ist in Wasser schwer löslich, und bleibt daher beim Neutralisiren des sauren Syrups mit Zinkcarbonat neben dem Ueberschuss des letzteren grösstentheils ungelöst zurück, während das Filtrat, aus welchem sich im Laufe der Concentration noch weitere Mengen von oxykorksaurem Zink ausscheiden, welche durch Filtriren entfernt werden können, schliesslich zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, aus der durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Extraktion mit Aether die reine Aethoxykorksäure erhalten werden kann.

Alkoholisches Kali wirkt somit im wesentlichen derartig auf Monobromkorksäure ein, dass sich ein Gemenge von Aethoxykorksäure und Oxykorksäure und zwar die erstere in vorwiegender Menge bildet.

Die Aethoxykorksäure,  $C_6H_{11}(OC_2H_5)(COOH)_2$ , ist ein schwach gelb gefärbter Syrup in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, unkrystallisirbar selbst bei Temperaturen von unter  $-40^\circ$ , bei der Destillation beginnt sie sich gegen  $130^\circ$  unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung und Bildung eines gegen  $230-300^\circ$  siedenden, auch mit Wasserdämpfen flüchtigen Oels von penetrantem nicht unangenehmen Geruch zu zersetzen. Die Elementaranalyse ergab

55.19 pCt. Kohlenstoff; 8.16 pCt. Wasserstoff.

Die Formel  $C_{10}H_{18}O_5$  verlangt:

55.05 pCt. Kohlenstoff; 8.26 pCt. Wasserstoff.

Ihre Salze hinterbleiben meist als gummiartige Massen, die allmählich krystallinisch werden.

Das Silbersalz ist ein voluminöser, schlammiger Niederschlag, der getrocknet eine spröde hornartige schwach gelbliche Masse bildet. Silbergehalt: Gefunden 49.8 pCt.; berechnet für  $C_{10}H_{16}O_5Ag_3$  50.0 pCt. Silber.

Das Bariumsalz hinterbleibt beim Eindampfen als gummiartige Masse die bei längerem Stehen über Schwefelsäure in ein feines Krystallpulver zerfällt. Bariumgehalt: gefunden 38.6 pCt.; berechnet für  $C_{10}H_{16}O_5Ba$  = 38.8 pCt. Barium.

Das Bleisalz fällt in der Kälte als käsiger weisser Niederschlag heraus, der sich beim Erwärmen zu einer pflasterförmlichen Masse zusammenballt, die in der Kälte krystallinisch wird. In Wasser ist

es etwas, in Aether nicht löslich. Bleigehalt: gefunden 51.2 pCt.; berechnet für  $C_{10}H_{16}O_3Pb = 51.4$  pCt. Blei.

Das Zinksalz ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, beim Erhitzen der kalt gesättigten Lösung scheidet sich aber ein grosser Theil des Salzes als schweres Oel wieder aus, das sich beim Erkalten wieder löst. Die beim Verdunsten hinterbleibende gummiartige Masse wandelt sich im Exsiccator in ein krystallinisches Pulver um. Zinkgehalt: gefunden 22.8 pCt.; berechnet für  $C_{10}H_{16}O_3 \cdot Zn = 23.1$  pCt. Zn.

Das Kupfersalz schied sich beim Versetzen der Zinksalzlösung mit Kupfervitriol als dunkelgrüner Niederschlag ab, der sich beim Auswaschen wieder löste.

Die Oxykorksäure lässt sich, wie oben erwähnt, neben Aethoxykorksäure bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobromkorksäure erhalten und mittelst ihres schwer löslichen und krystallisirbaren Zinksalzes von dieser trennen. Einfacher und ohne Nebenprodukte erhält man dieselbe bei der Einwirkung wässriger Alkalien auf Monobromkorksäure. Man kocht Monobromkorksäure mit Kali- oder Natronlauge einige Zeit, zersetzt mit Schwefelsäure und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine syrupförmige Säure, welche allmählich krystallinisch erstarrt. Zu ihrer Reinigung verfahren wir in folgender Weise. Die wässrige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und diese Lösung durch eine gesättigte Lösung von Zinksulfat gefüllt. Das auf dem Saugfilter gesammelte Zinksalz wird dann in einer Porzellschale mit der erforderlichen Menge mässig concentrirter Schwefelsäure zersetzt, und die in der Zinksulfatlösung schwer lösliche und sich darin als fein krystallinischer Niederschlag ausscheidende Oxykorksäure abgesaugt, getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. Nachdem diese Operation noch einmal wiederholt wurde, war die Säure vollkommen rein.

Die Oxykorksäure  $C_9H_{11}(OH)(COOH)_2$  bildet blendend weisse, warzige Krystallkrusten von reinem, stark saurem Geschmack. Sie schmilzt zwischen  $110$  und  $112^\circ$ , erstarrt jedoch erst nach längerer Zeit und schmilzt dann schon zwischen  $90$ — $95^\circ$ , was wohl auf eine theilweise Anhydridbildung zurückzuführen ist. Erhitzt man sie längere Zeit bei  $110$ — $120^\circ$ , so verliert sie ein Molekül Wasser und verwandelt sich in ein gummiartiges, zähflüssiges Anhydrid von schwach saurem, adstringirendem Geschmack. Bei der trocknen Destillation zersetzt sie sich bei  $190$ — $200^\circ$  in Kohlensäure, Wasser und flüchtige, eigenthümlich riechende Oele. In kaltem Wasser löst sie sich langsam, in heissem schnell und krystallisirt beim Eindampfen in feinen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadelchen, die wiederum unter sich zusammenhängen und so harte Krusten bilden. Demnach ist kein Zweifel, dass die in der Abhandlung von Grantjer und Hell erwähnte,

bei 139° schmelzende Säure keine Oxykorksäure, sondern Korksäure ist, ein Irrthum, welcher auf die der Monobromkorksäure anhaftende und damals noch nicht erkannte Beimengung von Korksäure zurückzuführen ist.

Die Elementaranalyse ergab:

50.48 pCt. Kohlenstoff; 9.50 pCt. Wasserstoff.

Die Formel  $C_8H_{14}O_5$  verlangt:

50.53 pCt. Kohlenstoff; 7.37 pCt. Wasserstoff.

Ihre Salze krystallisiren gut.

Das Zinksalz fällt als weisser krystallinischer Niederschlag aus; die heiss gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten das Salz in feinen zu federförmigen Flocken vereinigten Nadelchen ab, welche  $2\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser enthalten. Gewichtsverlust bei 110° 14.4 pCt.; berechnet für  $C_8H_{12}O_5Zn \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  15.1 pCt.; Zinkgehalt des getrockneten Salzes: gefunden 25.67 pCt.; berechnet 25.69 pCt. Zink.

Das Magnesiumsalz scheidet sich als voluminöses fein krystallinisches schön weisses Pulver mit 1 Molekül Krystallwasser ab, das in viel Wasser löslich ist. Gewichtsverlust bei 110° 7.4 pCt. berechnet für  $C_8H_{12}O_5Mg \cdot H_2O = 7.8$  pCt.; Magnesiumgehalt des getrockneten Salzes: gefunden 11.00 pCt.; berechnet für  $C_8H_{12}O_5Mg = 11.32$  pCt. Magnesium.

Das Silbersalz ist ein weisser krystallinischer wasserfreier ziemlich beständiger Niederschlag. Silbergehalt: gefunden 53.26 pCt. berechnet für  $C_8H_{12}O_5Ag_2 = 53.39$  pCt. Silber.

Das Kupfersalz fällt in der Siedehitze als dunkelgrünes aus sehr feinen Blättchen bestehendes Pulver heraus. Kupfergehalt: gefunden: 24.80 pCt.; berechnet für  $C_8H_{12}O_5 \cdot Cu = 25.19$  pCt. Kupfer.

Das Nickelsalz ist ein grüner Niederschlag, das Calcium- und Bariumsalz sind leichtlösliche in feinen Blättchen krystallisirende Salze. Das Kaliumsalz krystallisirt aus der heissgesättigten alkoholischen Lösung in federförmigen Krystallen.

In analoger Weise wurde von uns die Einwirkung von wässrigem und alkoholischem Kali auf Dibromkorksäure untersucht. Beim Kochen von Dibromkorksäure mit etwas überschüssiger Kalilauge wurde nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether nach dem Verdampfen des letzteren eine geringe Menge einer braunen syrupförmigen Säure erhalten, welche ein ausserordentlich unbeständiges unter Reduktion zu metallischem Silber zersetzt werdendes Silbersalz und ein gummiartiges Bariumsalz lieferte, dessen Analyse jedoch keine brauchbaren Werthe ergab.

Greifbarere Resultate erhielten wir bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromkorksäure. Bei dem nach längerem

Kochen ausgeschiedenen Bromkalium findet sich auch das Kaliumsalz der schon früher erwähnten hochschmelzenden Säure, während in dem Alkohol ein leicht lösliches Kaliumsalz gelöst blieb, welches nach Entfernung des Alkohols durch Abdestilliren, Verdünnen mit Wasser und Abdampfen auf dem Wasserbad bei der Zersetzung mit Schwefelsäure erst nach dem Einengen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad allmählich eine braune ölige Schichte abschied, welche abgehoben und durch Auflösen in Aether von beigemengten Salztheilchen befreit, einen gelbbraunen Syrup bildete, der stark sauer schmeckte, nicht flüchtig war, sich aber bei 120—130° vollständig zersetzte. Ein daraus durch Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silber dargestelltes Silbersalz ergab 48.9 pCt. Silber, was auf ein Gemenge von dioxykorksaurem Silber (51.4 pCt. Silber) und diäthoxykorksaurem Silber (45.4 pCt. Silber) hinzudeuten scheint.

Unsere Versuche, unter Anwendung der gleichen Methoden, welche eine Trennung der Oxykorksäure von der Aethoxykorksäure ermöglicht hatten, eine Scheidung der Dioxy- und Diäthoxykorksäure herbeizuführen, erwiesen sich hier erfolglos. Dagegen gelang es uns durch wiederholtes Lösen des Syrups in Wasser und Ausschütteln mit wenig Aether, die Diäthoxykorksäure in reinem Zustand zu isoliren.

Die Diäthoxykorksäure  $C_6H_{10}(OC_2H_5)_2(COOH)_2$  ist der Aethoxykorksäure sehr ähnlich; sie bildet wie diese einen gelblichen, nicht krystallisirenden Syrup, der noch etwas zähflüssiger ist, und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst, in konzentrirten Salzlösungen aber unlöslich ist.

Die Elementaranalyse ergab:

55.17 pCt. Kohlenstoff; 8.12 pCt. Wasserstoff.

Die Formel  $C_{12}H_{22}O_6$  verlangt:

54.96 pCt. Kohlenstoff; 8.39 pCt. Wasserstoff.

Ihre Salze krystallisiren sehr schlecht.

Das Silbersalz erhielten wir als weissen voluminösen schlammigen Niederschlag, der beim Trocknen in eine gelbe spröde zusammenhängende Masse übergang. Silbergehalt: gefunden 45.3 pCt.; berechnet für  $C_{12}H_{20}O_6Ag_2 = 45.4$  pCt. Silber.

Das Zinksalz ist in Wasser leicht löslich, in heissem jedoch weniger als in kaltem, so dass beim Erhitzen der heiss gesättigten Lösung ein Theil des Salzes als gelbes Oel ausgeschieden wird. Beim Verdunsten hinterbleibt eine gummiartige Masse, die im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt.

Wichtiger und interessanter ist jedoch die bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Dibromkorksäure, bezw. auf die damit verunreinigte Monobromkorksäure, gleichzeitig, leider jedoch nur in sehr ge-

ringer Menge, entstehende hochschmelzende ungesättigte Säure,  $C_8H_{10}O_4$ , für welche wir den Namen Subercolsäure in Vorschlag bringen wollen.

Das Kaliumsalz dieser Säure ist neben Bromkalium in den in Alkohol unlöslichen Produkten der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromkorksäure enthalten, aus welchem sich durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Wasser die freie Säure verhältnissmässig leicht rein erhalten lässt.

Die Subercolsäure bildet ein weisses, feines, staubartiges Pulver, das gegen  $225-230^\circ$  ohne vorher vollkommen zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung und Verbreitung eines aromatischen Geruchs in langen haarförmigen Nadeln sublimirt. Mit Brom verbindet sie sich beim Erwärmen zu einem nicht erstarrenden angenehm riechenden Oel, das in heissem Wasser und Aether löslich ist, dessen Zusammensetzung wegen Mangel an Material bis jetzt noch nicht festgestellt werden konnte. Die Ausbeute an der Subercolsäure ist überhaupt eine so geringe, dass wir relativ grosse Mengen von Dibromkorksäure verarbeiten mussten, um nur die zu einer oberflächlichen Untersuchung genügende Quantität zu erhalten.

Die Elementaranalyse ergab:

56.61 pCt. Kohlenstoff; 6.03 pCt. Wasserstoff.

Die Formel  $C_8H_{10}O_4$  verlangt:

56.47 pCt. Kohlenstoff; 5.88 pCt. Wasserstoff.

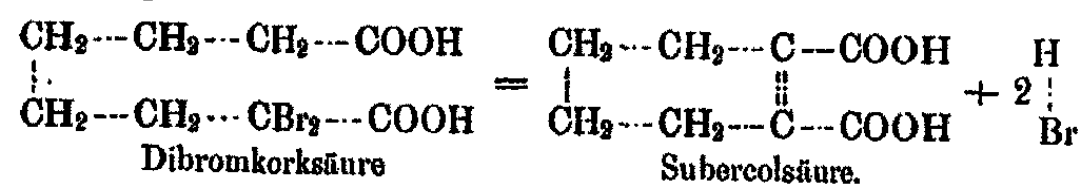
Das Silbersalz wird durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit Silbernitrat als schneeweisser, lichtbeständiger, sehr feiner und dichter Niederschlag erhalten. Silbergehalt: gefunden 58.6 pCt.; berechnet für  $C_8H_8O_4Ag_2 = 58.8$  pCt. Silber.

Das Bariumsalz scheidet sich beim Abdampfen der mit kohlen-saurem Baryt neutralisirten freien Säure beim Abdampfen in feinen blätterigen Krystallen aus. Bariumgehalt des getrockneten Salzes: gefunden 44.8 pCt.; berechnet für  $C_8H_8O_4.Ba = 44.9$  pCt. Barium.

Das Calciumsalz analog wie das Bariumsalz dargestellt, ist diesem ähnlich, nur etwas weniger leicht in Wasser löslich. Calciumgehalt: gefunden 18.9 pCt.; berechnet für  $C_8H_8O_4.Ca = 19.2$  pCt. Calcium.

Das Magnesiumsalz krystallisirt beim Eindampfen der durch Sättigen der Säure mit Magnesiumcarbonat bereiteten Lösung in breiten Blättern, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Es ist sehr leicht löslich in Wasser. Gewichtsverlust bei  $110^\circ$  15.2 pCt.  $C_8H_8O_4.Mg.2H_2O$  verlangt 15.8 pCt. Magnesiumgehalt des getrockneten Salzes: gefunden 12.9 pCt.; berechnet für  $C_8H_8O_4.Mg = 12.5$  pCt. Magnesium.

Ueber die Constitution dieser eigenthümlichen mit der Tetrahydrophthalsäure isomeren Säure müssen spätere Untersuchungen Aufklärung schaffen. Durch ihre Unschmelzbarkeit und Sublimirbarkeit nähert sie sich den aromatischen Dicarbonsäuren, und es ist für uns durchaus nicht unwahrscheinlich, dass bei dem Heraustreten des Bromwasserstoffs aus dem Molekül der Dibromkorksäure eine ringförmige Verkettung der Kohlenstoffatome eingetreten ist, etwa wie es folgende Gleichung ausdrücken soll:



Mit der bis jetzt bekannten aus der Pyromellithsäure dargestellten Tetrahydroorthophthalsäure ist die Subercolsäure nicht identisch. Ob sie es mit einer der drei übrigen möglichen ist, bleibt der zukünftigen Forschung vorbehalten.

Zum Schlusse wollen wir noch einige Oxydationsversuche erwähnen, welche wir mit der Monoxykorksäure und ihrem Aethylderivat angestellt haben, um womöglich Aufschluss über die Stellung der Hydroxylgruppe in derselben zu erhalten.

Während die Korksäure von Salpetersäure sehr schwierig weiter oxydirt wird, tritt die Einwirkung der Salpetersäure bei ihrem Oxyderivat schon bei gelindem Erwärmen mit ziemlicher Heftigkeit ein. Nachdem die Reaktion beendet und der Ueberschuss der Salpetersäure auf dem Wasserbade verjagt war, hinterblieb eine klebrige Krystallmasse, welche mit kohlsaurem Kalk neutralisirt, einen unlöslichen Rückstand von oxalsaurem Kalk und ein lösliches Calciumsalz lieferte, aus welchem nach dem Zersetzen mit Salzsäure Krystallkörner sich abschieden.

Dieselben wurden geschmolzen, gepulvert und mit Aether, der nur wenig auflöste, behandelt und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Erst nach einigen Stunden schieden sich warzenförmige Krystallaggregate ab, welche denen der unreinen Adipinsäure durchaus ähnlich sehen, und welche auch in ihrem Schmelzpunkt 146—148° der Adipinsäure entsprechen.

Zur weiteren Bestätigung wurde aus einem Theil der Krystalle das Silbersalz dargestellt, das beim Verbrennen 59.7 pCt. Ag hinterliess, während die Formel  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{Ag}_2$  60.0 pCt. Ag verlangt. Es unterliegt darnach keinem Zweifel, dass als wesentliche Oxydationsprodukte der Oxykorksäure nur Adipinsäure und Oxalsäure auftreten.

Zu ganz ähnlichen Resultaten führt auch die Oxydation der Aethoxykorksäure, nur dass, wie zum Voraus anzunehmen war, die Oxalsäure in grösserer Menge sich bildete.

Die Bildung der Adipinsäure und Oxalsäure aus der Oxykorksäure könnte dafür sprechen, dass das Bromatom nicht an dem einer Carboxylgruppe zunächst liegenden Kohlenstoffatom — an dem  $\alpha$ -Atom — eingetreten sei, sondern an dem etwas entfernten  $\beta$ -Atom.

Unter Zugrundelegung der Formeln



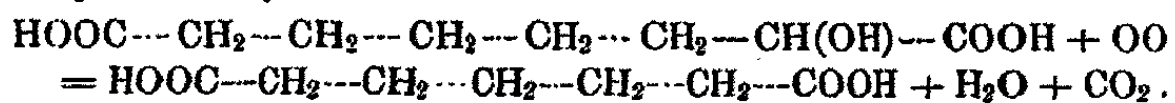
für die Monobromkorksäure und



für die Oxykorksäure erklären sich die beobachteten Resultate höchst einfach.

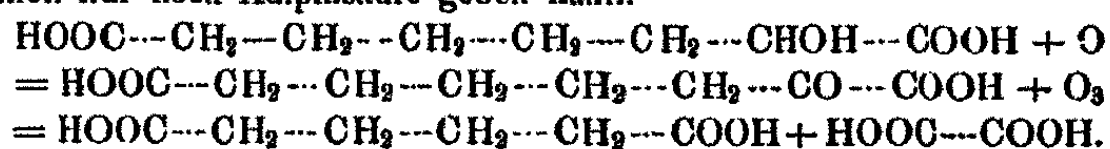
Allein gegen diese Auffassung lassen sich doch einige Bedenken erheben. Einmal ist die Thatsache, dass bei der direkten Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom in den Carbonsäuren, das Brom in das der Carboxylgruppe zunächst befindliche Kohlenstoffatom tritt, eine so allgemeine und erst wieder in der letzten Zeit bei der Monobromcapronsäure und -önanthylsäure bestätigte, dass es schwer fällt bei den Dicarbonsäuren andere Verhältnisse anzunehmen. Man könnte allerdings in dem Vorhandensein von zwei Carboxylgruppen, von denen jede eine anziehende Wirkung auf das Bromatom ausüben kann, einen Einfluss erblicken, der den Eintritt des Bromatoms an das einer Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom verhindert, sondern dasselbe zwingt an einer der Resultante dieser beiden Kräfte entsprechenden Stelle sich anzulagern. Dies wäre aber die Mitte des Moleküls. Es müsste dann eine  $\gamma$ -Bromkorksäure entstehen.

Zweitens ist die oxydirende Wirkung der Salpetersäure noch keineswegs aufgeklärt. Wenn man den Oxydationsvorgang so auffasst, dass durch denselben die Carboxylgruppe abgespalten und dadurch das zunächst liegende Kohlenstoffatom in die Carboxylgruppe übergeführt wird, ist es allerdings schwer das Auftreten von Adipinsäure durch Oxydation einer  $\alpha$ -Oxykorksäure zu begreifen, denn bei dieser Annahme müsste, wie dies die folgenden Formeln zeigen, Normalpimelinsäure entstehen, die als solche jedenfalls sehr schwierig weiter zu Adipinsäure oxydirt würde.



Allein die Sache liegt doch etwas anders. Die Neigung der Salpetersäure bei der Oxydation complicirterer Kohlenstoffverbindungen nicht Kohlensäure sondern Oxalsäure abzuspalten ist bekannt, und wenn man diese Thatsache auf die Oxydation der Oxykorksäure durch Salpetersäure anwendet, erklärt sich das Auftreten der Adipinsäure

auch bei vorhandener  $\alpha$ -Stellung der Hydroxylgruppe ohne Zwang. Jedenfalls wird zunächst die alkoholische Gruppe,  $\text{--CH(OH)}$ , in die CO-Gruppe verwandelt, und diese spaltet sich nun zugleich mit der Carboxylgruppe als Oxalsäure ab, während der Rest bei der Oxydation nur noch Adipinsäure geben kann.



Jedenfalls ist diese Oxydation der Oxykorksäure zu Adipinsäure ein weiterer Beweis für die normale Constitution der Oxydationskorksäure, denn die Adipinsäure muss wegen ihrer Synthese aus  $\beta$ -Jodpropionsäure als eine normale Säure angesehen werden.

Stuttgart. Chemisches Laboratorium des Polytechnikums  
(organisch-synthetische Abtheilung). März 1855.

162. L. Chasanowitz und Carl Hell: Ueber die Einwirkung  
des Broms auf Eugenol.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. März.)

Das Verhalten des Eugenols gegen Brom ist bis jetzt von Cahours<sup>1)</sup> und Wassermann<sup>2)</sup> näher untersucht worden, ohne dass es den beiden gelang, bei dieser Reaktion fassbare Produkte zu erhalten. Cahours giebt an, dass sowohl das Eugenol als auch das Aethyleugenol mit Brom klebrige, zähe, nicht flüchtige Produkte, welche nicht gereinigt werden konnten, bilden. Von Wassermann wurde zwar aus Aethyleugenol und Brom eine krystallisirte Verbindung dargestellt, welche als das Dibromid des einfach gebromten Aethyleugenols,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$ , betrachtet werden muss. Dagegen gelang es ihm unter keinen Umständen aus dem Eugenol, auch nicht mittelst der von Ladenburg<sup>3)</sup> bei der Darstellung eines krystallisirten Bromids des Anethols erfolgreich angewandte Methode — Eintröpfeln von Brom in die abgekühlte ätherische Lösung des Eugenols — eine krystallisirte Verbindung zu erhalten. Es resultirte stets eine dunkelbraune, dickflüssige Masse, welche weder entfärbt noch bei der stärksten Abkühlung krystallisirt erhalten werden konnte.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 108, 320.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 179, 383.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 94.



Trotz dieser zu einer Wiederholung der Versuche wenig einladenden Angaben haben wir, veranlasst durch analoge Untersuchungen mit dem Anethol, welche uns verhältnissmässig leicht zu krystallisirten Produkten führten und deren genauere Mittheilung in nächster Zeit erfolgen soll, auch die Einwirkung des Broms auf Eugenol in den Kreis unserer Beobachtungen gezogen, sind aber dabei zu ganz anderen Resultaten gelangt.

Nimmt man nur wenig Brom (1—2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Eugenol), so erhält man allerdings keine oder erst nach langer Zeit krystallisirende Produkte. Lässt man jedoch mindestens 3 Moleküle Brom auf 1 Molekül Eugenol einwirken, entweder dass man in einem verschlossenen Raum das Brom langsam von dem Eugenol absorbiren lässt oder besser, dass man in das mit dem gleichen Volumen Aether verdünnte Eugenol das Brom langsam eintropfen lässt, so erhält man nach kurzer Zeit eine feste harte Masse, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol von dunkel gefärbten schmierigen Produkten befreit und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten werden kann.

Sie bildet dann starkglänzende quadratische oder stumpfe rhombische Tafeln, welche zwischen 118—119° schmelzen und in ihrer Zusammensetzung einem

Dibromeugenoldibromid,  $C_6HBr_2(OCH_3)(OH)C_3H_5Br_2$ , entsprechen.

Zwei Brombestimmungen ergaben:

66.50 und 66.46 pCt. Br;

die Formel  $C_{10}H_{10}Br_4O_2$  verlangt: 66.4 pCt. Br.

Das Dibromeugenoldibromid ist in kaltem Alkohol und auch in Aether schwer löslich. Zinkstaub wirkt auf die heisse alkoholische Lösung sehr energisch ein unter Entziehung von 2 Atomen Brom. Es bildet sich Dibromeugenol,  $C_6HBr_2(OCH_3)(OH)(C_3H_5)$ , das in Alkohol sehr leicht löslich ist, und daher erst aus der ganz concentrirten alkoholischen Lösung herauskrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten seiner kalten alkoholischen Lösung wird es in schönen glänzenden prismatischen Krystallen des hexagonalen Systems erhalten. Es schmilzt gegen 59°. Eine Brombestimmung ergab: 49.56 pCt. Br. Die Formel  $C_{10}H_{10}Br_2O_2$  verlangt: 49.68 pCt. Br. Durch Brom wird es wieder in das ursprüngliche Dibromid verwandelt.

Eine genauere Untersuchung dieser Verbindungen und ihrer Derivate wird gegenwärtig im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Stuttgart. Chem. Laboratorium des Polytechnikums

(organisch-synthet. Abtheil.). März 1885.

168. Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

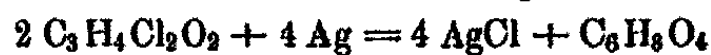
Erster Theil.

(Eingegangen am 9. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

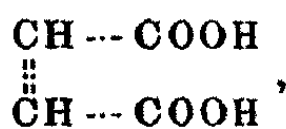
Vor längerer Zeit, im Jahre 1877, haben wir der Gesellschaft in wenigen Worten mitgetheilt, dass bei Einwirkung von sogenanntem molekularem Silber auf in Benzol gelöste  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure, je nachdem zwei Moleküle der Säure mit zwei oder mit vier Atomen Silber in Reaktion treten, eine bei 185° schmelzende chlorhaltige Säure von der Zusammensetzung einer Dichloradipinsäure nach Gleichung:



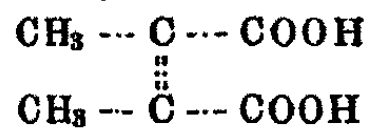
entstehe oder sich, vermuthlich der Gleichung:



entsprechend, eine chlorfreie Säure der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$  bilde, welche entweder mit der Hydromuconsäure identisch sei, oder wahrscheinlicher noch zu dieser im Verhältnis der Isomerie stehe<sup>1)</sup>. Im Jahre 1882 hat sodann der Eine von uns auf der 55. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Eisenach der chemischen Sektion weitere Mittheilungen über die in Rede stehende Reaktion gemacht und namentlich dargelegt, dass in der That in der chlorfreien der unter allen Umständen bei Einwirkung von Silber auf  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure neben einander entstehenden beiden Säuren eine mit der Hydromuconsäure isomere Verbindung vorliege, dass diese als ein Derivat der Acetylendicarbonsäure:



aus letzterer durch Eintritt von zwei Methylradikalen an Stelle von 2 Wasserstoffatomen entstanden, aufgefasst und demnach als Dimethylacetylendicarbonsäure (Dimethylfumarsäure):



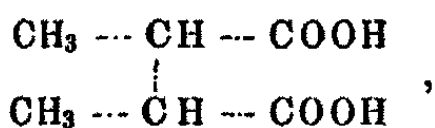
angesprochen werden dürfe. Ferner wurde der Beweis dafür erbracht, dass diese Säure identisch sei mit der nach den Untersuchungen von

<sup>1)</sup> Vergleiche diese Berichte X, 1503: Vorläufige Mittheilung über das Verhalten der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure gegen molekulares Silber.

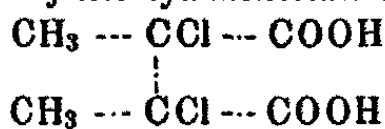
H. Weidel und M. v. Schmidt<sup>1)</sup> aus der Cinchonsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd nach Gleichung:



entstehenden, als Pyrocinchonsäure bezeichneten, von Roser<sup>2)</sup> unter den Oxydationsprodukten des Terpentins gefundene Säure, sowie der zuerst von Roser geäußerten Vermuthung ihrer Identität mit den von Schwannert<sup>3)</sup> als Metacamphresinsäure und Pyrocamphresinsäure beschriebenen Verbindungen beigetreten. Endlich wurde mitgetheilt, dass die Pyrocinchonsäure durch Jodwasserstoffsäure in eine Säure von der Zusammensetzung einer Adipinsäure übergehe, und diese bei 192° schmelzende Säure als Dimethyläthylendicarbonsäure oder Dimethylbernsteinsäure:



die neben der Pyrocinchonsäure bei Einwirkung von molekularem Silber auf  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure sich bildende Dichloradipinsäure aber als das  $\alpha$ -Dichlorsubstitut jener symmetrischen Dimethylbernsteinsäure:



angesprochen<sup>4)</sup>. Nach längerer Unterbrechung sind wir in der Lage gewesen, das Studium der beiden in Rede stehenden Säuren in neuerer Zeit wieder aufzunehmen und zu einem gewissen Abschlusse zu bringen, und so glauben wir denn die gewonnenen Resultate der Oeffentlichkeit nicht länger vorenthalten zu sollen, zumal mittlerweile das betreffende Gebiet auch von anderen Forschern betreten worden ist.

#### Darstellung der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure aus $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.

Zur Gewinnung der beiden Säuren aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure erhitzt man eine Lösung dieser in dem mehrfachen Volumen reinen Benzols unter Zusatz von etwa dem 4 fachen Gewichte sogenannten

<sup>1)</sup> Ueber die Bildung der Cinchomeronsäure aus Chinin und deren Identität mit Pyridindicarbonsäure; diese Berichte XII, 1146 und Weidel: Ueber das Cinchonin, Ann. Chem. Pharm. CLXXIII, 76. Vergleiche auch Weidel und Brix: Zur Kenntniss der Cinchonsäure und Pyrocinchonsäure; Monatshefte für Chemie III, 603; i. A. diese Ber. XV, 2381.

<sup>2)</sup> Ueber Pyrocinchonsäure und ihre Bildung aus Terpentinsöl; diese Berichte XV, 1318 und zur Kenntniss der Xeronsäure und Pyrocinchonsäure; diese Berichte XV, 2012.

<sup>3)</sup> Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Campher, ätherische Oele und Harze; Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 77.

<sup>4)</sup> Vergleiche Tageblatt der 55 sten Versammlung deutscher Naturforscher etc. zu Eisenach i. J. 1882, No. 7; auch Chemiker Zeitung VI, 1063.

molekularen Silbers am Rückflusskühler im Oelbade längere Zeit, 40—70 Stunden, eben bis zum Sieden der Flüssigkeit, indem man von Zeit zu Zeit, um der Bildung zusammenhängender Massen von Chlorsilber und metallischem Silber möglichst vorzubeugen, tüchtig umschüttelt, giesst dann die über dem Gemische von Chlorsilber und Silber befindliche braungelbe bis gelbbraune Flüssigkeit noch heiss ab, wäscht jenes Gemisch einige Male mit heissem Benzol aus und lässt die vereinigten klaren Flüssigkeiten erkalten. Es scheiden sich dann, vorausgesetzt, dass die Lösung nicht zu verdünnt ist, in welchem Falle man einen Theil des Benzols abdestillirt, kleine krümelige Krystalle ab, die aus Dichloradipinsäure bestehen, welche gesammelt, mit kaltem Benzol gewaschen, durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden können. Da die Dichloradipinsäure in kaltem Benzol nur ausserordentlich wenig löslich ist und auch in heissem sich nicht eben leicht löst, so enthält die von den Krystallen abgehende Benzol-Mutterlauge (M) kaum noch eine nennenswerthe Menge der Säure, wogegen in dem Gemische von Silber und Chlorsilber noch ein beachtenswerther Antheil der Säure sich befindet, wenn jenes nicht mit sehr grossen Mengen siedenden Benzols extrahirt wurde. Zur Gewinnung dieser Reste von Säure zieht man jenes Gemisch wiederholt mit kleinen Mengen heissen Wassers aus, verdunstet die vereinigten Flüssigkeiten bis fast zur Trockne und reinigt die dabei resultirenden Krystalle auf angegebene Weise. In der von der Dichloradipinsäure getrennten Benzollösung (M) befindet sich die Pyrocinchonsäure, wie schon gesagt, neben dem sehr geringen Reste von Dichloradipinsäure, sowie der etwa unverändert gebliebenen Dichlorpropionsäure und nicht näher definirbaren wahrscheinlich secundären Zersetzungsprodukten derselben. Zur Gewinnung der Pyrocinchonsäure destillirt man von »M« den grössten Theil des Benzols ab, lässt den Destillationsrückstand in einem verschlossenen Gefässe in der Kälte beiläufig 12 Stunden stehen, entfernt etwa noch ausgeschiedene Krystalle von Dichloradipinsäure und dunstet schliesslich von der Mutterlauge das Benzol bei gelinder Wärme, am besten durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in einem flachen Gefässe ab. Vermischt man dann das so resultirende meistens dunkelbraune Oel mit dem mehrfachen Volumen Wasser, so gehen unveränderte Dichlorpropionsäure, wie auch die entstandenen Nebenprodukte in Lösung, während die Pyrocinchonsäure anfangs ölig, bald aber blättrig krystallinisch werdend, zurückbleibt. Man reinigt die bräunlich gelbe Säure durch Umkrystallisiren aus heissem, mit wenig Alkohol vermischem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle oder noch leichter durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei sie sofort in blendend weissen Massen resultirt, auch wenn sie dunkelbraun gefärbt war.

Die Ausbeute an Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure bleibt weit hinter der theoretischen zurück, und scheint ausser von der Zeitdauer des Erhitzens und der molekularen Beschaffenheit des Silbers auch von anderen nicht näher anzugebenden Umständen abhängig zu sein, wie aus den folgenden Daten sich ergibt.

Angewandte Dichlorpropionsäure g	An- gewandtes Silber g	Dauer des Erhitzens Stunden	Ausbeute an	
			Pyro- cinchon- säure g	Dichlor- adipin- säure g
380	700	50	25	50
225	900	40	30	30
240	950	60	40	20
240	950	70	24	5
240	950	44	35	30
240	950	44	10	30

Zahlreiche Versuche, durch Aenderung der Bedingungen eine besseren Ausbeute zu erzielen, haben leider keinen Erfolg gehabt; erhitzt man die Dichlorpropionsäure mit der zur Bildung von Dichloradipinsäure oder Pyrocinchonsäure der Theorie nach erforderlichen Menge von Silber (je 143 Theile Säure mit 108 resp. 216 Theile Silber), so entsteht keineswegs allein Dichloradipinsäure resp. Pyrocinchonsäure, sondern stets ein Gemenge beider, aber es bleibt dann immer eine sehr grosse Menge von Dichlorpropionsäure unzersetzt, auch wenn man das Erhitzen länger als bei den oben angezogenen Versuchen geschah, fortsetzt. Wurde bei Innehaltung des Verhältnisses von 4 Theilen Silber auf 1 Theil Säure länger als 70 Stunden erhitzt, so schien dadurch die Ausbeute eher verringert als vermehrt zu werden. Von wesentlichem Einflusse auf die Ausbeute ist die Beschaffenheit des metallischen Silbers; je feiner vertheilt, »molekularer« dasselbe ist, um so besser wirkt es. Wir stellten ein solches Präparat dar durch Reduktion von frisch gefälltem, mit dem doppelten Gewichte Natronlauge von dem spec. Gewicht 1.35 übergossenen Chlorsilbers, durch Traubenzucker in der Wärme, und durch Auswaschen des hellgrauen, relativ voluminösen Produktes anfangs mit Essigsäure enthaltendem, schliesslich mit reinem Wasser. Das bei dem Prozess der Ueberführung der Dichlorpropionsäure in Dichloradipinsäure und Pyrocinchonsäure chemisch unverändert bleibende Silber ist, wahrscheinlich weil es seine »molekulare« Beschaffenheit eingebüsst hat, grobkörniger geworden ist, zur Darstellung neuer Mengen der Säuren nicht mehr recht geeignet, auch wenn man

das beigemengte Chlorsilber — durch Behandlung mit Ammoniak — aus ihm entfernt. Es empfiehlt sich deshalb, jenes Gemenge von Chlorsilber und Silber mit Natronlauge und Traubenzucker zu behandeln, das resultierende Silber in Silbernitrat, dieses in Chlorsilber überzuführen und erst das aus diesem auf dem angegebenen Wege der Reduktion entstehende Metall zu den Versuchen benutzen. Endlich ist es erforderlich zu der Darstellung der in Rede stehenden Säuren eine reine, zwischen 186—190° siedende  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure zu verwenden, namentlich auch eine solche, die eventuell durch Verweilen über Aetzkalk von beigemengtem Chlorwasserstoff befreit wurde und nach Beseitigung dieses nicht mehr stechend riecht. Als bei einem Versuche eine solche abnorme Säure, welche jedoch zwischen den richtigen Temperaturgrenzen siedete, angewandt wurde, resultierten fast nur ölige, dunkle Produkte von nicht bekannter Zusammensetzung.<sup>1)</sup> Erhitzt man Silber und Dichlorpropionsäure bei Ausschluss von Benzol auf ungefähr 180°, so vollzieht sich der Prozess in weit kürzerer Zeit. 50 g Säure mit 100 g Silber 4 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt lieferten 10 g Pyrocinchonsäure und aus 130 g Säure und 380 g Silber wurden unter gleichen Bedingungen 30 g Pyrocinchonsäure erhalten. Die Menge der bei beiden Versuchen zusammen resultierenden Dichloradipinsäure betrug nur ungefähr 5 g.<sup>2)</sup> Endlich wollen wir noch erwähnen, dass beim Erhitzen der Dichlorpropionsäure in Benzol mit einem Gemenge von Silber und Sand — zur Vermehrung der Berührungspunkte — die Ausbeute an Pyrocinchonsäure und Dichlor-

<sup>1)</sup> Wir haben mehrfach beobachtet, dass aus anscheinend reinem, zwischen 103—107° siedendem  $\alpha$ -Dichlorpropionitril bei Behandlung mit Schwefelsäure und Wasser (vgl. diese Berichte X, 262) eine stark salzsäurehaltige Dichlorpropionsäure resultierte, welche auch nach Beseitigung des Chlorwasserstoffs durch Verweilen über Kalk noch einen stechenden, von dem der Dichlorpropionsäure durchaus abweichenden Geruch zeigte. Von einem solchen Präparate ist oben die Rede. Vielleicht enthielten derartige Präparate durch Abspaltung von Salzsäure aus der Dichlorpropionsäure entstandene Chlorakrylsäure.

<sup>2)</sup> Ein Versuch, die  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure durch Erhitzen mit Silberamalgam in Benzol zu reduciren, hatte gar keinen Erfolg. Veranlassung zu dem Versuche gab der Gedanke, dass aus dem bei etwaiger Reaktion entstehenden Chlorsilber durch das metallische Quecksilber, unter Bildung von Chlorquecksilber, das Silber regenerirt werden könnte und dass es so möglich sein würde, mittelst einer kleinen in Quecksilber enthaltenen Menge Silber beliebig grosse Mengen von Chlorpropionsäure zu reduciren. Bei dem Versuche wurden 15 g Säure mit einem Amalgam aus 22.5 g Silber und 180 g Quecksilber 34 Stunden in Benzol erhitzt.

adipinsäure nicht vermehrt und auch der Bildungsprozess nicht beschleunigt wurde.<sup>1)</sup>

### I. Pyrocinchonsäure.

Pyrocinchonsäureanhydrid. Die Pyrocinchonsäure selbst ist nicht darstellbar, sondern existirt nur in Gestalt ihres Anhydrids, welches sich aber mit Basen zu Salzen vereinigt, die auf die eigentliche zweibasische Säure bezogen werden können; versucht man aus diesen die Säure durch mineralische Säuren in Freiheit zu setzen, so zerfällt sie sofort in Wasser und ihr Anhydrid. So ist denn auch die auf dem oben angegebenen Wege resultirende, als Pyrocinchonsäure bezeichnete Verbindung keineswegs die Säure selbst, sondern deren Anhydrid, und dem entsprechend wurde bei der Darstellung der Verbindung aus Dichlorpropionsäure und molekularem Silber regelmässig die Bildung von Wasser beobachtet. Durch diese spontane Anhydridbildung stellt sich die Verbindung, worauf schon Roser (a. a. O.) hingewiesen hat, an die Seite der ebenfalls der Reihe der ungesättigten Dicarbonsäuren  $C_n H_{2n-4} O_4$  angehörenden Xeronsäure,  $C_8 H_{12} O_4$ , welche von Fittig<sup>2)</sup> als ein bei der Darstellung des Citraconsäureanhydrids auftretendes Nebenprodukt beobachtet wurde und nach ihrem von Roser (a. a. O.) studirten Verhalten bei der Oxydation mittelst Chromsäure als Diäthylfumarsäure aufgefasst werden darf, sowie auch an die Seite der von C. L. Reimer<sup>3)</sup> aus Benzylcyanid erhaltenen Diphenylfumarsäure (Stilbendicarbonsäure),  $C_{16} H_{12} O_4$ . Beide Verbindungen existiren nur in ihren Salzen; bei der Zersetzung dieser mittelst stärkerer Säuren zerfallen sie sofort in Wasser und ihre Anhydride.

Die Elementaranalyse des Pyrocinchonsäureanhydrids, die mit Präparaten von 4 verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurde, führte zu Zahlen, welche zu der Formel  $C_6 H_6 O_3$  stimmen.

I.	0.2140 g	gaben	0.4496 g	Kohlensäure	und	0.1002 g	Wasser.
II.	0.2987 g	»	0.6284 g	»	»	0.1346 g	»
III.	0.4028 g	»	0.8418 g	»	»	0.1840 g	»
IV.	0.1332 g	»	0.2803 g	»	»	0.0585 g	»

<sup>1)</sup> Ob bei Anwendung von Dichlorpropionsäureäther, statt der freien Säure, die Ausbeute sich günstiger gestaltet, beabsichtigen wir durch Versuche festzustellen.

<sup>2)</sup> Ueber die Xeronsäure, ein neues Derivat der Citronensäure. Ann. Chem. Pharm. CLXXXVIII, 59.

<sup>3)</sup> Ueber die Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid und Phenyllessigsäure bei hoher Temperatur. Diese Berichte XIII, 742 und XIV, 1797.

Berechnet nach Formel $C_6H_6O_3$			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
$C_6$	72	57.1	57.3	57.4	57.0	57.3 pCt.
$H_6$	6	4.8	5.2	5.0	5.1	4.9 »
$O_3$	48	38.1	—	—	—	— »
	126	100.0				

Wie schon erwähnt, ist die Verbindung völlig identisch mit der zuerst von Weidel und Schmidt aus Cinchonsäure erhaltenen und später von Roser unter den Produkten der Oxydation des Terpentinöls gefundenen gleich zusammengesetzten Verbindung, für welche Weidel und Schmidt nach ihrer Entstehung aus Cinchonsäure den passenden Namen Pyrocinchonsäure vorgeschlagen haben.

Das Pyrocinchonsäureanhydrid bildet, übereinstimmend mit den Angaben Roser's, ähnlich der Benzoësäure, grosse, weisse, starkglänzende Blätter oder Tafeln, die sich sehr wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether oder Benzol, wie auch in Chloroform lösen, bei  $95.5^{01}$ ) schmelzen, bei  $223^0$  ohne wesentliche Zersetzung destilliren, leicht, schon beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren und sich ebenso leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen lassen.

Die krystallographischen Eigenschaften des Pyrocinchonsäureanhydrids sind von Hrn. Dr. Fock im mineralogischen Institut des Hrn. Prof. Groth festgestellt und von letzterem uns gütigst wie folgt mitgetheilt worden<sup>2)</sup>.

»Rhombisch  $a : b : c = 0.2010 : 1 : 0.3317$ . Tafelförmige Krystalle mit vorherrschenden  $b = (010) \infty \check{P} \infty$ , oder langprismatisch nach derselben Fläche und  $a = (100) \infty \bar{P} \infty$ . Am Ende  $r = (101) \bar{P} \infty$  und  $q = (011) \check{P} \infty$ .

Das aus Alkohol krystallisirte Präparat zeigt nur dünne Blättchen nach b.

Spaltbar b (010) vollkommen. Optische Axenebene für Roth und Gelb b (010), für Grün u. s. w. (001) o  $\check{P}$ .«

Die wässrige Lösung des Pyrocinchonsäureanhydrids reagirt stark sauer, schmeckt süss, hinterher im Schlunde brennend, und macht aus den Lösungen der Alkalicarbonate Kohlensäure frei, unter Bildung

<sup>1)</sup> Roser hat den Schmelzpunkt zu  $96^0$  gefunden; Weidel und Brix geben den der sublimirten Substanz zu  $95.1^0$ , den der aus Wasser krystallisirten zu  $94.2^0$  an.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Fock, Zeitschrift für Krystallographic VII, 48 und Brozina, Monatshefte f. Chem. III, 608.



von pyrocinchonsauren Salzen, welche der Formel  $C_6H_6Me_2O_4$  entsprechen. Aus den Lösungen dieser scheiden Mineralsäuren, wie schon gesagt, nicht die Säure selbst, sondern deren Anhydrid aus.

**Pyrocinchonsaures Natrium.** Zur Darstellung des Salzes wurde wiederholt eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat in gelinder Wärme mit einer gleichen Lösung von Pyrocinchonsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, dann zur Verflüchtigung der freien Pyrocinchinonsäure kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt und eingedunstet. Aus der ganz concentrirten Salzlösung scheidet sich das Natriumsalz (I) in Gestalt weisser, undeutlicher, blumenkohlartiger Formen mit  $1\frac{1}{2}$  Molekül Wasser ab.

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung mit reichlichen Mengen absoluten Alkohols, so wird das Salz in Form eines weissen, sehr voluminösen, kleisterartigen Niederschlages gefällt, welcher beim Trocknen auf einer porösen Thonplatte unter beträchtlicher Volumverminderung sich in eine weisse, krystallinische Masse verwandelt. Das so erhaltene lufttrockne Salz (III) entspricht der Formel  $(C_6H_6Na_2O_4)_2, \frac{1}{2}H_2O$ . Wäscht man das aus Wasser erhaltene Salz mit absolutem Alkohol und trocknet es dann (II), so entspricht es der Formel  $C_6H_6Na_2O_4, \frac{1}{2}H_2O$ .

0.2838 g lufttrocknen, aus Wasser erhaltenen Salzes (I) verloren bei  $120^\circ$  0.0189 g  $H_2O = 6.7$  pCt. und gaben 0.1998 g  $Na_2SO_4 = 22.8$  pCt. Na.

Die Formel  $C_6H_6Na_2O_4, \frac{1}{2}H_2O$  verlangt 6.6 pCt.  $H_2O$  und 22.8 pCt. Na.

0.2380 g des lufttrocknen Salzes II verloren bei  $130^\circ$  0.0105 g  $H_2O = 4.4$  pCt.  $H_2O$  und gaben 0.1750 g  $Na_2SO_4 = 23.8$  pCt. Na.

0.6582 g desselben Salzes gaben bei  $130^\circ$  0.0282 g  $H_2O = 4.3$  pCt.  $H_2O$ .

Die Formel  $C_6H_6Na_2O_4, \frac{1}{2}H_2O$  verlangt 4.5 pCt.  $H_2O$  und 23.3 pCt. Na.

0.2725 g des lufttrocknen Salzes III verloren bei  $135^\circ$  0.0075 g  $H_2O = 2.8$  pCt.  $H_2O$ .

0.1852 g des gleichen Salzes verloren bei  $130^\circ$  0.0042 g  $H_2O = 2.3$  pCt.  $H_2O$  und gaben 0.1365 g  $Na_2SO_4 = 23.9$  pCt. Na.

Die Formel  $(C_6H_6Na_2O_4)_2, \frac{1}{2}H_2O$  verlangt 2.3 pCt.  $H_2O$  und 23.9 pCt. Na.

- I. 0.2260 g bei  $120^\circ$  getrockneten Salzes gaben 0.1700 g  $Na_2SO_4$ .
- II. 0.2275 g des gleichen Salzes gaben 0.1750 g  $Na_2SO_4$ .
- III. 0.2775 g eines bei  $120^\circ$  getrockneten Salzes einer anderen Darstellung gaben 0.2060 g  $Na_2SO_4$ .

IV. 0.1810 g eines bei 120° getrockneten Salzes einer dritten Darstellung gaben 0.1365 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

V. 0.2688 g desselben Salzes gaben 0.2017 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

VI. 0.2688 g des gleichen bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.371 g  $\text{CO}_2$  und 0.082 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

VII. 0.4204 g des gleichen bei 140° getrockneten Salzes gaben 0.5838 g  $\text{CO}_2$  und 0.1340 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

VIII. 0.2590 g des gleichen bei 140° getrockneten Salzes gaben 0.3626 g  $\text{CO}_2$  und 0.0810 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet nach Formel		Gefunden							
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_4$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$\text{C}_6$	72 38.3	—	—	—	—	—	37.7	37.9	38.2 pCt.
$\text{H}_6$	6 3.2	—	—	—	—	—	3.4	3.5	3.5 »
$\text{Na}_2$	46 24.5	24.4	24.9	24.0	24.4	24.4	—	—	— »
$\text{O}_4$	64 34.0	—	—	—	—	—	—	—	— »
188 100.0.									

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Bleizucker und Quecksilberchlorid weisse Niederschläge, von denen ersterer unter dem Mikroskope un deutlich krystallinisch erscheint, mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung<sup>1)</sup>; Silbernitrat fällt die Lösung weiss, voluminös; das Silbersalz ist in Wasser sehr schwer löslich und wird am Lichte kaum verändert.

Das saure Natriumsalz der Pyrocinchonsäure scheint nicht existenzfähig; als eine Lösung des Anhydrids in ganz verdünntem Weingeist in zwei Hälften getheilt, der eine Theil mit Natriumcarbonat neutralisirt und dem anderen zugefügt wurde, schieden sich beim Verdunsten der Lösung blättrige Krystalle vom Pyrocinchonsäureanhydrid, schliesslich blumenkohlartige Gebilde des neutralen Salzes aus; ebenso fällte absoluter Alkohol aus der Lösung das neutrale Salz in Gestalt einer gallertartigen Masse, während die davon abgehende weingeistige Flüssigkeit beim Verdunsten bei 95—96° schmelzende Krystalle von Pyrocinchonsäureanhydrid gab.

Pyrocinchonsaures Baryum,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{BaO}_4$ . Dasselbe wurde durch Neutralisation der wässrigen Lösung des Anhydrids mit einem Ueberschuss von Baryumhydroxyd, Entfernung des Ueberschusses der Base mittelst Kohlensäure u. s. w. dargestellt. Weisse fettglänzende, in heissem Wasser übereinstimmend mit der Beobachtung von Roser, weniger als in kaltem Wasser lösliche Blättchen.

I. 0.2070 g lufttrocknen Salzes geben 0.1720 g  $\text{BaSO}_4$ .

II. 0.353 g des gleichen Salzes geben 0.3375 g  $\text{CO}_2$  und 0.085 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Nach Roser soll die Färbung blutroth sein.

Berechnet für Formel		Gefunden	
$C_6H_6BaO_4$			
C <sub>6</sub>	72 25.8	—	26.1 pCt.
H <sub>6</sub>	6 2.2	—	2.6 „
Ba	137 49.1	49.0	— „
O <sub>4</sub>	64 22.9	—	— „
	279 100.0		

Pyrocinchonsaures Calcium,  $C_6H_6CaO_4, H_2O$ . Auf Zusatz von Chlorcalcium zu einer concentrirten wässrigen Lösung von pyrocinchonsaurem Natrium schied sich das Salz in Gestalt einer kleisterartigen Masse aus, welche sich beim Kochen mit Wasser unter beträchtlicher Volumverringernng in kleine weisse glanzlose Blättchen verwandelte, welche von der siedend heissen Flüssigkeit getrennt, mit heissem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und analysirt wurden.

0.2319 g des Salzes verloren beim Erhitzen bis auf  $140^\circ$  0.0230 g  $H_2O = 9.9$  pCt.  $H_2O$ .

0.2362 g eines Salzes von einer anderen Bereitung verloren unter gleichen Bedingungen 0.0223 g  $H_2O = 9.4$  pCt.  $H_2O$ .

0.212 g bei  $140^\circ$  g getrockneten Salzes gaben 0.157 g  $CaSO_4 = 21.8$  pCt. Ca.

0.209 g des gleichen Salzes gaben 0.1575 g  $CaSO_4 = 22.2$  pCt. Ca.

Berechnet für  $C_6H_6CaO_4, H_2O = 9.0$  pCt.  $H_2O$ .

Berechnet für  $C_6H_6CaO_4 = 22.0$  pCt. Ca.

Nach Roser und auch nach Weidel und Brix ist das Salz wasserfrei<sup>1)</sup>. Uebereinstimmend mit den bezüglichen Angaben dieser löste das Salz sich weniger in heissem als in kaltem Wasser, ganz wie das entsprechende Baryumsalz.

Pyrocinchonsaures Zink. Eine verdünnte wässrige Lösung von Pyrocinchonsäureanhydrid wurde mit einem Ueberschuss von basischem Zinkcarbonat einige Zeit gekocht, vom Ungelösten filtrirt und eingedunstet. Es schied sich ein Salz in kleisterartigen Massen ab, welche gesammelt, mit Alkohol gewaschen, beim Trocknen unter beträchtlicher Volumverminderung krystallinische Struktur annahmen. Das Salz, welches selbst in siedendem Wasser sehr wenig löslich war, enthielt nach dem Trocknen bei  $120-130^\circ$  36.5 pCt. Zink und scheint hiernach ein basisches Salz zu sein, da das neutrale Zinksalz der Pyrocinchonsäure, entsprechend der Formel  $C_6H_6ZnO_4$ , 31.4 pCt. Zink enthält.

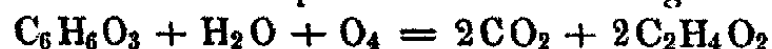
<sup>1)</sup> Weidel und Brix analysirten ein Salz, welches sie beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung erhielten. Auf welchem Wege Roser das Salz darstellte, ist aus der Abhandlung nicht ersichtlich.

**Pyrocinchonsäureäthyläther.** Die Verbindung, welche sich leicht durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Pyrocinchonsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff u. s. w. darstellen liess, bildete, übereinstimmend mit der bezüglichen Angabe von Roser, eine etwa bei 240° unzersetzt siedende farblose dünnflüssige Flüssigkeit.

**Pyrocinchonsäuremethyläther.** Bemerkenswerther Weise durch Erhitzen von pyrocinchonsaurem Silber mit Jodmethyl, welches freies Jod enthielt, erhalten. Farblose Flüssigkeit, die bei der Verseifung Pyrocinchonsäure gab. Bekanntlich entstehen die Aether der Maleinsäure, womit, wie unten entwickelt werden wird, die Pyrocinchonsäure vergleichbar ist, auf demselben Wege nur bei völliger Abwesenheit von Jod, sonst bilden sich Fumarsäureäther.

**Pyrocinchonimid.** Wie das von Weidel aus Cinchonsäure erhaltene Anhydrid, so verwandelte sich auch unser Pyrocinchonsäureanhydrid beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in geschlossener Röhre während 2 Stunden auf 100° in Pyrocinchonimid, welches übereinstimmend mit den bezüglichen Angaben von Weidel und Brix sich aus der Lösung beim Verjagen des Alkohols und Ammoniaks in durchsichtigen stark glänzenden, dem Pyrocinchonsäureanhydrid ähnlichen Blättchen abschied. Diese schmeckten süss, hinterher bitter, rochen schon bei gewöhnlicher Temperatur entfernt nach Jodoform, waren in siedendem Wasser ziemlich löslich, in Alkohol leicht löslich und schmolzen bei 118—119°. (Nach Weidel und Brix liegt der Schmelzpunkt (uncorr.) bei 118°). Die salzsaure Lösung des Imids gab mit Platinchlorid ein chromgelbes, aus kleinen regulären Oktaedern bestehendes Doppelsalz.

Verhalten des Pyrocinchonsäureanhydrids gegen ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Wie Roser angegeben hat, wird das aus Terpentinöl erhaltene Anhydrid durch Chromsäure leicht entsprechend der Gleichung:



in Kohlensäure und Essigsäure verwandelt. Dieselben Produkte lieferte auch unser Anhydrid beim gelinden Erwärmen mit einem Gemische von rothem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Als keine Einwirkung mehr stattfand, wurde nach Zusatz von etwas Wasser die Essigsäure abdestillirt, in das Silbersalz verwandelt und dieses nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser analysirt.

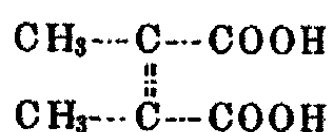
0.3700 g des Salzes gaben 0.2390 g Ag = 64.6% Ag.

Die Formel  $C_2H_3AgO_2$  verlangt 64.7% Ag.

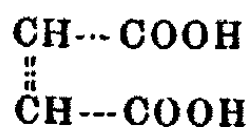
Bildung von Pyrocinchonsäure aus  $\alpha$ -Dibrompropionsäure mittelst molekularen Silbers. Auch aus  $\alpha$ -Dibrompropionsäure entsteht bei Einwirkung von molekularem Silber Pyrocinchonsäure und anscheinend sogar noch leichter als aus dem entsprechenden Dichlorsubstitut.

40 g  $\alpha$ -Dibrompropionsäure (Schmelzpunkt  $61^{\circ}$ ) wurden in dem mehrfachen Gewichte Benzol gelöst und unter Zusatz von 150 g Silber 70 Stunden bis zum Sieden erhitzt<sup>1)</sup>; auf dem oben angegebenen Wege wurden aus der resultierenden Benzollösung 4 g Pyrocinchonsäureanhydrid erhalten, welches alle diese Verbindung charakterisirenden Eigenschaften zeigte. Ebenso wurde beim Erhitzen von 20 g  $\alpha$ -Dibrompropionsäure mit 50 g Silber ohne Zusatz von Benzol 3 Stunden auf etwa  $200^{\circ}$  eine Masse erhalten, der sich durch Benzol einige Gramm Pyrocinchonsäure entziehen liessen. Das Filtrat von der aus dem Verdunstungsrückstande der Benzollösung mit Wasser abgeschiedenen Pyrocinchonsäure hinterliess in gelinder Wärme eingedunstet bei beiden Versuchen eine dicke braune stark saure Masse, die — auch bei längerem Stehen — keine Krystalle abschied und worin neben unveränderter Dibrompropionsäure wahrscheinlich die der Dichloradipinsäure entsprechende, vielleicht nicht krystallisirbare Bromverbindung enthalten war. Wasser entzog dem mit Benzol extrahirten Gemische von Bromsilber und Silber nichts Wesentliches.

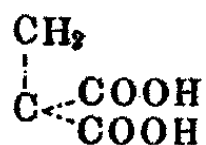
Constitution der Pyrocinchonsäure. Was nun die Constitution der Pyrocinchonsäure anbelangt, so spricht ihre Entstehung aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure oder der entsprechenden Bromverbindung, durch Einwirkung von Silber bei einer  $80^{\circ}$  kaum übersteigenden Temperatur, ganz entschieden dafür, dass die Säure die durch die Formel:



ausgedrückte Constitution besitzt, demnach als symmetrische Dimethylacetylendicarbonsäure oder im Falle man sich berechtigt hält, die Maleinsäure nach der Bildung ihres Esters aus dem Dichloressigsäureäther bei Einwirkung von Natrium oder Silber sowie gegenüber ihrer Synthese aus  $\beta$ -Bromakrylsäure, Cyankalium und Kalilauge als eine symmetrische Verbindung von der Formel:



anzusehen, als Dimethylmaleinsäure aufzufassen ist. Zu Gunsten dieser Annahme, dass die Pyrocinchonsäure das Dimethylsubstitut der Maleinsäure und nicht der isomeren asymmetrischen Fumarsäure:



<sup>1)</sup> Schon beim Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich Bromsilber.



in eine isomere Verbindung gerichteten Versuche haben nun aber das gehoffte Resultat nicht ergeben. Weder beim Erhitzen des Pyrocinchonsäureanhydrids mit Wasser im geschlossenen Rohre drei Stunden auf 150° noch mit Jodwasserstoffsäure ebenfalls unter Druck auf 110°, noch mit Salzsäure unter gewöhnlichem Drucke wurde die Verbindung verändert, und ebenso wenig erlitt der Aethyläther der Pyrocinchonsäure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 100° unter Zusatz von Jod irgend eine Veränderung.

Die Pyrocinchonsäure verhält sich hiernach wie die Reimer'sche Stilbendicarbonsäure. Bei allen Versuchen, in welchen das Anhydrid dieser Säure resp. deren Aethyläther mit Salzsäure, Bromwasserstoff, Brom, Jod, Barytwasser auf 200° und darüber erhitzt wurde, zeigte sich, dass die Verbindung unverändert blieb.

Es wird sich aus dem Nachstehenden ergeben, in wie weit die Annahme, dass die Pyrocinchonsäure die symmetrische Dimethylacetylendicarbonsäure ist, mit ihrem Verhalten bei der Reduktion im Einklange steht.

#### Verhalten der Pyrocinchonsäure gegen Reduktionsmittel. Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.<sup>1)</sup>

Aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid entstehen bei der Reduktion durch Jodwasserstoff zwei Butylendicarbonsäuren (Adipinsäuren).

24 g des Anhydrids wurden in vier Röhren vertheilt mit je 10 ccm wässriger Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.905 24 Stunden auf 220° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war kaum Druck vorhanden. Der durch Jod stark braun gefärbte Inhalt derselben wurde zur Beseitigung des Jods und des etwa noch vorhandenen unzersetzten Anhydrids mit Wasserdämpfen destillirt, hierauf der nahezu farblose Destillationsrückstand bei mässiger Wärme bis zum Erscheinen der Krystallhaut eingedunstet und dann erkalten gelassen. Es wurden so weisse harte prismatische Krystalle erhalten, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 193—194° schmolzen und die Zusammensetzung einer Adipinsäure besaßen. Aus den Mutterlaugen dieser ersten Krystallisation wurde zunächst noch eine wesentliche Menge derselben Krystalle, schliesslich — aus den letzten Mutterlaugen — sehr leicht lösliche Krystalle einer zwischen 118—120° schmelzenden, mit jener Adipinsäure isomerischen Säure erhalten.

Adipinsäure vom Schmelzpunkt 193—194°. Die Analyse der Verbindung führte zu folgenden Resultaten:

<sup>1)</sup> An diesen Versuchen hat Herr Dr. Fritzsche, damals Assistent am Laboratorium, wesentlichen Antheil genommen.

- I. 0.2576 g gaben 0.4610 g CO<sub>2</sub> und 0.1650 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0.1670 g gaben 0.297 g CO<sub>2</sub> und 0.1065 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0.2259 g gaben 0.405 g CO<sub>2</sub> und 0.143 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet nach			Gefunden		
Formel	C <sub>8</sub>	H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	I.	II.	III.
C <sub>8</sub>	72	49.31	48.85	48.4	48.9
H <sub>10</sub>	10	6.85	7.11	7.09	7.03
O <sub>4</sub>	64	43.84	—	—	—
	146	100.00			

Die Säure krystallisirt entweder in kleinen weissen glanzlosen Nadeln, die häufig concentrisch zu einzelnen kugligen Warzen zusammengelagert sind, oder in grösseren glänzenden anscheinend triklinen Prismen, welche in Aether wie in Alkohol sich ziemlich leicht lösen, weniger in Wasser löslich sind. Ihr Schmelzpunkt hängt wesentlich von der Art und Weise wie man bei der Bestimmung desselben vorgeht ab. Wird das Röhrchen mit der Substanz in das auf etwa 190° erhitzte Bad getaucht und die Temperatur langsam gesteigert, so schmilzt die Säure unter Gasentwicklung bei 193—194°. Die Gasentwicklung beruht auf der Abspaltung von Wasser, welches sich in Folge des Ueberganges der Säure in ihr Anhydrid bildet. Verweilt aber das Röhrchen mit der Säure schon von Anbeginn des Erwärmens in dem Bade, so beginnt der Schmelzprozess bereits bei niedrigerer Temperatur, wahrscheinlich weil dann schon unter der eigentlichen Schmelztemperatur Anhydridbildung stattfindet. Die einmal geschmolzene Säure, d. i. ihr Anhydrid, schmilzt bei 186—187°, und denselben Schmelzpunkt zeigte das nach dem Anschütz'schen Verfahren<sup>1)</sup> aus der Adipinsäure mittelst Acetylchlorid vergleichshalber dargestellte Anhydrid. Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass die in Rede stehende Säure identisch ist mit der Butylendicarbonsäure, welche ungefähr gleichzeitig mit uns Roser<sup>2)</sup> aus Pyrocinchonsäure auf dem gleichen Wege, sowie Weidel und Brix aus derselben Säure durch Reduktion mittelst Natriumamalgam<sup>3)</sup> und v. Meyer<sup>4)</sup> aus dem Kyan-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 325.

<sup>2)</sup> Die betreffende Mittheilung findet sich in dem anfangs Oktober ausgegebenen Hefte des Jahrganges 1882 dieser Berichte auf S. 2012. Sie ist eingegangen am 15. August. Der obenerwähnte Vortrag über Pyrocinchonsäure etc. wurde auf der Naturforscherversammlung am 19. September desselben Jahres gehalten.

<sup>3)</sup> Sitzungsberichte der mathem. naturw. Klasse der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien, Jahrgang 1882, S. 337. Zur Kenntniss der Cinchonsäure und Pyrocinchonsäure. Vorgelegt am 13. Juli 1883.

<sup>4)</sup> Ueber Kyanäthia und daraus hervorgehende neue Basen. 2. Abhdlg. Journ. f. pract. Chem. (2) XXVI, 337.



äthin erhalten haben. Roser ist geneigt die Säure als asymmetrische Dimethylbernsteinsäure aufzufassen, Weidel und Brix bezeichnen sie als Hydroprociinchonsäure und v. Meyer beschreibt sie als Isoadipinsäure. Nach Roser schmilzt die Säure unter Zersetzung (Wasserabspaltung) bei  $190^{\circ}$ , nach Weidel und Brix bei  $189^{\circ}$ , die »durch vorsichtige Sublimation« erhaltene und, wie aus dem oben Mitgetheilten sich ergibt, dabei in Anhydrid (dessen Schmelzpunkt wir bei  $186$  bis  $187^{\circ}$  fanden) übergehende Säure bei  $186.5^{\circ}$ . v. Meyer<sup>1)</sup> fand den Schmelzpunkt »gegen  $190^{\circ}$ «.

Natriumsalz. Das durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mittelst Natriumcarbonat erhaltene Natriumsalz war in Wasser sehr leicht löslich und nicht zur Krystallisation zu bringen.

Calciumsalz,  $C_6H_8CaO_4, 1\frac{1}{2}H_2O$ , durch Sättigung der wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt. Weisse, seideglänzende, selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die sich aber aus ihrer Lösung erst bei starkem Eindunsten wieder abscheiden und übereinstimmend mit der Beobachtung von Weidel und Brix  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  enthalten.

0.2910 g des lufttrockenen Salzes verloren bei  $110^{\circ}$  0.0355 g  $H_2O$   
= 12.2 pCt.  $H_2O$ .

Die Formel  $C_6H_8CaO_4, 1\frac{1}{2}H_2O$  verlangt 12.8 pCt.  $H_2O$ .

Nach Weidel verliert das Salz erst bei  $180^{\circ}$  sein Krystallwasser.

Strontiumsalz,  $C_6H_8SrO_4, 1\frac{1}{2}H_2O$ . Wie das Calciumsalz dargestellt. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

0.2252 g des lufttrockenen Salzes verloren bei  $130^{\circ}$  0.0247 g  $H_2O$   
= 10.9 pCt.  $H_2O$ .

0.3445 g des gleichen Salzes verloren bei  $130^{\circ}$  0.041 g  $H_2O$   
= 11.8 pCt.  $H_2O$ .

Die Formel  $C_6H_8SrO_4, 1\frac{1}{2}H_2O$  verlangt 10.5 pCt.  $H_2O$ .

0.2005 g bei  $130^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben 0.1563 g  $SrSO_4$   
= 36.8 pCt. Sr.

0.3035 g des gleichen Salzes gaben 0.236 g  $SrSO_4$  = 36.1 pCt. Sr.

Die Formel  $C_6H_8SrO_4$  verlangt 36.5 pCt. Sr.

Bleisalz,  $C_6H_8PbO_4, 3H_2O$ . Das Salz wurde aus der Lösung des Ammonsalzes durch Bleiacetat nach einiger Zeit als ein weisser krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher sich, übereinstimmend mit den betreffenden Angaben von v. Meyer, unter dem Mikroskope aus kurzen, sich durchkreuzenden Tafeln oder breiten Nadeln bestehend zeigte.

<sup>1)</sup> v. Meyer hat übrigens seiner Zeit (cf. die oben citirte Abhandlung) durch eine genaue Vergleichung unseres Originalpräparates mit seinem die Identität beider Säuren ganz exakt nachgewiesen. 1 Theil seiner Säure löste sich bei  $22^{\circ}$  in 97 Theilen, 1 Theil unserer Säure in 94.1 Theilen Wasser.

0.2808 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0.0333 H<sub>2</sub>O = 13.5 pCt. H<sub>2</sub>O und gaben 0.212 PbSO<sub>4</sub> = 58.5 pCt. Pb.

Hiernach enthält das Salz 3 Mol. H<sub>2</sub>O. Berechnet 13.3 pCt. H<sub>2</sub>O und 59.0 pCt. Pb.

Das von v. Meyer erhaltene isoadipinsäure Blei verlor zwischen 100 und 140° kein Wasser; hielt aber bei letzterer Temperatur noch 1/2 Mol. Wasser fest. Nach unseren Beobachtungen (siehe den zweiten Theil dieser Arbeit) enthält das Salz zuweilen auch weniger Wasser.

Kupfersalz, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>CuO<sub>4</sub>. Aus der Lösung des Natriumsalzes mit Kupfersulfat als ein in Wasser kaum löslicher, schön grüner Niederschlag gefällt.

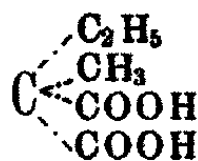
0.1763 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.066 g CuO = 30.6 pCt. Cu. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>CuO<sub>4</sub> verlangt 30.4 pCt. Cu.

Adipinsäure vom Schmelzpunkt 118—120°. In der Mutterlauge der bei 193—194° schmelzenden Butylendicarbonensäure, über deren Constitution wir unsere Ansicht weiter unten mittheilen werden, findet sich, wie schon oben hervorgehoben wurde, noch eine zweite Säure von der Zusammensetzung einer Adipinsäure in geringerer Menge. Diese Säure, welche bei 118—120° schmilzt, bildet farblose, durchsichtige, in Wasser, Alkohol und auch in Aether sehr leicht lösliche, stark glänzende prismatische Krystalle, welche sich bei 180° unter lebhafter Gasentwicklung zerlegen (s. unten). Die mit Ammoniak eben neutralisirte Lösung der Säure in Wasser gab mit Silbernitrat einen weissen krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag, welcher die der Formel C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Ag<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entsprechende Menge Silber enthielt.

0.234 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.140 g Ag = 59.9 pCt. Ag. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Ag<sub>2</sub>O<sub>4</sub> verlangt 60.0 pCt. Ag.

Die Lösung des Ammonsalzes der Säure giebt mit Chlorbarium, Magnesiumsulfat, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Mangansulfat keine Niederschläge, wird aber sofort gefällt durch Bleiacetat, Eisenchlorid und Quecksilberchlorid, wie auch Silbernitrat; Zinksulfat und Kupfersulfat fallen erst nach einiger Zeit und Chlorcalcium erst beim Erwärmen, vermuthlich weil das Calciumsalz der Säure in der Wärme schwerer, als in der Kälte löslich ist.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass die Säure identisch ist mit der von M. Conrad und C. A. Bischoff<sup>1)</sup> als Aethylmethylmalonsäure:



<sup>1)</sup> Isopropyl- und Aethylmethylmalonsäure; Isopropyl- und Aethylmethyl-essigsäure; Ann. Chem. Pharm. CCIV, 143.

beschriebenen Säure, welche aus dem Aethylmethylmalonsäureester, der seinerseits bei Einwirkung von Jodmethyl und dann Jodäthyl auf Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat erhalten wird, durch Verseifung entsteht. Diese Säure spaltet sich, ganz wie unsere, bei  $180^{\circ}$  unter Gasentwicklung in Kohlensäureanhydrid und Methyläthyllessigsäure.

#### Verhalten der Pyrocinchonsäure gegen Natriumamalgam.

Natriumamalgam wirkt nur sehr träge reducierend auf Pyrocinchonsäure ein. In eine wässrige Lösung des Natriumsalzes der Säure wurde in kleinen Antheilen bei gewöhnlicher Temperatur das Amalgam eingetragen, die nach achttägiger Einwirkung von dem Quecksilber und überschüssigen Amalgam getrennte alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und zur Verflüchtigung und Wiedergewinnung der etwa noch vorhandenen unveränderten Pyrocinchonsäure kurze Zeit der Destillation unterworfen. Der Destillationsrückstand wurde nun mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, aus welchem sich auf dem Wege der fraktionirten Krystallisation zwei Säuren von der Zusammensetzung der Butylendicarbonsäuren isoliren liessen, von denen die eine, schwerer lösliche, welche in geringerer Menge sich gebildet hatte, in glänzenden bei  $240-241^{\circ}$  schmelzenden Blättchen oder anscheinend prismatischen Nadeln krystallisirte, die andere, leichter lösliche und in grösserer Menge entstandene in jeder Beziehung mit der bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pyrocinchonsäure erhaltenen bei  $193-194^{\circ}$  schmelzenden Adipinsäure identisch war.

0.2510 g dieser Säure gaben  $0.450 \text{ g CO}_2 = 49.1 \text{ pCt. C}$  und  $0.169 \text{ g H}_2\text{O} = 7.4 \text{ pCt. H}$ .

Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  verlangt  $49.3 \text{ pCt. C}$  und  $6.9 \text{ pCt. H}$ .

Bei einem zweiten Versuche, wobei auf 3 g Pyrocinchonsäureanhydrid etwa 400 g 2 procentigen Natriumamalgams während 8 Tage einwirkten und ungefähr die Hälfte der Säure unverändert geblieben war, resultirte die bei  $241^{\circ}$  schmelzende Adipinsäure nicht, dagegen aber ausser der Butylendicarbonsäure vom Schmelzpunkte  $193-194^{\circ}$  noch die neben dieser bei der Reduktion der Pyrocinchonsäure mit Jodwasserstoff entstehende Aethylmethylmalonsäure, welche bei  $118-120^{\circ}$  schmolz und sich bei  $180^{\circ}$  unter Gasentwicklung zersetzte, in sehr geringer Menge. Unter Umständen entstehen also bei der Reduktion der Pyrocinchonsäure durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Flüssigkeit drei verschiedene Butylendicarbonsäuren. Die Bildung der Aethylmethylmalonsäure bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Pyrocinchonsäure, neben der bei  $193-194^{\circ}$  schmelzenden Butylendicarbonsäure,

haben auch Weidel und Brix beobachtet; diese sind aber geneigt, die Entstehung jener Säure auf eine ölige Verunreinigung der zu ihren Reduktionsversuchen benutzten Pyrocinchonsäure zurückzuführen. Gegenüber der Thatsache, dass wir aus absolut reiner Pyrocinchonsäure sowohl mittelst Jodwasserstoff als auch mittelst Natriumamalgam die in Rede stehende Säure erhielten, wird jene Annahme hinfällig.

**Einfache Ueberführung der bei 193—194° schmelzenden Butylendicarbonsäure in die Butylendicarbonsäure vom Schmelzpunkte 240—241°.**

Es ist nicht unmöglich, dass die bei 240—241° schmelzende Adipinsäure einfach durch molekulare Umlagerung aus der zunächst entstehenden, bei 193—194° schmelzenden Säure sich bildet. Wir haben oben angegeben, dass die letztere Säure beim Schmelzen sich in ihr Anhydrid verwandelt; nimmt man nun dieses Anhydrid in heissem Wasser auf, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung kleine, glänzende Blättchen oder Nadeln von der Zusammensetzung einer Adipinsäure aus, die in Wasser viel schwieriger löslich sind, als die ursprüngliche Verbindung und bei 240—241° schmelzen.

Da diese Säure sich in jeder Hinsicht identisch mit der oben erwähnten, bei 240—241° schmelzenden Adipinsäure erwies, so stehen wir hier vor einem neuen, nicht uninteressanten Falle des leichten Ueberganges einer Verbindung in eine isomere auf dem Wege des Erhitzens. Die Ueberführung der Säure von dem Schmelzpunkt 193—194° in die isomere gelingt nur dann völlig, wenn man jene Säure kurze Zeit etwas über ihren Schmelzpunkt, auf etwa 200°, erhitzt und so vollständig in ihr Anhydrid verwandelt. Dieses, welches bei 186—187° schmilzt, liefert, in heissem Wasser aufgenommen, nur die bei 240 bis 241° ohne Anhydridbildung schmelzende Butylendicarbonsäure.

0.1054 g des durch Fällung der wässrigen Lösung des Ammonsalzes der Säure mit Silbernitrat dargestellten, weissen, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Silbersalzes gaben 0.063 g Silber = 60.0 pCt. Silber.

Die Formel  $C_6H_8Ag_2O_4$  verlangt 60.0 pCt. Silber.

Dass bei den Reduktionsversuchen mit Jodwasserstoff, trotzdem die Temperatur dabei bis auf 220° (s. o.) gesteigert wurde, ausser der bei 193—194° schmelzenden Säure nur noch die Säure vom Schmelzpunkte 118—120°, aber keine Spur der bei 240—241° schmelzenden Säure entstand, ist auffallend. Wir vermuthen, dass der Jodwasserstoff oder das Jod die Bildung der isomeren Säure aus der bei 194° schmelzenden verhindert, eine Frage, der wir experimentell näher zu treten beabsichtigen.

Verhalten der Pyrocinchonsäure gegen metallisches Zink.

Bekanntlich hat v. Richter gefunden<sup>1)</sup>, dass sich Zink ohne Wasserstoffentwicklung in einer wässrigen Lösung von Maleinsäure zu maleinsaurem und saurem bernsteinsaurem Zink, in einer gleichen Lösung von Fumarsäure aber als bernsteinsaures Zink auflöst.

Analog der Maleinsäure, nimmt die wässrige Lösung der Pyrocinchonsäure Zink ohne Wasserstoffentwicklung auf, indem gemäss der Gleichung:



pyrocinchonsaures Zink und das saure Zinksalz der bei 193—194° schmelzenden Butylendicarbonsäure entstehen.

6 g Pyrocinchonsäureanhydrid erwärmen wir in ganz verdünntem Weingeist einige Tage mit einer reichlichen Menge von fein geraspelttem, metallischem Zink, filtrirten, nach Zusatz von etwas Ammoniak, von dem ungelöst gebliebenen Metall ab, dampften die Salzlösung im Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols ein, säuerten mit Schwefelsäure an und schüttelten wiederholt mit Aether aus. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung wurde in heissem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich reichliche Mengen der unverkennbaren, glänzenden Krystalle von Pyrocinchonsäureanhydrid aus, deren Schmelzpunkt bei 96° lag. Das Filtrat von diesen, nachdem es zur Beseitigung der Reste der Verbindung kurze Zeit zum Sieden erhitzt war, lieferte beim Verdunsten prismatische Krystalle einer Säure, die in jeder Beziehung der bei 193—194° schmelzenden Butylendicarbonsäure gleichen.

Aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes dieser Säure fällte Bleiacetat nach einigem Stehen, sofort beim Agitiren der Flüssigkeit, ein weisses, krystallinisches Salz, welches unter dem Mikroskope in Gestalt kurzer, kreuzförmig über einander gelagerter Täfelchen erschien.

0.4110 g des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.3545 g  $\text{PbSO}_4$  = 58.9 pCt. Blei.

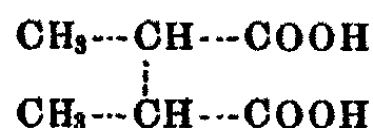
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PbO}_4$  verlangt 59.0 pCt. Blei.

Die Bildung von butylendicarbonsaurem Zink und pyrocinchonsaurem Zink aus der Pyrocinchonsäure unter den erörterten Bedingungen spricht wiederum zu Gunsten der oben entwickelten Ansicht, wonach diese Säure das der Maleinsäure und nicht das der Fumarsäure entsprechende Dimethylsubstitut sein soll.

<sup>1)</sup> Jahresbericht der Chemie 1868, 520.  
Zeitschrift für Chemie 1868, 449.

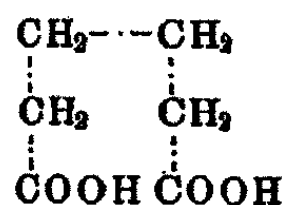
Zur Constitution der Adipinsäuren vom Schmelzpunkte  
193—194° und 240—241°.

Was nun die Constitution der in grössester Menge bei der Reduktion der Pyrocinchonsäure mittelst Jodwasserstoff oder Natriumamalgam auftretenden, bei 193—194° schmelzenden Butylendicarbonsäure anbelangt, so halten wir uns berechtigt, dieselbe, entgegen der Ansicht von Roser, Weidel u. A., als die symmetrische, der symmetrischen Maleinsäure entsprechende Dimethylbernsteinsäure (Dimethyläthylendicarbonsäure):



und nicht etwa als die asymmetrische, der Fumarsäure correspondierende Säure aufzufassen. Diese Ansicht findet ihre Stütze namentlich in der soeben erörterten Bildung der Säure bei Einwirkung von Zink auf die wässrige Lösung der Pyrocinchonsäure, sowie in der neuerdings von uns beobachteten Entstehung einer der in Frage stehenden durchaus identischen Säure, bei Einwirkung von molekularem Silber auf  $\alpha$ -Brompropionsäure.

Bekanntlich hat Wislicenus, dem wir ja die schöne Methode der Anwendung von molekularem Silber als Reduktionsmittel verdanken, bei Gelegenheit seiner synthetischen Untersuchungen über die Säuren der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ <sup>1)</sup>, durch Einwirkung von Silberstaub oder Kupferstaub auf  $\alpha$ -Brompropionsäure, schliesslich bei einer Temperatur von 150—160° eine syrupförmige Säure erhalten, die zu ihrer Reinigung in das Bleisalz übergeführt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden, einen stark sauren Syrup bildete, welcher nach Monate langem Stehen über Schwefelsäure Anfänge von Krystallisation zeigte<sup>2)</sup>. Diese, in kleiner Menge auch bei der Darstellung der gewöhnlichen, bei 148—149° schmelzenden, von Arppe zuerst als Oxydationsprodukt von Fetten beschriebenen Adipinsäure:



aus  $\beta$ -Jodpropionsäure und molekularem Silber entstehende syrupartige Säure wird nach ihrer Bildung aus den  $\alpha$ -Substituten der Propionsäure wohl allgemein als die symmetrische Dimethylbernsteinsäure angesehen, als die Säure, welche im Zustande völliger Reinheit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 149, 215.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 720.

neuerdings von Hardtmuth<sup>1)</sup> aus dem  $\beta$ -Dimethylacetsuccinsäureäther (aus Acetessigäther mittelst  $\alpha$ -Brompropionsäureester und Methyljodid) als schwierig krystallisierende, bei 165—167° schmelzende Substanz erhalten worden ist.

Wir haben nun 30 g reiner, bei etwa 200° siedender  $\alpha$ -Brompropionsäure<sup>2)</sup> unter Zusatz des mehrfachen Volumens Benzol mit 60 g molekularem Silber ungefähr 60 Stunden am Rückflusskühler eben zum Sieden erhitzt; das Filtrat vom Silber und dem reichlich entstandenen Bromsilber hinterliess beim Verdunsten des Benzols einen dicken, stark sauren Syrup, der mit Kupferoxyd in die leuchtlose Flamme gebracht, noch sehr deutliche Bromreaktion zeigte und beim Verweilen über Schwefelsäure Krystalle abschied, welche, als nach 8 Tagen deren Menge nicht mehr zuzunehmen schien, von dem zähen Syrup, in welchem sie gebettet, mittelst einer porösen Thonplatte getrennt, durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, den Schmelzpunkt und auch alle sonstigen Eigenschaften der aus Pyrocinchonsäure auf dem Wege der Reduktion entstehenden, bei 193 bis 194° schmelzenden Butylendicarbonensäure zeigten. Die Menge der so aus  $\alpha$ -Brompropionsäure erhaltenen Säure betrug etwa 0.5 g.

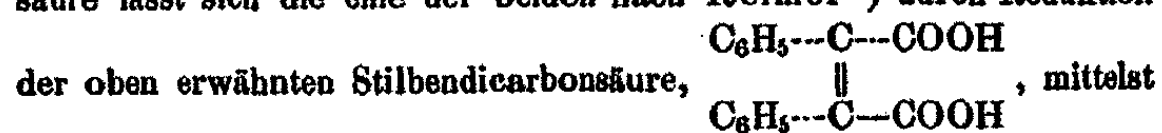
0.3120 g des daraus dargestellten Silbersalzes gaben 0.2488 g AgCl = 59.7 pCt. Ag. — Die Formel  $C_6H_8Ag_2O_4$  verlangt 60.0 pCt. Ag.

Wir glauben diese Säure für das normale Produkt der Einwirkung von Silber auf  $\alpha$ -Brompropionsäure, demnach für die symmetrische Dimethylbernsteinsäure ansehen zu dürfen, wie wir dann auch uns berechtigt halten, die bei 193—194° schmelzende Butylendicarbonensäure aus Pyrocinchonsäure als das der symmetrischen Maleinsäure entsprechende Dimethylsubstitut und die Pyrocinchonsäure selbst als die symmetrische Acetylendicarbonensäure anzusprechen. Dabei ergibt sich allerdings der vorläufig nicht zu lösende Widerspruch der Existenz zweier verschiedenen symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, da auch die Hardtmuth'sche Säure, von ganz abweichenden Eigenschaften, nach ihrer Synthese Anspruch darauf machen kann, als eine symmetrische Dimethylbernsteinsäure angesehen zu werden.

<sup>1)</sup> Ueber  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylsuccinsäureester und symmetrische Dimethylsuccinsäure; Ann. Chem. Pharm. 192, 142.

<sup>2)</sup> L. Henry hat kürzlich in einer Abhandlung über Haloidsubstitute der Propionsäure (Compt. rend. 100, 114, Journ. f. prakt. Chem. (2) 31, 126) den Schmelzpunkt der  $\beta$ -Chlorpropionsäure zu 37—38° angegeben, gegenüber 41.5°, den wir für die Säure fanden (vergl. unsere Abhandlung: Studien über das Verhalten der Silbersalze der halogensubstituirten Säuren der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  beim Erhitzen mit Wasser und für sich in diesen Berichten XVIII, 226). Nachdem wir neuerdings unsere Angabe nochmals controlirt haben, müssen wir dieselbe als durchaus zutreffend aufrecht erhalten.

Was dann weiter die Constitution der bei 240—241° schmelzenden Butylendicarbonsäure anbelangt, so darf man in Anbetracht der Leichtigkeit, womit sie sich aus der bei 193—194° schmelzenden bildet (siehe oben), vorläufig vielleicht annehmen, dass sie sich zu der letzteren so verhält, wie die Fumarsäure zu der Maleinsäure, demnach die asymmetrische, der Fumarsäure entsprechende Dimethylbernsteinsäure darstellt<sup>1)</sup>. Analog der bei 193—194° schmelzenden Adipinsäure lässt sich die eine der beiden nach Reimer<sup>2)</sup> durch Reduktion



der oben erwähnten Stilbendicarbonsäure, mittelst Natriumamalgam entstehenden Dibenzyl-dicarbonsäuren in die andere überführen, wenn man sie durch Erhitzen in Anhydrid verwandelt und dieses in Wasser aufnimmt.

#### 164. Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure aus $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

##### Zweiter Theil.

(Eingegangen am 23. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

##### II. Dichloradipinsäure.

Ausser der Pyrocinchonsäure entsteht bei Einwirkung von molekularem Silber auf in Benzol gelöste  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure, wie schon in dem I. Theile dieser Abhandlung erwähnt wurde<sup>3)</sup>, eine Säure von der Zusammensetzung und dem Verhalten einer zweifach chlorirten

<sup>1)</sup> Auch A. Pinner hat eine »asymmetrische« Dimethylbernsteinsäure beschrieben (diese Berichte XV, 582), welche bei 140° schmilzt und sich wie unsere bei 193—194° schmelzende Adipinsäure bei 190° in ihr Anhydrid verwandelt. Ebenso Tate (Inauguraldissertation, Würzburg 1879). Die Säure des letzteren soll schon bei 74° schmelzen. Wir glauben hier darauf aufmerksam machen zu sollen, dass Weidel und Brix in der mehrfach erwähnten Abhandlung: »Zur Kenntniss der Cinchon- und Pyrocinchonsäure« auf S. 350 und 351 die Eigenschaften der 8 Adipinsäuren, welche von den 9 theoretisch möglichen damals bekannt waren, übersichtlich zusammengestellt haben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1802.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 825.



Adipinsäure. Wegen der Schwerlöslichkeit derselben, selbst in siedendem Benzol, empfiehlt es sich, aus dem Gemische von Chlorsilber und Silber, nachdem man demselben durch Benzol die darin sehr leicht lösliche Pyrocinchonsäure entzogen hat, den grösseren Rest der chlorhaltigen Säure durch Behandlung mit heissem Wasser aufzunehmen.

Die Dichloradipinsäure scheidet sich aus ihrer Lösung in Benzol in einzelnen, kleinen, undeutlichen Krystallen, aus wässriger Lösung in Krusten ab, die nach gütigen Mittheilungen des Hrn. Professor Dr. Groth aus so zusammengehäuften und mattflächigen Krystallen bestehen, dass immer nur eine Fläche derselben einzustellen war; dagegen konnten eine Spaltbarkeit erkannt und die Interferenzerscheinungen eines kleinen Spaltblättchens beobachtet werden; dieselben sprachen für das monosymmetrische System.

Die Säure ist kaum in kaltem, wenig in siedendem Benzol, reichlich selbst in kaltem Wasser, noch reichlicher in Weingeist löslich. Auch Aether löst die Säure in namhafter Menge auf. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 185°. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie unzersetzt schon unter dieser Temperatur.

Die Analyse führte zu Resultaten, welche zu der Formel  $C_6H_8Cl_2O_4$  stimmen.

I. 0.2726 g gaben 0.3325 g  $CO_2$  und 0.093 g  $H_2O$ .

II. 0.2142 g einer anderen Darstellung gaben 0.2619 g  $CO_2$  und 0.0775 g  $H_2O$ .

III. 0.2160 g gaben 0.2898 g  $AgCl$ .

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_6H_8Cl_2O_4$		I.	II.	III.
$C_6$	72	33.5	33.3	33.3	— pCt.
$H_8$	8	3.7	3.8	4.0	— „
$Cl_2$	71	33.0	—	—	33.1 „
$O_4$	64	29.8	—	—	— „
	215	100.0.			

Die Salze der Dichloradipinsäure sind sehr unbeständig; weder die Alkalisalze noch das Calcium- und Baryumsalz konnten wir aus ihrer wässrigen Lösung isoliren; sie zersetzten sich beim Verdunsten derselben, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von Chlormetall.

Das Kalium- und Natriumsalz erhielten wir durch Vermischen der absolut alkoholischen Lösung der Säure mit einer gleichen Lösung von Aetzkali resp. Aetznatron in Gestalt von in Alkohol schwer löslichen, fettglänzenden Blättchen. Das Kaliumsalz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, das Natriumsalz ist wasserfrei. Beide Salze zersetzen sich beim Erhitzen in trockenem Zustande schon bei 100°.

0.3115 g des lufttrockenen Kaliumsalzes gaben 0.1634 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$   
 = 23.6 pCt. Ka.

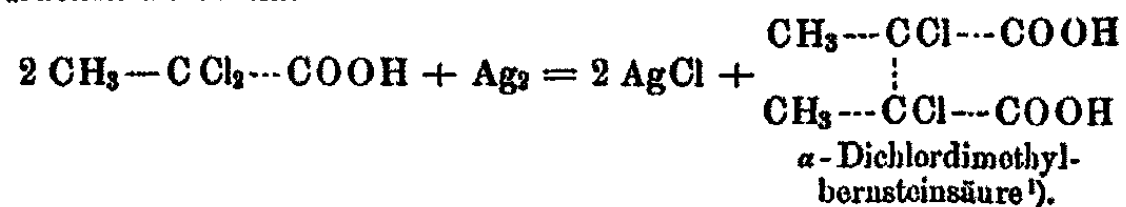
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{K}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  verlangt 23.8 pCt. Ka.

0.355 g des lufttrockenen Natriumsalzes gaben 0.1992 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 = 18.1 pCt. Na.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Na}_2\text{O}_4$  verlangt 17.7 pCt. Na.

Das Silbersalz scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man der mit einer Lösung von Silbernitrat vermischten, concentrirten wässrigen Lösung der Säure Ammoniakflüssigkeit bis zur neutralen Reaktion hinzufügt. Das Salz kann ohne Zersetzung getrocknet werden, wird jedoch beim Erhitzen in Wasser unter Bildung von Kohlensäure in Chlorsilber und eine in Lösung gehende, unten zu beschreibende, neue einbasische Säure zerlegt.

Wie wir die in dem ersten Theile dieser Arbeit abgehandelte Pyrocinchonsäure auf Grund ihrer Entstehung aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und ihres Verhaltens gegen Reduktionsmittel als symmetrische Dimethylacetylendicarbonsäure (Dimethylmaleinsäure) angesprochen haben, so glauben wir diese Säure von der Zusammensetzung einer Dichlorbutylendicarbonsäure (Dichloradipinsäure), weil sie sich unter gleichen Bedingungen wie die Pyrocinchonsäure, aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure bildet, bei ihrer Dechlorirung Pyrocinchonsäure giebt und bei Einwirkung von Reduktionsmitteln hauptsächlich diejenige Butylendicarbonsäure — neben isomeren Säuren — liefert, welche wir nach ihrer Synthese aus  $\alpha$ -Brompropionsäure und molekularem Silber für die symmetrische Dimethylbernsteinsäure halten, als das symmetrische  $\alpha$ -Dichlorsubstitut der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure bezeichnen und demnach ihre Entstehung durch folgende Gleichung ausdrücken zu dürfen:



#### Ueberführung der Dichloradipinsäure in Pyrocinchonsäure.

10 g Dichloradipinsäure wurden in Benzol mit 50 g molekularem Silber am Rückflusskühler 30 Stunden gekocht. Das Filtrat vom Chlorsilber und Silber schied beim Erkalten noch eine reichliche

<sup>1)</sup> Da Dimethylacetylen:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---C---} \\ | \\ \text{CH}_3\text{---C---} \end{array}$  Crotonylen ist, so kann die Pyrocinchonsäure auch als Crotonylendicarbonsäure und die Dichlordimethylbernsteinsäure als das Dichloradditionsprodukt der Crotonylendicarbonsäure betrachtet werden.

Menge von unveränderter Dichloradipinsäure aus, und die hiervon getrennte Lösung hinterliess beim Eindunsten einen braunen, sauren Syrup, der beim Vermischen mit Wasser eine kleine Menge blättriger Krystalle lieferte, die, durch Destillation mit Wasser gereinigt, den Schmelzpunkt wie alle anderen Eigenschaften des Pyrocinchonsäureanhydrids zeigten.

**Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi in alkalischer Flüssigkeit auf Dichloradipinsäure.**

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung von 10 g resp. 5 g Dichloradipinsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade während 1—2 Tagen haben wir zwei Säuren von der Zusammensetzung einer Adipinsäure, die bei 193—194° schmelzende, von uns als symmetrische Dimethylbernsteinsäure angesprochene Butylendicarbonsäure und die bei 240—241° schmelzende dieser Säuren erhalten, welche aus jener Säure, wie wir in dem ersten Theile dieser, unserer Abhandlung gezeigt haben, leicht durch Erhitzen auf 200° und Aufnahme des dabei entstehenden Anhydrides in Wasser erhalten werden kann und sich vielleicht zu der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure so verhält wie die Fumarsäure zu der Maleinsäure. Beide Säuren wurden der alkalischen Flüssigkeit, die bei dem Reduktionsversuche resultirte, nach dem Ansäuern mittelst Salzsäure, durch Aether entzogen und durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser verhältnissmässig leicht von einander getrennt, da die bei höherer Temperatur schmelzende Säure viel schwerer in Wasser löslich ist, als die Säure von niedrigerem Schmelzpunkte. Die beiden so erhaltenen Säuren glichen in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten vollständig den durch Reduktion aus der Pyrocinchonsäure erhaltenen Verbindungen vom gleichen Schmelzpunkte.

Bei dem einen Versuche war vorwiegend die bei 240—241° schmelzende Säure, bei dem anderen hingegen wesentlich die Säure von niedrigerem Schmelzpunkte entstanden, obgleich anscheinend die Versuchsbedingungen dieselben waren.

0.350 g des Silbersalzes der bei 240—241° C. schmelzenden Säure gaben 0.2092 g Ag = 59.8 pCt.

0.1316 g des Silbersalzes der bei 193—194° C. schmelzenden Säure gaben 0.0772 g Ag = 59.5 pCt.

Die Formel  $C_6H_8Ag_2O_4$  verlangt 60.0 pCt. Ag.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Adipinsäure vom Schmelzpunkte 193—194° in die bei 240—241° schmelzende Säure übergeht, konnte die bei Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi in

alkalischer Flüssigkeit aus Pyrocinchonsäure und auch aus Dichloradipinsäure resultierende Säure von dem höheren Schmelzpunkte nicht direkt, sondern indirekt durch molekulare Umlagerung, etwa bedingt durch die Wärme und das Alkali aus der anderen Säure, entstanden sein. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir Adipinsäure vom Schmelzpunkte 193—194° in einem grossen Ueberschusse von Kalilauge gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, den trockenen Rückstand längere Zeit erhitzt und dann in Wasser aufgenommen. Aether entzog der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung nur völlig unveränderte Adipinsäure. Hiernach darf man annehmen, dass die beiden in Rede stehenden Säuren neben einander aus der Pyrocinchonsäure, wie aus der Dichloradipinsäure entstehen und nicht etwa, was in dem ersten Theile dieser Abhandlung als möglich hingestellt wurde, nach einander.

#### Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Dichloradipinsäure in saurer Lösung.

Als Produkte der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf eine alkoholische Lösung von Dichloradipinsäure haben wir bei Anwendung von im Ganzen ungefähr 6—7 g Säure mit Bestimmtheit zwei verschiedene Adipinsäuren nachweisen können. Nachdem unter jeweiligem Zusatz von Schwefelsäure die Lösung von Dichloradipinsäure beiläufig 12 Stunden mit dem Zink bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gewesen war, wurde die alkoholische Flüssigkeit vom ungelösten Zink abgossen und dann der Alkohol abdestillirt. Das Destillat erwies sich frei von flüchtigen Säuren. Der Destillationsrückstand wurde mit überschüssiger Sodalösung vermischt, das Filtrat vom basischen Zinkcarbonat mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterliessen einen grösstentheils sofort krystallinischen Rückstand, sowie in geringerer Menge einen öligen Körper, der erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser gelang es das Gemisch in zwei Säuren zu zerlegen, von welchen die eine, am schwersten lösliche und in grössester Menge entstandene, sich als identisch mit der zwischen 193 und 194° schmelzenden symmetrischen Dimethylbernsteinsäure erwies.

0.3065 g des lufttrocknen Bleisalzes, welches aus der bei 193 bis 194° schmelzenden Adipinsäure dargestellt war, verloren bei 120° 0.0159 g H<sub>2</sub>O = 5.2 pCt. H<sub>2</sub>O. Beim Erhitzen bis auf 150° fand keine weitere Gewichtsabnahme statt. Das Salz lieferte nun 0.2520 g PbSO<sub>4</sub>, entsprechend 56.1 pCt. Pb im lufttrockenen oder 59.2 pCt. Pb im getrockneten Salze.

Hiernach entspricht das Salz der Formel  $C_6H_8PbO_4, H_2O$ , welche 56.0 pCt. Pb und 4.9 pCt.  $H_2O$  verlangt, während die Formel  $C_6H_8PbO_4, 59.0 Pb^1)$  erfordert.

Aus den letzten Mutterlaugen der bei 193—194° schmelzenden Adipinsäure resultirte in sehr geringer Menge eine Säure in kleinen, weissen, bei 97—98° schmelzenden Blättchen, welche, nach dem Silbergehalte des durch Fällung der Lösung ihres Ammonsalzes mit Silbernitrat dargestellten neutralen Silbersalzes zu schliessen, aus einer Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäuren bestanden.

0.1045 g des Salzes gaben 0.0630 g Ag = 60.2 pCt. Ag.

Die Formel  $C_6H_8Ag_2O_4$  verlangt 60.0 pCt. Ag.

Von Tate<sup>2)</sup> ist durch Verseifung des aus Natriummalonsäureäther mit Jodpropyl entstehenden Aethers eine bei 96° schmelzende, aus Aether in farblosen Tafeln krystallisirende Säure dargestellt und als Propylmalonsäure:  $CH-CH_2-C_2H_5 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  angesprochen worden.

Wir glauben, dass unsere Säure aus Dichloradipinsäure mit dieser Propylmalonsäure identisch ist. Eine wesentliche Stütze für diese Ansicht finden wir in dem Verhalten der Säure bei etwa 150°, bei welcher Temperatur sich die Propylmalonsäure in Kohlensäure und normale Valeriansäure zerlegen soll. Als wir unsere Adipinsäure in einem Röhrchen auf jene Temperatur erhitzen, trat lebhaft Gasentwicklung und völlige Verflüchtigung der Substanz ein. Huggenberg<sup>3)</sup> hat allerdings aus dem mittelst Acetbernsteinsäureäther, Natrium und Jodäthyl entstehenden Aethylacetsuccinsäureäther eine Adipinsäure, die Aethylbernsteinsäure, erhalten, womit unsere Säure, da sie genau denselben Schmelzpunkt hat, wie die Aethylbernsteinsäure auch identisch sein könnte. Nun hat aber Huggenberg nicht

<sup>1)</sup> Nach v. Meyer soll das Salz zwischen 100 und 140° kein Krystallwasser verlieren, aber bei letzterer Temperatur noch  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser festhalten, wie schon in dem I. Theile dieser Abhandlung erwähnt wurde. Wir haben mittlerweile die Verbindung wiederholt dargestellt und immer gefunden, dass sie schon beim Erhitzen bis auf etwa 120° völlig wasserfrei wird. Allerdings scheint sie mit wechselnden Mengen Wasser auftreten zu können. Das oben im Texte erwähnte Salz enthielt 5.2 pCt.  $H_2O$ ; in dem I. Theile der Abhandlung haben wir ein Salz mit 13.5 pCt.  $H_2O$  beschrieben, und einmal erhielten wir unter anscheinend völlig gleichen Bedingungen ein Salz, welches beim Erhitzen im lufttrocknen Zustande bis auf 130° sogar nur 2.2 pCt.  $H_2O$  verlor, dann aber, wie die Gewichtsconstanz nach dem Erhitzen bis auf 180° und der Bleigehalt bewiesen, ebenfalls kein Krystallwasser mehr enthielt.

<sup>2)</sup> Inauguraldissertation; s. d. I. Theil dieser Abhandlung.

<sup>3)</sup> Ueber  $\alpha$ -Aethylacetsuccinsäureester und Aethylsuccinsäure; Ann. Chem. Pharm. CLXII, 146.

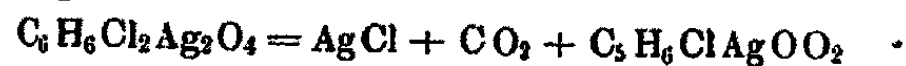
angegeben, dass seine Säure beim Erhitzen eine ähnliche Zersetzung, wie die Propylmalonsäure erfahre und so glauben wir denn mindestens vorläufig die Identität unserer Säure mit der Tate'schen annehmen zu dürfen.

In den mittleren Fractionen, welche beim Umkrystallisiren des bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Dichloradipinsäure erhaltenen Säuregemisches sich ergaben, welche bei etwa 120° zu schmelzen begannen, aber erst bei 130° völlig geschmolzen waren, wird höchst wahrscheinlich noch eine dritte Adipinsäure, nämlich die in dem I. Theile dieser Abhandlung als Reduktionsprodukt der Pyrocinchonsäure erwähnte, bei 118—120° schmelzende Säure enthalten gewesen sein. Zur Isolirung derselben reichte aber die zur Verfügung stehende Menge des Materials nicht hin.

Somit entstehen unter geeigneten Bedingungen bei der Reduktion der Dichloradipinsäure bestimmt nicht weniger als drei, höchst wahrscheinlich sogar vier verschiedene Butylendicarbonsäuren, bei der Reduktion der Pyrocinchonsäure deren drei — im Ganzen aber nachgewiesener Maassen aus beiden verwandten Säuren vier isomere Adipinsäuren, eine Erkenntniss, welche wohl dazu angethan ist, hier wie in analogen Fällen zur Vorsicht bei Rückschlüssen auf die Constitution der Muttersubstanzen zu mahnen.

#### Verhalten des Silbersalzes der Dichloradipinsäure beim Erhitzen in Wasser.

Erhitzt man das auf oben angegebene Weise zu erhaltende Silbersalz der Dichloradipinsäure unter Wasser, so erleidet dasselbe eine interessante Zersetzung: schon unter 100° findet unter Bildung von Chlorsilber lebhaft Gasentwicklung, welche auf dem Austritt von Kohlensäure beruht, statt, und wenn man nun weiter, bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt, welcher Punkt in etwa einer halben Stunde erreicht ist, so enthält die vom Chlorsilber heiss getrennte Flüssigkeit nicht mehr unverändertes dichloradipinsaures Silber, sondern das Silbersalz einer neuen einbasischen Säure, deren Bildung die Gleichung:



veranschaulicht. Versetzt man die wässrige Flüssigkeit, worin sich das Chlorsilber befindet, mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion, filtrirt vom Chlorsilber ab, schüttelt wiederholt mit Aether aus, und lässt die ätherische Lösung verdunsten, so bleibt die neue Säure als weisse, blättrig krystallinische Masse zurück, welche nach dem Pressen zwischen Papier leicht durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden kann

und in diesem schneeweisse, atlasglänzende, leichte Blättchen bildet, die sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger in heissem Wasser lösen, in kaltem Wasser dagegen schwerlöslich sind. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 68—69°; sie lässt sich leicht ohne Zersetzung sublimieren und ebenso leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Der Schmelzpunkt der sublimierten, aus kleinen Nadeln bestehenden Säure liegt unverändert bei 68—69°.

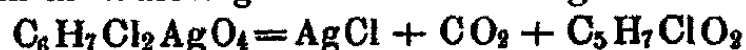
I. 0.2702 g gaben 0.4395 g CO<sub>2</sub> und 0.1265 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.2735 g gaben 0.2940 g AgCl.

III. 0.2115 g gaben 0.2278 g AgCl.

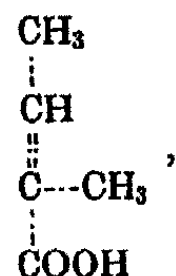
Berechnet		Gefunden			
nach Formel	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>	I.	II.	III.	pCt.
C <sub>5</sub>	60	44.6	—	—	
H <sub>7</sub>	7	5.2	—	—	
Cl	35.5	26.4	26.6	26.6	>
O <sub>4</sub>	32	23.8	—	—	>
	134.5	100.0			

Wiederholt beobachteten wir, dass auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der wässrigen Lösung der Dichloradipinsäure, schon bevor wir Ammoniakflüssigkeit hinzufügten, sich ein Silbersalz ausschied. Dieses ist das saure Silbersalz der Dichloradipinsäure; es zerlegt sich beim Erhitzen in Wasser gemäss der Gleichung:

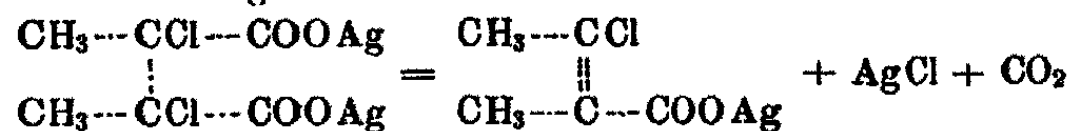


in Kohlensäure, Chlorsilber und die freie Säure C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>ClO<sub>2</sub>.

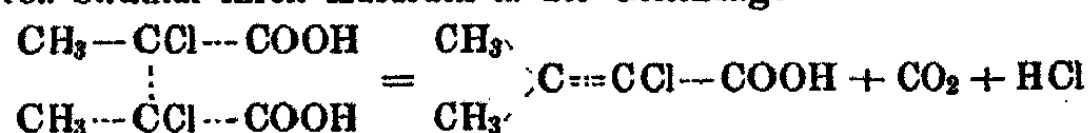
Was die Constitution der neuen Säure anbelangt, so könnte man dieselbe nach ihrer Bildung aus dem Silbersalze der zweifach gechlorten symmetrischen Dimethylbernsteinsäure am ungezwungensten als ein Monochlorsubstitut der Methylcrotonsäure (Tiglinsäure):



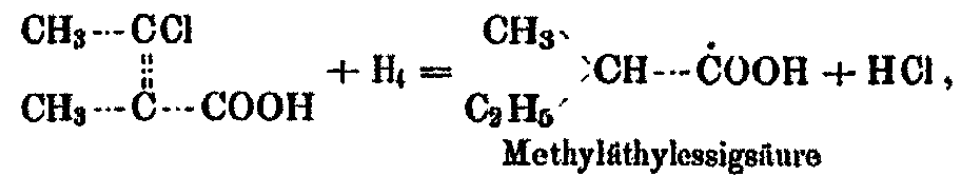
oder aber, nicht ganz so ungezwungen, als eine Dimethylchlorakrylsäure auffassen. Die Bildung und Struktur jener Säure würde sich aus der Gleichung:



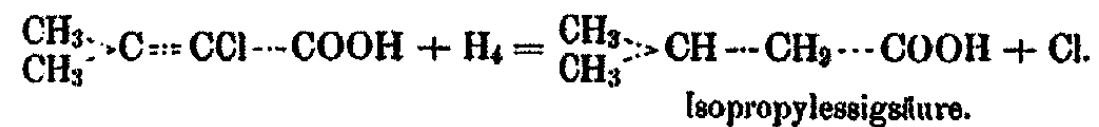
ergeben, während die Entstehung der Dimethylchlorakrylsäure und deren Struktur ihren Ausdruck in der Gleichung:



fände. Die Frage nach der Constitution der Verbindung hoffen wir durch Ueberführung derselben in eine Säure von der Zusammensetzung der Valeriansäure — mittelst nascirenden Wasserstoffs — lösen zu können. Ist sie Chlortiglinsäure, so wird daraus Aethylmethylelessigsäure, anderenfalls aber Isopropylelessigsäure resultiren, denn:

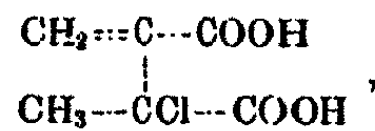


oder aber

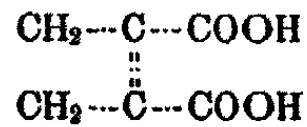


#### Verhalten der Dichloradipinsäure gegen alkoholisches Kali.

Aehnlich wie Dichlorpropionsäure und Dibrompropionsäure bei Behandlung mit Kali unter Abspaltung je eines Moleküles Salzsäure resp. Bromwasserstoff Chlor- resp. Bromakrylsäure geben, und wie sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dibrombernsteinsäure unter der Einwirkung desselben Agens in Acetylendicarbonsäure verwandeln, konnte unter gleichen Bedingungen die Dichloradipinsäure bei Abspaltung von 1 Molekül Salzsäure in eine Säure von der Formel:



oder bei Austritt beider Chloratome als Salzsäure in Aethylenacetylendicarbonsäure:



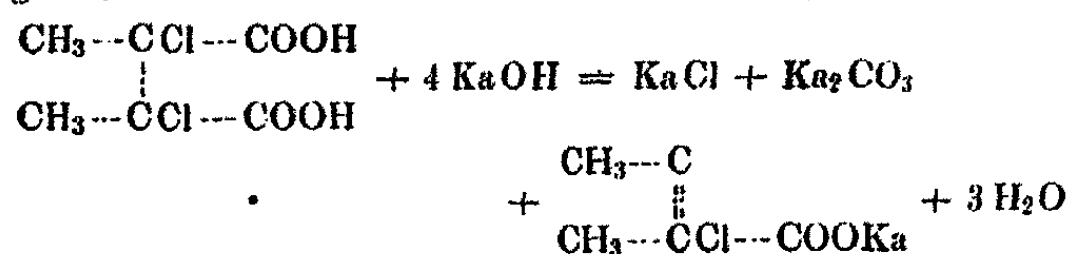
übergehen. Es war aber auch denkbar, dass sich unter den in Rede stehenden Verhältnissen von der Dichloradipinsäure ausser Salzsäure noch Kohlensäure abtrennte, ähnlich wie bei Einwirkung von Kali, z. B. die Bromhydrotiglinsäure und die Brommethylakrylsäure, unter Austritt von Salzsäure und Kohlensäure, Pseudobutylen resp. Allylen geben, ja die Tribrombernsteinsäure schon beim blossen Kochen ihrer wässrigen Lösung in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Dibromakrylsäure gespalten wird.<sup>1)</sup>

Der Versuch, bei welchem wir auf eine alkoholische Lösung von Dichloradipinsäure eine gleiche Lösung von Aetzkali im Verhältnisse

<sup>1)</sup> Fittig und Petri, Ann. Chem. Pharm. CCXV, 69.



von 1 Molekül Säure auf 4 Moleküle Kali einwirken liessen, hat nun ergeben, dass die Reaktion im Sinne der Gleichung:



sich vollzieht, dass sich also unter Austritt von Kohlensäure und Salzsäure das Kaliumsalz derselben Säure bildet, welche bei der Zersetzung des dichloradipinsäuren Silbers in Wasser — neben Chlorsilber und Kohlensäure — entsteht.

5 g Dichloradipinsäure wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5.2 g Aetzkali in 50 ccm Alkohol gemischt; es schieden sich zunächst fett glänzende Blättchen des Kaliumsalzes der Dichloradipinsäure aus, an deren Stelle nach 2stündigem Erhitzen im Wasserbade eine pulverige Abscheidung trat, welche nach dem Erkalten der Flüssigkeit gesammelt, mit Alkohol gewaschen, sich in verdünnter Salpetersäure unter stürmischer Gasentwicklung (Kohlensäure) auflöste; die salpetersaure Lösung gab mit Silbernitrat gefällt 3.61 g AgCl, entsprechend 0.89 g Cl. Es war hiernach bei Einwirkung von Kali aus der Dichloradipinsäure 1 Atom Chlor als Kaliumchlorid ausgetreten. (Die Theorie verlangt aus 5 g Säure 0.821 g Chlor; gefunden 0.89 g Chlor.)

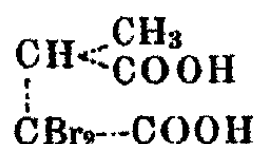
Das Filtrat vom Chlorkalium und Kaliumcarbonat wurde im Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols eingedampft, dann mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung hinterliess eine krystallinische Substanz, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in prachtvoll atlasglänzende, weisse Blättchen übergeführt wurde, welche, wie die oben beschriebene Chlortiglinsäure bei 68—69° schmolzen und überhaupt alle Eigenschaften dieser Verbindung besaßen. Wie durch alkoholisches Kali so wird auch durch wässrige Kalilauge, ja sogar durch eine Lösung von Kaliumcarbonat die Dichloradipinsäure ausserordentlich leicht in Chlortiglinsäure übergeführt<sup>1)</sup>.

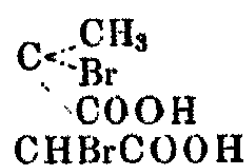
Wir können diese Mittheilungen über das Verhalten der Dichloradipinsäure gegen Kali u. s. w. nicht schliessen ohne kurz auf die Analogie zwischen unserer Säure und einer gewissen Kategorie von

<sup>1)</sup> Während des Druckes dieser Abhandlung haben wir nachgewiesen, dass schon durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre einige Stunden auf ungefähr 110° die Dichloradipinsäure völlig in Kohlensäure, Salzsäure und Chlortiglinsäure verwandelt wird.

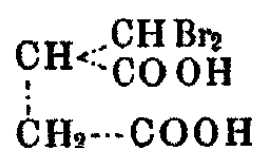
Dihalogensubstituten der homologen Brenzweinsäure hingewiesen zu haben. Bekanntlich spaltet sich die Citradibrombrenzweinsäure:



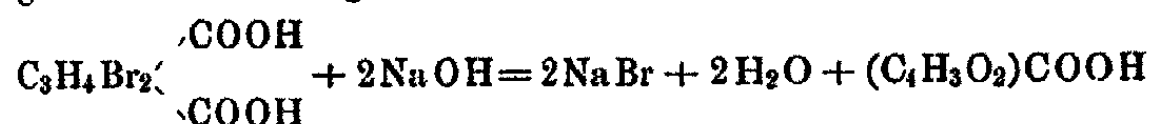
schon beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Brommethakrylsäure<sup>1)</sup> und die Mesadibrombrenzweinsäure:



ebenso leicht unter der Einwirkung von Alkalien in Kohlensäure, Bromwasserstoff und zwei isomere Brommethakrylsäuren<sup>2)</sup>; die isomere Itadibrombrenzweinsäure:



dagegen tauscht bei Digestion ihrer wässrigen Lösung mit Silberoxyd beide Bromatome gegen Hydroxyl aus und giebt die der Weinsäure homologe »Itaweinsäure«<sup>3)</sup>. Bei Einwirkung von Alkalien treten allerdings aus der Itadibrombrenzweinsäure sogar beide Bromatome als Bromnatrium aus und es entsteht, ohne Abspaltung von Kohlensäure, gemäss der Gleichung:



eine einbasische Säure, die Aconsäure<sup>4)</sup>, indem, muthmaasslich ganz wie bei der Bildung der Chlortiglinsäure aus der Dichloradipinsäure, der zur Erzeugung des einen Moleküles Bromwasserstoff erforderliche Wasserstoff dem einen Carboxyl der ursprünglichen Säure entlehnt wird.

Hiernach scheinen diejenigen Disubstitute der in Rede stehenden Säuren, welche, wie die Mesa- und Citradibrombrenzweinsäure und unsere Dichloradipinsäure, die Halogenatome mit dem dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatome verbunden enthalten, ganz besonders, schon bei Einwirkung von schwachen Basen, bez. in sich selbst unter ge-

<sup>1)</sup> Vergl. Kekulé, Ann. Chem. Pharm., Suppl. II, 96 und Fittig ebend. CLXXXVIII, 84 und CCVI, 1.

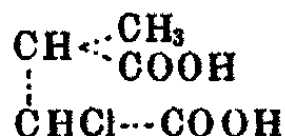
<sup>2)</sup> Vergl. Kekulé, Ann. Chem. Pharm., Suppl. II, 102 und Fittig und Krusemark, Ann. Chem. Pharm. CCVI, 2.

<sup>3)</sup> Vergl. Kekulé, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, 338; Cahours, ebend. II, 76 und 340; Swarts, Ztschr. f. Chem. 1867, 651.

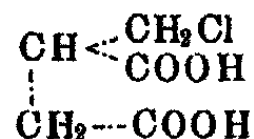
<sup>4)</sup> Vergl. namentlich Meilly, Ann. Chem. Pharm. CLXXI, 153.

eigneten Bedingungen befähigt zu sein, unter Verlust von Kohlensäure und eines ihrer Halogenatome in Gestalt von Halogenwasserstoff, in Monohalogensubstitute ungesättigter Säure übergeführt zu werden, während die Substitute, worin die Halogenatome, wie in der Itadibrombrenzweinsäure, mit einem anderen als dem bezeichneten Kohlenstoffatome verbunden angenommen werden, unter den angedeuteten Bedingungen für ihr Halogenatom Hydroxyl eintauschen.

Dem entsprechend spaltet sich die Citrachlorbrenzweinsäure:



beim Erhitzen ihrer mit kohlenurem Natrium übersättigten wässrigen Lösung in Kohlensäure, Salzsäure und Methakrylsäure<sup>1)</sup> und analog verhält sich die Citrabrombrenzweinsäure, wogegen die entsprechenden Itaverbindungen z. B. die Itachlorbrenzweinsäure:

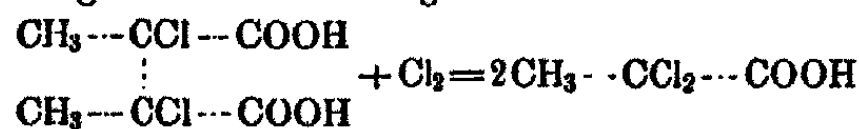


bei gleicher Behandlung ihr Halogenatom gegen Hydroxyl austauschen. Durch eingehenderes Studium der weiteren hier in Betracht zu ziehenden tatsächlichen Verhältnisse wird sich zweifellos eine Gesetzmässigkeit ergeben.

Interessant erscheint endlich auch die Stabilität des Silbersalzes unserer Chlortiglinsäure in siedendem Wasser, sowie die gleiche Beständigkeit der Silbersalze ähnlicher ungesättigter Säuren unter denselben Bedingungen. Selbst beim Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Silbercarbonat während ungefähr einer halben Stunde blieb die Chlortiglinsäure unverändert. Aus der resultierenden, heiss gesättigten wässrigen Lösung schied sich das Silbersalz der Chlortiglinsäure in weissen, am Lichte sich schnell verändernden Nadeln ab, die selbst in heissem Wasser nur wenig löslich sind.

#### Verhalten der Dichloradipinsäure gegen Chlor.

Ein Versuch, die Dichloradipinsäure durch Chlor in  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure gemäss der Gleichung:



zurück zu verwandeln, hatte keinen Erfolg. Einige Gramm der Säure wurden in einem Strome des trocknen Gases gelinde erwärmt; die

<sup>1)</sup> Vergl. Fittig und Landolt, Ann. Chem. Pharm. CLXXXVIII, 83.

Säure sublimirte darin ohne jede Veränderung; der Schmelzpunkt des Sublimates lag übereinstimmend mit dem der Dichloradipinsäure bei 185°. Wahrscheinlich wird jedoch unter günstigeren Bedingungen die angestrebte Rückverwandlung möglich sein.

Weitere Mittheilungen über Dichloradipinsäure, Pyrocinchonsäure, sowie auch über Chlortiglinsäure, behalten wir uns vor.

165. H. Köhler: Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des Anthracens.

(Eingegangen am 16. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

K. E. Schulze spricht in seiner Arbeit »Ueber hochsiedende, im Steinkohlentheer enthaltene Phenole«<sup>1)</sup> die Ansicht aus, dass die primären Produkte der trockenen Destillation der Steinkohlen Phenole sind. Diese sollen dann bei weiterer Einwirkung der Hitze theilweise unter Bildung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen Wasser abspalten, während ein anderer Theil derselben zu niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen reducirt, oder endlich durch gänzlichen Zerfall der Moleküle in Leuchtgas übergeführt wird. Ein Theil derselben entgeht unzersetzt der Einwirkung der Hitze, sobald ein Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Reactionen eingetreten ist. Zu dieser Theorie der Theerbildung gelangt Schulze durch die Beobachtung, dass die von ihm aus dem Anthracenöl abgeschiedenen Phenole sich beim Destilliren theilweise unter Abscheidung von Wasser zu flüssigen Kohlenwasserstoffen zersetzen. Schon vor längerer Zeit habe ich in hiesiger Fabrik eine Beobachtung gemacht, auf die ich durch die Veröffentlichung des Herrn Schulze wieder aufmerksam gemacht worden bin, und die geeignet erscheint, die Anschauungen desselben bis zu einem gewissen Grad zu unterstützen. Gelegentlich der Verarbeitung der hochsiedenden Antheile der rohen Carbonsäure, der sogenannten Cresylsäure, wurde ein gusseiserner Kessel mit den von etwa 205° an aufwärts siedenden Rückständen beschickt. Das verwendete Produkt war, vermöge seiner Darstellungsweise, völlig frei von Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 143.

stoffen und löste sich daher in verdünnter Natronlauge vollkommen klar auf. Bei der darauf stattfindenden Destillation gingen etwa  $\frac{2}{3}$  desselben glatt und ohne auffällige Erscheinungen als schwach gelb gefärbtes Oel von bekanntem Geruch über. Plötzlich jedoch änderte sich die Situation; das im Helm des Kessels angebrachte Thermometer ging rapid bis über  $300^{\circ}$  in die Höhe, und aus dem Kühler wurden mit Heftigkeit dicke, weisse Dämpfe ausgestossen, während das Destillat in der Vorlage eine butterartige Consistenz annahm. Die Entfernung des Feuers vermochte den Verlauf der Reaktion nicht mehr zu mässigen. Beim Oeffnen des Kessels fand sich derselbe bis fast zur Hälfte angefüllt mit einer schwammigen, aufgeblähten Kohle. Das Destillat, das während der heftigen Reaktion erhalten worden war bestand aus einem Krystallbrei, welchem durch Behandeln mit Natronlauge leicht der flüssige Antheil (Phenole) entzogen werden konnte. Der feste Antheil erinnerte in seinem Aeussern so lebhaft an das Rohanthracen, wie es in Theerdestillationen gewonnen wird, dass ich sofort versucht war, denselben mit Hilfe der Luck'schen Methode zur Bestimmung des Anthracens auf diesen Körper zu prüfen. In der That ergab es sich auch, dass das Produkt 35 pCt. Reinanthracen enthielt. Nach diesem Resultat wird man nicht fehl gehen, wenn man die anderen Bestandtheile desselben ohne Weiteres als die Kohlenwasserstoffe des Rohanthracens: Methylantracen, Phenanthren etc. anspricht, was auch durch ihr Verhalten im Allgemeinen bestätigt wird. Bei späteren Destillationen desselben Produkts im gleichen Kessel ist diese Erscheinung nie mehr beobachtet worden, und ich bin geneigt, die Ursache der Zersetzung einer localen Ueberhitzung des Kessels zuzuschreiben. Diese Ansicht wird um so wahrscheinlicher, als die betreffende Rohcarbolsäure aus Leichtöl gewonnen worden war, in welchem Phenole von so complicirter Constitution, dass daraus durch einfache Wasserabspaltung Anthracen gebildet werden könnte, wohl schwerlich vorkommen dürften; ausserdem spricht der ganze Verlauf der Reaktion, das Auftreten einer grossen Menge nicht condensirbarer Produkte, sowie die bereits erwähnte Abscheidung einer beträchtlichen Quantität poröser Kohle, für eine complicirtere Zersetzung. Wie dem aber auch sei, jedenfalls ist die Thatsache als feststehend zu betrachten, dass aus phenolartigen Körpern des Steinkohlentheers, die sich schon in den leichter siedenden Antheilen desselben vorfinden, unter geeigneten Umständen Anthracen gebildet werden kann.

Von verschiedenen Chemikern wird die Ansicht vertreten, dass die Hauptmenge des aus dem Steinkohlentheer resultirenden Anthracens während der Destillation des Theeres gebildet wird, weil man gefunden haben will, dass die Ausbeuten wesentlich verschieden sind, je nachdem die Flamme die Destillationsblase ganz

oder nur zum Theil umspült. Diese Ansicht würde durch meine Beobachtung eine bemerkenswerthe Stütze erfahren, wie auch die Bildung des Anthracens aus hochsiedenden Phenolen für die Anschauungen des Herrn Schulze einen positiven Beweis liefert.

Höchst, a/M., 14. März 1885.

Laboratorium der Chemischen Fabrik Dittler & Co.

**166. Hermann W. Vogel: Ueber die verschiedenen Bromsilbermodificationen und das Verhalten der Silberhaloidsalze gegen das Sonnenspektrum.**

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

Im Jahrgang XVI p. 1171 dieser Berichte veröffentlichte ich die Resultate einer längeren Untersuchung über das Bromsilber, die mich veranlasste, zwei verschiedene Bromsilbermodificationen aufzustellen, welche sich zunächst durch ihre verschiedene Empfindlichkeit gegen die verschiedenen Farben des Sonnenspectrums unterscheiden. Ich nannte die eine Modification nach der Lage ihres Empfindlichkeitsmaximums blauempfindliches, die andre indigoempfindliches Bromsilber.

Gegen diese Unterscheidung wendet sich nun in einer interessanten Abhandlung, die den im Titel angedeuteten Gegenstand behandelt, mein verehrter Freund und Kollege Herr Prof. Dr. E. M. Eder in Wien<sup>1)</sup>, indem er zunächst ausführt, dass das Maximum der Empfindlichkeit an verschiedenen Stellen liege, je nachdem man mit dem ihm zu Gebote stehenden neuen grossen Spectrographen Steinheils<sup>2)</sup>, oder meinem kleinen Spectrographen arbeitet. Mit letzterem erhielt er z. B. das Maximum der Wirkung auf Chlorsilbergelatine im Blau etwa bei G  $\frac{1}{2}$  F, mit ersterem im Violett (Gegend von H).

Ich muss nun zunächst bemerken, dass diese Erscheinung nichts Auffälliges hat, insofern, als in dem »kleinen Spectrographen« (s.

<sup>1)</sup> Sitzungsb. d. K. Ak. d. Wissensch. II. Dec.-Heft 1884, S. 1098.

<sup>2)</sup> Dieses Instrument ist meinem grossen Spectrographen sehr ähnlich, den ich bereits 1874 konstruirte (s. diese Berichte VII, p. 89) und 1880 in dem Bericht über die wissenschaftlichen Apparate der Berliner Gewerbeausstellung, p. 380 (Berlin bei Springer), zuerst ausführlich beschrieb.

Poggendorff's Ann. Bd. 156, p. 319) ein »Prismenkörper«, in dem grossen dagegen einzelne Prismen aus weissem Flintglase angewendet sind. Von den Prismenkörpern mit ihrem oft stark gelblichen Flintglase ist es bekannt, dass sie das violette Licht stark absorbiren und dass sie schon aus diesem Grunde zu Beobachtungen im Violett weniger geeignet sind<sup>1)</sup>. Unter solchen Umständen ist es nicht verwunderlich, dass die photographische Wirkung des durch solchen Prismenkörper gegangenen Lichtes im Violett schwächer ist, als an anderer Stelle und dass dadurch eine Verschiebung des Maximums eintreten kann. Ich selbst habe bereits vor eilf Jahren mit einem Spectroscop a vision directe Chlorsilberspectren mit dem Maximum der Wirkung im Blau photographirt. (Diese Berichte VII, p. 594).

Nun habe ich aber all meine Spectrum-Aufnahmen, von denen in meiner neuen Abhandlung über die verschiedenen Bromsilbermodificationen die Rede ist, mit einem und demselben Apparate, dem erwähnten grossen Spectrographen, der in seiner optischen Zusammensetzung und Lage seiner einzelnen Theile während der ganzen Versuchsweise vollständig intact blieb, gemacht. Die Verschiedenheit der Spectren, die ich somit erhalten habe, kann demnach nicht aus der Verschiedenheit der von mir angewendeten Apparate erklärt werden, noch weniger aber aus einer Verschiebung des Gesichtsfeldes desselben Apparates bei verschiedenen Aufnahmen (a. a. O. p. 1108).

Höchstens wäre die Erklärung zulässig, dass die Stellen des Maximums der Wirkung des Sonnenspectrums auf ein und dasselbe Silbersalz nicht konstant sind, sondern, wie ich früher nachwies, sich mit der Durchsichtigkeit der Atmosphäre für die verschiedenen farbigen Strahlen ändern<sup>2)</sup>.

Dem gegenüber muss ich aber bemerken, dass im Sommer, von April bis September, diese Schwankungen gering sind und dass ich, wenn irgend welche abnorme Wirkung bei einer Modification des Bromsilbers sichtbar war, ich sofort Gegenversuche mit der andern Modification anstellte. Das Factum, dass die eine Modification (das blauempfindliche Bromsilber) das Maximum der Wirkung um die Wellenlänge 450, die andere, das indigoempfindliche, das Maximum der Wirkung bei Wellenlänge 430 zeigt, glaube ich nach hunderten von übereinstimmenden Resultaten somit sicher festgestellt zu haben.

Wenn ferner Herr Dr. Eder dagegen einwendet, aus Abney's Spectralversuchen ginge diese Verschiedenheit nicht hervor, so bemerke ich, dass verschiedene Aufnahmen Abney's, welche er mir

<sup>1)</sup> Siehe Vogel, pract. Spectralanalyse p. 39.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, p. 89.

als Originalplatten<sup>1)</sup> einsandte und die mit ähnlichen Instrumenten wie den meinigen aufgenommen waren, mit letzteren sehr gut stimmten und nur diejenigen eine auffällige Abweichung zeigen, welche mit Instrumenten ganz anderer Konstruktion (Gitter etc.) gefertigt sind. (Proc. R. Soc. 1881, p. 217.) Aus den gedachten Abney'schen Originalplatten ist schon an der total verschiedenen Dispersion zu ersehen, dass derselbe mit drei verschiedenen Apparaten (darunter einem Gitter) gearbeitet hat. Die für solche Versuche wie die meinigen unumgänglich nöthige Einhaltung derselben optischen Bedingungen lag demnach bei ihm nicht vor.

Nun könnte man freilich einwenden, dass die spektralen Unterschiede zwischen der von mir angenommenen Bromsilbermodifikation zu gering und mehr physikalischer als chemischer Natur seien, um die Annahme verschiedener Bromsilbermodifikationen als berechtigt erscheinen zu lassen. Demgegenüber erlaube ich mir aber, darauf aufmerksam zu machen, dass die betreffenden Modifikationen noch ganz andere und zwar sehr erhebliche chemische Unterschiede zeigen (siehe diese Berichte XVI, p. 1174); dahin gehören:

1. Die ungleiche Reducirbarkeit: das blauempfindliche Bromsilber ist viel schwerer durch ammoniakalische Pyrogallussäure oder Ferro-Oxalat reducirbar als das indigoempfindliche.
2. Das ungleiche Verhalten gegen chemische und optische Sensibilisatoren: das blauempfindliche wird durch diese viel weniger sensibilisirt als das indigoempfindliche<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach den skizzenhaften Zeichnungen Abney's (Proc. R. S. N. 217, 1881) lässt sich kein für vorliegende Frage zutreffendes Urtheil fällen.

<sup>2)</sup> Wenn ich meinen hochverehrten Wiener Kollegen recht verstehe, so scheint er auch die von mir behauptete geringere Wirkung der optischen Sensibilisatoren auf blauempfindliches Bromsilber in Zweifel zu ziehen auf Grund der Thatsache, dass Eosin dem blauempfindlichen Bromsilber eine sehr bemerkenswerthe Gelbempfindlichkeit ertheilt. Darauf bemerke ich aber, dass die Gelbempfindlichkeit, welche man bisher dem blauempfindlichen Gelatinbromsilber mit Eosin zu ertheilen vermochte, höchstens doppelt so gross ist, als seine Empfindlichkeit für Blau, während Collodiumbromsilber dadurch eine Gelbempfindlichkeit annimmt, die mindestens 4 mal so gross ist, als die Blauempfindlichkeit. Noch auffallender ist die günstigere Wirkung auf Collodiumbromsilber bei Gegenwart von Fuchsin, Methylviolett, Cyanin, die eine Gelbempfindlichkeit stärker als die Blauempfindlichkeit hervorbringen, während bei Gelatinbromsilber die durch Methylviolett erreichte Gelbempfindlichkeit etwa  $\frac{1}{60}$ , bei Cyanin etwa  $\frac{1}{4}$  der Blauempfindlichkeit beträgt. Wenn trotzdem gefärbte Gelatinplatten den gleichgefärbten Collodiumplatten überlegen sind, so liegt das daran, dass die ursprüngliche Empfindlichkeit der ungefärbten Gelatinplatte für schwach brechbare Strahlen die Empfindlichkeit der ungefärbten Collodiumplatte für dieselben Strahlen ganz bedeutend übertrifft.



3. Das ungleiche Verhalten gegen den photographischen Entwickler.
4. Das ungleiche Verhalten in der Wärme.

Diese Unterschiede, welche ich bereits 1883 a. a. O. ausführlicher auseinandergesetzt habe, sind auch Hrn. Prof. Eder sehr gut bekannt und dürften sie die Annahme verschiedener Modifikationen so gut fundiren, dass blosse Einwände gegen die spektralen Unterschiede sie nicht umzustossen vermögen.

Herr Prof. Eder bespricht dann den Zusammenhang zwischen optischer Sensibilization und Absorption, indem er S. 1133 bemerkt, dass ich darauf »in allgemeinen Umrissen« aufmerksam gemacht habe. Ich glaube bei aller Hochschätzung, die ich seinem Urtheile zolle, dem gegenüber bemerken zu dürfen, dass meine zahlreichen über diesen Punkt in diesen Berichten niedergelegten Abhandlungen und namentlich die ausführliche, alle bis dahin von mir beobachtete Thatsachen zusammenfassende, in Poggendorff's Annalen, Bd. 151, die mehr Spectra beschreibt als sich in Prof. Eder's neuer Abhandlung finden, wohl etwas mehr bieten dürften, als »allgemeine Umrisse«.

Herr Prof. Eder wendet sich S. 1140 schliesslich gegen die von mir 1874 geäusserte Ansicht, dass an Stelle der Absorptionsstreifen die Moleküle des Farbstoffs in energische Schwingungen versetzt werden und damit auch das benachbarte Bromsilber (diese Berichte VII, 977), und sagt wörtlich:

»Abgesehen von der anormalen Dispersion<sup>1)</sup> schwingen die Farbstoffmoleküle an der Stelle der Absorption nicht, sondern es werden Schwingungen vernichtet und dafür Wärme oder chemische Zersetzung des Farbstoffs erzeugt.«

Hier darf ich wohl darauf hinweisen, dass nach der bisher allgemein gültigen Anschauung Wärme auch nur ein Schwingungszustand ist und dass man ebenso chemische Zersetzung als Schwingungsergebnis auffasst.

Wenn schliesslich Herr Prof. Eder erklärt, er habe schon August 1884 orthochromatische Photographien (d. h. Lichtbilder in den richtigen Tonverhältnissen der Farben) aufgenommen, ohne von der Bereitung meiner Azalinplatten Kenntniss zu haben, so bemerke ich nur, dass ich diesen Resultaten des Herrn Prof. Eder volle Gerechtigkeit widerfahren liess (s. fotogr. Mittheil. XXI, 192); dass aber Herr Prof. Eder von dem Verfahren, womit er seine Resultate erlangt hat, auch keine Kenntniss giebt und dass solche orthochro-

<sup>1)</sup> Ueber den Zusammenhang zwischen anormaler Dispersion und Farbenempfindlichkeit berichtete ich bereits 1874 in diesen Berichten VII, 977.

matischen Bilder, gefertigt nach publicirten<sup>1)</sup> und nicht publicirten Verfahren, im August 1884 wohl nichts mehr Neues waren. — Im Uebrigen habe ich alle Ursache, Herrn Prof. Eder für die Bereicherung unserer Kenntnisse über optische Sensibilisatoren dankbar zu sein.

Berlin, im März 1885.

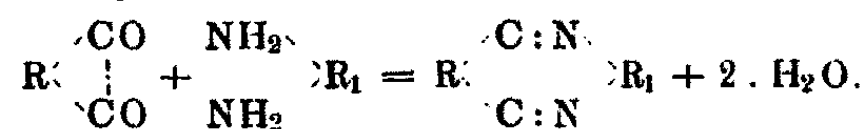
**167. Eug. Bamberger: Ueber eine Farbreaktion von Orthodiketonen.**

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

(Eingegangen am 21. März.)

[Mitgetheilt in der Sitzung von Herrn Tiemann.]

Hinsberg<sup>2)</sup> und fast gleichzeitig mit ihm Körner<sup>3)</sup> haben uns kürzlich mit einer Reaktion bekannt gemacht, welche allen in den Kreis der Untersuchung gezogenen Orthodiketonen eigenthümlich ist, die Kondensationsfähigkeit mit Orthodiaminen unter Austritt von Wasser und Bildung der sogenannten Chinoxaline. Der Verlauf der Reaktion ist durch folgende Zeichen wiederzugeben:



Die im folgenden mitzutheilende Farbreaktion ist dieselbe, welche ich bereits früher für das Retenchinon<sup>4)</sup> beschrieben habe und soll eine Ergänzung der Hinsberg'schen Reaktion bilden für den Fall, dass nur wenig Substanz zur Verfügung steht und der Nachweis der Orthostellung zweier Karbonylgruppen möglichst schnell zu erbringen ist.

Man löst eine Spur des zu untersuchenden Körpers in Alkohol und fügt zu der heissen Lösung einen Tropfen Alkalilauge, indem man den Zutritt der Luft möglichst zu verhindern sucht; es tritt eine

<sup>1)</sup> Siehe auch meine Abhandlung vom Mai v. J. in diesen Berichten S. 1196.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 319.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, Ref. 519.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 455.

dunkelrothe, bei concentrirten Lösungen fast schwarze Farbe auf, welche beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet.

Die Reaktion wurde bei folgenden Orthodiketonen mit Erfolg angewendet:

1. Phenantrenchinon.
2. Retenchinon.
3. Dibromretenchinon.
4. Chrysochinon<sup>1)</sup>.
5. Benzil.

Bei den ersten vier Substanzen kehrt die Dunkelfärbung wieder zurück, wenn man die entfärbte Lösung nach Zusatz frischen Alkalis einige Zeit stehen lässt oder erwärmt; dies durch abwechselnde Reduktions- und Oxydationsvorgänge bedingte Farbenspiel lässt sich viele Male wiederholen; es wird aber jedesmal schwächer und hört schliesslich ganz auf, wahrscheinlich wegen zunehmender Verdünnung der Flüssigkeit.

Ein negatives Resultat ist nicht immer als Beweis gegen die Orthostellung zweier CO-Gruppen zu betrachten, da die zu prüfende Substanz möglicherweise durch die Einwirkung alkoholischen Alkalis momentan unter Sprengung der Orthobindung der Carbonyle zersetzt wird.

Obige Reaktion wurde bei keinem von denjenigen Körpern erhalten, bei denen die zwei Carbonyle nachgewiesenermaassen nicht in benachbarter Stellung sind. Geprüft wurden:

1. Anthrachinon.
2. Succinylobernsteinsäureäther.
3. Diacetbernsteinsäureäther.
4. Acetonylaceton<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach der Chrysensynthese von Gräbe und Bungenor ist die Orthostellung der Carbonyle im Chrysochinon nicht zu bezweifeln.

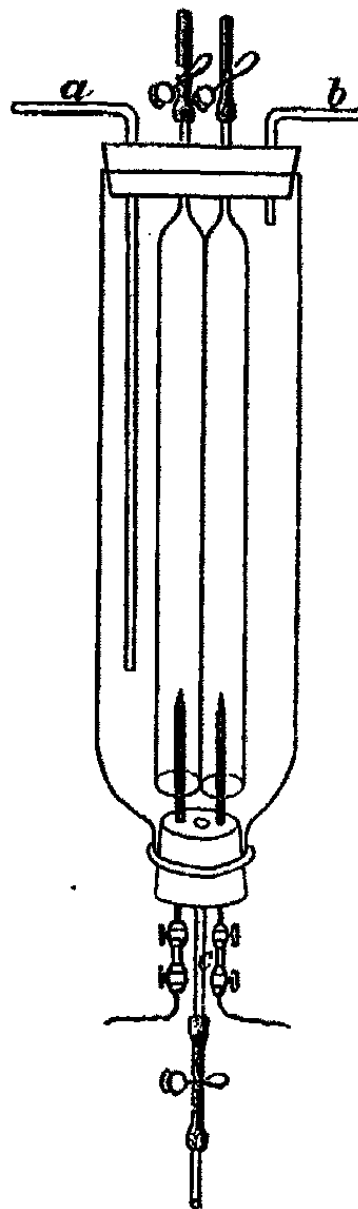
<sup>2)</sup> Von welchem ich der Güte des Herrn Dr. Paal in Erlangen eine kleine Quantität verdanke.

168. Max Rosenfeld: Ueber einen neuen Apparat zur volumetrischen Electrolyse<sup>1)</sup>.

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

Mit diesem in der nebenstehenden Figur abgebildeten Apparate lässt sich die Demonstration über die Volumverhältnisse der durch die Electrolyse der Salzsäure, sowie des Wassers sich ausscheidenden Gase bei Anwendung eines Stromes von bloß zwei Bunsen'schen Elementen mit überraschender Schnelligkeit ausführen.

Der Apparat besteht aus einem 32 cm hohen<sup>2)</sup> und 6.5 cm weiten Cylinder, in dessen unterer 2.5–3 cm weiten Oeffnung mit Hilfe eines Kautschukpfropfens, 5 mm von einander entfernt, zwei Kohlenelectroden befestigt sind, und dessen obere Oeffnung durch einen Korkpfropfen verschlossen ist, welcher zwei bis auf den Boden des Gefäßes reichende, zu einer Spitze ausgezogene Gas-Sammelröhren von 17 mm Innenweite trägt. Die beiden Röhren stehen ohne Zwischenraum nebeneinander und sind an dem ausgezogenen Ende mit Kautschuk-schlauch und Quetschhahn versehen. In den Cylinder mündet noch eine längere und eine kürzere zweischenklige Röhre (*a* und *b*), ferner ein Abflussröhrchen (*c*), welches mit dem oberen Rande des Kautschukpfropfens abschneidet.



Die Electrolyse der Salzsäure wird folgendermaassen ausgeführt: Man erhitzt eine gesättigte Kochsalzlösung bis zur Siedetemperatur, fügt derselben etwa  $\frac{1}{9}$  Vol. concentrirter Salzsäure zu, giesst sodann nach Abheben des Korkes die Flüssigkeit mit dem durch die Säure abgeschiedenen Kochsalz in den Cylinder und setzt den Pfropfen wieder ein. Die Flüssigkeit kann nun auf beliebige Weise in die Röhren aufgesaugt werden; am zweckmässigsten geschieht dies jedoch mit einem starkwandigen Kautschukballon, in dessen ausgerandeter 2 cm weiten Oeffnung eine etwa 15 cm lange zur

<sup>1)</sup> Dieser Apparat ist durch W. J. Rohrbeck's Nachfolger in Wien, Kärntnerstrasse 59, zu beziehen.

<sup>2)</sup> Zweckmässiger dürfte es sein, den Apparat 40–45 cm hoch zu machen.

Spitze ausgezogene Glasröhre befestigt ist. Man fasst den Ballon mit der linken Hand, drückt ihn zusammen, bringt die Spitze der Röhre in den Kautschukschlauch und öffnet mit der rechten Hand den Quetschhahn. Durch das Röhren *c* lässt man den Ueberschuss der Lösung abfließen und lässt nur so viel davon zurück, dass die Oeffnungen der Gas-Sammelröhren bedeckt bleiben.

Nun wird aus einem Glaskolben Wasserdampf durch die Röhre *a* getrieben und zu gleicher Zeit der electriche Strom von zwei Bunsen'schen Elementen durch die Flüssigkeit geleitet. Der Strom darf nur kurze Zeit geschlossen bleiben und muss sofort unterbrochen werden, wenn die Flüssigkeit im Chlorschenkel bis an den unteren Rand des Korkpfropfens herabgedrückt wird.

Ist sodann nach einiger Zeit die Flüssigkeit durch den Dampfstrom hinlänglich erwärmt und das abgeschiedene Kochsalz zum grössten Theile gelöst, so bringt man durch Aufsaugen der Lösung im Wasserstoffschenkel die Flüssigkeitssäulen auf gleiche Höhe, entfernt durch das Röhren *c* den durch Verdichtung des Dampfes entstandenen Ueberschuss an Flüssigkeit und schliesst neuerdings den electriche Strom. Die Zersetzung geht rapid vor sich und die überdies durch die Erwärmung sich ausdehnenden Gase, aus gleichen Volumina Chlor und Wasserstoff bestehend, erfüllen nach wenigen Secunden den ganzen Raum der Röhren.

Wird nach dem Ausschalten des Stromes das Erhitzen unterbrochen, so ziehen sich die beiden Gase wohl anfangs um denselben Betrag zusammen, erreichen jedoch bald eine Temperatur, bei welcher das Chlor vom Wasser absorbiert wird und daher ein geringeres Volumen einnimmt, als der Wasserstoff; es empfiehlt sich deshalb das Erhitzen auch nach Beendigung der Electrolyse fortzusetzen.

Der Versuch ergibt übrigens auch bei einmaligem Schliessen des Stromes sofort gute Resultate, wenn nur dafür gesorgt wird, dass die Kochsalzlösung auch dann noch gesättigt ist, wenn das durch Verdichtung des Dampfes entstandene Wasser in den Apparat gelangt, und die Zersetzung nicht früher eingeleitet wird, als bis die Flüssigkeit in den Röhren hinlänglich stark erhitzt ist.

Um die Gase durch ihre Eigenschaften zu charakterisiren, saugt man zuerst den Wasserstoff in den Ballon und bläst das Gas durch wiederholtes Zusammendrücken und Ausdehnen des Ballons in mit Indigo gefärbtes Wasser, welches dadurch nicht verändert wird. Der Farbstoff wird jedoch sofort gebleicht, wenn man das aus dem anderen Schenkel aufgesaugte Gas auf diese Weise mit der Flüssigkeit in Berührung bringt.

Zur Electrolyse des Wassers ersetzt man die Kohlenspitzen durch Platinelectroden, die man mit Hülfe kleiner Glasstäbe in den Oeffnungen des Kautschukpfropfens befestigt. Das angesäuerte, durch

Kochen luftfrei gemachte Wasser wird in den Apparat gebracht, in die Röhre gesaugt, und erst dann zersetzt, wenn es durch den durchströmenden Wasserdampf möglichst stark erhitzt ist. Die Zersetzung geht sehr rasch vor sich und ergiebt sehr gute Resultate.

Selbstverständlich kann in dem Apparate auch Ammoniak zersetzt werden. Die Electrolyse kann jedoch nur bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, weil das beim Erhitzen sich auscheidende Ammoniak die Flüssigkeit aus den Röhren drängt. Zur Charakterisirung der Eigenschaften der Elemente wird nach beendigter Zersetzung der Cylinder mit Wasser gefüllt, das man mit Hilfe eines mit Kautschukschlauch versehenen Trichters durch die Röhre *b* einführt.

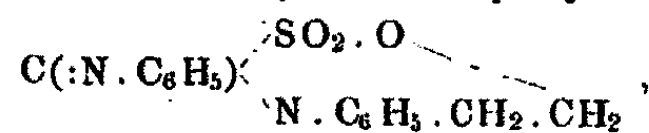
Teschen, im März 1855.

160. H. Leymann: Ueber die Einwirkung des  $\beta$ -Chloräthylsulfonsäurechlorids auf Anilin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXII.]

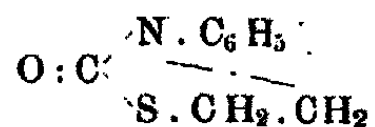
(Eingegangen am 24. März.)

Durch Oxydation des von Will dargestellten Diphenylsulfhydantoin erhielt Andreasch <sup>1)</sup> das Anhydrid der Diphenyltaurocarbaminsäure:

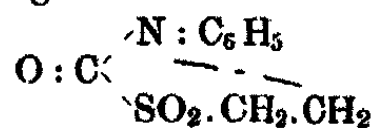


das beim Kochen mit Barythydrat Anilin, Kohlensäure und Phenyltaurin lieferte.

Will <sup>2)</sup> hat gleichfalls den Phenylcarbaminthioäthylenäther:



vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt und dabei einen Körper von der Zusammensetzung



und dem Schmelzpunkt 170°, erhalten, der beim Kochen mit Barytwasser

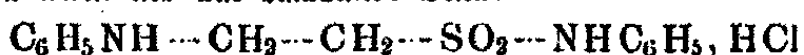
<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 4, 133, 138.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 343 und Privatmittheilungen.

gleichfalls Kohlensäure und eine Sulfinsäure  $C_6H_5NHCH_2---CH_2SO_2H$  liefert. Der Zweck meiner Untersuchung war, ähnliche Körper wie die von Will erhaltenen synthetisch darzustellen und hoffte ich dies durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die Sulfinsäure zu erreichen.

Diese Hoffnung ist nicht erfüllt worden, wohl aber habe ich verwandte Verbindungen dabei aufgefunden.

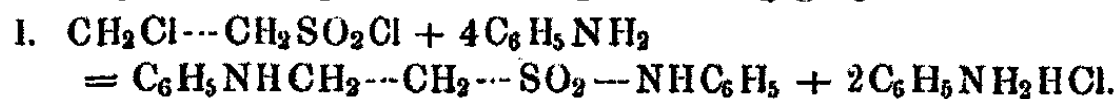
Bringt man 1 Molekül  $\beta$ -Chloräthylsulfonsäurechlorid vom Siedepunkt 190 bis 204°<sup>1)</sup> mit 3 Molekülen Anilin in wasserfreiem Aether zusammen, so erstarrt die ganze Flüssigkeit durch das ausgeschiedene salzsaure Anilin zu einem Krystallbrei. Die ganze Masse wird mit Salzsäure und Wasser in einen Scheidetrichter gebracht und nach einigem Umschütteln die saure Flüssigkeit von dem Aether getrennt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt nach einiger Zeit ein Salz, das durch die Analysen und seine Zersetzungsprodukte als ein Anilid des Phenyltaurins und zwar als das salzsaure Salz:



erkannt wurde.

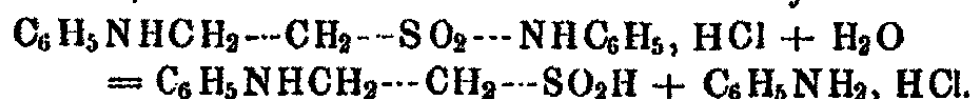
	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_2SO_2Cl$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	53.8	54.14	—	— pCt.
H	5.44	5.68	—	— „
S <sub>2</sub>	10.24	—	10.08	— „
Cl	11.36	—	—	10.87 „

Die Substanz spaltet äusserst leicht Salzsäure ab, daher auch wohl die zu hohe Kohlenstoffzahl der Analyse. Die Umsetzung ist also entsprechend folgender Gleichung vor sich gegangen:



Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt schmilzt diese Substanz bei 169° (uncorr.), jedoch ist der Schmelzpunkt wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben nicht ganz scharf. Uebergiesst man das Salz mit Alkali, so scheidet sich die freie Base als Oel ab, das nach längerem Stehen erstarrt und aus Alkohol umkrystallisirt bei 74° schmilzt.

Wenn man das Anilidsalz mit Salzsäure im Rohr eingeschlossen auf 150° erhitzt, so zersetzt es sich in Anilin und Phenyltaurin:



Der Rohrinhalt wurde zum Vertreiben der Salzsäure eingedampft und mit Baryumhydrat versetzt; das Anilin wurde mit Wasserdämpfen aus-

<sup>1)</sup> Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 122, 33.

getrieben und durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen. Im Rückstande wurde der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Filtrat eingedampft. Es erstarrt zu einem Krystallbrei, der umkrystallisirt und analysirt wurde.

	Berechnet	Gefunden
	für $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH C}_6\text{H}_5)_2$	
S	11.92	11.96 pCt.

Aus dem Salz erhält man durch Ausfällen mit Schwefelsäure, Fällen der überschüssigen Säure mit Bleiacetat und des überschüssigen Bleis mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats das Phenyltaurin, das in allen Eigenschaften mit dem von Andreasch erhaltenen übereinstimmt.

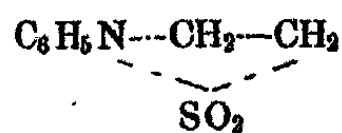
	Berechnet	Gefunden
	für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ .	
C	47.76	47.71 pCt.
H	5.46	4.72 »

Denselben Körper habe ich auch synthetisch nach der von Kolbe<sup>1)</sup> für die Gewinnung des gewöhnlichen Taurins angegebenen Methode dargestellt, indem ich das Anilinsalz der Chlorisäthionsäure mit wasserfreiem Aether und überschüssigem Anilin 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzte. Der Rohrinhalt wurde mit Baryt neutralisirt und nach dem Entfernen des Anilins stark eingedampft. Aus dem dadurch erhaltenen Baryumsalze wurde wie oben das Phenyltaurin gewonnen.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NSO}_3$	Gefunden
C	47.76	47.72 pCt.
H	5.46	5.54 »

Es zeigte sich in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen übereinstimmend.

In der oben erwähnten ätherischen Lösung der Einwirkungsprodukte sind noch zwei verschiedene Substanzen enthalten. Man verdunstet den Aether und löst in Benzol; beim langsamen Verdunsten des letzteren erhält man einen Rückstand, der neben krystallisirten Massen eine ölige Flüssigkeit enthält, die man durch Absaugen trennt. Die Krystallmasse wird abgepresst und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann grosse weisse Krystalle, die bei 69° (uncorr.) schmelzen und bei der Analyse Zahlen ergeben, die auf ein Anhydrophenyltaurin hinweisen:

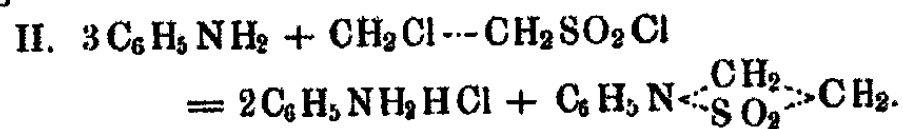


<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 122, 33.



Berechnet für $C_6H_5NSO_2$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 52.46	52.35	—	—	»
H 4.90	4.96	—	—	»
S 17.49	—	17.61	—	»
N 7.65	—	—	8.18	»

Die Umsetzung ist also entsprechend folgender Gleichung vor sich gegangen:



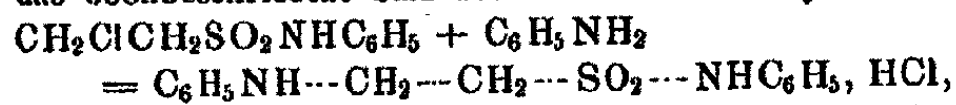
Die Substanz ist sehr beständig. Kochen mit Alkali oder Baryt verändert sie nicht.

Reduktionsversuche mit Natrium hatten keinen Erfolg. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf  $200^\circ$  wurden Zersetzungsprodukte erhalten, unter denen das Phenyltaurin deutlich nachzuweisen war, jedoch mit niedriger schmelzenden Säuren verunreinigt, die sämmtlich aus Baryumcarbonat die Kohlensäure austrieben. Die Hoffnung, hieraus das Sulfin zu erhalten, war daher vergebens gewesen.

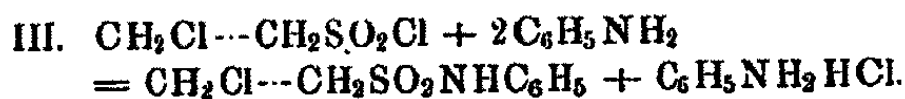
Die von den Krystallen abgesaugte Flüssigkeit ist nach ihren Zersetzungsprodukten ein Anilid der Chlorisäthionsäure:



Sie ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerfällt beim Destilliren unter Salzsäureentwicklung in nach Senföl riechende Produkte. Mit alcoholischem Kali gekocht giebt sie das Anhydrophenyltaurin. Sie wurde mit Anilin im zugeschmolzenen Rohr erwärmt und der Rohrinhalt mit Salzsäure und Aether behandelt. Aus der sauren Lösung krystallisirt das obenbeschriebene Salz des Anilids des Phenyltaurins:



ebenso bei  $169^\circ$  schmelzend. Die daraus gewonnene Base schmolz nach einigem Umkrystallisiren ebenfalls bei  $74^\circ$ , so dass es wohl keinem Zweifel unterliegt, dass die Umsetzung in folgender Weise verlaufen ist:



Das  $\beta$ -Chloräthylsulfonsäurechlorid reagirt unter ähnlichen Erscheinungen auch mit Toluidin und Phenylendiamin. Mit Dimethylanilin eine Umsetzung zu erzielen ist mir nicht gelungen. Versuche durch Reduktion des  $\beta$ -Chloräthylsulfonsäurechlorids eine Verbindung  $CH_2ClCH_2SO_2H$  zu erhalten sind bisher erfolglos gewesen. Mit Darstellung derselben wäre zweifelsohne auch die Darstellung der Verbindung  $C_6H_5NHCH_2CH_2SO_2H$  ermöglicht.

170. R. Leuckart: Ueber einige Reaktionen der aromatischen Cyanate<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

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

Die »Beobachtungen von Hugo Eckenroth«, welche A. W. Hofmann im letzten Hefte der Berichte mittheilt<sup>2)</sup> sowie die Mittheilung von Fr. Gumpert<sup>3)</sup> über Phenylecyanat veranlassen mich, in Kürze schon jetzt einige Beobachtungen über diese Körperklasse mitzutheilen, deren Veröffentlichung eigentlich an anderem Orte im Zusammenhange in Aussicht genommen war.

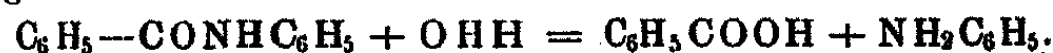
Schon vor längerer Zeit beobachtete ich, dass Phenylecyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht in Reaktion treten kann. Bei Einwirkung von Phenylecyanat auf Benzol z. B. resultirt ein Produkt, welches die Zusammensetzung



zeigt, entsprechend seiner Bildung aus gleichen Molekülen Cyanat und Kohlenwasserstoff:



Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 159° und auch das chemische Verhalten der Verbindung spricht dafür, dass das Anilid der Benzoesäure vorliegt. Chemischen Agentien gegenüber ist nämlich der Körper höchst beständig, erst beim Schmelzen mit Aetzkali tritt glatte Spaltung in Anilin und Benzoesäure ein:



Analog dem Phenylecyanat wirkt *p*-Tolylecyanat und wie es scheint auch Naphtylecyanat.

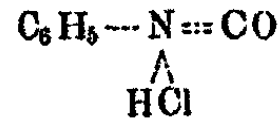
Bezüglich des Chemismus der Reaktion bemerke ich schon jetzt, dass dieselbe wohl nicht auf einer glatten Vereinigung der beiden Componenten beruht, dieselbe lässt sich wenigstens nicht durch andere Agentien als Aluminiumchlorid z. B. concentrirte Schwefelsäure herbeiführen, vielmehr scheinen verschiedene Gründe dafür zu sprechen, dass die Reaction in zwei Phasen verläuft. Zunächst nämlich werden von dem Cyanate die Bestandtheile eines Moleküles Salzsäure absorbirt unter Bildung des schon früher beobachteten »salzsauren Salzes«. Dasselbe

<sup>1)</sup> Der Güte des Herrn Dr. P. W. Hofmann in Ludwigshafen verdanke ich eine grössere Quantität Phenylecyanat sowie auch Phosgen, wofür ich mir erlaube auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 516.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chemie XXI, 119.

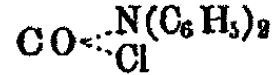
stellt jedoch nicht entsprechend einem »schwach basischen Verhalten« der Cyanate die Verbindung:



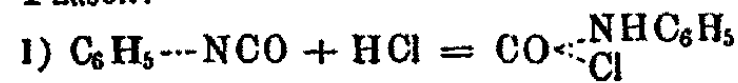
dar, sondern ist als das Chlorid der Phenylcarbaninsäure



Monophenylharnstoffchlorid <sup>1)</sup>, analog dem Diphenylharnstoffchlorid Michler's



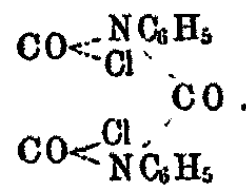
aufzufassen und als wahres Säurechlorid befähigt, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid im Sinne der Friedel und Crafts'schen Reaktion in Wirkung zu treten. So erfolgt die Bildung von Benzanilid aus Phenylcyanat und Benzol in den beiden Phasen:



Diese Beobachtung liess sich nach verschiedener Richtung hin verwerthen.

Zunächst sind, wie Versuche ergeben haben, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Prüssing unternommen habe, alle wahren Homologe des Benzols befähigt, diese Reaktion mit den Cyanaten ein-

<sup>1)</sup> Ein ähnlicher Körper, beziehentlich ein Derivat dieses Chlorids scheint sich durch Vereinigung von Cyanat mit Phosgen zu bilden. Hentschel (diese Berichte XVII, 1284) bemerkt gelegentlich der Mittheilung seiner Methode zur Darstellung des Cyanates aus Phosgen und Anilin, »dass das so erhaltene rohe Cyanat die Eigenthümlichkeit zeigt, beträchtliche Mengen von Salzsäure zu lösen und dann nach einigem Stehen zu erstarren. Diese Neigung wurde nach der Destillation, bei welcher Salzsäuredämpfe auftreten, nicht weiter bemerkt«. Bei einigen Versuchen Phenylcyanat nach der Hentschel'schen Methode darzustellen, erhielt ich als Destillationsprodukt nur eine weisse feste Masse; dieselbe gab dann beim Erhitzen auf circa 100° reichliche Mengen Phosgen ab und es resultirte reines Cyanat. Quantitative Versuche ergaben ziemlich genau, dass 2 Molekül Cyanat mit 1 Molekül Phosgen in dieser Verbindung vereinigt sind. Sie stellt dieser Zusammensetzung nach dann vielleicht ein Derivat des Carbonyl-Diphenylharnstoffs dar — Carbonyldiphenylharnstoffchlorid,



zugehen. Bezüglich der Gesetzmässigkeiten bei dem Eintritt der Carbonylgruppe in den Benzolrest der Kohlenwasserstoffe hat sich ergeben, dass einer vorhandenen Seitenkette gegenüber stets das Parawasserstoffatom durch den Rest  $\text{COHN C}_6\text{H}_5$  substituiert wird, vorausgesetzt, dass dieses Wasserstoffatom nicht schon anderweitig besetzt ist. Dieser Umstand ist jedoch nicht Bedingung für den Eintritt der Reaktion überhaupt, wie durch das Verhalten des Paraxylols gegen Phenylcyanat bewiesen wird. Auch Phenylbenzol — Diphenyl — zeigt die Reaktion, indem das Anilid der *p*-Phenylbenzoesäure gebildet wird, indessen ist es nicht gelungen, das substituierende aromatische Kohlenwasserstoffradikal nochmals mit Phenylcyanat in Reaktion treten zu lassen und so die Bildung einer Diphenyldicarbonsäure zu bewerkstelligen.

Auch Naphtalin und andere complicirter constituirte Kohlenwasserstoffe reagiren mit Cyanaten, indessen sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

Substitution der Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch elektronegative Atome oder Atomgruppen — Cl, Br,  $\text{NO}_2$ , CN — scheint die Reaktion ganz zu verhindern.

Wie A. W. Hofmann<sup>1)</sup> schon früher gezeigt und Gumpert<sup>2)</sup> neuerdings bestätigt hat, wirken auf Phenole die Cyanate in der Weise ein, dass analog der Wirkungsweise der Alkohole Urethane erzeugt werden. Hierzu kann ich bemerken, dass auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid die Reaktion ganz in gleicher Weise verläuft, nur viel schneller und bei niedriger Temperatur vor sich geht als sie beim blossen Erhitzen der Componenten erzielt wird. Es genügt Phenylcyanat und Phenol auf 40—50° zu erwärmen, um dann durch nur ganz geringe Mengen von Aluminiumchlorid eine glatte Vereinigung in ganz kurzer Zeit herbeizuführen.

Herr Schmidt hat so das Reaktionsprodukt mit dem constanten Schmelzpunkt 124° erhalten, sonst in allen seinen Eigenschaften übereinstimmend mit den Angaben von A. W. Hofmann über den Phenylcarbaminsäurephenyläther.

Trat demnach bei dieser Reaktion zwischen Cyanat und Phenol das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe zunächst in Aktion, so war es von Interesse zu untersuchen, wie die Einwirkung verlaufen wird, falls die Hydroxylgruppe der Phenole festgelegt ist.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend wurden die Phenetole auf ihr Verhalten gegen Cyanat geprüft. Sind diese Versuche auch noch nicht abgeschlossen, so bemerke ich doch schon jetzt, dass beim Behandeln von Phenetol mit Cyanat bei Gegenwart von Aluminium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 249.

<sup>2)</sup> loc. cit.

chlorid ein Körper vom Schmelzpunkt  $166^{\circ}$  resultirt, welcher seiner Zusammensetzung nach aus 1 Molekül Phenetol und 1 Molekül Cyanat entstanden ist. Derselbe ist zunächst dadurch charakterisirt, dass er beim Erhitzen unzersetzt destillirt, ohne dass hierbei der Geruch nach Cyanat auftritt. Zur weiteren Charakterisirung behalte ich mir weitere Versuche vor.

Ebenso gedenke ich die Wirkungsweise der Cyanate auf tertiäre aromatische Basen in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Voraussichtlich werden auch hier analog dem verschiedenen Verhalten der Säurechloride gegenüber primären, sekundären und tertiären Basen, da die reaktionsfähigeren Wasserstoffatome der Amidogruppe festgelegt sind, Reaktionen sich herbeiführen lassen, bei welchen Wasserstoffatome des Benzolrestes in Aktion getreten sind.

Im Anschluss hieran erwähne ich, dass ich veranlasst durch die beobachteten Thatsachen einige Versuche habe ausführen lassen, über welche Herr Wrampelmeyer demnächst berichten wird, um festzustellen, in wie weit die Reaktionsfähigkeit der Cyanate — zunächst Aminen gegenüber beeinflusst wird, wenn letztere elektronegativ — Cl, Br,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_2\text{OH}$  substituirt sind, Versuche bei welchen namentlich auch auf die relative Stellung der substituierenden Atomgruppe zur Amidogruppe Rücksicht genommen ist.<sup>1)</sup>

Es zeigt sich hierbei, dass eine elektronegative Atomgruppe — in Ortho- und Parastellung — die Reaktion nur in Bezug auf die Energie derselben beeinflusste, weit weniger noch in Metastellung. Zwei derartige Atomgruppen indessen — es wurden bis jetzt Körper untersucht, welche in Ortho-Parastellung zur Amidogruppe substituirt sind — scheinen schon den Eintritt der Reaktion überhaupt zu verhindern.

Ferner hat Herr Herzberg auf meine Veranlassung die Einwirkung von Phenylcyanat auf Diamine — zunächst Orthodiamine — zu untersuchen begonnen und vorläufig dabei seine Aufmerksamkeit auf diejenigen Körper gerichtet, welche durch Vereinigung von 1 Molekül Cyanat mit 1 Molekül Diamin — orthoamidirte Diphenylharnstoffe — gerichtet. Dieselben lassen sich bei vorsichtig geleiteter Operation leicht gewinnen und sind durch schwach basische Eigenschaften charakterisirt. Von Interesse scheint namentlich das Verhalten dieser Körper beim Erhitzen bez. beim Behandeln mit Salzsäure, sowie die Einwirkung von salpetriger Säure zu sein. Im ersten Falle resultiren unter Abspaltung von Anilin Condensationspro-

<sup>1)</sup> E. Lellmann (diese Ber. XVII, 2719) hat währenddessen ähnliche Versuche für die Senföle in Aussicht gestellt; die hier erwähnten waren schon begonnen und in einer vorläufigen Mittheilung in den »Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen« vom 20. August 1884 angekündigt, so dass kein Grund vorlag, dieselben deshalb aufzugeben.

dukte, während bei letzterer Reaktion eine schön krystallisirende, wohl charakterisirte Verbindung mit hohem Stickstoffgehalte — vermuthlich den Azimidokörpern zugehörend — erhalten würde.

Indessen sind auch diese vor der Hand noch nicht zum Abschluss gebracht und soll daher durch diese kurze Mittheilung nur die ungestörte Bearbeitung derselben gesichert werden.

Göttingen, den 13. März 1885.

171. Otto N. Witt: Ueber Nitrosoderivate aromatischer Diamine.

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

Nitrosodimethylanilin und das demselben entsprechende Nitrosophenol wurden gleichzeitig entdeckt<sup>1)</sup> und auf das Genaueste studirt. Für das Resorcin wurde später nachgewiesen, dass es sowohl ein Mono-<sup>2)</sup> wie ein Dinitrosoderivat<sup>3)</sup> zu erzeugen im Stande ist. Die diesen Nitrosoresorcinen entsprechenden Nitrosoamine aber sind bis jetzt meines Wissens nicht beschrieben worden. Ich habe daher zur Ausfüllung dieser Lücke einige Versuche angestellt, deren Resultate ich als vorläufige Notiz der Gesellschaft vorlegen möchte.

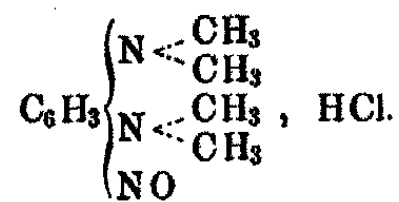
Löst man rohes Tetramethylmetaphenylendiamin, welches durch Erhitzen salzsauren Metaphenylendiamins mit überschüssigem Methylalkohol auf 160—170° dargestellt wurde, in überschüssiger verdünnter Salzsäure und tröpfelt zu dieser Lösung unter guter Kühlung eine mässig verdünnte Auflösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraunroth und scheidet einen krystallinischen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag ab, welcher abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem, etwas angesäuerten Wasser umkrystallisirt wird. Nach einmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der Körper ganz rein und bildet dann tiefgranatrothe, fast schwarze Nadeln von lebhaftem Glanze, welche in reinem Wasser mit schön weinrother Farbe löslich sind. Dieselben wurden der Analyse unter-

<sup>1)</sup> Baeyer und Caro, diese Berichte VII, 809.

<sup>2)</sup> Fèvre, Comptes rendus 96, 790; Bindschedler und Busch, D. R.-P. 14622, diese Berichte XIV, 1589.

<sup>3)</sup> Fitz, diese Berichte VIII, 631.

worfen und erwiesen sich als einfach salzsaures Salz eines Mononitrosotetramethylmetaphenylendiamins:



	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{OCl}$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	52.30	52.84	52.78	—	—	— pCt.
H	6.54	6.88	6.95	—	—	»
N	18.74	—	—	18.73	18.50	»
Cl	15.46	—	—	—	—	15.56 »

Versetzt man die wässrige Lösung dieses Körpers mit kohlen-saurem Natron oder besser mit wenig Natronlauge, so wird sie orange-gelb. Aether schüttelt aus dieser alkalischen Flüssigkeit die freie Nitrosobase aus und hinterlässt dieselbe beim Verdampfen als tief-braunes, allmählich erstarrendes Oel, welches mit Säuren wieder die rothen Salze liefert. Das salpetersaure Salz zersetzt sich in wässriger Lösung allmählich, namentlich, wenn freie Salpetersäure zugegen ist, unter Entfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung eines rothgelben Niederschlages, welcher vermuthlich ein Nitrotetramethylphenylendiamin darstellt.

Die rothen Lösungen des neuen Salzes werden durch Reduktions-mittel rasch und dauernd entfärbt. Das dabei jedenfalls entstehende Amidotetramethylphenylendiamin ist nicht isolirt worden.

Aminen und Phenolen gegenüber erweist sich die neue Nitroso-verbindung als ungemein reaktionsfähig. Es entstehen unter allen Umständen Farbstoffe von sehr verschiedenen Nuancen. Die Derivate des Naphthylamins und der Naphtole, sowie diejenigen des Resorcins sind durch sehr starke Fluorescenz ausgezeichnet. Eine nähere Mit-theilung über diese Reaktionen behalte ich mir für später vor.

Ich erhielt das beschriebene rothe Salz auch dann, wenn ich zwei Moleküle Natriumnitrit auf ein Molekül des Diamins einwirken liess. Ein Dinitrosokörper wird auf diese Weise gar nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge erhalten.

Durch den Eintritt der Nitrosogruppe werden die basischen Eigen-schaften des Diamins gemildert. Denn während aromatische Diamine fast stets beständige Salze mit 2 Molekülen Salzsäure bilden, enthält dieses Nitrosodiamin nur 1 Molekül Salzsäure. Bemerkenswerth ist ferner die rothe Farbe des neuen Körpers; es entspricht dieselbe den tiefrothen Metallsalzen des Mononitrosoresorcins, dessen basisches Ana-logon das Nitrosotetramethylphenylendiamin ist.

Tetramethyltoluylendianin färbt sich, in saurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt, ebenfalls sehr dunkel. Das entstehende Produkt scheint aber sehr leicht löslich zu sein; ich habe es bis jetzt nicht in fester Form abscheiden können.

Mannheim, den 15. März 1885.

172. G. Ciamician und P. Silber: Ueber eine Sulfosäure des Pyrrolmethylketons.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Vor kurzer Zeit haben wir in diesen Berichten <sup>1)</sup> ein Nitropyrrolmethylketon beschrieben, das wir bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf  $\psi$ -Acetylpyrrol erhalten haben. Gleichzeitig haben wir damals die Einwirkung von Schwefelsäure auf letzteren Körper studirt, ohne jedoch sogleich günstige Resultate zu erhalten.  $\psi$ -Acetylpyrrol löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, ohne Veränderung zu erleiden, auf; auch wenn man die Lösung während langer Zeit sich selbst überlässt, erhält man auf Zusatz von Wasser nur unverändertes  $\psi$ -Acetylpyrrol. Bei längerem Erhitzen der Flüssigkeit hingegen wird letzteres völlig zerstört. — Man erhält indessen leicht eine Sulfosäure des  $\psi$ -Acetylpyrrols, wenn man dieses bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Die Reaction vollzieht sich sogleich unter geringer Wärmeentwicklung und ohne bemerkenswerthe Zersetzung. Wir haben 5 g  $\psi$ -Acetylpyrrol allmählich in ein Kölbchen, das 50 g rauchende Schwefelsäure (Dichte = 1.88) enthielt und durch Wasser gekühlt wurde, eingetragen. Die leicht gelbbraun gefärbte Lösung gaben wir sogleich in Wasser und sättigten mit kohlen saurem Baryt ab. Die Barytsalzlösung wurde nach einigem Einengen mit der nöthigen Menge kohlen sauren Kalis versetzt und nach dem Entfernen des kohlen sauren Baryts die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Es wurde das Kalisalz als ein wenig gefärbter, krystallinischer Rückstand erhalten; dasselbe wurde zunächst aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus letzterem Lösungsmittel er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 413.



hält man es in Form von schönen, langen, farblosen Nadeln, die bei der Analyse mit der Formel  $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_2(\text{SO}_3\text{K})\text{NH} \\ \text{CO}---\text{CH}_3 \end{array}$  übereinstimmende Zahlen gaben.

Die freie Säure, die aus dem Bleisalz erhalten wurde, scheint sehr wenig beständig zu sein und sich schon beim Verdampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade oder auch im Vacuum zu zersetzen.

Der vorliegende Körper scheint uns von grosser Wichtigkeit für die weitere Entwicklung der Reihe der Pyrrolverbindungen zu sein. Es ist bisher die einzige Sulfosäure dieser Reihe; jedoch die leichte Bildung und ihre Beständigkeit in Gestalt von Salzen lassen uns hoffen, dass wir noch andere, vielleicht ausgehend vom Acetylpyrrol oder auch vom Pyrrol selbst, erhalten werden. Versuche, die wir zu dem Zweck angestellt haben, haben uns gezeigt, dass das Pyrrol mit rauchender Schwefelsäure nicht völlig verharzt, wie dies mit den gewöhnlichen Säuren der Fall ist. Wir werden hierüber ausführlich, sobald wir unsere Studien beendigt haben, in diesen Berichten Mittheilung machen. Wir wollen noch kurz erwähnen, dass wir beim Schmelzen des  $\psi$ -Acetylpyrrols mit Kalihydrat eine Carbopyrrolsäure erhalten haben; es ist daher wohl wahrscheinlich, dass auch das pyrrylmethylketonsulfosaure Kali durch das schmelzende Kali nicht zerstört werde und jene Abkömmlinge, wie die Sulfosäuren der übrigen Reihen, liefern wird.

Dies Alles dient aber dazu, noch mehr die Analogie die das Pyrrol in seinem Verhalten mit dem Pyridin und Benzol aufweist, hervorzuheben, eine Analogie, die schon von dem einen von uns vor einigen Jahren<sup>1)</sup> und in letzterer Zeit auch von V. Meyer hervor-gehoben wurde.

Roma. Istituto chimico, 15. März.

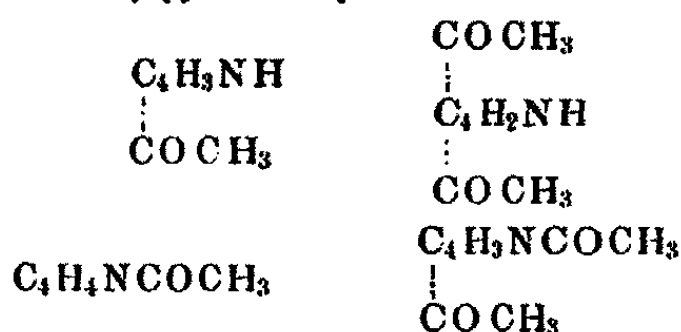
<sup>1)</sup> Siehe G. Ciamician und M. Dennstedt, diese Berichte XIV, 1153.

## 173. G. Ciamician und P. Silber: Ueber Acetylpyrrol.

(Eingegangen am 20. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Acetylpyrrol bildet sich bekanntlich immer zusammen mit seinem Isomeren, dem Pyrrolmethylketon, selbst auch bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyrrolkalium<sup>1)</sup>; indessen, während es leicht ist das Pyrrolmethylketon im Zustande von völliger Reinheit erhalten, war es bisher unmöglich aus dem Acetylpyrrol die letzten Spuren der anderen es stets begleitenden Verbindung zu entfernen. Obwohl der Unterschied zwischen den Siedepunkten der beiden Körper ungefähr 40° ist, so gelingt es nicht, sie völlig vermittelt fraktionirter Destillation zu trennen. Wir haben jedoch diesen Zweck mit Hilfe einer Reihe von Destillationen mit Wasserdampf erreicht, da das Acetylpyrrol ausserdem dass es flüchtiger als das Pyrrolmethylketon, auch noch fast unlöslich in siedendem Wasser ist, während letzteres sich leicht darin löst. — Das rohe Acetylpyrrol, das man bei der Darstellung des Pyrrolmethylketons mit Hilfe von Essigsäureanhydrid erhält, wird mehrere Male hinter einander mit Wasserdampf destillirt, indem man immer das Destillat ohne das Oel vom Wasser zu trennen, von Neuem der Destillation aussetzt. Sobald die bei der Destillation zurückbleibende Flüssigkeit keine Spuren mehr von  $\psi$ -Acetylpyrrol aufweist, ist das Verfahren beendet. Das so erhaltene Acetylpyrrol wird vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es geht zwischen 175—190° über, jedoch siedet die Hauptmenge der Flüssigkeit zwischen 178—182°. Sein Siedepunkt liegt bei 181—182° (Thermometer ganz in Dampf). 5 g dieses Produkts, die mit Kalihydrat zersetzt worden waren, gaben nicht eine Spur von Pyrrolmethylketon.

Auf die so erhaltene Verbindung haben wir Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur in geschlossenen Röhren einwirken lassen; denn es schien uns interessant das Studium der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pyrrol zu vervollständigen. Es ist bekannt, dass das Pyrrolmethylketon sich unter den angegebenen Bedingungen in ein Pyrrolendimethyldiketon<sup>2)</sup> verwandelt; man hätte nun aus dem Acetylpyrrol ein Acetylpyrrolmethylketon erhalten können:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 234S.<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2944.

Unsere Versuche ergaben jedoch, dass das Acetylpyrrol durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Pyrrolendimethyldiketon übergeht. — Wir erhitzen 3 g Acetylpyrrol mit 15 g Essigsäureanhydrid in einem Rohr auf 290—300° während einiger Stunden. Während beim Erhitzen bis auf 250° der grösste Theil der Substanz unverändert geblieben war, zeigte sich jetzt beim Oeffnen der Röhre ein starker Druck von Kohlensäure; der Inhalt, der aus einer schwarzen zum Theil verkohlten Masse bestand, wurde mit Wasser ausgekocht, mit Soda neutralisirt, dann von der Kohle filtrirt und das Filtrat endlich mit Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand besteht aus kleinen gelben Blättchen, die einige Male aus siedendem Wasser unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Man erhält so farblose abgefachte, bei 161—162° schmelzende Nadeln. Der so erhaltene Körper hat alle Eigenschaften des Di- $\psi$ -acetylpyrrols oder Pyrrolendimethyldiketons. Behandelt man seine wässrige Lösung mit salpetersaurem Silber unter Zugabe einiger Tropfen Ammoniak, so erhält man die Silberverbindung:  $[C_4H_2NAg(COCH_3)_2]$ ; bei der Analyse derselben wurde:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8NO_2Ag$
	I.	II.	
Ag	41.49	41.69	41.86 pCt.

Die Bildung des Pyrrolendimethyldiketons aus dem Acetylpyrrol lässt sich auf zweierlei Weise erklären; man kann annehmen, dass zunächst eine Umlagerung der Acetylgruppe statt hat, dass sich das Pyrrolmethylketon dann in Pyrrolendimethyldiketon verwandelt, oder auch, dass die Acetylgruppe des Acetylpyrrols zerstört wird und dass direkt Di- $\psi$ -acetylpyrrol sich bildet. In jeder Weise wird durch den Versuch bewiesen, dass wenn das Acetyl im Pyrrol den Imidwasserstoff ersetzt, es leicht durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur herausgenommen werden kann. Zur Entscheidung der Frage, ob die Entfernung der Acetylgruppe im Acetylpyrrol allein von der Temperatur abhängt, ist es nöthig noch andere Versuche anzustellen, über die wir bald mittheilen zu können hoffen, und die sich auch auf die Einwirkung anderer organischer Säureanhydride auf das Acetylpyrrol beziehen werden.

Roma, Istituto chimico, den 15. März.

## 174. Wilhelm Epstein: Ueber synthetisches Lutidin.

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

Die im letzten Heft dieser Berichte enthaltene Mittheilung von Ludwig Haitinger über ein aus Derivaten der Dehydracetsäure erhaltenes Lutidin vom Siedepunkte 147—151° veranlasst mich Folgendes in Kürze vorläufig mitzutheilen.

Gelegentlich einer auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Hantzsch unternommenen Untersuchung über die Derivate eines durch Anwendung der Hantzsch'schen Kondensation von Acetessigäther mit Aldehydammoniaken erhaltenen, vom Collidin sich herleitenden Körpers habe auch ich ein Lutidin erhalten, dessen Siedepunkt (145—146°) dem Siedepunkt des oben erwähnten Lutidins nahe liegt. Dasselbe ist verschieden von dem von A. Hantzsch zuerst aus Lutidintricarbonsäure (Ann. Chem. Pharm. 215) und später in grösserer Menge aus Pseudolutido-styryl<sup>1)</sup> erhaltenen Orthoparadimethylpyridin (Siedepunkt 154—155°) und verschieden von dem durch A. Ladenburg und C. F. Roth<sup>2)</sup> im käuflichen Pikolin nachgewiesenen Lutidin vom Siedepunkt 142—143°.

Das Platindoppelsalz des erhaltenen Lutidins schmilzt bei 216°, das Golddoppelsalz bei 119°, das Pikrat bei 161°, das Dichromat bei 92°. Das durch Quecksilberchlorid gefällte Doppelsalz sintert von 152° ab und schmilzt bei 155°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Isocinchomeronsäure.

Leipzig, im März 1885.

Physikalisch chemisches Institut der Universität.

## 175. E. Baumann: Ueber Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit den Mercaptanen.

(Eingegangen am 22. März; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Vor Kurzem beschrieb ich einige Verbindungen der Brenztraubensäure mit Mercaptanen<sup>3)</sup>, welche entweder einfache Additionsprodukte darstellen, wie die  $\alpha$ -Thiophenylpropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$  oder unter Wasserabspaltung aus 2 Mol. des Mercaptans und 1 Mol. Brenztraubensäure gebildet werden, wie die  $\alpha$ -Dithiophenylpropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ . Analog zusam-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2908.<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 47.<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 258.

mengesetzte Derivate entstehen durch Vereinigung von Mercaptanen mit einer grossen Zahl von Verbindungen, welche die CO-Gruppe enthalten.

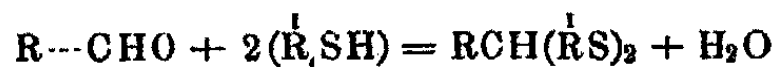
Besonders bemerkenswerth ist in dieser Hinsicht das Verhalten der Aldehyde und vieler Ketone, welche mit den Mercaptanen sehr leicht unter Wasseraustritt sich vereinigen.

#### 1. Mercaptale (geschwefelte Acetale).

Beim Vermischen von Aldehyden und Mercaptanen tritt keine oder eine kaum bemerkbare Erwärmung ein. Ob eine Addition der Mercaptane zu den Aldehyden nach Analogie der Verbindung der Brenztraubensäure mit den Mercaptanen stattfindet, ist in den meisten Fällen schwer zu entscheiden, weil diese Verbindungen, wenn sie überhaupt gebildet werden, äusserst leicht in die Componenten zerfallen.

Sehr beständige Verbindungen erhält man dagegen, wenn man die Mischung von 2 Mol. eines Mercaptans und 1 Mol. eines Aldehyds mit trockener Salzsäure behandelt. Die Mischung trübt sich in dem Augenblicke, wo das Salzsäuregas ihre Oberfläche trifft, indem Wasser abgeschieden wird. Die Reaktion verläuft in kurzer Zeit unter Erwärmung, und geht in den meisten Fällen ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende. Die Flüssigkeit theilt sich alsdann in zwei Schichten, von welchen die kleinere das abgespaltene Wasser darstellt.

Die so gebildeten Verbindungen stellen die geschwefelten Acetale dar. Sie entstehen ganz allgemein aus jedem Aldehyd und den verschiedensten Mercaptanen, in dem Sinne der folgenden Gleichung:



Da die Benennung dieser Körper, wenn man von complicirter zusammengesetzten Aldehyde, und von substituirtten Mercaptanen ausgeht, mancherlei Schwierigkeiten begegnet, so schlage ich vor dieselben »Mercaptale« zu nennen. Es würden demnach die aus Piperonal oder Zimmtaldehyd und einem Bromphenylmercaptan erzeugten Produkte als die Bromphenylmercaptale des Piperonals resp. Zimmtaldehyds zu bezeichnen sein.

Die Mercaptale sind sehr beständige Verbindungen, welche von Säuren und Alkalien auch beim Kochen schwer oder gar nicht angegriffen werden. Sie sind unlöslich in Wasser. Diejenigen Mercaptale, welche bei gewöhnlicher Temperatur erstarren, können durch Umkrystallisiren aus Aether, Petroleumäther oder Benzol leicht gereinigt werden. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Mercaptale sind schwerer zu reinigen, weil sie nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Die beim Erhitzen aus den Mercaptalen entstehenden Produkte

sind noch nicht genauer ermittelt; ich hoffe in einer späteren Mittheilung hierüber zu berichten.

Das Aethylmercaptal des Aethylaldehyds  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  stellt eine leicht bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche den Geruch des geschwefelten Aldehyds besitzt. Auch das Aethylmercaptal des Bittermandelöls,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  ist flüssig und nicht ohne Zersetzung flüchtig. Ebenso verhält sich das Phenylmercaptal des Bittermandelöls,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ .

*p*-Bromphenylmercaptan und andere substituirte Mercaptane liefern mit Benzaldehyd, Zimmtaldehyd, Piperonal u. a. Aldehyden der aromatischen Reihe bei gewöhnlicher Temperatur feste Verbindungen, welche aus ihren Lösungen leicht krystallisiren.

Zur Darstellung des *p*-Bromphenylmercaptals des Bittermandelöls leitet man in die Mischung von 1 Theil Bittermandelöl und 3.5 Theilen *p*-Bromphenylmercaptan, welche im Anfange durch gelindes Erwärmen flüssig erhalten wird, 10 Minuten lang trockenes Salzsäuregas. Die Beendigung der Reaction ist leicht zu erkennen; beim Schütteln des Productes mit Natronlauge verwandelt sich die zuerst syrupartige Flüssigkeit in eine Krystallmasse, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt wird. Man erhält so seidenglänzende Nadeln, welche bei  $79-80^\circ$  schmelzen, und die Zusammensetzung,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{S}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Br})_2)$ , besitzen.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{S}_2$
	I.	II.	
C	48.82	—	48.93 pCt.
H	3.03	—	3.00 „
Br	—	34.45	34.34 „
S	—	13.97	13.73 „

Das Phenylmercaptal des Zimmtaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$  bleibt längere Zeit flüssig, erstarrt aber nach einigen Tagen zu einer Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus Petroleumaether gereinigt wird. Es bildet farblose glänzende Nadeln, welche bei  $80-81^\circ$  schmelzen.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{S}_2$
C	75.37	75.45 pCt.
H	5.48	5.38 „

Das *p*-Bromphenylmercaptal des Zimmtaldehyds,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{S}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Br})_2$  krystallisirt aus Alkohol oder Aether in langen farblosen Nadeln. In der Kälte löst es sich nur wenig in den genannten Lösungsmitteln auf. Es schmilzt nicht ohne Zersetzung bei  $105-107^\circ$ .

Analyse:		
	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{16}Br_2S_2$
C	51.15	51.22 pCt.
H	3.31	3.25 »

Das Phenylmercaptan des Piperonals erstarrt erst nach mehrtägigem Stehen unter Wasser; die Lösung desselben in Aceton giebt nach einiger Zeit farblose Krystallmassen, welche der geschmolzenen und wieder erstarrten Benzoësäure ähnlich sind. Diese Krystalle schmelzen bei  $48^\circ$ . Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das Phenylmercaptan mit dem Piperonal und noch anderen Aldehyden von complicirter Zusammensetzung genau unter denselben Bedingungen und Erscheinungen in Reaktion tritt, wie das Aethylmercaptan mit dem Aethylaldehyd. Besonders energisch und unter lebhafter Erwärmung vereinigt sich das Furfurol mit den Mercaptanen. Dabei entstehen gefärbte Produkte, welche noch nicht weiter untersucht sind.

Etwas abweichend von den übrigen Aldehyden stellt sich das Verhalten des Chlorals zu den Mercaptanen dar. Das Chloral verbindet sich direkt mit den Mercaptanen unter starker Erwärmung zu Additionsprodukten, welche gut krystallisiren und dem Chloralhydrat oder Chloralalkoholat analog zusammengesetzt sind. Diese Eigenschaft des Chlorals ist schon von Martius und Mendelsohn beobachtet worden<sup>1)</sup>, welche das Chloralaethylmercaptan darstellten.

Mischt man Chloral und Phenylmercaptan im Verhältniss gleicher Moleküle, so tritt starke Erwärmung ein, setzt man nach erfolgter Abkühlung der Mischung noch einmal dieselbe Menge des Mercaptans wie zuvor hinzu, so tritt von Neuem eine bemerkbare Reaktion unter Erwärmung ein. Man könnte daraus schliessen, dass das Chloral direkt mit 2 Mol. des Mercaptans, ähnlich wie die anderen Aldehyde bei Gegenwart von trockener Salzsäure, in Verbindung getreten sei. Allein eine Wasserabspaltung tritt in diesem Falle nicht ein, und das Reaktionsprodukt verliert sehr leicht die Hälfte des Mercaptans, so dass man beim Umkrystallisiren nur das Chloral-phenylmercaptan erhält, das grosse durchsichtige Tafeln bildet, welche bei  $52-53^\circ$  schmelzen, bei stärkerem Erhitzen in Chloral und Mercaptan zerfallen. Durch kaltes Wasser wird dasselbe nicht zersetzt und löst sich auch unverändert in Alkohol. Wässrige Alkalien zersetzen es schon in der Kälte in Mercaptan, Chloroform und Ameisensäure.

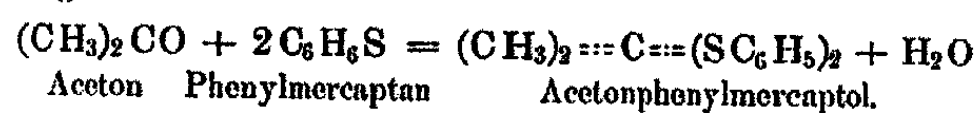
Analyse:		
	Gefunden	Ber. für $C_7HCl_3O + C_6H_6S$
C	37.44	37.28 pCt.
H	2.47	2.72 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 445.

Die Verbindung des *p*-Bromphenylmercaptans mit Chloral schmilzt bei 72°, und zerfällt ebenso leicht wie die soeben beschriebene des Phenylmercaptans. Auch beim Einleiten von trockener Salzsäure und gleichzeitigem Erwärmen der Mischung von Chloral und Mercaptan gelingt es nicht Verbindungen von der Zusammensetzung der Mercaptale zu erhalten. Das Chloral unterscheidet sich hierdurch von allen anderen Aldehyden, soweit dieselben bis jetzt auf die Fähigkeit, Mercaptale zu bilden, geprüft wurden.

## 2. Mercaptole.

Die Ketone scheinen mit den Mercaptanen keine Additionsprodukte zu bilden, bei Gegenwart von trockener Salzsäure treten sie mit den letzteren im Allgemeinen ebenso in Reaktion wie die Aldehyde, indem Wasser abgespalten wird. Um die aus den Ketonen hierbei gebildeten Verbindungen von den Mercaptalen zu unterscheiden, dürfte es zweckmässig sein die ersteren als »Mercaptole« zu bezeichnen. Die Bildung dieser Körper erfolgt im Sinne der folgenden Gleichung:



Die Bildung der Mercaptole erfolgt etwas langsamer, als die der Mercaptale, im übrigen aber unter denselben Bedingungen, soweit das gewöhnliche Aceton und die Ketone der Sumpfgasreihe in Betracht kommen; langsamer und schwieriger treten die Ketone der aromatischen Reihe in diese Reaktion ein. Bei Anwendung des Benzophenons z. B. ist es zweckmässig vor dem Einleiten der Salzsäure in die Mischung desselben mit dem Mercaptan etwas Chlorzink zuzusetzen und zugleich zu erwärmen.

Die Mercaptole sind wie die Mercaptale die Aether 2werthiger Mercaptane, welche im freien Zustande nicht bestehen; sie sind ebenso beständige Verbindungen wie die Mercaptale, und werden von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Auch die Mercaptole sind bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser sind sie unlöslich, werden aber von Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig meist leicht gelöst.

Das Aethylmercaptol des Acetons  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entsteht beim Einleiten von trockener Salzsäure in die Mischung von 1 Theil Aceton und 2 Theilen Aethylmercaptan, indem die Flüssigkeit sich erhitzt und durch die Ausscheidung von Wasser getrübt wird. Nachdem es mit Wasser und Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wurde, stellt es eine nicht unangenehm riechende leicht bewegliche Flüssigkeit dar; diese fängt bei etwa 80°



an zu sieden, das Thermometer steigt dann ziemlich gleichmässig bis auf 192°, wo die letzten Theile übergehen. Destillirt man einzelne Fraktionen von neuem, so erhält man wieder kein Destillat von constantem Siedepunkt; nach wiederholten Destillationen gingen vielmehr auch die letzten Antheile schon bei 170° über. Daraus geht hervor, dass das Mercaptol des Acetons bei der Destillation eine Zersetzung erfährt, die durch spätere Versuche aufgeklärt werden soll.

Das Phenylmercaptol des Acetons ist ein im Wasser unter-sinkendes schweres Oel; um es rein zu erhalten, wendet man einen Ueberschuss von Phenylmercaptan an, welches nach Beendigung der Reaktion durch Waschen mit wässrigem Alkali entfernt werden kann.

Zur Darstellung des *p*-Bromphenylmercaptols des Acetons löst man *p*-Bromphenylmercaptan in wenig Aceton und leitet trockene Salzsäure durch die Mischung; nach Beendigung der Reaktion wäscht man mit Wasser und Natronlauge und löst den Rückstand in erwärmtem Aether. Nach dem Erkalten der ätherischen Lösung krystallisiren zolllange durchsichtige Prismen der neuen Verbindung. Das *p*-Bromphenylmercaptol des Acetons schmilzt bei 89—90°; es ist in Benzol, Alkohol oder Aether in der Wärme leicht, schwer in der Kälte löslich. Die Analyse ergab für die Formel,  $C_{15}H_{14}Br_2S_2$   $[(CH_3)_2C=C(C_6H_4BrS)_2]$ , gut stimmende Werthe:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{14}Br_2S_2$
	I.	II.	
C	42.78	—	43.06 pCt.
H	3.46	—	3.35 »
Br	—	38.00	38.28 »
S	—	15.39	15.31 »
			100.00 pCt.

Das Acetophenon tritt mit den Mercaptanen viel langsamer in Reaktion als das Aceton; und noch schwieriger erfolgt die Verbindung des Benzophenons mit den Mercaptanen. Letztere gelingt aber bei Gegenwart von Chlorzink, und wenn die Mischung während des Einleitens der Salzsäure erwärmt wird.

Das Phenylmercaptol des Benzophenons,  $(C_6H_5)_2C(C_6H_5S)_2$ , welches man auch als Diphenyl-Dithiophenylmethan bezeichnen kann, ist in Alkohol und Aether schwer löslich; aus der heiss gesättigten Lösung in Aether krystallisirt es in kurzen, glänzenden Prismen, welche bei 139° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen wird die geschmolzene Masse intensiv grün und geht schliesslich in braun gefärbte Substanzen über, welche zum Theil flüchtig sind.

Analyse:	Gefunden		Berechnet für $C_{75}H_{20}S_2$
	I.	II.	
C	77.85	—	78.12 pCt.
H	5.20	—	5.21 »
S	—	16.85	16.66 »
			99.99 pCt.

Auch der Acetessigäther verbindet sich mit den Mercaptanen schwieriger als das Aceton; die dabei gebildeten Produkte sind noch nicht weiter untersucht. Andererseits haben vorläufige Versuche ergeben, dass ein Ketoderivat, die Brenztraubensäure, unter Erwärmung nicht nur mit den Mercaptanen, sondern auch mit anderen Körpern, welche die SH-Gruppe enthalten wie die Thiacetsäure, die Thioglycolsäure und die Xanthogensäure in Reaktion tritt. Wenn die weiteren Versuche, wie zu erwarten ist, ergeben werden, dass auch aus den letztgenannten Substanzen mit Aldehyden oder Ketonen Verbindungen entstehen, welche den beschriebenen Körpern analog zusammengesetzt sind, so stellen die vorliegenden Reaktionen der die SH-Gruppe enthaltenden Verbindungen ein ebenso allgemeines Verhalten dieser grossen Klasse von Körpern dar, wie die längst bekannte Umwandlung dieser Substanzen in die Disulfide.

Beide Reaktionen zeigen einige Aehnlichkeit, insofern es sich in beiden Fällen um die Oxydation des Wasserstoffs der SH-Gruppe handelt. Der Vorgang, durch welchen die Mercaptale und Mercaptole gebildet werden, ist einfach und leicht verständlich, wenn man in Betracht zieht, wie leicht der Wasserstoff der SH-Gruppe oxydirbar ist, und dass der Schwefel bei den in Frage stehenden Verbindungen fester an die Kohlenstoffatome gebunden erscheint als der Sauerstoff.

Die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen zeigen, dass die Mercaptane der Sumpfgasreihe gegen die Aldehyde und Acetone sich genau ebenso verhalten wie die Thiophenole, andererseits lehren sie bestimmte Unterschiede zwischen den Mercaptanen und den Alkoholen, und ebenso zwischen den Thiophenolen und den Phenolen kennen: Die Mercaptane sind reaktionsfähiger als die Alkohole, denn letztere liefern zwar mit den Aldehyden beim Erhitzen die sogenannten Acetale, welche den Mercaptalen entsprechen, sie geben aber keine ähnliche Verbindungen mit den Ketonen. Bei dem Versuche aus Alkoholen und Ketonen die den Mercaptolen analogen Körper zu gewinnen, tritt immer eine innere Condensation in dem Ketonmolekul ein.

Auch die Thiophenole unterscheiden sich von den Phenolen in den oben geschilderten Reaktionen wesentlich. Wenn die letzteren

mit Aldehyden oder Ketonen in Reaktion treten, so bleiben die Phenol-Hydroxylgruppen erhalten, indem, wie Baeyer zuerst gezeigt hat, Wasserstoffatome des Benzolrings bei der Wasserbildung austreten, und durch das Aldehyd- oder Ketonradikal substituiert werden. Die Thiophenole treten im Allgemeinen leichter in die Reaktion mit den Aldehyden ein als die Phenole, und dabei wird immer nur der Wasserstoff der SH-Gruppe bei der Wasserbildung von Seiten des Thiophenols betheiltigt.

Den Mercaptalen und Mercaptolen nahe verwandte Substanzen, die auch manche Aehnlichkeit mit diesen zeigen, sind die von Gabriel dargestellten Orthothioameisenäther<sup>1)</sup>.

### 3. Ketonsäuren und Mercaptane.

Die Brenztraubensäure verbindet sich energischer als die Aldehyde und Ketone unter Erwärmung mit den Mercaptanen. Dabei entstehen immer zunächst einfache Additionsprodukte, welche beim Erhitzen für sich oder mit Wasser oder Alkalien leicht wieder zerfallen<sup>2)</sup>. Aehnliche Verbindungen liefern das Isatin und die der Brenztraubensäure nahe verwandte Benzoylameisensäure, doch ist hierbei keine Erwärmung bemerkbar.

Das Isatinphenylmercaptan ( $C_8H_5NO_2 + C_6H_5S$ ) erhält man in farblosen oder schwach gelblich gefärbten seidenglänzenden Nadeln, wenn man in die heisse Lösung von Isatin in Alkohol Phenylmercaptan einträgt. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Benzol löst es sich beim Erwärmen. Dabei zerfällt es aber stets zum Theil und die Lösungen sind gelbroth gefärbt. Aus heissem Alkohol kann man indessen das Isatinphenylmercaptan ohne erheblichen Verlust umkrystallisiren; aus der heissen Lösung in Benzol krystallisirt dagegen reines Isatin. In trockener Luft hält es sich lange unverändert; im reinen Zustande ist es geruchlos, der Geruch nach Mercaptan ist aber schon bei gelindem Erwärmen wahrnehmbar, bei stärkerem Erhitzen zerfällt es plötzlich.

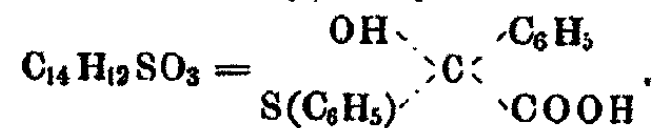
Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{11}NSO_2$ .
	I.	II.	
C	65.10	—	65.39 pCt.
H	4.64	—	4.29 >
N	—	5.61	5.50 >

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 185.

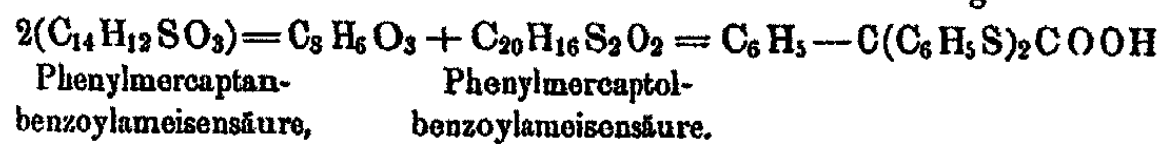
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 258.

Phenylmercaptan-Benzoylameisensäure,  $C_6H_5O_2 + C_6H_5S$ . Mischt man gleiche Moleküle von Phenylmercaptan und Benzoylameisensäure, welche letztere nach der Vorschrift von Claisson<sup>1)</sup> leicht gewonnen werden kann, so erstarrt die Mischung nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, welche durch wiederholtes Waschen mit kaltem Benzol gereinigt wird. Das über Schwefelsäure getrocknete Krystallpulver ist geruchlos, an feuchter Luft riecht es bald nach Mercaptan. Es schmilzt bei  $68.5^\circ$  und besitzt die Zusammensetzung eines Additionsproduktes der Benzoylameisensäure und des Phenylmercaptans



	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}SO_3$
	I.	II.	
C	64.29	—	64.60 pCt.
H	4.70	—	4.61 „
S	—	12.25	12.31 „

Die Phenylmercaptanbenzoylameisensäure löst sich in kalter Natronlauge ohne Zersetzung, welche aber beim Erwärmen sofort eintritt. Der Beginn derselben kann mit Hilfe von Fehling'scher Kupferlösung verfolgt werden, welche die Abspaltung des Mercaptans durch die gelbe flockige Fällung der Kupferverbindung des letzteren anzeigt. Trockene Salzsäure bewirkt bei gelinder Wärme dieselbe Zersetzung wie bei der Phenylmercaptanbrenztraubensäure. Das Additionsprodukt geht dabei unter Abspaltung von Benzoylameisensäure in die Phenylmercaptol-Benzoylameisensäure über, welche in Benzol schwer löslich ist und aus dieser Lösung in klaren durchsichtigen Prismen krystallisiert. Dieselben enthalten Krystallbenzol, welches beim Trocknen bei  $100^\circ$  entweicht. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



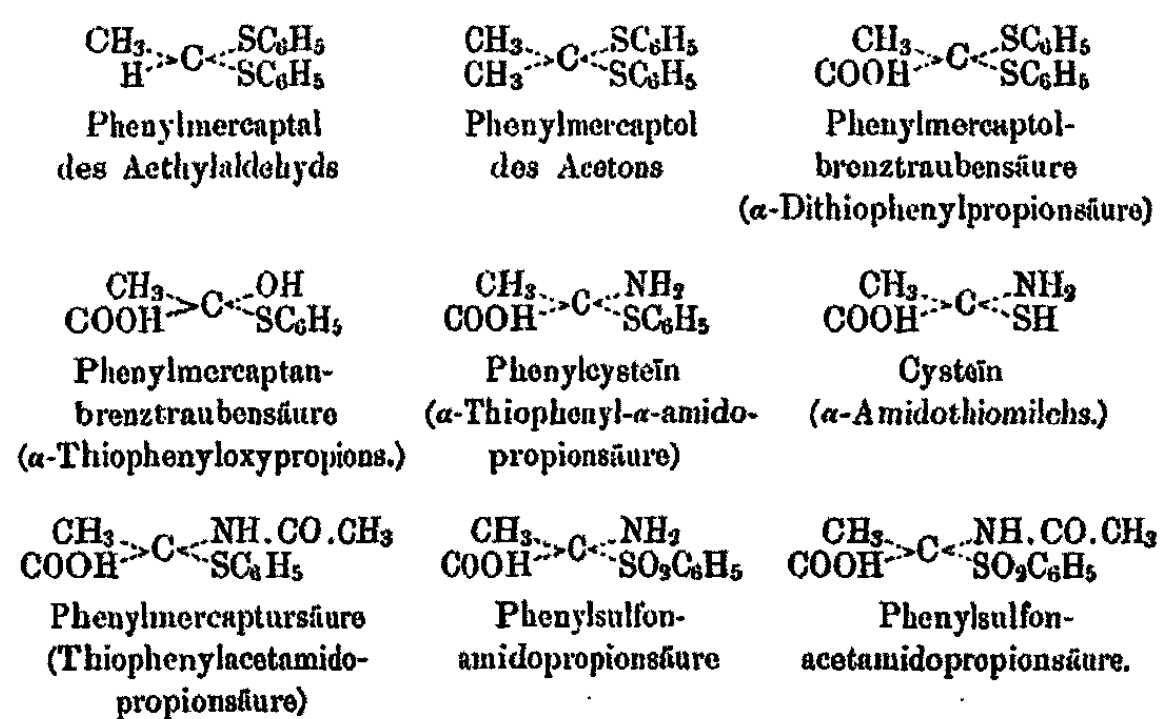
Die Phenylmercaptolbenzoylameisensäure ist ebenso beständig wie die aus der Brenztraubensäure erhaltene analog zusammengesetzte Verbindung. Sie schmilzt bei  $142^\circ$ .

Einzelne der bisher beschriebenen Verbindungen sind leicht oxydirbar, über die dabei gebildeten Disulfone, welche von den kürzlich von Otto<sup>2)</sup> beschriebenen Disulfonen verschieden sein werden, hoffe ich später berichten zu können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 430.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 154 und Journ. pr. Chem. XXX, 171 u. 321.

Die vorliegenden Versuche lassen, obschon ihr Abschluss noch in einiger Ferne steht, schon jetzt die einfachen Beziehungen erkennen, in welchen die als Stoffwechselprodukte gewonnenen Mercaptursäuren zu einer grossen Zahl künstlich darstellbarer Verbindungen stehen. Durch dieselben sind verschiedene Wege angezeigt, welche auch zur Synthese der Mercaptursäuren und des Cystins oder Cysteins führen können. Auf letztere will ich erst dann näher eingehen, wenn das durch sie erstrebte Ziel erreicht sein wird. Zur bequemeren Uebersicht sind in der folgenden Tabelle die Körper neben einander gestellt, welche jene Beziehungen erläutern, und zugleich als die hauptsächlichsten Repräsentanten der bisher ermittelten Thatsachen gelten können:



Die beiden letzten Körper in dieser Zusammenstellung entstehen durch Oxydation der Phenylmercaptursäure mit Permanganat. Ihre genauere Beschreibung findet sich in einer demnächst in der Zeitschrift für physiologische Chemie erscheinenden Abhandlung.

Freiburg i./B., den 19. März 1885.

176. R. Escalas: Ueber das Verhalten von Phenylhydrazin gegen Sulfinssäuren.

(Eingegangen am 22. März.)

[Mitgetheilt in der Sitzung von Herrn Tiemann.]

Mischt man die wässrigen Lösungen von Benzolsulfinssäure und salzsaurem Phenylhydrazin, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt; beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt ganz allmählich eine Trübung und Abscheidung von Krystallen ein, sofort und vollständiger geht die Reaktion vor sich auf Zusatz einer ziemlichen Menge concentrirter Salzsäure zu der erwärmten Lösung. Das richtige Verhältniss der beiden Agentien ist 1 Molekül Hydrazin auf 3 Moleküle Sulfinssäure. Das abfiltrirte Reaktionsprodukt bestand aus weissen Krystallblättchen und stellte eine ziemlich rein aussehende Masse dar, so dass es direkt analysirt wurde.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	57.3	57.0	—	—	— pCt.
H	4.7	4.26	—	—	— „
N	6.8	6.3	6.4	6.5	5.6 „
S	19.3	—	—	—	— „

Hieraus berechnet sich ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{22}N_2S_3O_4$  für den die Theorie C 57.8, H 4.4, N 5.6, S 19.3 verlangt.

Allein es liess sich aus dieser empirischen Formel keine Konstitution für eine Verbindung aufstellen, die den beiden Agentien entsprechen hätte. Ausserdem variierte der Schmelzpunkt des Produktes bei den verschiedenen Darstellungen bedeutend, so dass die Vermuthung nahe lag, es möchte hier ein Gemisch vorliegen.

Um jede eventuelle Zersetzung auszuschliessen, wurde die erhaltene Substanz in der Kälte mit absolutem Aether extrahirt, und durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation gelang es, zwei Bestandtheile daraus zu isoliren und so jenes für eine einheitliche Verbindung gehaltene Reaktionsprodukt als ein Gemisch zweier Körper zu identificiren.

Der in Aether leicht lösliche Bestandtheil stellte nach dem Verdunsten des Aethers eine mehr amorphe Masse dar, aus der durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem die Substanz leicht löslich ist, glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 44—45° erhalten wurden. Die Löslichkeit der Verbindung, der Schmelzpunkt sowie die analytischen Resultate zeigten, dass dieser Körper identisch sei mit

dem von Otto auf anderm Wege erhaltenen Benzoldisulfoxyd<sup>1)</sup>  
 $C_6H_5S---SO_2C_6H_5$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}S_2O_2$
C	57.2	57.6 pCt.
H	4.1	4.0 »
S	25.6	25.6 »

Der in Aether unlösliche Theil des Gemisches wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 146—147° erhalten.

	Gefunden			
C	57.22	57.82	—	— pCt.
H	4.92	4.87	—	— »
N	—	—	11.6	11.55 »

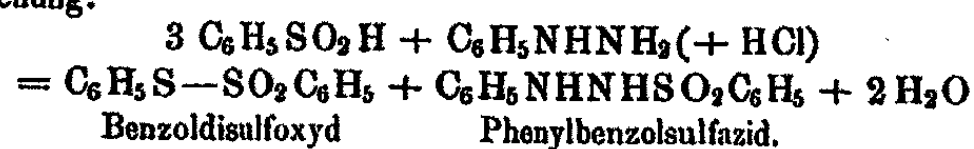
Hieraus berechnet sich ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}N_2SO_2$ , für den die Theorie die Werthe: C 58.06, H 4.84, N 11.3 pCt. verlangt.

Eine Verbindung von dieser Formel ist von E. Fischer aus Benzolsulfochlorid und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung erhalten und Phenylbenzolsulfazid benannt worden (Annalen Bd. 190); auf anderm Wege, nämlich durch Reduktion des aus salpetersaurem Diazobenzol und benzolsulfinsaurem Natrium entstehenden Benzolsulfodiazobenzols  $C_6H_5N::N---SO_2C_6H_5$  hat auch Koenigs (diese Berichte X, 1531) diese Verbindung dargestellt. Der von mir erhaltene Körper erwies sich identisch mit diesem Phenylbenzolsulfazid, dem die Formel  $C_6H_5NH---NHSO_2C_6H_5$  zukommt. Der Schmelzpunkt stimmte mit den Angaben von E. Fischer überein, ebenso die Unlöslichkeit in Wasser. Dagegen löste sich die Verbindung nicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, im Widerspruch zu der Mittheilung von Koenigs; doch zeigte ein zum Vergleich aus Sulfochlorid und Hydrazin dargestelltes Präparat dasselbe Verhalten.

Die Verbindung ist also unlöslich oder sehr schwer löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff; ebenso in kaltem Alkohol, worin sie sich jedoch beim Erwärmen ziemlich leicht löst.

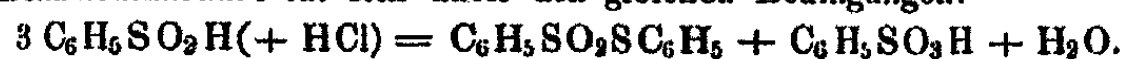
Ueber Versuche mit diesem Phenylbenzolsulfazid soll weiter unten noch berichtet werden.

Benzolsulfinsäure und salzsaures Phenylhydrazin setzen sich also in wässriger Lösung bei Gegenwart conc. Salzsäure um nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt des Benzoldisulfoxyds ist, offenbar durch einen Druckfehler, in v. Richter's organischer Chemie als 130° C. angegeben.

Dieser Prozess geht analog vor sich, wie die Zersetzung der Benzolsulfinsäure für sich unter den gleichen Bedingungen:



In beiden Fällen geben die beiden zu Benzoldisulfoxyd zusammen tretenden Moleküle Sulfinsäure je ein Atom Sauerstoff ab; während in der zuletzt angegebenen Reaktion nun ein weiteres Molekül Sulfinsäure auf Kosten dieses Sauerstoffs zu Benzolsulfosäure oxydirt wird, resultirt bei Gegenwart des Phenylhydrazins ein Amidoderivat der Sulfosäure, nämlich das Sulfazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{---NH---NHC}_6\text{H}_5$ .

Es tritt daher ein Molekül Sulfosäure gleichsam in statu nascendi mit Hydrazin zusammen; bei Anwendung fertig gebildeter Benzolsulfosäure tritt unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion ein; auch benzolsulfosaures Phenylhydrazin wird beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzt. Dagegen reagirt das sulfinsaure Hydrazin mit concentrirter Salzsäure beim Erwärmen unter Abscheidung des Sulfazids.

Das benzolsulfinsaure Hydrazin erhält man beim Mischen der ätherischen Lösungen gleicher Moleküle von Sulfinsäure und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung in glänzenden Krystallen, die aus heissem Wasser umkrystallisirt dünne, glasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 130—131° darstellen.

Das Salz löst sich in heissem Wasser, etwas erwärmtem Alkohol, ist dagegen unlöslich oder sehr schwer löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; es löst sich leicht in wässriger Natronlauge.

Das Verhalten der Benzolsulfinsäure gegen salzsaures Phenylhydrazin in wässriger Lösung bei Gegenwart concentrirter Salzsäure kann als Erkennungsmittel für jene Säure benutzt werden; in verdünnter Lösung tritt die Trübung erst beim Schütteln ein.

Auch gegen andre substituirte Ammoniake wurde das Verhalten der Sulfinsäure geprüft; doch tritt nur mit salzsaurem Diphenylamin eine Reaktion ein (die Produkte wurden nicht näher untersucht), während die Säure mit Anilin, Methylanilin, Guanidin und Harnstoff unter den gleichen Bedingungen nicht reagirte.

#### Ueber Phenylbenzolsulfazid.

Dieser von E. Fischer aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid<sup>1)</sup>, von Koenigs durch Reduktion des Benzolsulfodiazobenzols

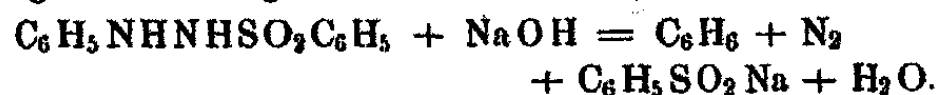
<sup>1)</sup> Dieser Methode bedient man sich am besten zur Darstellung grösserer Mengen, doch arbeitet man zweckmässig in alkoholischer Lösung, da die Verbindung in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Den entstehenden Krystallbrei



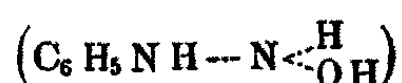
und von mir aus Benzolsulfinsäure und salzsaurem Phenylhydrazin erhaltene Körper  $C_6H_5NHNHSO_2C_6H_5$  zeigt in mancher Hinsicht ein interessantes Verhalten.

Erwärmt man das Azid mit Natronlauge, in der es in der Kälte, ebenso wie in Wasser ganz unlöslich ist, und Fehling'scher Lösung, so wird letztere energisch reducirt; erhitzt man aber die Verbindung mit wässriger Natronlauge allein, so zersetzt sie sich gleichfalls und reducirt dann nicht mehr.

Die Spaltung verläuft unter energischer Stickstoffentwicklung der Hauptmenge nach in folgender Weise:

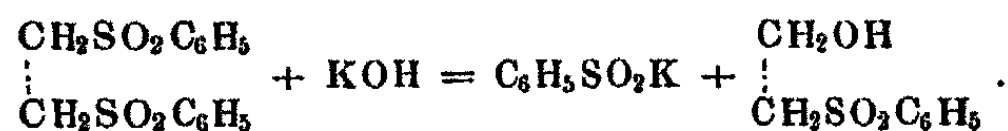


Diese Gleichung drückt die Endprodukte der Reaktion aus. Da aber diese Zersetzung als eine Verseifung aufzufassen ist, so muss zunächst unter Wasseraufnahme neben  $C_6H_5SO_2Na$  das hypothetische



gebildet werden, das sofort zerfällt in  $C_6H_6 + N_2 + H_2O$ .

Dass bei der Verseifung die Sulfogruppe  $C_6H_5SO_2$  als Sulfinsäure und nicht als Sulfosäure abgespalten wird, ist wohl auffällig, doch schon in ähnlichen Fällen beobachtet. So erhielt Otto <sup>1)</sup> beim Erhitzen von Aethyldiphenylsulfon mit verdünnter Kalilauge auch Sulfinsäure, während die Hydroxylgruppe an die Stelle des Sulforestes tritt.



Die Produkte bei der Spaltung wurden folgendermaassen identificirt:

Im Destillat wurde ein leichtbewegliches Oel erhalten, das im Scheidetrichter getrennt, mit Aetzkali getrocknet und überdestillirt wurde. Durch den constanten Siedepunkt  $82-83^\circ$ , sein Erstarren in der Kälte, den Geruch etc. wurde es leicht als Benzol erkannt.

Der Destillationsrückstand wurde durch Schütteln mit Aether von Nebenprodukten befreit; es bildet sich nämlich neben den oben angeführten Substanzen etwas Azobenzol (rothe Krystalle vom Schmelzpunkt  $67-68^\circ$ ), das auch die rothe Färbung bei der Spaltung verursacht.

rührt man in so viel Wasser, am besten warmes, dass das salzsaure Hydrazin, das sich nebenbei bildet, gelöst bleibt. Auf diese Weise wird das Auskochen mit Wasser, bei dem leicht Zersetzung eintritt, vermieden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 155.

Die wässrige Lösung gab beim Ansäuern mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der sich in Aether löste und nach dem Verdunsten desselben in farblosen oder durch Beimengung etwas gefärbten prismatischen Krystallen erhalten wurde. Diese lösten sich in warmem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, die mit Barytwasser neutralisirt wurde. Das Baryumsalz ergab bei der Analyse 32 bis 35 pCt. Baryum; berechnet für  $(C_6H_5SO_2)_2Ba$  — 35.7 pCt. Ba.

Die erhaltene Sulfinsäure wurde auch durch ihr Verhalten gegen salzsaures Phenylhydrazin identificirt; ebenso durch die Reaktion mit concentrirter Schwefelsäure, mit der sie erwärmt, ähnlich wie die Mercaptane, schön blaue Färbung giebt.

Diese blaue Färbung giebt auch das Sulfazid mit Schwefelsäure, während sich das sulfinsaure Hydrazin dunkelbraun färbt.

Um auf diese Weise Sulfochlorid und Phenylhydrazin ziemlich glatt in Sulfinsäure und Benzol zu verwandeln, ist es nicht nöthig, das Sulfazid als Zwischenprodukt zu isoliren; Hydrazin und Sulfochlorid mit wässriger Natronlauge übergossen, spalten sich beim Erwärmen in der gleichen Weise, wobei jedenfalls intermediär das Azid entsteht, ein Beweis, dass das Sulfochlorid substituierend auf Hydrazin einwirkt, bevor es durch Natronlauge unter Bildung von sulfinsaurem Natrium zersetzt wird.

Es lag der Gedanke nahe, durch Anwendung von Methylphenylhydrazin, Aethyl- und Diphenylhydrazin zu Toluol, Aethylbenzol und Diphenyl zu gelangen. Wegen Mangel an Material konnten nur mit dem Diphenylhydrazin Versuche unternommen werden, die zu einem negativen Resultate führten, da, wie es schien, die Sulfogruppe sich hier nicht einführen lässt, die Bildung des Azids als Zwischenprodukt jedoch erforderlich ist.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Phenylbenzolsulfazids gegen Natriumalkoholat. Uebergiesst man das in absolutem Alkohol suspendirte Azid mit der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol gelöst, so tritt sofort Lösung ein, und kurz darauf erstarrt die Flüssigkeit wieder zu einem Krystallbrei.

Dieser stellt eine Natriumverbindung dar.

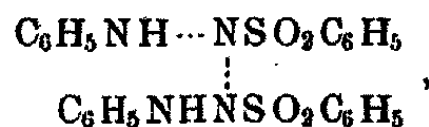
	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{11}NaN_2SO_2$
Na	8.13	—	8.5 pCt.
N	8.2	8.6	10.3 »

Das schlecht stimmende analytische Resultat ist auf die ausserordentlich leichte Zersetzlichkeit der Substanz zurückzuführen.

Ein Theil der Krystalle, der nicht ganz trocken gepresst war, stiess unter einem Wasserluftpumpenexsiccator ganz spontan starke weisse Dämpfe aus und verwandelte sich in eine schaumige Masse.

Möglicherweise wurde die Zersetzung durch einen Tropfen Wasser herbeigeführt, der auf die Krystalle von der Pumpe her gekommen sein mag. Ein anderer Theil der Substanz wurde trocken in ein Präparatenglas eingefüllt, das mit einem Kork verschlossen wurde. Nach kurzer Zeit trat unter den oben angegebenen Erscheinungen stürmische Zersetzung ein.

Diese Verbindung scheint wohl zur Darstellung weiterer Derivate des Sulfazides geeignet; möglicherweise dürfte dieselbe auch mit Jod ein Tetrazon:



geben.

Freiburg i./B., den 20. März 1884.

Laboratorium des Herrn Prof. E. Baumann.

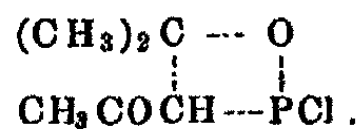
#### 177. A. Michaelis: Ueber Acetonphosphorverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt von Herrn Tiemann.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Aceton und Phosphorchlorür eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PCl}$  entsteht, aus der durch Einwirkung von Wasser die Säure  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{PO}_4$  erhalten wurde. Ich habe jetzt diese Verbindungen und einige Derivate derselben näher untersucht und bin dabei, wie ich gleich hier anführen will zu einer anderen Ansicht über die Constitution derselben geführt, als sie mir in meiner ersten Mittheilung wahrscheinlich schien. In dem Chlorid ist, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, nur noch ein Ketonrest enthalten, während der andere eine moleculare Umlagerung wie im Mesityloxyd erfahren hat und durch ein Phosphor- und Sauerstoffatom eine ringförmige Bindung hergestellt ist, entsprechend der Formel:



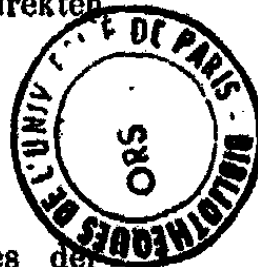
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1273.

Ich bezeichne jedoch vorläufig diese Verbindungen als Aceton-derivate, ähnlich wie man die Einwirkungsprodukte des Ammoniaks auf Aceton als Acetonamine bezeichnet, obgleich sie keine direkten Derivate des Acetons sind.

Diacetonphosphorchlorür,  $C_6H_{10}O_2PCl$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung, des Ausgangspunktes der ganzen Reihe, bin ich im Allgemeinen so verfahren wie früher angegeben, nur dass ich grössere Mengen Material auf einmal verarbeitete. In einem geräumigen Kolben wurden 500 g  $PCl_3$  unter Umschütteln mit dem  $2\frac{1}{2}$ fachen Volum reinen Acetons<sup>1)</sup> gemischt und nach dem völligen Abkühlen der ziemlich warm gewordenen Mischung 80 g sublimirtes Chloraluminium portionenweise hinzugefügt. Nach jedesmaligem Zusatz des Chloraluminiums bringt man den Kolben an den Rückflusskühler, kühlt sobald die sehr heftige Salzsäureentwicklung beendet durch aufliessendes Wasser und setzt dann wieder Chloraluminium zu. Wenn alles Chloraluminium eingetragen und die spontane Salzsäureentwicklung aufgehört hat, erwärmt man auf dem Wasserbade bis kaum noch Salzsäure entweicht und die Flüssigkeit eine ganz dicke Consistenz angenommen hat. Die fast erkaltete honiggelbe Masse wird nun unter wiederholtem Bearbeiten mit einem Glasstabe mit Petroleumäther ausgeschüttelt, wobei der Rückstand fest und pulverig wird. Die filtrirte ätherische Flüssigkeit wird zuerst aus dem Wasserbade, dann durch direktes Erhitzen bis  $130^\circ$  abdestillirt und der Rückstand auf's Neue mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Es scheiden sich dabei nicht unbedeutliche Mengen einer theerartigen Flüssigkeit ab, die wie weiter unten angegeben zur Darstellung von Diacetonphosphinsäure vortheilhaft benutzt werden können. Die ätherische Lösung wird auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Es geht dabei das Diacetonphosphorchlorür unter einem Druck von 100 mm bei  $154^\circ$  als farblose Flüssigkeit über, die beim Abkühlen erstarrt und durch wiederholtes Abgiessen der flüssig gebliebenen Antheile, zuletzt durch Abpressen mittelst Filtrirpapier rein erhalten wird. Die vollständige Analyse der so erhaltenen Verbindung ergab:

<sup>1)</sup> Das käufliche bei  $58$  bis  $60^\circ$  siedende Aceton mischt sich unter explosionsartigem Aufwallen mit Phosphorchlorür, weil es stets Methylalkohol enthält. Durch mehrmaliges Behandeln mit Chlorcalcium am Rückflusskühler und Rectification gereinigt, mischt es sich mit Phosphorchlorür unter nur schwacher Erwärmung.



	Berechnet	Gefunden
C	39.91	40.00 pCt.
H	5.54	5.40 »
Cl	19.66	19.55 »
P	16.08	15.89 »

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 10 pCt. des angewandten Phosphorchlorürs.

Das reine Diacetonphosphorchlorür bildet eine farblose Krystallmasse, in der einzelne gut ausgebildete Krystalle zu beobachten sind, schmilzt zwischen 35 und 36° und bleibt einmal flüssig leicht überschmelzen. Die Krystalle liessen ihres niedrigen Schmelzpunktes und ihrer Veränderlichkeit an der Luft wegen, keine genauen Messungen zu, doch konnte mir Herr Prof. Arzruni, der die Güte hatte dieselben zu untersuchen, Folgendes darüber mittheilen:

»Die stark doppelbrechenden Krystalle sind meist zonal gebaut. Unter dem Mikroskop erschienen sie als wahrscheinlich triklin, oder auch monoklin, nach einer prismatischen Form tafelförmig entwickelt. Die Abweichung der optischen Axenebene von der Längsrichtung der Krystalle beträgt 51—55°. Aus der tafelförmigen Fläche tritt eine Axe unsymmetrisch aus.«

Das specifische Gewicht des flüssigen Chlorids ist bei 17.5° gegen Wasser von derselben Temperatur = 1.209. Es siedet unter 745 mm Druck bei 235°, unter 100 mm Druck wie schon gesagt bei 154°. An der Luft raucht es nicht, wird aber allmählig davon zersetzt, ebenso von kaltem, schneller von heissem Wasser, indem Diacetonphosphinsäure,  $C_6H_{13}PO_4$ , und Salzsäure entstehen. Auch in Alkohol löst es sich leicht, indem ein durch Wasser ausfällbarer Ester entsteht, in wasserfreiem Aether, sowie in Petroleumäther ist es ohne Zersetzung löslich. Von Salpetersäure wird es unter heftiger Reaction zersetzt, jedoch ohne dass wesentliche Mengen von Phosphorsäure gebildet werden. Durch Erhitzen mit Brom und Wasser lässt sich aber leicht aller Phosphor abspalten, so dass letzterer in dieser Weise quantitativ bestimmt werden kann. Mit Zinkäthyl ist das Chlorid völlig ohne Reaction mischbar; bei gelindem Erwärmen erfolgt heftige Einwirkung unter Bildung einer gelben amorphen, ganz indifferenten Substanz, die noch nicht weiter untersucht worden ist.

#### Diacetonphosphorchlorobromid, $C_6H_{10}O_2PClBr_2$ .

Tropft man in eine Lösung von 1 Molekül Acetonphosphorchlorür in wasserfreiem Petroleumäther eine ebensolche Lösung von 1 Molekül Brom unter Abkühlen mit Eiswasser, so scheidet sich eine reichliche Menge einer farblosen Krystallmasse ab, die rasch abfiltrirt und zuerst mit Petroleumäther, dann mit etwas wasserfreiem Aethyläther ge-

waschen werden muss. Durch kurzes Liegen an der Luft getrocknet, hat dieselbe die Zusammensetzung eines Chlorobromids,  $C_6H_{10}O_2PClBr_2$ , wie aus den unten angeführten Analysen hervorgeht. Sie raucht schwach an der Luft, schmilzt bei  $142^\circ$  und ist in Petroleumäther schwer, leichter in Aethyläther löslich. Von Wasser wird sie nur ganz allmählig und ohne bemerkenswerthe Erwärmung zersetzt und zwar so, dass ganz glatt Mesityloxyd, Chlor und Bromwasserstoff sowie Phosphorsäure entstehen. Diese Zersetzung verläuft vollkommen quantitativ, wie folgende Zahlen ergeben, wobei Brom und Chlor durch Ausfällen mit salpetersaurem Silber, die Phosphorsäure im Filtrat mittelst Magnesiumgemisch bestimmt wurde, nachdem vorher das überschüssige Silber entfernt war:

	Berechnet	Gefunden
P	9.10	8.66 pCt.
Br	46.98	46.72 „
Cl	10.42	10.25 „

4.8 g des Chlorobromides ergaben ferner 1 g Mesityloxyd, das mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde, während sich 1.3 g berechnen. Das erhaltene Mesityloxyd siedete nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei  $130^\circ$ , war sofort vollkommen farblos und gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	73.24 pCt.
H	10.20	10.38 „

Die Substanz verband sich nicht mit saurem schwefligsauren Natrium, entsprechend den Eigenschaften des Mesityloxyds.

Diese sehr merkwürdige Zersetzung erfolgt mithin nach der Gleichung:



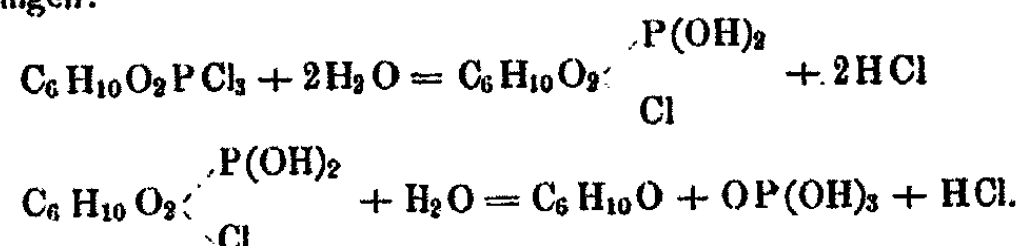
#### Diacetonphosphortrichlorid, $C_6H_{10}O_2PCl_3$ .

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man in eine abgekühlte Lösung von Diacetonphosphorchlorür in Petroleumäther trocknes Chlor einleitet und die Flüssigkeit darauf in einem trocknen Luftstrom zum Theil verdampfen lässt. Das Trichlorid scheidet sich dann als farblose Krystallmasse aus, die wie das Chlorobromid behandelt wird. Es ist in Petroleumäther (noch mehr in Aethyläther) bedeutend leichter löslich als das Chlorobromid, an der Luft und gegen Wasser beständiger als dieses und schmilzt bei  $115^\circ$ . Versetzt man die wässrige Lösung mit salpetersaurem Silber, so fällt erst  $\frac{2}{3}$  des darin enthaltenen Chlors als Chlorsilber nieder, der Rest nur ganz allmählig bei längerem Kochen der Flüssigkeit. Aller Phosphor ist

dann in Phosphorsäure übergeführt und nach Entfernen des überschüssigen Silbers durch Magnesiumgemisch fällbar. Es wurden so folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet		Gefunden	
Cl <sub>2</sub>	28.23	} 42.35	28.06	} 42.13 pCt.
Cl	14.12		14.07	
P	12.32		12.12	

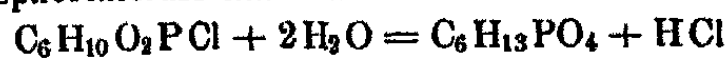
Der organische Rest tritt auch hier als Mesityloxyd aus. Die Zersetzung verläuft demnach in zwei Phasen, entsprechend den Gleichungen:



Diacetonphosphinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

(Isopropylacetylphosphinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{PO(OH)}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ ).

Die Diacetonphosphinsäure entsteht leicht durch Zersetzung des Diacetonphosphorchlorürs mit Wasser:



und ist schon in meiner ersten Mittheilung (als diacetylphosphinige Säure) beschrieben. Sie schmilzt bei 63°<sup>1)</sup> und krystallisirt in feinen Nadeln mit 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100 bis 110° entweicht. In Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht, etwas schwerer in Aether löslich. Sie wird in ziemlich bedeutenden Mengen als Nebenproduct bei der Darstellung des Diacetonphosphorchlorürs erhalten, indem man die dort angeführte, durch Petroleumäther abgeschiedene, theerartige Flüssigkeit mit Wasser behandelt, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und die beim Eindampfen erhaltenen Krystalle durch Absaugen mit der Pumpe und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die vollständige Analyse der Säure ist schon in meinem ersten Bericht mitgetheilt worden. Der Phosphor ist in der Säure sehr festgebunden und wird auch durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 120° nicht völlig in Phosphorsäure übergeführt. Leicht und vollständig wird die Säure durch Erhitzen mit Brom und Wasser zersetzt, wobei der organische Rest als schwere, die Augen

<sup>1)</sup> Die Angabe (diese Berichte XVII, 1275) 63 bis 54° beruht natürlich auf einem Druckfehler, es muss heißen 63 bis 64°.

stark angreifende Flüssigkeit abgeschieden wird, die noch der näheren Untersuchung bedarf. Beim Erhitzen für sich im Röhrchen tritt der unangenehme Geruch eines Phosphins auf, bei der trocknen Destillation mit Natronkalk wurde eine gelbe aromatisch riechende, phosphorfreie Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt bei der Destillation von 100° bis über 200° ganz allmählig stieg und aus der sich kein einheitlicher Körper isoliren liess.

Die Diacetonphosphinsäure ist eine starke zweibasische Säure, deren Salze zum Theil sehr gut characterisirt sind.

**Diacetonphosphinsaures Kalium.** Das saure Salz  $C_6H_{11}O \cdot PO_3HK$  wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischen Kali versetzt, den Ueberschuss des letzteren mit Kohlensäure entfernt und das Filtrat verdunsten lässt. Es hinterbleibt ein farbloses Gummi das bei 70 bis 80° getrocknet hart und brüchig wird und dann bei der Analyse 17.74 pCt. Kalium ergab, während obige Formel 17.89 pCt. verlangt. Es ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Setzt man dagegen zu der alkoholischen Säurelösung wenig Kali, so erstarrt das Ganze zu einem Brei von feinen Nadeln des übersauren Salzes:  $C_6H_{11}O \cdot PO_3HK + C_6H_{11}O \cdot PO_3H_2$  (ber. 9.82 pCt. K, gef. 10.01 pCt.), das in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist.

**Diacetonphosphinsaures Ammonium.** Löst man die Säure in wässrigem Ammoniak und lässt auf dem Wasserbade zur Trockne verdunsten, so hinterbleibt das saure Salz  $C_6H_{11}O \cdot PO_3HNH_4$  als farblose an der Luft beständige Krystallmasse. Eine volumetrische Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	7.11	7.14 pCt.

Es ist in Wasser leicht, in Alkohol, auch in heissem, schwer löslich. Versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischen Ammoniak, so entsteht sogleich ein dicker weisser Niederschlag, der allmählig krystallinisch wird und das zweidrittelsaure Salz  $(C_6H_{11}O \cdot PO_3)_2 \cdot \frac{(NH_4)_3}{H} + 2H_2O$  darstellt:

	Berechnet	Gefunden
N	9.39	9.32 pCt.

Das Salz enthält also noch das Krystallwasser der Säure. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol ganz unlöslich und verliert an der Luft allmählig Wasser und Ammoniak.

**Diacetonphosphinsaures Baryum.** Das saure Salz  $(C_6H_{11}O \cdot PO_3)_2 \cdot \frac{H_2}{Ba} + 2H_2O$  wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum kocht, das Filtrat verdampft, mit etwas freier Säure versetzt und mit Alkohol fällt. Unterlässt



man den Säurezusatz, so enthält das Salz etwas neutrales. Die Analyse ergab 7.05 pCt. Wasser, während obige Formel 6.78 pCt. verlangt und der Rückstand 27.35 pCt. Baryum gegen 27.60 als berechnete Menge. Das Salz bildet feine Nadeln und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Das neutrale Salz erhält man durch Zusatz einer heissen filtrirten Lösung von Barythydrat zu einer concentrirten heissen Lösung der Säure in farblosen Krystallblättchen, die 6 Moleküle Krystallwasser enthalten, das sie erst bei 170° vollständig verlieren. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und können gut ausgebildet erhalten werden. Herr Prof. Arzruni hatte die Güte die Krystalle näher zu untersuchen und theilte mir darüber Folgendes mit:

»Das Salz krystallisirt in kleinen vollkommen farblosen. durchsichtigen tafelförmigen Krystallen des rhombischen Systems.

Der tafelfartige Habitus ist durch das Vorherrschen einer Symmetrieebene, die als (001) gewählt wurde, hervorgebracht. Ausser dieser Gestalt wurden beobachtet: (111) und (012).

Durch Messung wurden in folgender Tabelle zusammengestellte Normalwinkel ermittelt, von denen die mit einem \* bezeichneten, als die bestimmten, der Rechnung zugrunde gelegt wurden.

	Gemessen	Berechnet
111.111	27° 34'	27° 35'
111.001	*76° 12½'	—
111.111	*73° 41½'	—
111.111	99° 35½'	99° 38'
111.012	51° 55'	51° 49½'
001.012	51° 29'	51° 37'
012.012	76° 35'	76° 46'

$$a : b : c = 0.7850 : 1 : 2.5252.$$

Die Ebene der optischen Axen fällt mit dem Brachypinakoïd (010) zusammen und die erste Mittellinie mit der Verticalaxe  $c$ . Im verticalen Polarisationsinstrument sieht man durch eine natürliche Platte nach (001) beide Axen am Rande des Gesichtsfeldes, mit einer Dispersion  $\rho > \nu$ .

Der Winkel der Axen in Luft ergab sich:

$$\begin{aligned} \text{für Lithiumlicht} &= 123^\circ 2' \\ \text{» Natrium »} &= 122^\circ 44' \\ \text{» Thallium »} &= 122^\circ 24' \end{aligned}$$

Der Character der ersten Mittellinie wurde mit der  $\frac{1}{4}\lambda$ -Glimmerplatte als positiv bestimmt.

Die Analyse der Krystalle ergab:

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	25.53	25.52 pCt.
Ba	43.49	43.31 <sup>1)</sup> »

Versetzt man eine kalte wässrige Lösung des Salzes mit Alkohol, so fällt ein Salz mit 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Molekülen Krystallwasser nieder.

Diacetonphosphinsaures Calcium. Das saure Salz, wie das entsprechende Baryumsalz dargestellt, ist sowohl in Wasser wie in Alkohol äusserst leicht löslich. Das neutrale Salz, durch Neutralisieren der Säure mit Kalkmilch erhalten, ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem und scheidet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung als krystallinisches Pulver aus.

Diacetonphosphinsaures Magnesium, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OPO<sub>3</sub>Mg + 6H<sub>2</sub>O erhält man durch Schütteln der Säurelösung mit gebrannter Magnesia, Filtrieren und Füllen mit Alkohol in glänzenden Blättchen. Es ist wie das Calciumsalz in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	34.84	34.78 pCt.
Mg	11.88	11.87 <sup>1)</sup> »

Diacetonphosphinsaures Silber, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OPO<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>, entsteht als weisser Niederschlag durch Zusatz von Silbernitrat zu einer mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung:

	Berechnet	Gefunden
Ag	54.81	54.70 pCt.
C	18.27	18.50 »
H	2.79	2.81 »

Es ist in Wasser schwer, in Ammoniakflüssigkeit und Salpetersäure leicht löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich rasch unter Schwärzung.

Diacetonphosphinsaures Blei, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OPO<sub>3</sub>Pb, wird als weisser Niederschlag durch Wechselersetzung zwischen dem Baryumsalz und essigsauren Blei erhalten. Setzt man zu der Säurelösung essigsaures Blei und Ammoniak, löst den ausgewaschenen Niederschlag in Essigsäure und fällt nochmals mit Ammoniak, so erhält man das basische Salz, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OPO<sub>3</sub>Pb + <sup>1</sup>/<sub>2</sub>PbO, als weisses Pulver (ber. 62.3 pCt. Pb, gef. 62.21 pCt.).

<sup>1)</sup> Im getrockneten Salz.

## Oxim der Diacetonphosphinsäure,

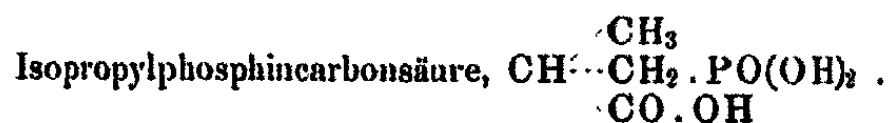


Da es für die Constitution der Diacetonphosphinsäure von Wichtigkeit ist, ob darin ein oder zwei Carbonyle enthalten sind, so habe ich nach der ausgezeichneten Methode von V. Meyer Hydroxylamin darauf einwirken lassen. Zur Darstellung eines Monoxims wurde eine wässrige Lösung von 1 Molekül Säure und 1 Molekül salzsauren Hydroxylamins mit der äquivalenten Menge von Soda versetzt ( $\frac{1}{2}$  Molekül  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen. Die beim Verdampfen der letzteren hinterbleibende Masse lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser das reine Oxim:

	Berechnet	Gefunden
N	7.17	7.11 pCt.

Es bildet farblose Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich sind. Auch in Alkohol ist es leicht, etwas schwerer in Aether löslich. Es schmilzt bei 169 bis 170° unter Zersetzung. Beim plötzlichen Erhitzen im Röhrchen geht die Zersetzung unter lebhaftem Zischen und Entwicklung weisser Dämpfe vor sich. Es ist eine starke zweibasische Säure, deren Salze sich leicht erhalten lassen. Das Ammoniumsalz wird aus der alkoholischen Lösung durch alkoholisches Ammoniak gefällt. Ein Dioxim durch Erhitzen von 2 Molekülen salzsauren Hydroxylamins und der äquivalenten Sodamenge mit 1 Molekül Säure zu erhalten, gelang nicht. Es bildete sich stets Monoxim und das Natriumsalz und Hydroxylaminsalz desselben.

## Oxydation der Diacetonphosphinsäure.



Uebergiesst man die Diacetonphosphinsäure mit rauchender Salpetersäure und erwärmt gelinde, so wird sie unter lebhafter Entwicklung rother Dämpfe oxydirt. Beim Verjagen der überschüssigen Salpetersäure auf dem Wasserbade hinterbleibt das Oxydationsprodukt als ein beim Erkalten erstarrendes Oel, das neben etwas Phosphorsäure wesentlich eine Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_5$  enthält. Am leichtesten lässt sich das Baryumsalz derselben rein erhalten. Die heisse concentrirte Lösung des Oxydationsproduktes wird mit einer filtrirten gleichfalls heissen Lösung von Barythydrat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und der entstandene Niederschlag mit

heissem Wasser ausgewaschen. Derselbe besteht aus dem Baryumsalz der neuen Säure und aus phosphorsaurem Baryum, während im Filtrat das leicht lösliche Baryumsalz einer zweiten organischen Säure enthalten ist, jedoch in relativ geringer Menge. Der Niederschlag wird mit viel kaltem Wasser behandelt, worin das Baryumsalz der organischen Säure löslich ist, während phosphorsaures Baryum hinterbleibt. Beim Verdampfen der klarfiltrirten Lösung scheidet sich das Baryumsalz in glänzenden, sehr dünnen Blättchen ab, die nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser rein sind. Zur Analyse muss das Salz bei 180° bis 190° getrocknet werden, da es geringe Mengen von Wasser hartnäckig zurückhält. Die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel  $(C_4H_6PO_5)_2Ba_3$ :

	Berechnet	Gefunden
Ba	55.46	55.03 pCt.
C	12.95	13.16 »
H	1.61	1.86 »

Das Salz ist schwer löslich in Wasser und zwar in heissem noch schwerer als in kaltem.

Durch Behandeln mit kohlelsaurem Ammonium wurde das Baryumsalz in das Silbersalz übergeführt, welches einen weissen krystallinischen Niederschlag bildet, der in Wasser schwer, in Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich ist. Die Analyse führte zu der Formel  $C_4H_6PO_5Ag_3$ :

	Berechnet	Gefunden
Ag	66.2	65.9 pCt.

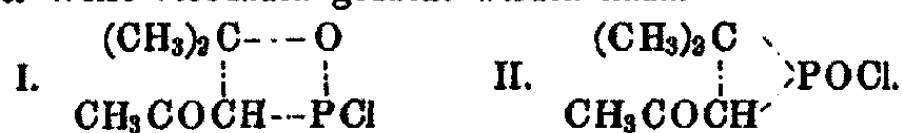
Die freie Säure aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschieden, bildet eine farblose krystallinische Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist, ebenso in Alkohol und in Aether. Da die Säure dreibasisch ist, so muss sie neben dem Phosphinsäurerest noch eine Carboxylgruppe enthalten, also jedenfalls  $C_3H_6 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{P} \leftarrow (\text{OH})_2 \end{matrix}$  constituirt sein. Wahrscheinlich ist sie eine Isopropylphosphincarbonsäure oder was dasselbe ist eine Isobuttersäure, in der ein Atom Wasserstoff durch den Phosphinsäurerest  $PO(OH)_2$  ersetzt ist.

Die Verbindung bedarf noch einer genaueren Untersuchung, ebenso das oben angeführte leicht lösliche Baryumsalz, das 44.86 pCt. Baryum enthält.

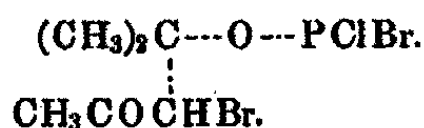
#### Constitution der beschriebenen Verbindungen.

In meiner ersten Mittheilung habe ich das Chlorid  $C_6H_{10}O_2PCl$  als Diacetylphosphorchlorür  $(C_3H_5O)_2PCl$  und die Säure  $C_6H_{13}PO_4$  als diacetylphosphinige Säure  $(C_3H_5O)_2P \begin{matrix} \text{H} \\ \text{P} \leftarrow (\text{OH})_2 \end{matrix}$  bezeichnet, weil

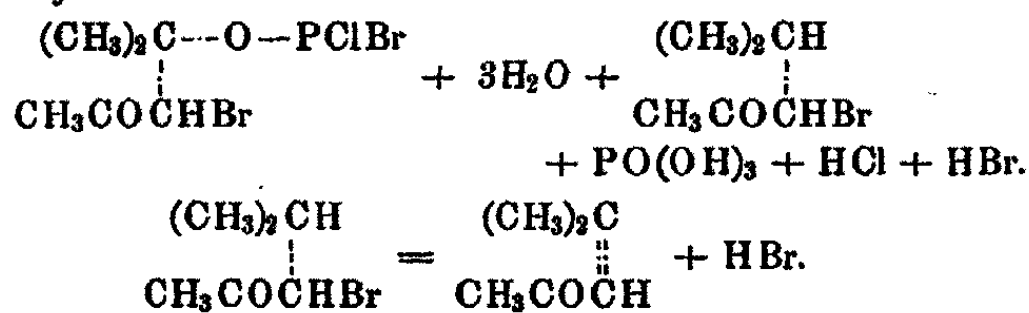
dadurch die Bildung des Chlorides aus Phosphorchlorür und Aceton am einfachsten erklärt und das Verhältniss der Säure zu dem Chloride — ein Atom Chlor ersetzt durch Hydroxyl unter Hinzutritt von 1 Molekül Wasser — am einfachsten ausgedrückt wird. Nach dem geschilderten Verhalten dieser Verbindungen und ihrer Derivate sind diese Formeln jedoch sehr unwahrscheinlich. Die Bildung des Chlorobromides  $C_6H_{10}O_2PClBr_2$  und des Trichlorides erklären dieselben noch einfach, jedoch die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindungen durch Wasser unter Bildung von Mesityloxyd und Phosphorsäure ist nach denselben nicht verständlich. Aus einem Chlorid,  $(C_3H_5O)_2PCl_3$ , sollte eine Phosphinsäure,  $(C_3H_5O)_2PO(OH)$ , erhalten werden, die mindestens ebenso beständig sein müsste als die phosphinige Säure. Die leichte Abspaltung von Mesityloxyd lässt schliessen, dass in dem Chlorid die Atome schon ähnlich wie in diesem mit einander verbunden sind. Nimmt man von der Formel  $C_6H_{10}O_2PCl$  die Elemente des Mesityloxyds fort, so hinterbleibt  $POCl$ , ein Rest der mit Mesityloxyd in zweierlei Weise verbunden gedacht werden kann.



Von diesen Formeln ist die mit I. bezeichnete bei Weitem am wahrscheinlichsten. Sie erklärt zunächst die Aufnahme von 1 Molekül Brom oder Chlor und das Verhalten dieser Verbindungen leicht. Durch das hinzutretende Halogenmolekül wird die Bindung von Kohlenstoff und Phosphor gelöst, indem 1 Atom Halogen zu dem Kohlenstoff, das andere zu dem Phosphor hinzutritt:

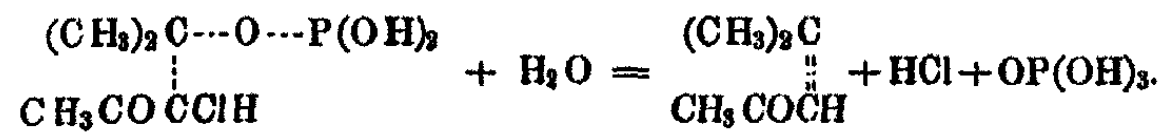


Der Phosphor ist jetzt nur durch Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbunden, ähnlich wie in einem Aetherchlorid, z. B. in  $PCl_2OC_2H_5$ , so dass nun die Verbindung durch Wasser leicht gespalten wird, indem neben Chlor und Bromwasserstoff Phosphorsäure und vielleicht zuerst das Bromid  $(CH_3)_2CH.CBrHCOCH_3$  entsteht, das dann weiter in Mesityloxyd und Bromwasserstoffsäure zerfällt:

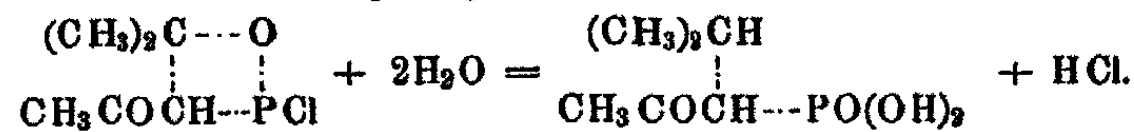


Doch ist auch eine directe Bildung von Mesityloxyd ohne vorhergehendes Zwischenprodukt nicht ausgeschlossen.

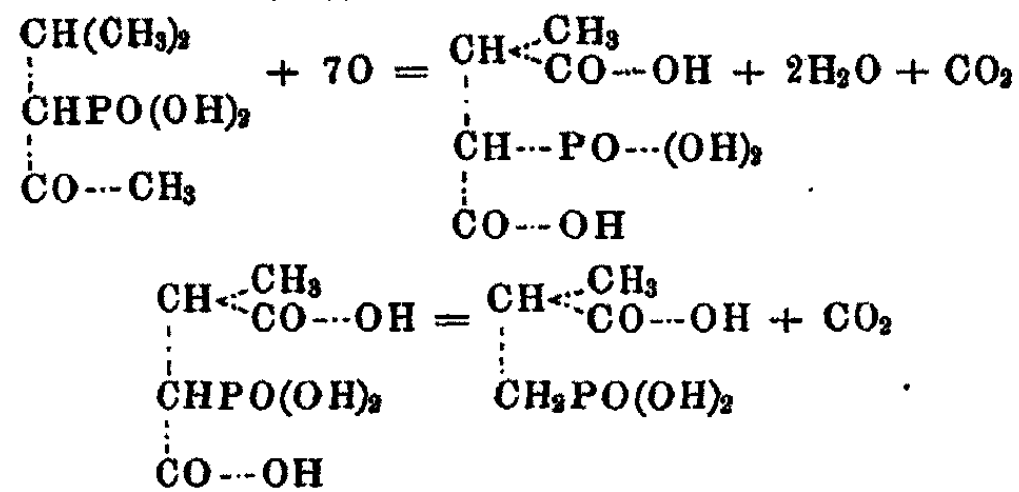
Bei der Zersetzung des Trichlorides durch Wasser, wobei zuerst nur  $\frac{2}{3}$  des Chlors in Salzsäure übergeführt wird, entsteht offenbar anfangs eine Verbindung mit dem Rest  $\text{O} \cdots \text{P}(\text{OH})_2$ , die sich dann weiter in Phosphorsäure, Mesityloxyd und 1 Molekül Salzsäure zersetzt:



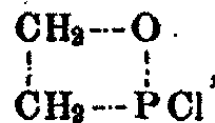
Die Säure  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{PO}_4$  bildet sich dann, indem das Chloratom durch Hydroxyl substituiert und durch Hinzutritt von Wasser das an Kohlenstoff und Phosphor gebundene Sauerstoffatom ersetzt wird.



Damit übereinstimmend bildet die Säure nur ein Oxim und zwar ein Monoxim, indem sie nur ein Carbonyl enthält, während die Formel  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \leftarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \end{array}$  auch ein Dioxim erwarten liesse. Die Oxydation durch Salpetersäure verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass der Acetonrest  $\text{CH}_3\text{CO}$  und eins der Methylene in Carboxyl übergeführt wird und die so entstehende vierbasische Säure unter Abspaltung von Kohlensäure in Isopropylphosphincarbonsäure übergeht:

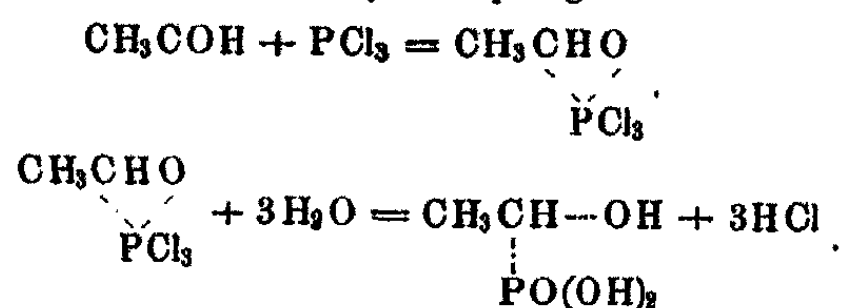


Das Diacetonphosphorchlorür ist das Dimethylacetylderivat, des geschlossenen Ringes:



der vielleicht durch Einwirkung von Chloraluminium auf Oxäthylphosphorchlorür  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdots \text{O} \cdots \text{P} \text{Cl}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHO} \end{array}$  zu erhalten ist. Er ist isomer mit der Verbindung  $\begin{array}{c} \text{P} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdots \text{O} \cdots \text{P} \text{Cl}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHO} \end{array}$ , deren Trichlorid offenbar bei der schönen

Synthese der Oxyphosphinsäuren von Fossek<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Aldehyde ursprünglich entsteht:



Mit der weiteren Untersuchung der Acetonphosphorverbindungen bin ich beschäftigt.

Aachen, im März 1885.

178. Ad. Hesekei: Ueber ein neues Methylpiperidin  
( $\beta$ -Picolinhexahydrür).

[Vorläufige Mittheilung aus dem neuen chemischen Univers.-Laborat. zu Kiel.]

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

E. Zanoni<sup>2)</sup> hat  $\beta$ -Picolin durch Einwirkung von Acetamid auf Glycerin unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Ich bediente mich dieser von Zanoni näher beschriebenen Weise zur Darstellung des  $\beta$ -Picolins und machte die Erfahrung, dass man die von ihm angegebene Ausbeute, das ist circa 20 pCt. vom angewandten Acetamid, nur beim Arbeiten in kleinem Maassstabe erhält, während man bei Anwendung eines Vielfachen der von ihm vorgeschriebenen Mengenverhältnisse ein ungünstigeres Resultat erzielt.

Eine grössere Menge der so erhaltenen Base wurde gut getrocknet und fraktionirt; der Siedepunkt lag bei der ersten Fraktion bei 142—144°, die wiederholte liess als solchen 141 $\frac{1}{2}$ —143 $\frac{1}{2}$  (uncorr.) erkennen. Zanoni hat in seiner Arbeit 144—146° angegeben und Weidel<sup>3)</sup> für das aus dem Knochentheer dargestellte  $\beta$ -Picolin 140.1 gefunden.

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie V, 627.

<sup>2)</sup> Ann. di Chim. 1882, 13 und diese Berichte XV, 528 Ref.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 2008.

Indem ich mir die Mittheilung über die Ergebnisse der Untersuchung dieser Base für eine spätere Zeit aufspare, will ich im Folgenden das von mir dargestellte Hexahydrid des  $\beta$ -Picolins, für welches ich den Namen »Pipecolin« (siehe die folgende Abhandlung) vorschlagen möchte, näher beschreiben.

Je 4—5 g  $\beta$ -Picolin wurden nach der Methode von Professor Ladenburg<sup>1)</sup> reducirt; die Ausbeute an salzsaurem Pipecolin war nahezu die theoretisch berechnete.

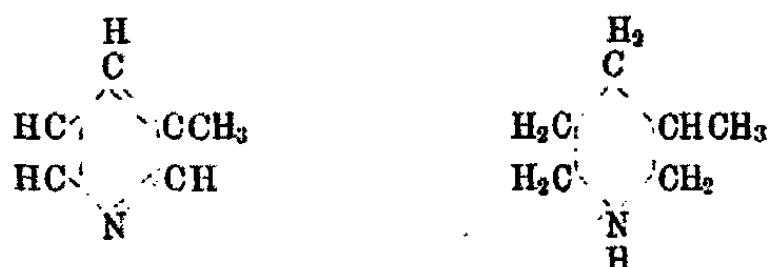
Dieses Chlorhydrat, welches auf dem Wasserbade leicht getrocknet werden konnte, war von hellgelber, fast weisser Farbe und enthielt nur ganz geringe Mengen von salzsaurem Picolin, von denen es durch Abpressen leicht zu befreien war.

Um aus dem Salz die Base zu gewinnen, wurde dasselbe in der üblichen Weise mit Kalilauge behandelt und destillirt; das Pipecolin ging gleich im Anfang über und bildete, mehrere Tage gut getrocknet, ein farbloses Oel, welches einen dem Piperidin ähnlichen, unangenehmen Geruch besitzt und bei der fraktionirten Destillation 124 bis 126° (uncorr.) als Siedepunkt zeigte.

Die Verbrennungsanalyse, bei I mit 0.1198 g, bei II mit 0.1410 g und bei III mit 0.1766 g Base ausgeführt, ergab folgende procentische Zusammensetzung:

	I	II	III	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N
C	72.38	72.65	—	72.72 pCt.
H	12.87	13.03	—	13.13 »
N	—	—	14.02	14.14 »

Das spezifische Gewicht der Base, bezogen auf Wasser von 0° ist (uncorr.) = 0.8698, bezogen auf Wasser von 4° = 0.8684 und dieses mit Correction auf den luftleeren Raum = 0.8686. — Die Dampfdichte wurde nach Hofmann's Methode im Wasserdampfstrom bestimmt und ergab auf H = 2 berechnet 98.14, während die Theorie 99 fordert. — Die Constitution des  $\beta$ -Picolins und des  $\beta$ -Pipecolins, in der sogen. Körner'schen<sup>2)</sup> Formel ausgedrückt, ist folgende:

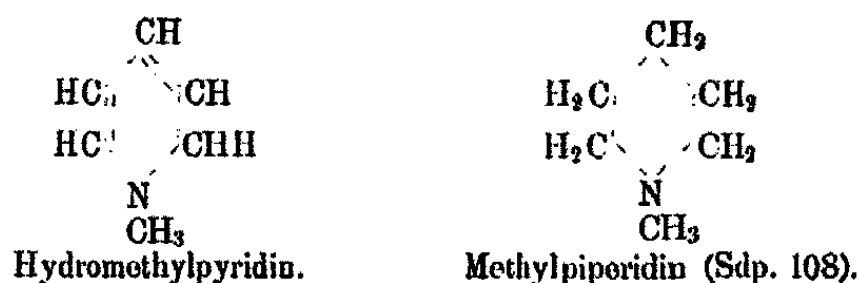


<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte XVII, 56 und XVII, 389.

<sup>2)</sup> Vergl. Ladenburg's Bemerkung, diese Berichte XVI, 2063.



Die von A. W. Hofmann beschriebenen Verbindungen des Hydromethylpyridins<sup>1)</sup> und des Methylpiperidins<sup>2)</sup> sind indessen folgendermaassen zusammengesetzt:



Das jodwasserstoffsäure Pipecolin  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ}$  bildet lange, farblose Nadeln, die im Exsiccator getrocknet und abgepresst, luftbeständig sind und bei  $131^\circ$  schmelzen.

Die Jodcadmium - Doppelverbindung  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ})_2\text{CdJ}_2$  wird als krystallinischer, weisser Niederschlag erhalten, wenn man jodwasserstoffsäures Pipecolin mit concentrirter Jodcadmiumlösung versetzt. Beim Erwärmen mit Wasser verwandelt sich das Salz in ein Oel, das sich allmählich löst und beim Erkalten in schönen weissen Tafeln vom Schmelzpunkt  $144-145^\circ$  auskrystallisirt. Dieses Salz enthält ein Molekül Krystallwasser; die Bestimmung, mit 0.1977 g ausgeführt, ergab nämlich nach der Trocknung bei  $110-120^\circ$ :

$$\text{H}_2\text{O} = 1.87 \text{ pCt. anstatt } 2.15 \text{ pCt. } \left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet für} \\ \text{für } (\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ})_2\text{CdJ}_2 + \text{aq.} \end{array} \right.$$

Die Analyse, mit 0.1541 g des getrockneten Salzes, brachte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
	I.	für $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ})_2\text{CdJ}_2$
C	17.24	17.56 pCt.
H	3.51	3.41 »

diejenige mit 0.3483 g des ungetrockneten ergab für

	Gefunden	Berechnet für
	II.	für $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ})_2\text{CdJ}_2 + 1 \text{ aq}$
Cd, aus CdS berechnet	13.50	13.37 pCt.

Mit Quecksilberchlorid giebt Pipecolin keinen Niederschlag, weder in neutraler noch saurer Lösung.

Das Platindoppelsalz bildet orangegelbe Säulen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich und verwittert schnell an der Luft. Der Schmelzpunkt des bei  $100-110^\circ$  getrockneten Salzes liegt bei  $192^\circ$ , bei welcher Temperatur augenscheinlich Zersetzung eintritt.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte XIV, 1502.

<sup>2)</sup> Derselbe, diese Berichte XIV, 659.

Bei der Verbrennung wurden

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N.HCl) <sub>3</sub> PtCl <sub>4</sub>
	I.	II.	
C	23.17	—	23.59 pCt.
H	4.74	—	4.59 »
Pt		32.10	32.34 »

Das Goldsalz ist gelb, krystallinisch und ziemlich leicht in Wasser löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 130—131°, und die Verbrennung erwies seine Zusammensetzung der Formel (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N.HCl) AuCl<sub>3</sub> entsprechend, denn mit 0.1543 g Substanz

	Gefunden	Ber. für (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N.HCl)AuCl <sub>3</sub>
C	16.31	16.41 pCt.
H	3.36	3.19 »

Das Pikrat des Pipecolins endlich hat die Formel C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH und ist ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich. Es bildet hellgelbe, prismatische Säulen, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 136—138° ohne Zersetzung schmelzen und bei der Verbrennung (mit 0.1804 g) einen Stickstoffgehalt von 17.02 pCt. zeigen, während obige Formel 17.07 pCt. verlangt.

Kiel, den 14. März 1885.

#### 179. A. Ladenburg und C. F. Roth: Isolirung des sogenannten α-Lutidins.

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Im ersten Heft der diesjährigen Berichte haben wir ein Lutidin beschrieben, welches wir bei näherer Untersuchung des käuflichen Picolins aufgefunden und aus dem Basengemisch isolirt haben. Heute sind wir in der Lage, über ein zweites Lutidin zu berichten,

Aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen wir Thierölbasen vom Siedepunkt 160°—180°. Durch systematisches Fraktioniren konnten wir dieselben in 4 Hauptfraktionen zerlegen, deren niedrigst siedender Antheil bei 158°—160° überging, und diesen nahmen wir zuerst in Angriff.

Durch qualitative Reaktionen überzeugten wir uns, dass mittelst Quecksilberchlorid und molybdänsaures Ammoniak einheitliche Basen isolirbar sind. Durch ersteres gelang es uns, das nachstehend beschriebene Lutidin zu gewinnen, während das letztere Reagenz zur Isolirung

eines dritten Lutidins führte, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Quecksilberchlorid erzeugt in Lösungen des Chlorhydrats des Basengemenges Niederschläge von verschiedenem Aussehen und verschiedenen Schmelzpunkten, je nachdem die Flüssigkeit neutral, schwach oder stark sauer ist. Nur aus den in stark sauren Lösungen erhaltenen Doppelsalzen gelangt man durch Umkrystallisiren zu Verbindungen von constanten Eigenschaften, doch auch so bietet die Isolirung grosse Schwierigkeiten, wenn man nicht von ganz bestimmten Verhältnissen der in Betracht kommenden Körper ausgeht.

Unser Quecksilbersalz fällt als flockiger farbloser Niederschlag vom Schmelzpunkt 125°. In heissem Wasser ist es leicht löslich, in kaltem ziemlich schwer. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt es in prachtvollen langen, stark lichtbrechenden, weissen Nadeln aus, die häufig das ganze Volum der Flüssigkeit erfüllen, zwischen sich die Mutterlauge einschliessend. Getrocknet bildet dasselbe eine leichte weiche verfilzte Krystallmasse, die einen seidenschimmernden Glanz besitzt.

Der Schmelzpunkt des reinen Salzes liegt bei 130°. Die Analysen desselben führten zur Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	12.28	11.96 pCt.
H	1.45	1.56 >
Hg	58.43	58.45 >
H <sub>2</sub> O	1.26	1.30 >

Durch Destillation mit Kalihydrat wird das Salz zerlegt, und es geht eine Base von scharfem Geruch über. Diese, in üblicher Weise isolirt und getrocknet, siedet constant bei 157°.

Das so gewonnene Lutidin löst sich etwa in der 5fachen Menge kalten Wassers, in heissem Wasser ist es schwerer löslich, so dass die Base aus concentrirten Lösungen beim Erwärmen wieder abgetrennt wird. In Aether und Alkohol löst sie sich in jedem Verhältniss. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Der Geruch ist eigenthümlich und erinnert namentlich bei verdünnten Lösungen an den frisch geschnittener Gurken. Das specifische Gewicht der Base ist bei 0°: 0.9503 bezogen auf Wasser von 4°. Die Analysen bestätigen die Formel: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N.

	Gefunden	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N
C	78.53	78.50 pCt.
H	8.66	8.41 >
N	13.25	13.08 >
	100.44	99.99 pCt.

Weder mit concentrirter Salzsäure noch durch Benzoylchlorid färbt sich die Base roth, während die Picoline sich durch das letztere intensiv carminroth färben.

Das Platindoppelsalz der Base scheidet sich erst beim Eindampfen einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des Lutidinchlorhydrats in orangegelben Prismen aus. Beim langsamen Verdunsten erhält man es in hellgelben derben glänzenden Tafeln. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 230°.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$
Pt	31.21	31.21 pCt.

Goldchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung des Lutidins einen amorphen Niederschlag, der aber bald krystallinisch wird und sich in kurze stumpfe Prismen umwandelt. Diese sind in heissem Wasser schwer löslich, leichter unter Säurezusatz. Beim Umkrystallisiren schmelzen dieselben zu einem gelben Oel, lösen sich dann auf und krystallisiren beim Erkalten in mikrokrystallinischen Blättchen. Beim langsamen Verdunsten der kalt gesättigten Lösung bilden sich Prismen, die mit Gypskrystallen grosse Aehnlichkeit zeigen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NHClAuCl_3$
Au	44.10	44.03 pCt.

#### Oxydation des Lutidins.

Zur Oxydation wurde die Base in eine 3procentige siedende Lösung von Kaliumpermanganat nach und nach eingetragen, indem für jedes Gramm Base 3 g des Oxydationsmittels angewandt wurden, und das Erhitzen unterbrochen wurde, sobald die Flüssigkeit entfärbt war. Von dem Manganniederschlag wurde filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung wurde das schwefelsaure Kali durch Alkohol grösstentheils ausgefällt und aus dem Filtrat der Alkohol durch Verdunsten entfernt. Zur Isolirung der Säure eignet sich das Kupfersalz nicht besonders, da es in kaltem Wasser ziemlich löslich ist. Viel zweckmässiger erschien das Silbersalz. Dieses fällt zunächst als voluminöser schleimiger Niederschlag, der aber bald krystallinisch wird. Befördert wird die Krystallisation durch Erwärmen, doch färbt sich dabei das Salz zunächst röthlich und dann braun und schwarz, während es in der Kälte gegen Licht fast unempfindlich ist. Der Niederschlag wurde deshalb mit kaltem Wasser vor der Pumpe sorgfältig ausgewaschen, bis das Kali vollständig entfernt ist und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Man erhält ein schwach gelb gefärbtes Filtrat, aus dem sich die Säure erst nach starkem Eindampfen ausscheidet. Nach dem Umkrystallisiren erhält man sie in schönen silberglänzenden, zarten farblosen Krystallblätt-

chen, die unter dem Mikroskop betrachtet, an ihrer Basis rosettenförmig zusammenhängen. In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser schwer. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 235°. Die an der Luft getrocknete Säure enthält noch 1 Molekül Krystallwasser, das sie bei 110° verliert, 0.6684 g Säure verloren 0.0669 g Wasser, entsprechend 10 pCt. Wasser.

Für die Formel  $C_7H_5NO_4 \cdot H_2O$  berechnen sich 9.73 pCt.  $H_2O$ .

Krystallwasserfrei ist sie ein glanzloses leichtes Pulver und scheint in Wasser leichter löslich geworden zu sein. Ihre Analyse führte zur Formel  $C_7H_5NO_4$ .

	Gefunden	Berechnet
C	50.30	50.29 pCt.
H	3.34	2.99 »

Die Säure ist daher eine Pyridindicarbonsäure und zwar, wie sich aus dem Folgenden als wahrscheinlich ergibt,  $\alpha$ - $\gamma$ -Pyridindicarbonsäure. In Aether und Benzol ist sie sehr schwer, in Alkohol leichter löslich. Durch Eisenoxydsalze färbt sie sich rothgelb. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer. Wir halten sie vorläufig für identisch mit Böttinger's Pyridindicarbonsäure (diese Berichte XIV, 68).

Geringe Verunreinigungen vermögen die physikalischen Eigenschaften der Säure sehr wesentlich zu verändern. Bei einer zweiten Darstellung derselben, die etwas weniger sorgfältig aber im Ganzen doch ebenso wie die erste ausgeführt wurde, erhielten wir sie als ein mikrokrySTALLINISCHES glanzloses Pulver vom Schmelzpunkt 220°, das durch Eisensulfatlösung intensiv blutroth gefärbt wurde, also die von Weidel und Herzig für die Lutidinsäure angegebenen Eigenschaften besass (Monatshefte d. Chem. I, 1). Nach dem Umkrystallisiren erhöhte sich allerdings der Schmelzpunkt auf 235°, die Färbung durch Eisenvitriollösung ward wieder röthlichgelb, allein es gelang nicht die schönen silberglänzenden Blättchen zu erhalten. Selbst als wir sie von neuem in das Silbersalz verwandelten und daraus wieder abschieden, konnten wir sie nur als glanzloses krystallinisches Pulver erhalten. Wir glauben daher, dass unsere Säure identisch ist mit der von Weidel und Herzig entdeckten Lutidinsäure, und dass die Differenzen in den Angaben durch geringe Beimengungen zu erklären sind, die jener Säure anhafteten, was wir trotz der eingehenden und sorgfältig ausgeführten Untersuchung jener Forscher glauben annehmen zu dürfen, da dieselben von einem Basengemenge ausgingen, und eine vollständige Trennung der verschiedenen Säuren vielleicht unmöglich ist.

Von den Salzen unserer Säure wurde das Calciumsalz näher untersucht. Man erhält dasselbe beim Versetzen der neutralen Ammonsalzlösung der Säure mit Chlorcalcium und Eindampfen. Dasselbe scheidet sich in ziemlich schwer löslichen Schüppchen ab, bei weiterem

Eindampfen erhält man noch ein feinkörniges glanzloses Salz, das jedoch in viel geringerer Menge entstand.

Das erstere entspricht der Formel:  $C_7H_3CaNO_4, H_2O$ . Das Krystallwasser wird erst gegen  $210^\circ$  vollständig abgegeben.

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	8.61	8.52 pCt.

Beim Erhitzen auf  $140-150^\circ$  verliert das Salz nur ein halbes Molekül Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\frac{1}{2}H_2O$
	4.64	4.26 pCt.

Bei der Kalkbestimmung, welche von dem auf  $145^\circ$  erhitzten Salz ausgeführt wurde, erhielten wir folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_7H_3CaNO_4, \frac{1}{2}H_2O$
Ca	18.67	18.43 pCt.	18.69 pCt.

Das Kupfersalz fällt in der Hitze als mattblauer amorpher Niederschlag, der bei längerem Kochen krystallinisch wird. Es ist in kaltem Wasser nicht unlöslich. Das Bleisalz fällt sowohl beim Versetzen des Ammonsalzes als auch der Säurelösung mit essigsäurem Blei. Es bildet einen schweren amorphen Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist. Das Bariumsalz lässt sich durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat darstellen, es bildet hübsche Krystalle, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Das Silbersalz ist schon oben beschrieben.

Von grosser Wichtigkeit für die Natur der Säure ist ihr Verhalten beim Erhitzen, wodurch sie sich in Kohlensäure und  $\gamma$ -Pyridincarbon-säure zerlegt. Der Versuch wurde in einer kleinen Retorte ausgeführt, die wir in einem Metallbad langsam bis auf  $245^\circ$  erhitzten, während wir einen schwachen Wasserstoffstrom durch dieselbe leiteten. Das Auftreten von Kohlensäure begann über  $200^\circ$  und war bei  $245^\circ$  beendet. Der Versuch wurde dann unterbrochen. In der Retorte war nur noch ein geringer brauner Rückstand vorhanden, im Hals derselben hatte sich ein schwach gelblich gefärbtes Sublimat gebildet. Dieses wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und das neutrale Ammonsalz mit essigsäurem Kupfer versetzt. Beim Erwärmen entstand ein hellgrüner krystallinischer in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Aus dem Filtrat vom Schwefelkupfer wurde nach dem Eindampfen die Säure in farblosen mikroskopischen Nadelchen erhalten.

Dieselben sind in kaltem Wasser, kaltem und heissem Alkohol und Benzol sehr schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Sie liefern durch Kupferacetat wieder das obenerwähnte Kupfersalz, geben

aber mit Silbernitrat keinen Niederschlag<sup>1)</sup>. Die aus heissem Wasser krystallisierte Säure schmolz im zugeschmolzenen Röhrchen bei 296°, nach dem Sublimiren bei 303°. Obgleich die Analyse durch einen unglücklichen Zufall verloren ging, so bleibt doch kein Zweifel, dass wir Isonicotinsäure in Händen hatten, und daraus geht mit Sicherheit der Schluss hervor, dass die oben beschriebene Lutidinsäure und demgemäss auch das von uns isolirte Lutidin eine  $\alpha$ - $\gamma$ -Verbindung ist, da bekanntlich die Cinchomeronsäure die Carboxylgruppen in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung enthält.

Man kennt daher jetzt mit Sicherheit 5 Pyridindicarbonsäuren:

1. Die Chinolinsäure ( $\alpha$ - $\beta$ -Dicarbonsäure).
2. Die Cinchomeronsäure ( $\beta$ - $\gamma$ -Dicarbonsäure).
3. Die  $\alpha$ -Lutidinsäure ( $\alpha$ - $\gamma$ -Dicarbonsäure).
4. Die  $\beta$ -Lutidinsäure ( $\alpha$ - $\alpha'$ -Dicarbonsäure, von uns in diesen Berichten, Band XVIII, p. 47 beschrieben).
5. Die Isocinchomeronsäure (entweder  $\beta$ - $\beta'$ - oder  $\alpha$ - $\beta'$ -Dicarbonsäure).

Alle sonst beschriebenen Pyridindicarbonsäuren müssen also mit der noch hier fehlenden 6. Dicarbonsäure identisch oder Gemenge dieser verschiedenen Säuren sein.

#### Reduction des $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidins.

Zur Reduction wurde die Base in concentrirter heisser alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt. Es tritt dabei gar kein Geruch nach Ammoniak auf, der sonst meist bei diesen Reaktionen beobachtet wird.

Nachdem etwa das Dreifache der berechneten Menge an Natrium zugesetzt war, wird mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destillirt, bis das Destillat nicht mehr alkalisch ist. Dieses wird dann mit Salzsäure neutralisirt, der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand zur Trockne verdunstet, wodurch das Chlorhydrat in quantitativer Ausbeute zurückbleibt. Dasselbe wurde abgepresst und durch Destillation mit Kali zerlegt. Die gewonnene Base wurde durch Kali abgeschieden, über Kali getrocknet und destillirt.

Das so gewonnene  $\alpha$ - $\gamma$ -Hydrolutidin siedet bei 140—142°, ist in Wasser leicht, aber nicht in jedem Verhältniss löslich. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, und Wasser wird davon in erheblicher Menge gelöst. Es besitzt den Geruch der Piperidinbasen in hervorragender Weise, bildet mit Salzsäure Nebel und reagirt

<sup>1)</sup> Die Angabe, dass Isonicotinsäure Höllensteinlösung fälle, können wir nicht bestätigen.

stark alkalisch. Das spezifische Gewicht der Base bei 0° ist 0.8615, die Verbrennung ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}N$
C	74.30	74.33 pCt.
H	13.39	13.27 „
N	12.64	12.40 „
	100.33	100.00 pCt.

Die sekundäre Natur der Base wird durch ihr Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff und gegen Benzoylchlorid bestätigt. Mit dem ersteren verbindet es sich ohne wahrnehmbare Wärmeentwicklung zu einem zähen Körper, bei der Einwirkung von Benzoylchlorid bildet sich unter starker Erhitzung eine krystallinische Verbindung, die in Alkohol leicht, in Aether mässig löslich ist.

Das Chlorhydrat des  $\alpha$ - $\gamma$ -Hydrolytidins krystallisirt in langen zarten, farblosen ziemlich luftbeständigen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und bei 235° schmelzen. Bei 100° getrocknet entspricht die Zusammensetzung der Formel  $C_7H_{13}NHCl$ .

	Gefunden	Berechnet
Cl	23.65	23.69 pCt.

Das Bromhydrat bildet kompakte kurze Nadeln, die in Wasser noch leichter löslich sind, als das Chlorhydrat. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_7H_{13}NHBr$ .

	Gefunden	Berechnet
Br	34.44	34.52 pCt.

Das Pikrat ist leicht löslich und krystallinisch, das Goldsalz fällt ölig und erstarrt auch nach längerer Zeit nicht. Das Platindoppelsalz krystallisirt beim Eindampfen der salzsauren Lösung in hellgelben zarten Nadeln. Es ist in Wasser nicht leicht, bei Zusatz von Salzsäure ziemlich leicht löslich. Beim langsamen Verdunsten der salzsauren Lösung erhält man es in Warzen, die aus radial angeordneten kleinen Nadelchen bestehen. Nach dem Trocknen bei 100° entspricht es der Formel  $(C_7H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ .

	Gefunden	Berechnet
Pt	30.51	30.61 pCt.

Wir wollen schliesslich noch mittheilen, dass es uns gelungen ist, aus den höher siedenden Fraktionen (über 170°) der Thierölbasen Naphtalin zu isoliren. Man braucht zu diesem Zweck nur die Basen mit Salzsäure zu übersättigen und dann mit Wasserdampf zu destilliren, wobei ein fester Kohlenwasserstoff übergeht. Dieser wurde durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er besass dann Aussehen und Geruch des Naphtalins und schmolz



bei 80°. Die daraus dargestellte Pikrinsäureverbindung schmolz genau wie Naphtalinpikrat bei 149°.

Hieran anknüpfend möchte ich mir noch eine Bemerkung über die Nomenclatur der mit dem Piperidin homologen Basen gestatten. Die jetzige Bezeichnungsweise: Methylpiperidin, Dimethylpiperidin oder Hydropicolin u. s. w. ist sowohl zweideutig wie unbequem. Ich möchte daher vorschlagen zu den Namen dieser Basen diejenigen der Pyridinbasen zu verwerthen unter Zuhülfenahme der Beziehungen, die zwischen den Worten Pyridin und Piperidin bestehen.

Man hat dann:

Pyridin, $C_5H_5N$ .	Piperidin, $C_5H_{10}NH$ .
Picolin, $C_5H_4(CH_3)N$ .	Pipecolin, $C_5H_9(CH_3)NH$ .
Lutidin, $C_5H_3(CH_3)_2N$ .	Lupetidin, $C_5H_8(CH_3)_2NH$ .
Collidin, $C_8H_{11}N$ .	Copellidin, $C_8H_{17}N$ u. s. w.

Ladenburg.

180. C. Dürkopf: Beiträge zur Kenntniss der Reduktions- und Oxydationsprodukte des Aldehydcollidin.

[Aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einer vorläufigen Mittheilung zeigte ich bereits der Gesellschaft an, dass ich das Aldehydcollidin nach der Methode des Hrn. Prof. Ladenburg der Reduktion unterworfen und eine dem Coniin isomere Base erhalten habe. Zunächst sei es mir gestattet, einige Beobachtungen mitzuthellen, die ich bei der Darstellung des Aldehydcollidin nach dem Verfahren von Kraemer gemacht habe.

Als Ausgangsmaterial für diese synthetische Pyridinbase diene Aethylidenchlorid aus Paraldehyd, welches dem Aethylidenchlorid, das als Nebenprodukt bei der Chloralfabrikation gewonnen wird, vorzuziehen ist. — Dieses wird mit überschüssigem gesättigtem Ammoniak in Einschmelzröhren von schwer schmelzbarem Glase 9 Stunden lang im Luft- oder Oelbad auf 160° erhitzt. Wenn die Reaktion in der gewünschten Weise verlaufen ist, schwimmt das Collidin als hellbraune Oelschicht auf der ammoniakalischen Flüssigkeit, von der es durch Abheben getrennt wird. Nachdem die Rohbase durch festes Kalihydrat entwässert war, wurde sie der fraktionirten Destillation unterworfen,

und auf diese Weise die grössere Menge, etwa  $\frac{3}{4}$ , vom Siedepunkt 175—177° abgeschieden. — Der Siedepunkt lag bei 176°; Ador und Baeyer, welche es durch Erhitzen von alkoholischem Aldehydammoniak erhielten, geben für das reine Collidin, welches sie aus dem betreffenden Platindoppelsalz gewannen, ebenfalls den Siedepunkt 176° an, während Kraemer denselben zwischen 180—182° legt.

Eine Elementaranalyse bestätigte ausserdem die Reinheit dieser Fraktion.

0.1296 g Base gaben 0.3769 g Kohlensäure und 0.1084 g Wasser.

Berechnet für $C_8H_{11}N$		Gefunden
C	79.34	79.26 pCt.
H	9.09	9.29 »

Das Aldehydcollidin bildet eine farblose Flüssigkeit, welche auch nach monatelangem Stehen farblos bleibt; es besitzt einen mässig starken aromatischen, durchaus nicht angenehmen Geruch. Das spec. Gewicht fand ich = 0.9389, bezogen auf Wasser von 4°, während Wurtz, der es bekanntlich aus Aldolanmoniak herstellte, 0.9430 bei 0° = 0.9395 bei + 4° beobachtete. Das vollkommen reine Collidin wurde jetzt nach dem bekannten Verfahren des Hrn. Prof. Ladenburg der Reduktion unterworfen.

Da die hydrirte Base, gleich den übrigen Piperidinbasen, ein luftbeständiges Chlorhydrat bildete, so versuchte ich auf Grund dieser Eigenschaft das nicht reducirte hygroskopische salzsaure Collidin durch Abpressen zwischen Fliesspapier zu entfernen. Aus dem gelblich gefärbten Rückstande wurde die Base in einem Kolben durch Kalihydrat freigemacht und mit Wasserdämpfen abdestillirt. Nach dem Trocknen über festem Kali wurde dieselbe mehrfach fraktionirt; der Siedepunkt der Hauptfraktion lag zwischen 163—165°.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

I. 0.2285 g Substanz gaben 0.6346 g Kohlensäure und 0.2615 g Wasser.

II. 0.1670 g Substanz gaben 0.4647 g Kohlensäure und 0.1923 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{17}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.59	75.74	75.87 pCt.
H	13.38	12.72	12.77 »

Diese Analysen zeigen, dass es mir noch nicht gelungen war, alles salzsaure Collidin durch Abpressen zu entfernen. Deshalb wurde die Fraktion 163—166 nochmals in das Chlorhydrat verwandelt und wiederholt zwischen Fliesspapier abgepresst.

Aus demselben wurde, wie oben, die Base freigemacht, getrocknet und fraktionirt. Der Siedepunkt war gesunken, er lag jetzt zwischen 162—163°.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0.1321 g Substanz gaben 0.3666 g Kohlensäure und 0.1540 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{17}N$	Gefunden
C	75.59	75.69 pCt.
H	13.38	12.95 »

Die Zahlen zeigten mir, dass sich auf diesem Wege eine vollständige Trennung vom Ausgangsmatriol nicht herbeiführen lasse.

Das Chlorhydrat wurde deshalb in Wasser gelöst und Natriumnitrit hinzugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich alsdann auf der schwach sauren Flüssigkeit als dunkelbraune Oelschicht ab, von der sie durch Abheben getrennt wurde.

Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium wurde der Versuch gemacht, sie im luftverdünntem Raum zu destilliren.

Bei einem Druck von 80 mm siedete dieselbe zwischen 166—168°; aber schon nach kurzer Zeit trat ein so heftiges Stossen ein, dass der Versuch eingestellt werden musste. — Die Nitrosoverbindung wurde deshalb in Gegenwart von Wasser mit concentrirter Salzsäure durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Das erhaltene Chlorhydrat wurde durch Natronlauge zerlegt und die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Nach dem Trocknen über Kali zeigte auch diesmal die Hauptmenge den Siedepunkt 162—164°.

Die Elementaranalysen lieferten jetzt genau auf die Formel  $C_8H_{17}N$  stimmende Zahlen.

I. 0.1738 g Substanz gaben 0.4817 g Kohlensäure und 0.2112 g Wasser.

II. 0.1402 g Substanz gaben 0.3870 g Kohlensäure und 0.1612 g Wasser.

III. 0.3322 g Substanz gaben 32.7 ccm. Stickstoff. Temperatur des zum Ablesen benutzten Wassers = 16°, Barometerstand: 765.2 mm.

	Ber. für $C_8H_{17}N$	I.	II.	III.
C	75.59	75.58	75.29	— pCt.
H	13.38	13.49	13.40	— »
N	11.02	—	—	11.37 »
	99.90			

Aus der Dampfdichte, welche nach der Hofmann'schen Methode im Anilindampf ausgeführt wurde, berechnet sich das Molekulargewicht zu 126.4, während die Theorie 127 verlangt. Das Aldehydcollidinhexahydrür (Copellidin vergl. die vorhergehende Mittheilung) bildet eine farblose, ölige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die im reinen Zustande gegen Licht und Luft beständig ist; es be-

sitzt einen stechend ammoniakalischen Geruch, der aber schwächer ist, als bei den übrigen Piperidinbasen. In Wasser ist es ziemlich unlöslich und wird durch Wärme nicht wieder abgeschieden. Die physiologische Wirkung ist dem Coniin ähnlich, jedoch weit schwächer.

Das spezifische Gewicht ist

bei 0° = 0,8653

bei 15° = 0,8546

bezogen auf Wasser von 4°.

Gegen Säuren giebt sich das Hexahydrür als eine einsäurige Base zu erkennen. Es ist meist nicht schwierig, gut krystallisirbare Salze zu erhalten. Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, die bei 171° schmelzen; es ist nur wenig hygroskopisch und leicht in Wasser löslich.

Die Elementaranalyse führte zu der Formel  $C_8H_{17}N$ .

0,1753 g gaben 0,3748 g Kohlensäure und 0,1803 g Wasser.

	Theorie	Versuch
C	58,64	58,31 pCt.
H	11,04	11,42 >

Das Bromhydrat krystallisirt in büschelförmigen Nadeln, die nicht hygroskopisch sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°.

Eine Brombestimmung ergab folgende Resultate:

0,2828 g Substanz 0,2567 g Bromsilber dem 0,10927 g Brom entsprechen.

	Ber. für $C_8H_{17}NHBr$	Gefunden
Br	38,60	39,59 pCt.

Das Jodhydrat bildet eine strahlig krystallinische Masse, die sich aber bald durch Ausscheidung von Jod rothbräunlich färbt.

Das Golddoppelsalz scheidet sich in schönen, scheinbar quadratischen Säulen ab. In heissem Wasser ist es leicht löslich und fällt stets in Form von Oeltropfen aus, die nicht wieder krystallinisch erstarrten. Der Schmelzpunkt liegt bei 105°.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte Zahlen, welche der Formel



entsprechen.

I. 0,2052 g Substanz gaben 0,1554 g Kohlensäure und 0,0734 g Wasser.

II. 0,3167 g Substanz gaben 0,1332 g Gold.

	Theorie	Versuch
C	20,60	20,65 — pCt.
H	3,86	3,97 — >
Au	42,10	— 42,05 >

Das Platindoppelsalz lässt sich nur krystallinisch erhalten, wenn man das Chlorhydrat mit Platinchlorid versetzt und auf dem

Wasserbade soweit eindampft, bis eine öartige Masse resultirt. Diese löst sich in der Wärme leicht in Wasser und Alkohol, und nach einiger Zeit scheidet sich das Platindoppelsalz in schönen, gelben Nadeln ab. Es schmilzt bei 105° getrocknet, bei 145—147°. In Wasser ist es ungemein löslich.

Die Analysen bestätigten die Zusammensetzung  
 $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$ .

I. 0.1883 g Substanz gaben 0.2005 g Kohlensäure und 0.0968 g Wasser.

II. 0.1664 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0487 g Platin.

	Berechnet für $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	29.03	29.04	—	pCt.
H	5.42	5.71	—	»
Pt	29.17	—	29.26	»

Als sekundäres Amin musste sich der Wasserstoff der Imidgruppe durch Säureradicale ersetzen lassen.

Benzoylchlorid wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit auf das Hexahydrür ein und in wenigen Augenblicken ist das Ganze zu einer blendend weissen Krystallmasse erstarrt. Untersucht wurde diese Verbindung weiter nicht.

In grösserer Menge wurde die Acetylverbindung hergestellt und eingehend studirt.

In einem Einschmelzrohr wurden 5 g Copellidin mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid versetzt, das ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Base einwirkte. Das Gemenge färbte sich gelb und erwärmte sich beträchtlich. Nach 4 stündigem Erhitzen auf 160° wurde der Röhreninhalt destillirt; die Acetylverbindung ging bei 254° unzersetzt über.

Bei der Verbrennung wurden folgende Resultate erhalten:

0.1546 g Substanz gaben 0.4021 g Kohlensäure und 0.1551 g Wasser.

	Berechnet für $C_8H_{16}NCH_3CO$	Gefunden
H	11.24	11.13 »

Die Acetylverbindung bildet eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die neutral reagirt; im Geruch ähnelt sie dem Nicotin. Das specifische Gewicht wurde gefunden

bei 0° = 0.9787

bei 21° = 0.9660

bezogen auf Wasser von + 4°.

Nachdem der Versuch gelungen war, den Imidwasserstoff durch Säureradicale zu ersetzen, wurde im weiteren versucht, Alkoholradicale einzuführen.

Die Piperidinbase wurde in Methylalkohol gelöst und darauf Jodmethyl in kleinen Portionen eingetragen. Eine sichtbare Reaktion findet auf diese Weise nicht statt, während Jodmethyl auf die nicht verdünnte Base mit grosser Heftigkeit einwirkt. Noch ehe Jodmethyl, das in kleinem Ueberschusse angewandt wurde, eingetragen war, schieden sich lange prachtvolle weisse Nadeln ab, die sich noch vermehrten, als der Kolbeninhalt 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmer-temperatur stehen blieb. Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit Aether, in dem sie nicht löslich sind, gut gewaschen. In Wasser sind sie ziemlich leicht löslich und werden durch Zusatz von wenig Natron-lauge in langen, weissen Nadeln wieder ausgeschieden. Zur Reinigung wurde die Substanz in Aethylalkohol gelöst und durch Aether wieder ausgefällt; ich hielt dieselbe für das jodwasserstoffsäure Salz des Methylcopellidins. Eine Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz zeigte aber, dass diese Vermuthung irrig war.

0.2385 g Substanz gaben 0.3727 g Kohlensäure und 0.1724 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{16}NCH_2HJ$	Gefunden
C	40.30	42.61 pCt.
H	8.15	8.04 »

Dagegen berechnen sich für das Dimethylcopellidiniumjodid folgende Zahlen:

	Ber. für $C_8H_{16}(CH_3)_2J$	Gefunden
C	42.76	42.61 pCt.
H	7.84	8.04 »

ein Beweis dafür, dass Jodmethyl theilweise gleich weiter eingewirkt hatte.

Das alkoholische Filtrat wurde eingedampft, um überschüssiges Methyljodid und Methylalkohol zu entfernen und der Rückstand in einem Kolben durch Kalilauge zerlegt. Es schied sich eine braun gefärbte Oelschicht ab, die mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Nach dem Trocknen über festem Kali destillirt die Hauptmenge zwischen 164—165° über. Der Siedepunkt ist also durch den Eintritt einer Methylgruppe um 2° gestiegen.

Bei der Verbrennung wurden folgende Resultate erhalten:

0.1335 g Substanz gaben 0.1660 g Wasser und 0.3743 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_8H_{16}CH_3N$	Gefunden
C	76.50	76.46 pCt.
H	13.48	13.89 »

Eine Bestimmung der Dampfdichte führte zu dem Molekulargewicht 139.5, während die Theorie 141 verlangt.

Das Methylcopellidin ist ein farbloses Oel mit stark alkalischen Eigenschaften, in Wasser ist es wenig löslich. Das spec. Gewicht fand ich

bei  $0^{\circ}$  = 0.8519

bei  $13^{\circ}$  = 0.8440

bezogen auf Wasser bei  $4^{\circ}$ .

In ihrem ganzen Verhalten zeigt die nun wieder tertiäre Base grosse Aehnlichkeit mit dem Collidin; sie hat den stechenden Geruch des Hexahydrürs verloren und den der Pyridinbasen angenommen. Mit Jodmethyl vereinigt es sich mit explosionsartiger Heftigkeit zu dem Dimethylcopellidiniumjodid.

Auch die Salze dieser Base zeigen ein ähnliches Verhalten wie die des Collidins, da sie nur schwierig zur Krystallisation gebracht werden können.

Das Bromhydrat bildet weisse Nadeln, welche zu Warzen vereinigt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei  $151^{\circ}$ . Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1295 g Substanz gaben 0,1105 g Bromsilber.

Ber. für $C_8H_{16}NCH_3HBr$		Gefunden
Br	35.92	36.14 pCt.

Das salzsaure Salz krystallisirt zwar, ist aber sehr hygroskopisch. Auf Zusatz von Gold- und Platinchlorid scheidet sich das betreffende Doppelsalz in Form von Oeltropfen aus, die nicht krystallinisch erstarrten.

Auf Zusatz von Pikrinsäure erhält man das Pikrat in schönen, gelben Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt  $112^{\circ}$  zeigten.

Mit Quecksilberchlorid erhält man ebenfalls ein krystallinisches Salz.

Ein Theil des Dimethylcopellidiniumjodids, dessen Schmelzpunkt bei  $267-268^{\circ}$  liegt, wird durch Schütteln mit Chlorsilber in das betreffende Chlorid übergeführt. Auf Zusatz von Platinchlorid scheidet sich das Doppelsalz in schönen, gelben Octaedern ab, die auf  $254^{\circ}$  erhitzt verkohlen. Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2412 g Substanz gaben 0.0650 g Platin.

Berechnet		Gefunden
für $(C_8H_{16}[CH_3]NCH_3Cl)_2PtCl_4$		
Pt	27.05	26.99 pCt.

Das Quecksilbersalz scheidet sich in schönen, weissen Nadeln ab. Eine Quecksilberbestimmung bestätigte die Zusammensetzung



0.2822 g Substanz gaben 0.1769 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.1525 g Quecksilber.

	Berechnet	Gefunden
für $C_8H_{16}N(CH_3)_2Cl_2HgCl_2$		
Hg	54.49	54.04 pCt.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, aus dem Dimethylcopellidiniumjodid die betreffende Pyridinbase abzuscheiden. Es wurde zu dem Zweck ein Theil derselben mit festem Natronhydrat der Destillation unterworfen. Gleich am Anfange gingen geringe Mengen einer Base über, die sich im Geruch von dem Methylcopellidin unterschied. Da aber die Ausbeute nach dieser Methode sehr schlecht ausgefallen war, so wurde der Rest des Dimethylcopellidiniumjodids, 16 g, durch Schütteln mit Silberoxyd in das Ammoniumhydroxyd übergeführt. Dieses liess sich in einer Retorte ohne Zersetzung concentriren und erst, als alles Wasser abdestillirt war, trat die gewünschte Zersetzung ein nach der Gleichung:



Die Base destillirte mit den gebildeten Wasserdämpfen über und schwamm als farblose Oelschicht auf dem Wasser, in dem sie nur wenig löslich ist. Nach dem Trocknen über festem Kali ging die Base bei der Destillation zwischen 171—173° über. Die Ausbeute betrug etwa 2 g. Die Analysen zeigten, dass die Spaltung im obigen Sinne stattgefunden hatte.

- I. 0.1403 g Substanz gaben 0.4014 g Kohlensäure und 0.1736 g Wasser.
- II. 0.1799 g Substanz gaben 0.5102 g Kohlensäure und 0.2188 g Wasser.
- III. 0,1462 g Substanz gaben 11.3 ccm Stickstoff reducirt auf 0° und 760 mm.

	Berechnet	Gefunden		
für $C_8H_{15}CH_3NCH_3$		I.	II.	III.
C	77.42	78.03	77.35	— pCt.
H	13.54	13.74	13.52	— „
N	9.04	—	—	9.62 „

Das Dimethylcopellidin ist eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, von widerlichem, an Trimethylamin erinnernden Geruch. Das specifische Gewicht fand ich

$$\text{bei } 25^\circ = 0,7816$$

bezogen auf Wasser von 4°.

Wird die Lösung des Chlorhydrats mit Goldchlorid versetzt, so entsteht sofort eine milchige Trübung; nach wenigen Augenblicken scheidet sich das Golddoppelsalz in schönen, gelben Nadeln ab. Beim



Umkristallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser fällt es in glänzenden Blättchen aus. Schon nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden Goldfitterehen bemerkt, ein Zeichen, dass bereits eine Zersetzung dieses Salzes stattgefunden hatte. Aehnliche Erfahrungen hat Hofmann seiner Zeit mit den Goldsalzen des dimethylirten Piperidin und Coniin gemacht. In Wasser, Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich.

Wurde die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, so schied sich das Doppelsalz in gelben, seidenglänzenden Nadeln ab. In Wasser ist es ungemain löslich, unter gewissen Bedingungen jedoch nicht in Aether und Alkohol. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes liegt bei 93°. Die Elementaranalyse der bei 75° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.1419 g Substanz gaben 0.1750 g Kohlenstüure und 0.0823 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $[\text{C}_8\text{H}_{15}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$		
C	33.43	33.69 pCt.
H	6.13	6.44 »

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Dimethylcopellidin bereits in der Kälte zu dem Trimethylcopellidiniumjodid. In dieser Verbindung das Jod wieder durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen und Wasser abzuspalten, um eine Sprengung des Moleküls in einen Kohlenwasserstoff und Dimethylamin auszuführen, war mir leider aus Mangel an Material nicht möglich. Aus dem Gesagten geht aber hervor, dass das Hexahydrür des Collidins gegen Jodmethyl sich gerade so verhält, wie das Piperidin und Coniin. Die Einwirkung des Jodmethyls auf diese beiden Alkaloide sind seiner Zeit eingehend von Hofmann studirt worden.

#### Oxydation des Aldehydcollidins.

Es wurden Versuche angestellt, das Collidin mittelst Kaliumpermanganat zu oxydiren. Trotzdem die Untersuchungen noch nicht beendet sind, möchte ich die vorläufigen Resultate mittheilen. Kaliumpermanganat wirkt in der Siedehitze mit grosser Heftigkeit auf diese Base ein und der grösste Theil wird zu Kohlensäure verbrannt, doch gelang es mir, geringe Mengen einer Pyridincarbonstüure durch das Silbersalz abzuscheiden. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, liess ich 2procentige Kaliumpermanganatlösung in der Kälte auf das Collidin einwirken; nach 48 Stunden war die Lösung nur noch schwach röthlich gefärbt, und kurzes Erwärmen im Wasserbade auf 60° genügte, um eine vollständige Entfärbung hervorzubringen.

Die Stüure wurde wieder durch das Silbersalz abgeschieden und dieses mit Wasser, in dem es nur wenig löslich ist, tüchtig ausgewaschen,

trotzdem gelingt es nur schwierig, alles Kali zu entfernen. Aus diesem durch Einleiten von Schwefelwasserstoff freigemacht, scheidet sich die Säure beim Eindampfen in Prismen ab. In Wasser, selbst in kaltem, ist sie ungemain löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 194—196°.

Die Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung scheinen auf eine Methylmonocarbonsäure hinzudeuten.

Ber. für $C_5H_5(CH_3)CO_2HN$	Gefunden
C 61.31	61.13 pCt.
H 5.10	4.83 »
N 10.02	9.68 »

Demnach müsste das Collidin als ein Aethylmethylpyridin aufgefasst werden.

Die weitere Untersuchung dieser Oxydationsprodukte möchte ich mir vorbehalten.

#### 181. L. Haitinger und Ad. Lieben: Notiz über die stickstoffhaltigen Derivate der Chelidonsäure.

(Eingegangen am 23. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wir haben in unseren vorhergehenden Mittheilungen<sup>1)</sup> ein Oxypyridin  $C_5H_5NO$  erwähnt, welches durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen aus Ammonchelidonsäure entsteht und dessen nahe Beziehung zum Pyridin wir durch Reduktion mit Zinkstaub, ferner durch den Nachweis festgestellt haben, dass das durch Substitution daraus hervorgehende Dibromoxypyridin mit dem von Hofmann aus Piperidin erhaltenen gleich zusammengesetzten Körper identisch ist. Ob in diesem Oxypyridin eine OH- oder eine NH-gruppe enthalten ist, konnte zweifelhaft sein. Wir haben der ersten Auffassung den Vorzug eingeräumt und dies durch die Bezeichnung »Oxypyridin« angedeutet, weil die Beziehung zum Pyridin dadurch verständlicher wird und weil sämtliche Reaktionen dieses Körpers damit im Einklang stehen. Nur ein Umstand schien von Anfang an gegen diese Auffassung zu sprechen, nämlich die Schwerflüchtigkeit des Oxypyridins, das erst oberhalb 220° im Vacuum destillirt, während von einem Hydroxylderivat des Pyridins ein minder hoher Siedepunkt zu erwarten wäre.

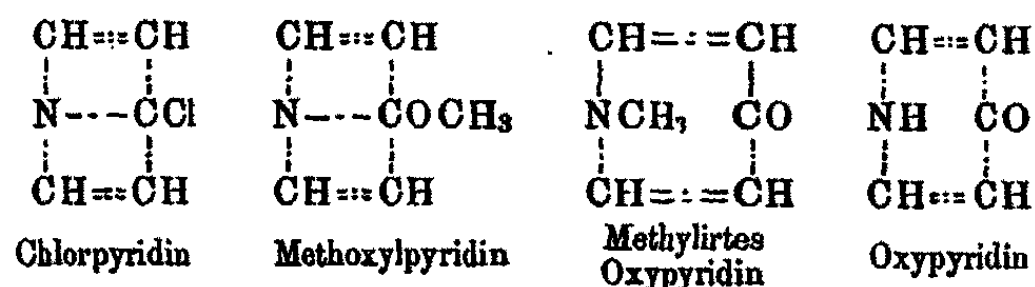
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1259 u. XVII, 1507.

Die folgenden Versuche scheinen geeignet die schwierige Frage, ob das durch Alkoholradicale ersetzbare Wasserstoff im Oxypyridin an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden ist, zur Entscheidung zu bringen.

Wenn man Oxypyridin mit Chlorphosphor behandelt, so erhält man ein Monochlorpyridin  $C_5H_4ClN$ , das in Geruch und gesammtem Verhalten dem Pyridin so ähnlich ist, dass man an seiner dem Pyridin gleichartigen Constitution gar nicht zweifeln kann. Auch lässt sich dieses Chlorpyridin durch Behandlung mit Jodwasserstoff zunächst in Jodpyridin, dann in Pyridin selbst überführen. Damit ist eine neue und werthvolle Bestätigung für die schon früher von uns erkannten Beziehungen der stickstoffhaltigen Chelidonsäurederivate zum Pyridin gegeben.

Für sich erhitzt, ja unter gewissen Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur, erleidet das Chlorpyridin eine Umwandlung, wodurch das Chlorhydrat einer neuen Base entsteht, über die wir später berichten werden.

Aus Chlorpyridin und Natriummethylat wird, indem Chlor durch  $OCH_3$  ersetzt wird, ein Methoxypyridin erhalten, das mit dem früher von uns kurz beschriebenen methylirten Oxypyridin, welches aus Oxypyridin durch Jodmethyl oder aus Methylammonchelidonsäure durch Kohlensäureabspaltung gewonnen wird, isomer ist. Gerade diese Isomerie bietet ein erhebliches Interesse, indem sie einen Einblick in die Constitution der hier besprochenen Verbindungen gewährt. Das neue Methoxypyridin (aus Chlorpyridin) ist nämlich, seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften nach, unzweifelhaft ein Aether, während in dem isomeren Körper nunmehr mit Sicherheit das Methyl als an Stickstoff gebunden angenommen werden muss. Daraus folgt aber weiter bei der vollständigen Analogie, welche zwischen Oxypyridin und seinem früher beschriebenen methylirten Derivat (nicht in gleichem Maasse mit dem Methoxypyridin) besteht, dass im Oxypyridin das Wasserstoffatom, welches an Stelle des Methyls steht, nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden ist, so dass die besprochenen Verbindungen mit Bezug auf die von uns angenommene Constitution der Chelidonsäure durch die folgenden Formeln auszudrücken sind:



Dabei erscheint uns die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass im Verlaufe mancher Reaktionen das Oxypyridin von der angegebenen

Constitution sich in das isomere wirkliche Oxypyridin (Hydroxypyridin) resp. dessen Derivate umsetze, und dass umgekehrt unter gewissen Umständen Hydroxypyridin sich bilden mag, das sich leicht in das obige Oxypyridin (die offenbar stabilere der beiden isomeren Formen) verwandelt.

Das Methoxypyridin lässt sich leicht, schon durch starkes Erhitzen, in die isomere Verbindung überführen, und giebt mit Jodwasserstoff neben Jodmethyl wieder dasselbe Oxypyridin, von dem ursprünglich ausgegangen wurde.

Die genauere Darlegung unserer einschlägigen wie auch einer Anzahl anderer Versuche, die bereits abgeschlossen sind, wird in einer demnächst in den Monatsheften für Chemie erscheinenden Abhandlung folgen, in der, auf Experimente gestützt, auch das Verhältnis von Chelidonsäure zur Komansäure erklärt werden wird.

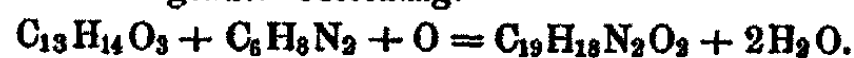
182. Ludwig Knorr und Albert Blank: Ueber die Einwirkung von Acetbenzalessigester auf Phenylhydrazin.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In der Absicht, über die bei der Chinizinbildung verlaufende Reaktion näheren Aufschluss zu gewinnen, haben wir die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Condensationsprodukte des Acetessigesters mit Aldehyden<sup>1)</sup> studirt und sind dabei zu folgendem bemerkenswerthen Resultate gelangt.

Acetbenzalessigester und Phenylhydrazin reagiren schon in der Kälte im Sinne folgender Gleichung:



Das Produkt der Reaktion ist isomer mit dem kürzlich von uns durch Einwirkung von Benzoylacetessigester auf Phenylhydrazin gewonnenen Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester<sup>2)</sup> und zeigt mit diesem in seinem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit. Dasselbe erwies sich ebenfalls als ein Säureester. Durch Verseifung erhielten wir daraus eine Carbonsäure, welche bei höherer

<sup>1)</sup> Claisen und Matthews; Ann. Chem. Pharm. 218, 170.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 311.

Temperatur ein Molekül Kohlensäure verliert und in eine schwache tertiäre Base übergeht. Auch diese Körper zeigen mit den entsprechenden früher beschriebenen Pyrazolderivaten eine so überraschende Ähnlichkeit, dass wir beide Reihen von Produkten als Angehörige einer Körperklasse ansehen müssen.

Wir schlagen daher für die neugewonnenen Körper die Namen: Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester, Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäure und Iso-methyldiphenylpyrazol vor<sup>1)</sup>.

#### Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester.

Ein Gewichtstheil Phenylhydrazin wurde unter guter Kühlung zu zwei Theilen Acetbenzoesäureester hinzugefügt. Die Reaktionsmasse wurde zur Entfernung des ausgeschiedenen Wassers mit wenig Aether aufgenommen. Nach etwa eintägigem Stehen schied die ätherische Lösung eine reichliche Menge des Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäureesters in grossen gut ausgebildeten Krystallen ab. Aus der Mutterlauge liessen sich durch Verdunsten des Aethers in offenen Gefässen weitere Krystallisationen des Körpers gewinnen.

In den letzten Mutterlauge fanden wir stets Benzylidenphenylhydrazin, dessen Menge von der bei der Reaktion eingehaltenen Temperatur abzuhängen scheint. Bei einem Versuche, bei welchem das Reaktionsgemisch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt worden war, erhielten wir ausschliesslich Benzylidenphenylhydrazin.

Der aus Alkohol umkrystallisirte Ester schmilzt bei 110° und gab bei der Analyse auf die Formel  $C_{19}H_{18}N_2O_2$  stimmende Zahlen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	74.29	74.48	74.23	74.51 pCt.
H	5.98	6.03	6.09	5.85 »

Seine Bildung erfolgt demnach im Sinne folgender Gleichung:



Ueber den Verlauf dieser merkwürdigen Reaction können wir zur Zeit noch keinen sicheren Aufschluss geben.

Dieselbe erinnert an die von E. Fischer und Tafel<sup>2)</sup> beschriebene Bildung der Indazolesäure aus Hydrazinzimmtsäure und Aethylisindazolesäure aus Aethylhydrazinzimmtsäure.

<sup>1)</sup> Ob die Isomerie beider Reihen durch eine verschiedene Atomverkettung der zu Grunde liegenden Pyrazolkerne, ähnlich wie in Indazol und Isindazol oder durch die verschiedene Stellung der substituierenden Gruppen bedingt ist, hoffe ich durch das Studium der Einwirkungsprodukte von Acetylacetessigester und Aethylidenacetessigester auf Phenylhydrazin entscheiden zu können.

Knorr.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 303.

Diese Analogie in den Bildungsweisen beider Körperklassen erscheint um so bemerkenswerther, als die Pyrazole wahrscheinlich in derselben nahen Beziehung zu den Indazolen stehen, wie Pyrrol zum Indol.

Der Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester ist leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol, sowie in starken Säuren.

Durch Zusatz von Wasser wird er aus saurer Lösung gefällt. Aus Alkohol, Aether oder Ligroin lässt er sich gut umkrystallisiren. Er ist unlöslich in Wasser und Alkali. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali lässt er sich glatt in die

Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäure  
umwandeln.

Dieselbe fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung in Flocken aus, welche nach kurzer Zeit krystallinisch werden.

Durch Ausfällen mit Wasser aus der Lösung in Eisessig wurde ein Präparat gewonnen, das bei 194° unter lebhafter Kohlensäureabgabe schmolz und bei der Analyse die Zahlen gab:

Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$
73.39	73.38 pCt.
5.29	5.04 »

Die Säure theilt die Eigenschaften ihres früher beschriebenen Isomeren, ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in concentrirten Säuren, Alkali, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Sie bildet Salze von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{14}N_2O_2M^+$ . Die Salze der meisten Schwermetalle sind weisse schwer lösliche Niederschläge, die der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser.

Die Alkalisalze werden aus der wässrigen Lösung durch überschüssiges Alkali in flimmernden Kryställchen ausgefällt.

#### Iso-metyldiphenylpyrazol.

Die Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäure giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt stürmisch ein Molekül Kohlensäure ab und verwandelt sich in ein dickflüssiges Oel, das bei 731 mm Druck bei 365° unzersetzt destillirt und eine schwache tertiäre Base, das Iso-methyldiphenylpyrazol dargestellt.

Die destillirte Base erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und besitzt den Schmelzpunkt 47° und die Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}N_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	81.70	82.05 pCt.
H	6.09	5.98 »

Sie ist indifferent gegen salpetrige Säure und liefert mit Jodmethyl eine Jodammoniumverbindung von der Formel  $C_{17}H_{17}N_3J$ .

In Wasser und Alkali ist sie unlöslich, leicht löslich in starken Säuren und allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ihre Salze werden durch Wasser zerlegt. Besonders charakteristisch sind das Zinnchlorür- und das Platindoppelsalz.

Ersteres krystallisirt aus starker Salzsäure in büschelförmig gruppirten Nadeln, letzteres kommt aus concentrirter heisser salzsaurer Lösung in derben rothen Prismen, aus verdünnter Lösung in schwach röthlich gefärbten federartig vereinigten Nadelchen.

Aehnlich wie die isomere Base wird auch das Iso-methyldiphenylpyrazol in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium reducirt.

Die reducirte Base zeigt nicht die schönen Eigenschaften ihres Isomeren. Sie konnte nicht krystallisirt erhalten werden und destillirte unter geringer Zersetzung gegen  $350^{\circ}$ . Wir haben sie daher bis jetzt nicht in völlig reinem Zustande gewinnen können.

Die destillirte Base gab bei der Verbrennung die Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{16}N_3$
C	82.20	82.22	81.36 pCt.
H	7.10	6.85	6.78 »

Die reduzirte Base zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die isomere Verbindung.

Sie unterscheidet sich von dieser durch die intensiv blaue Fluorescenz ihrer Lösungen, sowie durch ihre charakteristische Reaction mit salpetriger Säure. Während die sauren Lösungen der isomeren Base durch Nitritlösung intensiv carminroth gefärbt werden, nehmen die Lösungen der neuen Base unter denselben Bedingungen eine tiefblaue Farbe an.

Beide Färbungen verschwinden auf Zusatz von Alkali.

#### Jodmethylat des Isomethyldiphenylpyrazols.

Isomethyldiphenylpyrazol wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr 6 Stunden auf  $110^{\circ}$  erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt und mit verdünntem Alkali versetzt.

Es schied sich das Jodmethylat als rasch erstarrendes Oel ab, welches zur Analyse durch Fällen aus Alkohol durch Aether gereinigt wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	54.87	54.26 pCt.
H	4.92	4.52 »

Das Jodmethylat schmilzt bei 192° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in die Componenten.

Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkali, Aether, Benzol, Toluol, Ligroin, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform. Es krystallisirt aus Wasser in concentrisch gruppirten feinen Nadeln.

Durch Silberoxyd wird es in wässriger Lösung in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt. Das Chloroplatinat dieser Base krystallisirt aus Salzsäure in feinen orangerothern Nadeln vom Schmelzpunkt 229°.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

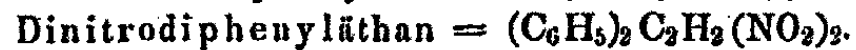
### 183. B. Anschütz und C. Romig: Ueber die Nitrirungsprodukte des Diphenyläthans.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 24. März.)

In einer kürzlich von uns veröffentlichten Abhandlung: »Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und Benzol, oder Toluol, oder *m*-Xylol« erwähnten wir einige Abkömmlinge des Diphenyläthans, die wir durch Einwirkung von Salpetersäure auf den in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff erhalten hatten. Wir dachten nicht anders als dass die Nitrogruppen an Stelle von Wasserstoffatomen in die Phenylreste des Diphenyläthans eingetreten wären, und schrieben für diese damals gerade erst dargestellten und analysirten Substanzen Formeln, die dieser Anschauung Rechnung trugen.

Wir haben in den letzten Tagen die Oxydation des als Mono- und des als Dinitrodiphenyläthan bezeichneten Körpers in Eisessig mit Chromsäure vorgenommen. Beide Nitrokörper ergaben statt der erwarteten Nitrobenzophenone reines Benzophenon. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass in beiden Nitrokörpern, wenn es überhaupt wahre Nitrokörper sind, die Nitrogruppe sich an Stelle von Wasserstoff in der Aethylidengruppe befindet, ihnen also statt der früher gegebenen Formeln vielleicht die folgenden Formeln entsprechen:





Die in der oben citirten Abhandlung als Mononitrodiphenylcarbinol und als Mononitrodiphenyläthylen bezeichneten Substanzen haben wir noch nicht oxydirt, es bleibt daher auch unentschieden, welche Stellung die Nitrogruppe in diesen beiden Verbindungen einnimmt.

Die Trennung und Reingewinnung der drei beschriebenen Nitroderivate des Diphenyläthans bietet uns keinerlei Schwierigkeiten mehr, so lassen sich von dem Dinitrodiphenyläthan bei gut verlaufener Operation 50 pCt. der aus dem angewandten Diphenyläthan berechneten Menge herausarbeiten. Wenn die weitere, durch die Osterferien vertagte Untersuchung dieser Nitroderivate die obige Auffassung derselben als phenylsubstituirte Nitroäthane bestätigt, so ist damit die merkwürdige Thatsache festgestellt, dass im Diphenyläthan sich der aliphatische Rest ausserordentlich viel leichter nitriert als die Phenylgruppen. Im Anschluss an diese Untersuchung werden wir das Verhalten einiger mit dem Diphenyläthan homologen Kohlenwasserstoffe studiren.

Bonn, den 21. März.

**184. F. Mylius: Ueber die Pipitzahoinsäure oder das Perezon.**  
(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die kleine Mittheilung über die Pipitzahoinsäure, welche ich in Heft 4 als Anhang meiner Abhandlung über das Oxyjuglon gemacht habe, geschah in der Voraussetzung, dass kein Chemiker mit der Erforschung des Körpers beschäftigt sei. Diese Voraussetzung erwies sich als irrig. Bereits am 4. August 1884 hat R. Anschütz in der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde über die Pipitzahoinsäure einen Vortrag gehalten, in welchem die Frage nach der Zusammensetzung der Verbindung erörtert und neben einigen anderen Umsetzungsprodukten die blaue Anilinverbindung erwähnt wurde, über die ich in meiner Notiz berichtet habe. Zugleich erklärte der Vortragende, die weitere Untersuchung des Gegenstandes sich vorbehalten zu wollen. Da mir die Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft nicht zugänglich waren, so habe ich erst vor wenig Tagen über den Sachverhalt brieflich und durch Uebersendung eines Separatabdruckes von Herrn Anschütz Kenntniss erhalten. So gern ich mich nun auch an der Erforschung des interessanten Pflanzenstoffs selber versucht hätte, erkenne ich die im allseitigen Interesse gebotene Nothwendigkeit,

davon Abstand zu nehmen. Da jedoch die Untersuchung von meiner Seite bereits begonnen worden ist, so möchte ich nicht unterlassen, im Einverständniss mit Herrn Anschütz über die bisher gewonnenen Resultate zu berichten selbst für den Fall, dass sie nichts sind als eine Bestätigung der Beobachtungen von Anschütz.

Ich habe mich darauf beschränkt, die Reaktionen der Pipitzahoïnsäure mit Hydroxylamin und mit organischen Basen, sowie die Umsetzungen der hierbei erhaltenen Verbindungen zu studiren.

#### Pipitzahoïnsäure oder Perezon, $C_{15}H_{20}O_3$ .

Die zu meiner Arbeit notwendige Substanz wurde zum Theil von Herrn Vigener und Biebrich, und zwar in vollkommener Reinheit, künstlich bezogen, zum Theil wurde sie aus der von derselben Quelle stammenden Perezawurzel mit Hilfe von Alkohol als Extraktionsmittel dargestellt. Die mit Bleichromat ausgeführten Analysen lassen über die Zusammensetzung der Verbindung keinen Zweifel. Der von Weld<sup>1)</sup> begründeten Formel  $C_{15}H_{20}O_3$  entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
$C_{15}$	180	72.58	72.63	72.17 pCt.
$H_{20}$	20	8.06	8.19	8.03 »
$O_3$	48	19.36	—	— »
	248	100.00		

Auf die äusseren Charaktere der Verbindung selbst, welche von Weld und in neuester Zeit von Anschütz vortrefflich geschildert worden ist, komme ich hier nicht nochmals zurück.

Die Schlüsse, welche ich aus der Zusammensetzung der Pipitzahoïnsäure und ihren Reaktionen für die Natur der Verbindung gezogen habe, stehen anscheinend in erfreulicher Uebereinstimmung mit den Ansichten, welche Anschütz darüber entwickelt hat. Die Pipitzahoïnsäure ist keine echte Säure, sondern ein durch die Gruppe  $C_9H_{17}$  substituirtes Chinon, das in seinem Kern mit einem Hydroxyl versehen ist. Der Name Pipitzahoïnsäure, welchen der Entdecker Rio de la Loza nach einer mexikanischen Bezeichnung der Pflanze für diesen Stoff wählte, erscheint darum nicht passend und sollte so bald wie möglich mit einem rationelleren Ausdruck vertauscht werden. Es wird freilich eine Zeit kommen, in der von der festgestellten Constitution der Verbindung eine Bezeichnung abgeleitet werden kann, welche die Stellung im System ausdrückt, allein bis dahin wird voraussichtlich

<sup>1)</sup> Weld, Ann Chem. Pharm. 95, 188.

von der Substanz noch häufig die Rede sein. Ich würde nun trotzdem nicht darauf verfallen, nach einem neuen Vulgärnamen für den in Rede stehenden Stoff zu suchen, während Anschütz<sup>1)</sup> darauf verzichtet hat, wenn ich es nicht für unbedingt nothwendig hielte, um die im Folgenden zu beschreibenden Derivate bezeichnen zu können. Nur aus diesem Grunde gebrauche ich meinerseits an Stelle des Wortes Pipitzahöinsäure den Ausdruck Perezon, welcher sich von dem Gattungsnamen Perezia in ähnlicher Weise ableitet wie Juglon von Juglans.

#### Perezonoxim.

Vor allen Dingen kam es mir darauf an, den Beweis dafür zu erbringen, dass die Pipitzahöinsäure wirklich ein Chinon sei, wie ich es bei der ersten Bekanntschaft mit der Verbindung angenommen hatte. Die vielen fruchtbaren Arbeiten, welche in den letzten Jahren über die Chinone geliefert worden sind, haben festgestellt, dass man in dem Hydroxylamin eins der empfindlichsten Reagentien auf diese Klasse von Verbindungen besitzt. Das Perezon macht hiervon keine Ausnahme. Seine Ueberführung in die Hydroxylaminverbindung gelingt überraschend leicht.

Wenn man zu einem Theil in Alkohol gelösten Perezons einen Theil salzsaures Hydroxylamin fügt, und in der Mischung das Hydroxylamin durch eine abgewogene Menge von Kaliumhydrat in Freiheit setzt, so färbt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit roth. Schon nach einer Stunde ist eine reichliche Ausscheidung farbiger Krystallblätter vorhanden, welche nebst dem ebenfalls ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt und von letzterem durch Waschen mit Wasser befreit werden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelingt es leicht den Körper vollends zu reinigen. So dargestellt bildet die Verbindung violettbraun gefärbte flache Nadeln, welche bei 153—154° ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

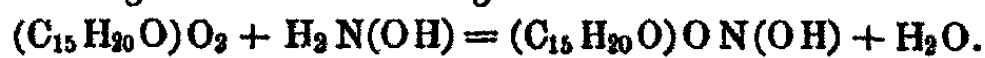
Es zeigte sich, dass ihre Zusammensetzung der Formel  $C_{15}H_{21}NO_3$  entspricht.

	Theorie		Versuch	
$C_{15}$	180	68.44	68.25	— pCt.
$H_{21}$	21	7.98	8.11	— „
N	14	5.33	—	5.54 „
$O_3$	48	18.25	—	— „
	263	100.00		

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der neue Körper in die Reihe der bisher beobachteten Verbindungen der Chinone mit Hydroxylamin

<sup>1)</sup> Privatmittheilung.

gehört, welche man als Chinonoxime oder Chinoxime zu bezeichnen pflegt und welche durch Verdrängung eines Sauerstoffatoms des Chinons durch die Gruppe = NOH entstanden sind. Der aus dem Perezon erhaltene Körper möge darum einstweilen Perezonoxim genannt und seine Bildung durch die Gleichung



veranschaulicht werden.

Das Perezonoxim ist unlöslich in Wasser; die Lösungen in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol u. s. w. sind purpurroth gefärbt. Auch die Lösung in concentrirter Schwefelsäure besitzt dieselbe Färbung. Es löst sich leicht in Alkalien mit blauvioletter Farbe, ohne dass es indessen gelingt, Salze aus der entstandenen Lösung zu isoliren; auf Zusatz von Säuren scheidet sich das Perezonoxim wieder unverändert aus.

Es ist jedoch auch der Fall möglich, dass die als Perezonoxim bezeichnete Verbindung nicht in die Klasse der eigentlichen Chinonoxime gehört. Man sollte nämlich erwarten, dass bei der Verseifung eines Chinonoxims wiederum Hydroxylamin gewonnen wird, indem auf der anderen Seite das Chinon zurückgebildet wird. In der That hat Goldschmidt<sup>1)</sup> beim Erhitzen der beiden Naphtochinonoxime mit Salzsäure Hydroxylamin erhalten. Im vorliegenden Fall entsteht aber bei der gleichen Behandlung kein Hydroxylamin sondern Ammoniak. Als zweites Verseifungsprodukt erhält man nicht das Perezon, sondern ein Oxydationsprodukt desselben, das Oxyperizon  $C_{15}H_{20}O_4$ , welches weiter unten beschrieben werden wird. Die Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf das Perezonoxim findet daher statt nach der Gleichung:



Es ist eine ähnliche Zersetzung wie diejenige der Amide, welche infolge des Austausches des Amins durch Hydroxyl zur Säure werden. Das Oxyperizon ist nun wirklich eine Art Säure, und es ist sehr wohl denkbar, dass die fragliche Hydroxylaminverbindung ihr Amid ist, welches durch die Formel  $C_{15}H_{19}O_3 \cdot NH_2$  ausgedrückt werden muss. In diesem Falle wäre die Bildungsgleichung die folgende:



Es bedarf eingehender Studien über die Verbindung, bevor die Entscheidung in der einen oder der anderen Richtung gefällt werden kann. Die Liebermann'sche Isonitrosoreaktion ist für eine Substanz nicht verwerthbar, deren Lösung selbst violett gefärbt ist; auch die Auflöslichkeit in Alkali entscheidet nicht zu Gunsten der ersten Formel, da sich in dem Kern aller Perezonverbindungen ein Hydroxyl befindet.

<sup>1)</sup> Heinrich Goldschmidt: Diese Berichte XVII, 804.

Das Perezonoxim ist sehr beständig; Stickstoffentwicklung wurde niemals beobachtet; es sublimirt zwischen Uhrgläsern mit grosser Leichtigkeit und lässt sich mit Anilin kochen, ohne dass es Zersetzung erleidet. Es ist der Reduktion fähig, indessen habe ich die Produkte derselben nicht näher studirt. Die purpurrothe alkoholische Lösung der Verbindung wird beim Erwärmen mit Zinnchlorür himmelblau, bei fortgesetztem Kochen völlig farblos. Das entstandene Phenol, welches man mit Hilfe von Aether isoliren kann, geht bei der Oxydation mit Eisenchlorid wieder in den blau gefärbten Körper über.

#### Verhalten des Perezons gegen Basen.

Wenn die mit Hydroxylamin gewonnene Verbindung die zweite der für möglich gehaltenen Constitutionen besitzt,  $C_{15}H_{19}O_3 \text{---} NH_2$ , so würde sie den Typus für eine ganze Reihe von Verbindungen abgeben, die aus dem Perezon mit organischen Basen gewonnen werden können, insofern in diesen Verbindungen an Stelle des Amins das Radical der betreffenden Base enthalten ist. Wie es für viele derartige Verbindungen des Chinone bekannt ist, entstehen die hier zu besprechenden durch einen Oxydationsvorgang, bei welchem als Oxydationsmittel das Perezon selbst fungirt, so dass ein Theil davon in Hydroperezon übergeht:



Auch in den niedrigen Kohlenstoffreihen verläuft der Prozess unabhängig von dem Sauerstoff der Luft. Uebrigens nehmen die violetten Lösungen des Perezons in Alkalien und in Ammoniak ebenso wenig Sauerstoff auf wie die Lösungen in den organischen Basen; die ammoniakalische Lösung färbt sich jedoch beim Erwärmen roth, indem sich ein harziger Niederschlag absetzt, der nicht weiter untersucht worden ist.

#### Methylamidoperezon.

Aehnlich wie die ammoniakalische Lösung trübt sich die Lösung des Perezons in verdünntem Methylamin unter Ausscheidung einer braunen harzigen Masse, wahrscheinlich unreinen Hydroperezons. Beseitigt man dieselbe durch Filtration und übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, so erhält man einen tief blauen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kornblumenblaue Nadeln von der Schmelztemperatur 112 bis 114° bildet. Die Verbindung ist ein durch das Methylaminradical substituirtes Perezon von der Formel  $C_{15}H_{19}O_3 \text{---} NHCH_3$ . Eine Stickstoffbestimmung ergab 5.25 pCt. Stickstoff, während die obige Formel 5.05 pCt. beansprucht. Das Methylamidoperezon löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und

zwar mit purpurrother Farbe; es ist unlöslich in Wasser; Alkalien lösen es leicht auf, aus den Lösungen wird es durch Säuren wieder gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure gewinnt man eine dunkelblaue Lösung, aus der Wasser die Verbindung wieder abscheidet.

Alle Verbindungen des Perezons mit primären Basen sind blau gefärbt, die Farbe ihrer Lösungen ist purpurroth; sie sind unzersetzt sublimirbar und werden durch Erhitzen mit Mineralsäuren in der Weise gespalten wie ich es weiter unten bei der Anilinverbindung besprechen werde.

Von den vielen leicht herstellbaren Verbindungen, welche in diese Kategorie gehören, habe ich nur noch eingehender studirt das

#### Anilidoperezon.

Das Anilidoperezon erhält man durch halbstündiges Erhitzen des Perezons in alkoholischer Lösung mit Anilin. Beim Erkalten erstarrt die Mischung zu einem Brei dunkelblauer Nadeln, deren Filtrat das Hydroperezon enthält. Durch Oxydation desselben mit Eisenchlorid (nach der Abscheidung des Anilins) kann man daraus wieder Perezon gewinnen. Das Anilidoperezon ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leicht löslich in Aether, Petroleumäther, Benzol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 138—139°. Aus der Analyse folgt, dass der Körper die der Methylaminverbindung entsprechende Zusammensetzung besitzt  $C_{15}H_{19}O_3 \text{---} NHC_6H_5$ .

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>21</sub>	252	74.33	74.04	— pCt.
H <sub>25</sub>	25	7.37	7.38	— „
N	14	4.13	—	4.91 „
O <sub>3</sub>	48	14.17	—	— „
	389	100.00		

Das Anilidoperezon löst sich schwer in Alkali; es ist unlöslich in Salzsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es mit dunkelblauer Farbe leicht aufgelöst; diese Lösung wird beim Erwärmen zunächst kirschroth und nach einigen Minuten gelb. Wird die rothe alkoholische Lösung einige Minuten hindurch mit Zinnchlorür erwärmt, so wird sie farblos und enthält nunmehr das Anilidohydroperezon, welches leicht wieder in den blauen Körper zurückverwandelt wird.

Gegen Ortho- und Paratoluidin verhält sich das Perezon wie gegen Anilin. Die entstehenden Verbindungen sind dem beschriebenen Anilidoperezon im Aussehen und im Verhalten gegen Lösungsmittel

täuschend ähnlich. Der Schmelzpunkt der Orthotoluidinverbindung  $C_{15}H_{19}O_3-NHC_6H_4CH_3$  wurde zu  $135-136^\circ$ , derjenige der Paratoluidinverbindung zu  $133-135^\circ$  beobachtet. Auch mit Amidosäuren tritt das Perezon in Reaktion. So erhält man z. B. eine violettroth gefärbte Verbindung durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Metamidobenzoëssäure; die in Alkohol sehr leicht lösliche Substanz wird von Alkalien zu farblosen Flüssigkeiten mit Leichtigkeit gelöst.

#### Oxyperezon.

In meiner kurzen Notiz vom 20. Februar habe ich die Pipitzahöinsäure mit dem Juglon verglichen, insofern jede dieser Verbindungen ein Chinon ist, welches in seinem Kern ein Hydroxyl enthält. Es hat sich nun gezeigt, dass der Vergleich beider Körper durch die beiderseitigen Reaktionen begründet ist. Das Perezonoxim ( $C_{15}H_{20}O_2$ )NOH würde dem Jugloxim ( $C_{10}H_6O_2$ )NOH von Bernthsen und Semper<sup>1)</sup> entsprechen, das Anilidoperezon ( $C_{15}H_{19}O_3$ )NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ist analog dem von mir beschriebenen<sup>2)</sup> Anilidojuglon ( $C_{10}H_5O_3$ )NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ist diese Parallele vollständig, so dürfte man erwarten, dass es gelingen werde das Perezon  $C_{15}H_{20}O_3$  durch irgend eine Form der Oxydation in ein Oxyperezon  $C_{15}H_{20}O_4$  überzuführen, geradeso wie man aus dem Juglon  $C_{10}H_6O_3$  zu dem Oxyjuglon  $C_{10}H_6O_4$  gelangt. Die Darstellung des Oxyperezons ist nun thatsächlich keine schwierige Aufgabe. Alle die oben angeführten blauen Verbindungen, welche das Perezon bereits im oxydirten Zustande enthalten, werden durch eine kurze Digestion mit Salzsäure oder Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasser in das Hydrochlorat resp. Sulfat der organischen Base einerseits und in das Oxyperezon andererseits umgewandelt. Den Prozess der Verseifung habe ich bei der Anilinverbindung genauer untersucht und empfehle die Darstellung des Oxyperezons in folgender Weise.

Das Anilidoperezon wird in etwa dem 20fachen Gewicht Eisessig gelöst, die Lösung mit 10 Theilen verdünnter Schwefelsäure versetzt und das klare Gemisch am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die anfangs tief purpurne Farbe der Lösung wird nach und nach fahler. Wenn die Flüssigkeit nach ungefähr einer halben Stunde gelbroth erscheint, ist der Prozess beendigt. Wird nun die Mischung mit Wasser versetzt, so scheidet sich das Oxyperezon beim Erkalten in Gestalt gelbrother Blättchen fast vollständig ab, während das Anilin als Sulfat gelöst bleibt. Das Oxyperezon ist in Wasser fast unlöslich; obwohl leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, lässt es sich aus diesen Flüssigkeiten mit Vortheil umkrystallisiren sowie aus

<sup>1)</sup> Bernthsen und Semper: Diese Berichte XVIII, 207.

<sup>2)</sup> F. Mylius: Diese Berichte XVIII, 472.

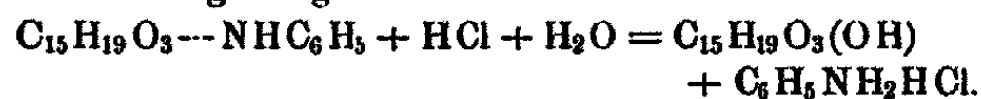
Petroleumäther, welcher es schwerer aufnimmt. Es bildet gelbrothe Blättchen, welche bei 133—134° schmelzen; die Erstarrungstemperatur liegt oberhalb 130°. Mit der bei 100° getrockneten Substanz wurden bei der Verbrennung folgende Werthe erhalten:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>15</sub>	180	68.18	67.61	67.43 pCt.
H <sub>20</sub>	20	7.57	7.71	7.70 »
O <sub>4</sub>	64	24.25	—	— »
	264	100.00		

Es ist demnach nicht zweifelhaft, dass der analysirten Verbindung die Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> zukommt.

Die Verseifung des Anilidoperezons wurde auch zu wiederholten Malen in alkoholischer Lösung mit Salzsäure vorgenommen. Das Oxyperizon schied sich dann nach erfolgter Zersetzung meist schon in der Hitze aus; das Filtrat enthielt das salzsaure Anilin. Wurde es zur Trockne verdunstet und der Rückstand nochmals mit Wasser aufgenommen, so entstanden auf Zusatz von Platinchlorid die bekannten goldgelben Nadeln des Doppelsalzes vom Anilin. Es wurde isolirt und der Analyse unterworfen. Gefunden wurden 32.93 pCt. Platin, während die Theorie 32.94 pCt. fordert.

Die Bildung des Oxyperezons aus dem Anilidoperezon ist also nach der Gleichung erfolgt:



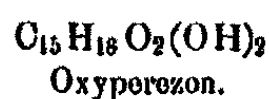
Von dem mit Hilfe von Salzsäure dargestellten Oxyperizon habe ich übrigens zu bemerken, dass es stets Chlorwasserstoff enthält, welcher weder durch Waschen mit Wasser noch durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln daraus entfernt werden kann, welcher aber sogleich frei wird, wenn man die Verbindung in concentrirter Schwefelsäure löst. Die Substanz schmilzt erst beim Erwärmen auf 165—168°, indem ein Theil des Chlorwasserstoffs entweicht. Ich schliesse aus diesem Verhalten, dass der Chlorwasserstoff chemisch gebunden ist und bin überzeugt, dass die Ursache dieser Aufnahme von Salzsäure durch das Oxyperizon in der ungesättigten Gruppe C<sub>9</sub>H<sub>17</sub> zu suchen ist, welche in der Verbindung angenommen werden muss. Bei der Verbrennung wurden einmal 60.8 pCt. Kohlenstoff und 7.11 pCt. Wasserstoff, ein anderes Mal 61.51 pCt. Kohlenstoff und 6.84 pCt. Wasserstoff erhalten. Eine Verbindung der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, HCl verlangt 59.90 pCt. Kohlenstoff und 6.63 pCt. Wasserstoff.

Das Oxyperizon ist eine schwache Säure. Es löst sich in Alkalien, deren Carbonaten und in Ammoniak mit violetter Farbe auf; die Lösung in Ammoniak hinterlässt beim Eindampfen das Oxyperizon,



indem das Ammoniak entweicht. Die Salze der Alkalien sind so leicht löslich, dass es mir nicht gelungen ist, sie zu isoliren; die Salze der schweren Metalle sind meist röthlich gefärbte amorphe Niederschläge.

Während das Perezon ein Hydroxyl enthält, besitzt das Oxyperezon in seinem Molekül zwei.



Seine Salze würden sonach zwei Atome eines einwerthigen Metalls enthalten können.

Es hat mir an Zeit gefehlt, den Säurederivaten des Oxyperezons nachzugehen, deren Analyse die soeben gemachte Annahme hätte bestätigen können. Die weiter unten aufgeführten Thatsachen stimmen indessen so gut zu der erläuterten Auffassung, dass an ihrer Richtigkeit nicht zu zweifeln ist.

#### Perezinon.

Das Oxyperezon bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine kirschrothe Lösung. Erwärmt man dieselbe auf 60—80°, so mischt sich mehr Gelb in die Färbung und nach Verlauf von 5 oder 10 Minuten hat man eine dunkelgelbe Flüssigkeit, in welcher keine Spur von Oxyperezon mehr vorhanden ist. Beim Verdünnen mit Wasser trübt sich die Mischung, und es setzen sich blassgelbe prismatische Krystalle daraus ab, welche mit Wasser gewaschen und am besten aus Alkohol umkrystallisirt werden. Der neue Körper ist in Alkohol und in Aether ziemlich leicht, noch leichter in Benzol und Chloroform löslich. Aus Alkohol krystallisirt, bildet er blassgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 143—144°; aus Petroleumäther, in welchem die Substanz schwerer löslich ist, erhält man kompaktere Prismen mit gut ausgebildeten, stark glänzenden Flächen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten, welche erkennen lassen, dass der Körper die Zusammensetzung  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$  besitzt.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
$\text{C}_{15}$	180	73.17	72.80	72.73 pCt.
$\text{H}_{18}$	18	7.31	7.32	7.24 »
$\text{O}_3$	48	19.52	—	— »
	246	100.00		

Die Veränderung, welche das Oxyperezon durch die Behandlung mit Schwefelsäure erfahren hat, besteht also in einer einfachen Abspaltung von Wasser.



Von dem Perezon unterscheidet sich die Verbindung durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen. Da der Körper noch ein

Chinon ist, so erschien mir für ihn die Bezeichnung Perezinon nicht unpassend.



Durch Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure kann das Perezinon, wenn auch schwierig, zu einem farblosen Phenol reducirt werden, welches bei der Oxydation mit Eisenchlorid wieder gefärbte Produkte liefert. Versucht man die Reduktion mit Zinnchlorür auszuführen, so wird die Mischung anstatt farblos tief gelb gefärbt, und es setzt sich nach kurzer Zeit ein ebenso gefärbter krystallischer in Alkohol unlöslicher Niederschlag ab, welcher beim Verbrennen viel Asche hinterlässt und demnach eine Zinnverbindung des Perezinons darstellt.

#### Salze des Perezinons.

Das Perezinon besitzt noch die Eigenschaften einer schwachen Säure. Trägt man die Verbindung in verdünnte Natronlauge ein, so treten an die Stelle des aufgelösten Perezinons alsbald goldgelbe schiefwinkelige Tafeln des Natriumsalzes, welches in Wasser leicht, in Natronlauge aber schwer löslich ist. Man kann es ohne besondere Schwierigkeit durch Absaugen und Waschen mit wenig Wasser im Zustande der Reinheit erhalten. Es schwärzt sich beim Erhitzen auf 100°; das Trocknen behufs der Analyse geschah daher bei 60—70°. Es wurden 8.14 pCt. Natrium gefunden. Hieraus geht hervor, dass das Natriumsalz die Zusammensetzung besitzt  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Na}$ , welche 8.58 pCt. Natrium erfordert. Das Kalium- und das Ammoniumsalz haben ähnliche Eigenschaften wie die Natriumverbindung. Alle diese Verbindungen werden in ihren Lösungen durch die Kohlensäure der Luft ausserordentlich schnell unter Abscheidung des Perezinons zersetzt. Aus diesem Grunde habe ich auch darauf verzichten müssen die Salze der schweren Metalle zu analysiren. Man erhält sie durch doppelte Umsetzung aus der Natriumverbindung. Das Bleisalz, Kupfersalz, Silbersalz bilden amorphe gelbe Niederschläge; das Baryumsalz ist krystallinisch und ebenfalls gelb wie auch das Kalksalz; das Eisensalz erscheint mehr bräunlich gefärbt.

Wie die Analyse des Natriumsalzes ergiebt, ist das Perezinon ein einbasisches Phenol. Da es durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Oxyperozon entstanden ist, so hat man in diesem 2 Hydroxyle anzunehmen.

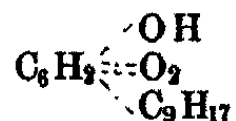
Es giebt ein Reagens, mit Hilfe dessen man in ausgezeichneter Weise die Anzahl der in einem Phenol enthaltenen Hydroxyle erkennen kann. O. Nasse<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren da-

<sup>1)</sup> O. Nasse: Sitzungsber. d. Naturf. Gesellsch. z. Halle. 8. März 1879.

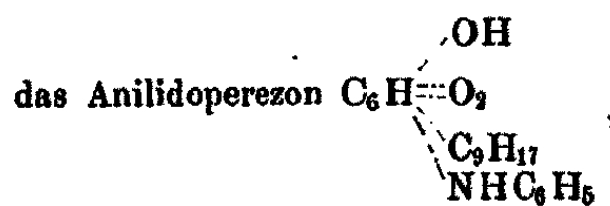
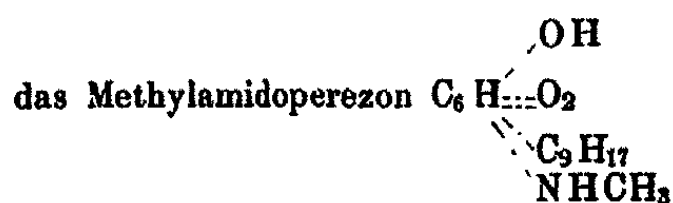
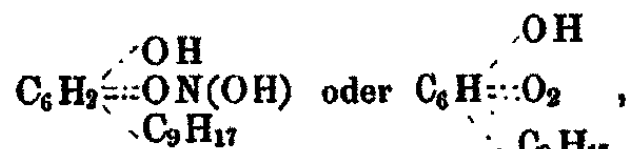
rauf hingewiesen, dass alle im Benzolkern einfach hydroxylierten Verbindungen beim Erwärmen mit Millon'schem Reagens (einer Mischung von Mercurio- und Mercurinitrat) sich roth färben, während die Färbung eine andere ist, wenn mehr als ein Hydroxyl in der Verbindung vorhanden ist. Baumann<sup>1)</sup> hat diese Reaktion an einer sehr grossen Anzahl von Phenolen geprüft und sie in allen Fällen ohne Ausnahme bewährt gefunden, sodass man mit positiver Sicherheit von einem Phenol der Benzolreihe behaupten darf es sei einbasisch, wenn es mit dem genannten Reagens eine rothe Lösung giebt. Auch in dem vorliegenden Falle versagte die Reaktion nicht ihren Dienst. Einige Körnchen des an sich gelb gefärbten mit einem Hydroxyl versehenen Perezinons mit einigen Tropfen des Millon'schen Reagens erwärmt lieferten eine granatrothe Flüssigkeit, während das röthlich gefärbte Oxyperezon, in welchem zwei Hydroxyle angenommen werden müssen, das Millon'sche Reagens citronengelb färbte.

#### Uebersicht.

In meiner Notiz vom 24. Februar habe ich die Annahme gemacht, dass die Pipitzahönsäure ein durch das ungesättigte Radical  $C_9H_{17}$  substituirtes Oxychinon sei. Wenn das Perezon durch die Formel

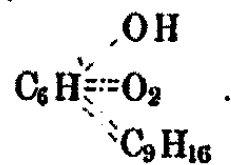


ausgedrückt wird, so ist das Perezonoxim entweder



<sup>1)</sup> E. Baumann: Diese Berichte XII, 1452.

Bei dem Uebergang des Oxyperozons in Perezinon kann man zweifelhaft sein, in welcher Weise das Wasser aus dem Molekül austritt. Es ergeben sich nämlich die beiden Möglichkeiten, dass zur Bildung des Wassers das ursprünglich im Perezon vorhandene Hydroxyl oder dass das neu eingetretene Hydroxyl des Oxyperozons verbraucht wird. Es bedarf ferner der Feststellung, ob das zweite zur Vollendung des Wassers nothwendige Wasserstoffatom dem Benzolkern oder wie mir wahrscheinlicher ist, dem Kohlenwasserstoffradical  $C_9H_{17}$  entnommen wird. Ist das letztere der Fall, so würde im Perezinon das Radical  $C_9H_{16}$  mit 2 Affinitäten an den Kern des Oxynglons gebunden sein im Sinne des Schemas:



Durch Vergleichung dieses Schemas mit der Formel des Perezons wird die Frage angeregt, ob es nicht gelingen mag das Perezinon durch Reduktion in das Perezon überzuführen und zugleich die zweite, ob das Perezon im Stande ist, durch direkte Oxydation mit Uebergehung des Oxyperozons Perezinon zu bilden.

Die Beantwortung dieser Fragen beansprucht ein genaueres Studium der Pipitzahöinsäure, als ich es ihr habe widmen können. Mögen die von anderer Seite eingeleiteten Untersuchungen über den Gegenstand alle vorhandenen Zweifel beseitigen und bald zu einer klaren Erkenntniss der Constitution des Perezons führen.

Freiburg i./B., den 19. März 1885.

Laboratorium des Prof. Baumann.

#### 185. Wilhelm Löw: Ueber Indigodicarbonsäure.

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

(Eingegangen am 25. März.)

Da unter den Abkömmlingen des Indigos die Sulfonsäuren für die Zwecke der Färberei besonders brauchbar sind, war anzunehmen, dass die Carbonsäuren desselben ebenfalls werthvolle Eigenschaften in tinktorieller Beziehung besitzen würden. Ich habe mich daher auf Veranlassung von Herrn Professor v. Baeyer damit befasst, eine Indigodicarbonsäure synthetisch herzustellen, wozu in erster Linie ein passendes Ausgangsmaterial aufzusuchen war. Als solches hat sich der Terephtalaldehyd erwiesen. Da diese Substanz bisher noch wenig

untersucht war, musste eine Reihe von Derivaten dargestellt werden, die ich im Folgenden kurz beschreiben werde, indem ich bezüglich der ausführlichen Schilderung auf eine demnächst in Liebig's Annalen erscheinende Abhandlung verweise.

### I. Abkömmlinge des Terephtalaldehydes.

Der Terephtalaldehyd wurde aus dem durch Bromiren von Paraxylol erhaltenen *p*-Xylylenbromid durch Kochen mit Wasser hergestellt<sup>1)</sup>.

#### 1. Terephtalaldehydsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COH} & (1) \\ \text{CO}_2\text{H} & (4) \end{matrix}$ .

Durch Oxydation des in heissem Wasser gelösten Dialdehydes mit der berechneten Menge von Kaliumdichromat und Schwefelsäure gelang es, die eine Aldehydgruppe in das Carboxyl überzuführen, und so zu einer Terephtalaldehydsäure zu gelangen. Die auf diesem Wege erhaltene Säure stellt einen in Nadeln krystallisirenden, in Aether, Chloroform nicht leicht, in heissem Wasser schwer löslichen Körper dar, welcher bei 255° schmilzt, und der vermöge des Einflusses der Carboxylgruppe auf die Parastellung die Eigenschaften, die ihm als Aldehyd zukommen, nur in sehr geringem Maasse zur Geltung kommen lässt.

Der Aethyläther, welcher viel reaktionsfähiger ist als die freie Säure, wird erhalten durch Behandlung derselben mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas, und krystallisirt in schönen zu Gruppen vereinigten Spiessen.

#### 2. Nitroterephtalaldehydsäure, $C_6H_3 \begin{matrix} \text{COH} & (1) \\ \text{NO}_2 & (2) \\ \text{CO}_2\text{H} & (4) \end{matrix}$ .

Die Nitrirung der Terephtalaldehydsäure wurde ausgeführt durch Behandeln der auf 105° erwärmten Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit der berechneten Menge der schwefelsauren Lösung von Kalisalpeter. Das Produkt, die Nitroterephtalaldehydsäure, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, vierseitigen, nadelförmigen Prismen, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, schwer löslich in Chloroform und schmilzt bei 160°. Mit Aceton condensirt giebt die Säure die Indigo-reaktion.

Der Aethyläther, dargestellt durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas, ist ein Oel.

#### 3. *p*-Zimmtcarbonsäure, $C_9H_8 \begin{matrix} \text{CHCHCO}_2\text{H} & (1) \\ \text{CO}_2\text{H} & (4) \end{matrix}$ .

Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur behandelt, verläugnet zwar die Terephtalaldehydsäure ihre Aldehyd-

<sup>1)</sup> Grimaux, Compt. rend. 83, 825.

natur, doch gelingt es, aus dem Aether der Säure auf diesem Wege glatt eine bei 220° schmelzende Aethersäure, und aus dieser durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge die *p*-Zimmtcarbonsäure herzustellen. Diese Säure ist unschmelzbar, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und nur in kochendem Eisessig in geringer Menge löslich, aus welchem sie nach dem Erkalten in schönen, schuppenförmigen Krystallen erhalten wird.

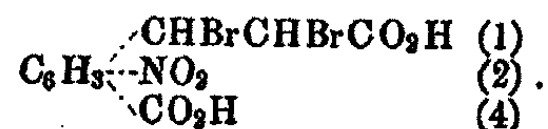
4. *p*-Dibromzimmtcarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CHBrCHBrCO_2H & (1) \\ \diagdown CO_2H & (4) \end{matrix}$

Der feste Bau des Moleküls der Zimmtcarbonsäure macht eine Addition von Brom bei gewöhnlicher Temperatur unmöglich, doch gelingt es leicht bei 100° im Rohr zwei Atome Brom in das Molekül einzuführen. Die so hergestellte Dibromzimmtcarbonsäure zersetzt sich über 300° ohne zu schmelzen, löst sich sehr leicht in Methylalkohol und krystallisirt daraus.

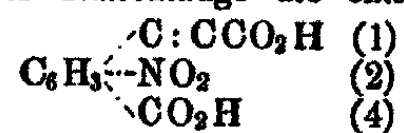
5. Nitrozimmtcarbonsäure,  $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup CHCHCO_2H & (1) \\ \diagdown NO_2 & (2) \\ \diagdown CO_2H & (4) \end{matrix}$

Die Zimmtcarbonsäure lässt sich leicht nitriren durch Eintragen in ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Das Produkt krystallisirt aus heissem Wasser in schönen regelmässigen Nadeln und schmilzt bei 287° unter Zersetzung.

6. Dibromnitrozimmtcarbonsäure,



Die Einführung von zwei Atomen Brom in das Molekül der Nitrozimmtcarbonsäure wird unter denselben Umständen ermöglicht wie bei der Zimmtcarbonsäure, und giebt als Produkt die bei 220° sich zersetzende Dibromnitrozimmtcarbonsäure, aus welcher durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge die entsprechende Propiolsäure



erhalten wird.

Letztere Säure liefert das Material zur Herstellung der Indigodicarbonsäure.

## II. Indigodicarbonsäure.

Dieser interessante Körper wurde an der Hand der Indigosynthesen von Baeyer<sup>1)</sup> in folgender Weise hergestellt:

1. Nitroterephthalaldehydsäure,  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow COH & (1) \\ \nearrow NO_2 & (2) \\ \searrow CO_2H & (4) \end{matrix}$ , wird mit Aceton

und Natronlauge condensirt und die stark verdünnte Flüssigkeit zur Vollendung der Reaktion noch 1 bis 2 Stunden auf 50° erwärmt. Die Lösung hat indessen eine schöne dunkelgrüne Färbung angenommen, und verdünnte Schwefelsäure fällt daraus die Indigodicarbonsäure in der Form eines tiefblauen Niederschlages, der nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen einen intensiven Kupferglanz zeigt.

2. Die stark verdünnte Lösung von Nitrophenylpropiolcarbonsäure,  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow C:CCO_2H & (1) \\ \nearrow NO_2 & (2) \\ \searrow CO_2H & (4) \end{matrix}$ , in kohlensaurem Natron wird erhitzt unter

Zusatz von Traubenzucker und Natronlauge bis zu bleibender Alkalität. Aus der Flüssigkeit, welche allmählich eine schöne, grüne Farbe annimmt, wird, wie angegeben, das Produkt abgeschieden. Zur Reinigung, speciell zur Trennung vom unzersetzten Condensationsprodukt, wenn der Indigo auf dem Wege der Acetoncondensation hergestellt wurde, wird die Lösung in Ammoniak mit Chlorbaryum gefällt, das ausgewaschene Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt und hierauf mit Ammoniak der Indigo wieder in Lösung gebracht, aus welcher er nach dem Filtriren und Fällen mit Schwefelsäure rein erhalten wird.

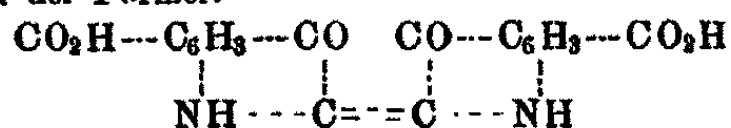
Diese Indigodicarbonsäure ist unlöslich in Chloroform, Aether, Alkohol, löst sich mit tiefblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder heraus. In Alkalien löst sie sich mit blaugrüner Farbe, und diese Lösung zeigt sehr scharf das Spektrum des gewöhnlichen Indigo mit einer Verschiebung des charakteristischen, breiten Absorptionsstreifens gegen Roth hin.

Die Metallsalze der Indigodicarbonsäure sind in verschiedenen Nüancen grün bis blau gefärbt, nur das Silbersalz ist sepia Braun und zeigt nach dem Trocknen im auffallenden Lichte einen eigenen gelben metallartigen Glanz. Die Salze der Alkalien werden durch Kochsalz aus der wässrigen Lösung abgeschieden.

Die Baryumbestimmung im Barytsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_8N_2O_6Ba$
Ba	28.36	28.25 pCt.

entsprechend der Formel:



<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte XV, 2856 und XIII, 2260.

Das abweichende Aussehen des Silbersalzes, sowie die ganz auffällige Beständigkeit desselben allen Reagentien gegenüber, boten Anlass zu einer näheren Untersuchung, welche nun thatsächlich durch die Silberbestimmung ergab, dass vier Atome Silber im Molekül enthalten sind; hieraus folgt, dass nicht nur die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen, sondern auch die der Imidgruppen durch Silber ersetzt sind, was vielleicht der sauermachenden Wirkung der Carboxyle zuzuschreiben ist.

Der Aethyläther der Indigodicarbonsäure wird erhalten aus dem Aether der Nitroterephthalaldehydsäure,  $C_6H_3$   $\begin{matrix} \text{COH} & (1) \\ \text{NO}_2 & (2) \\ \text{CO}_2C_2H_5 & (4) \end{matrix}$ , durch Condensation mit Aceton und Natronlauge und Vollendung der Reaction durch gelindes Erwärmen. Das aus der Flüssigkeit in dichten Flocken sich abscheidende tiefblaue Indigoderivat löst sich in Alkohol und Aether nur in Spuren, schwer in Benzol, Chloroform, schmilzt bei höherer Temperatur und sublimirt in schönen, tafelförmigen und flach prismatischen Krystallen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tiefblauer Farbe, und bei Zusatz von Wasser scheidet sich unter theilweiser Verseifung der Aethergruppen ein in Alkali mit blauer Farbe lösliches Indigoderivat ab.

186. W. H. Perkin (jun.) und Gustav Bellenot: Ueber die Paranitrobenzoylessigsäure. II.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. März.)

In der ersten Mittheilung (diese Berichte XVII, 326) beschrieben wir kurz die Darstellung und Eigenschaften von Paranitrobenzoylessigsäure, Paranitrobenzoylessigäther<sup>1)</sup> und Nitrosobenzoylessigäther.

Zunächst haben wir constatirt, dass der Paranitrobenzoylessigäther wie der Benzoylessigäther selbst im Stande ist, durch die Einwirkung von Natriumäthylat eine Natriumverbindung zu geben, welche durch Behandeln mit Alkyljodiden die entsprechenden substituirten Paranitrobenzoylessigäther liefert.

<sup>1)</sup> Dieser Körper schmilzt bei 74°—76° und nicht bei 49°—50°, wie in der ersten Mittheilung angegeben wurde.



Giebt man zu einer Lösung des Paranitrobenzoylessigäthers in wenig absolutem Alkohol die berechnete Menge Natriumäthylat, so färbt sich das Gemisch zuerst intensiv gelb, und beim Umrühren erstarrt das Ganze zu einem dicken gelben Krystallbrei der Natriumverbindung des Aethers. Um dieselbe zu reinigen, wird sie mittelst einer Saugpumpe von der Flüssigkeit rasch getrennt, mit Alkohol und dann mit Aether gut gewaschen.

Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz bildet ein intensiv gelbgefärbtes Pulver, das bei der Analyse folgende mit der Formel



gut übereinstimmende Zahlen gab.

	Berechnet	Gefunden
Na	8.88 pCt.	8.86 pCt.

Diese Natriumverbindung zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Sie verhält sich genau wie das Salz einer Säure; sie löst sich in Wasser ohne Zersetzung und kann sogar aus demselben umkrystallisirt werden.

#### Aethylparanitrobenzoylessigäther.

Zur Darstellung von Substitutionsprodukten des Paranitrobenzoylessigäthers geht man am besten von der Natriumverbindung aus, da dieselbe sehr leicht ganz rein zu erhalten ist, und daher die Produkte in den meisten Fällen sofort rein liefert.

Zur Gewinnung der Aethylverbindung wurde die ganze reine Natriumverbindung mit etwas mehr als der berechneten Menge Aethyljodid und etwas Alkohol versetzt und bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbad erhitzt. Zur Isolirung des Produktes wird nach dem Abdestilliren des Alkohols Wasser zugesetzt und das Ganze mehrmals mit Aether ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wird dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, wobei ein dickes gelbes Oel zurückbleibt, das beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum krystallinisch erstarrt. Um den Körper rein zu erhalten, werden die Krystalle durch Ausbreiten auf einem Thonteller von anhaftendem Oel befreit und schliesslich aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{. CH(C}_2\text{H}_5) \text{. COOC}_2\text{H}_5$	
C	58.86 pCt.	58.63 pCt.
H	5.66 »	5.69 »
N	5.28 »	5.50 »

Der Aethylparanitrobenzoylessigäther bildet farblose perlmutterglänzende Blättchen die bei 39°—40° schmelzen. Alle Versuche aus dem Aether durch Verseifung die entsprechende Aethylparanitrobenzoylessigsäure zu gewinnen, blieben erfolglos. Es wurde selbst bei der Anwendung sehr verdünnter Kalilösungen eine Paranitrobenzoesäure erhalten.

#### Diparanitrobenzoylbernsteinsäureäther.

Um diesen Aether darzustellen, wird der fein gepulverte Natriumparanitrobenzoylessigäther mit der berechneten Menge von Jod, in reinem Aether gelöst, langsam versetzt und tüchtig durcheinander geschüttelt. Die Farbe des Jods verschwindet zuerst fast augenblicklich, später langsamer, bis schliesslich eine dunkelgefärbte Flüssigkeit zurückbleibt, die zur Entfernung von etwas überschüssigem Jod mit einigen Tropfen Schwefligsäure versetzt wird. Die nach dem Abfiltriren von abgetrenntem Jodnatrium getrennte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten den unreinen Diparanitrobenzoylbernsteinsäureäther als dickes gelbes Oel, welches nach einigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum krystallinisch erstarrt.

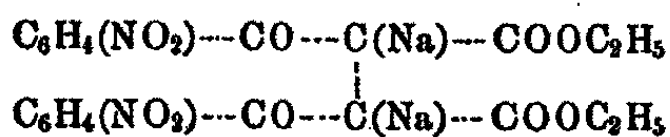
Zur Reinigung werden die Krystalle von etwas anhaftendem Oel, durch Ausbreiten auf einem Thonteller befreit und schliesslich mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{---CH---COO C}_2\text{H}_5$		
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagdown \text{CO} \\ \diagup \text{NO}_2 \end{array} \text{---CH---COO C}_2\text{H}_5$		
C	55.93	56.15 pCt.
H	4.24	4.48 „
N	5.92	5.82 „

Der Diparanitrobenzoylbernsteinsäureäther bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, diamantglänzende, farblose Nadeln, die bei 180° schmelzen.

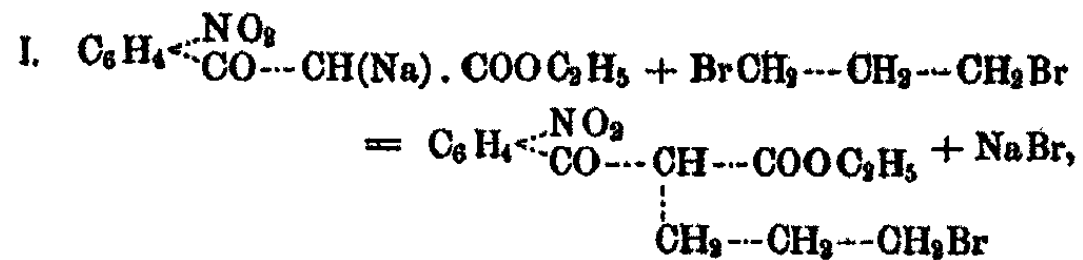
Giebt man zu der Lösung des Diparanitrobenzoylbernsteinsäureäthers in trockenem Aether eine ätherische Lösung von Natriumäthylat, so fällt nach kurzer Zeit die Natriumverbindung des ersteren als weisses, amorphes Pulver aus, welches wahrscheinlich die Zusammensetzung



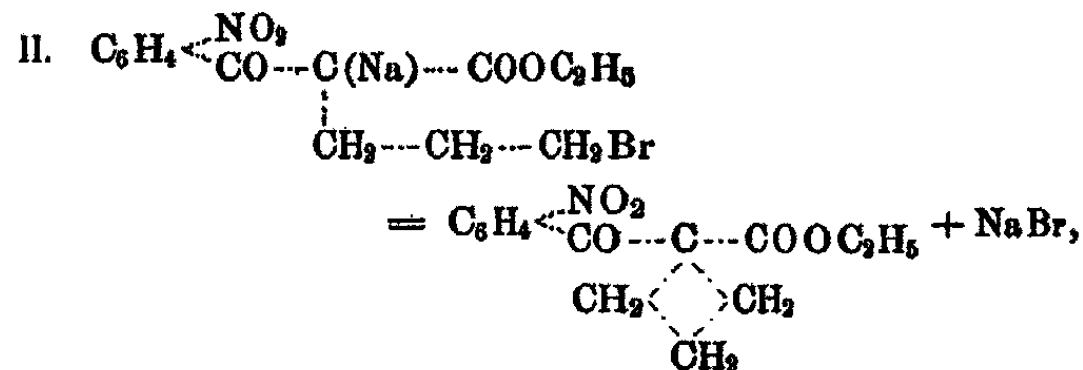
besitzt.



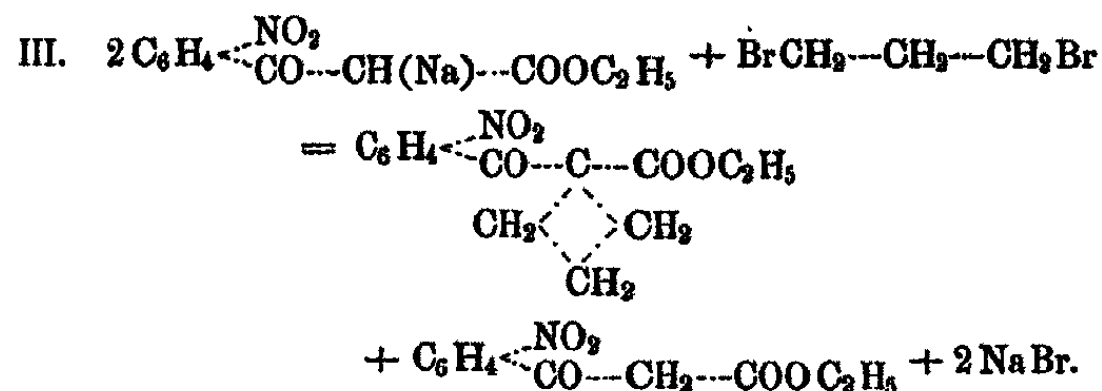
paranitrobenzoylessigäther ein Brompropylparanitrobenzoylessigäther gebildet:



welcher dann durch die Einführung von dem zweiten Atom Natrium und weiterem Erhitzen das Tetramethylderivat liefert in folgender Weise:



oder es entsteht sofort das Tetramethylderivat unter Rückbildung der Hälfte des Paranitrobenzoylessigäthers:



Um dies zu entscheiden, wurden 5 g der reinen Natriumverbindung des Paranitrobenzoylessigäthers mit 4 g Trimethylenbromid und etwas Alkohol in zugeschmolzener Röhre so lange auf 100° erhitzt, bis eine Probe desselben, mit Wasser versetzt, nicht mehr alkalisch reagierte. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt eingedampft, mit Wasser versetzt und mehrmals mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb ein dunkel gefärbtes Oel zurück, dessen Lösung in Alkohol von Eisenchlorid intensiv bräunlichroth gefärbt wurde, ein direkter Beweis, dass beträchtliche Quantitäten von Paranitrobenzoylessigäther vorhanden waren.

Um sicher zu sein, wurde das Ganze in absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in wenig Alkohol versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort intensiv gelblich und auf Zusatz von dem gleichen Volumen reinen Aethers fing sofort die Abscheidung

einer Natriumverbindung an. Nach 24stündigem Stehen wurde das Salz abfiltrirt, mit reinem Aether mehrmals gewaschen und analysirt.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_4(NO_2) \cdots CO \cdots CH(Na) \cdots COOC_2H_5$	
Na 8.88	9.24 pCt.

Es war also Natriumparanitrobenzoylessigäther.

Die Gesamtmenge dieser Natriumverbindung wog mehr als 2 g, während die Quantität, die nach der Gleichung III entstehen sollte, 2.5 g wäre.

Zunächst wurde die von der Natriumverbindung durch Waschen mit Aether getrennte ätherische Lösung mit Wasser gut gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dunkelbräunlich gefärbtes Oel, welches nach einigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zum grössten Theil erstarrte. Die Krystalle wurden zunächst auf einem Thonteller ausgebreitet und schliesslich beim Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin in Form von grossen gelblichen Krystallen erhalten, welche sich als in jeder Beziehung identisch mit dem oben beschriebenen Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureäther erwiesen. Damit ist der Beweis geliefert, dass bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf den Paranitrobenzoylessigäther kein Zwischenprodukt wie in Gleichung I entsteht, indem dann die Ringbildung sofort stattfindet unter Rückbildung der Hälfte des Paranitrobenzoylessigäthers, wie in Gleichung III ersichtlich.

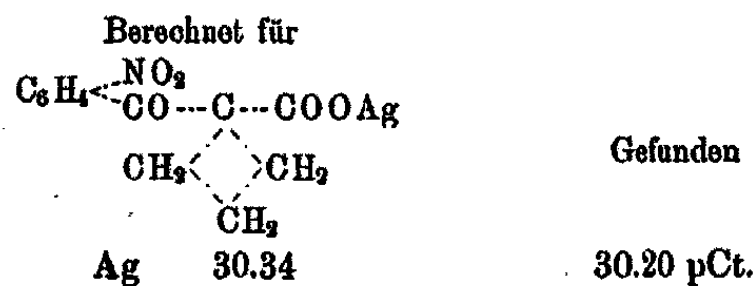
Um die freie Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure zu erhalten, wurde der ganz reine Aether einige Stunden mit einer ziemlich concentrirten alkoholischen Kalilösung stehen gelassen, wobei er leicht und vollständig verseift wurde. Das Produkt wurde in Wasser gelöst, filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die neue Säure in Form von gelben Flocken ausgeschieden wird, die am besten mit Aether extrahirt werden. — Beim Verdunsten des Aethers erhält man die Säure in braunen Krusten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol in Form von kurzen dicken, fast farblosen Nadeln rein gewonnen wird.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure gut übereinstimmen.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NO_2 \\ \diagdown CO \cdots C \cdots COOH \\ \diagup CH_2 \diagdown CH_2 \\ \diagup CH_2 \diagdown CH_2 \end{array}$		
C	57.83	57.64 pCt.
H	4.41	4.26 >
N	5.62	5.61 >

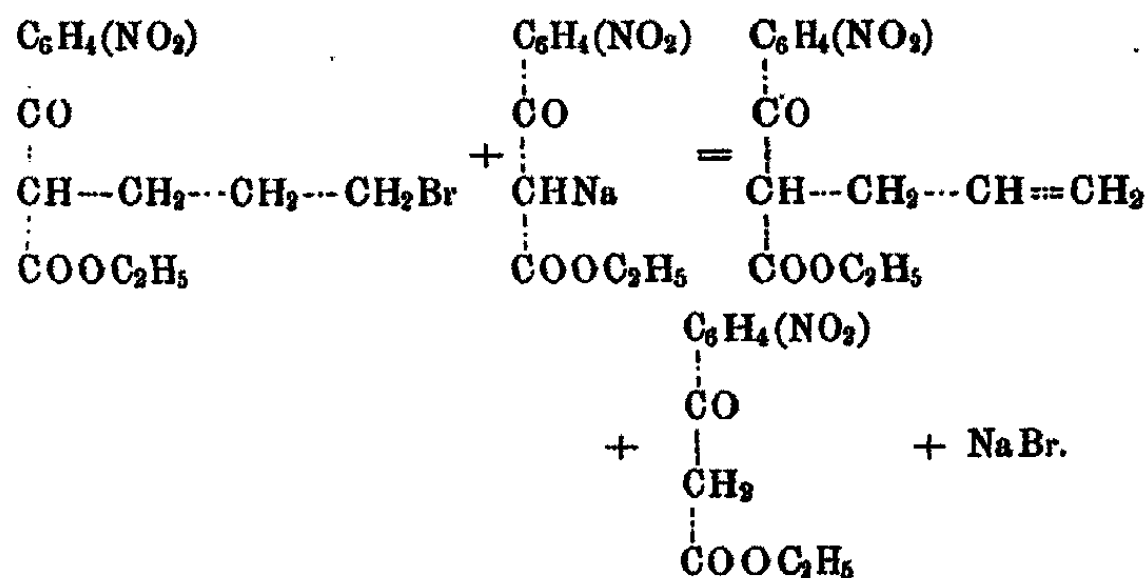
Die Paranitrobenzoyltetramethylencarbonensäure schmilzt bei 172°. Die Salze dieser Säure sind sehr beständig. — Beim Auflösen der freien Säure in Ammoniak bekommt man leicht eine Lösung des Ammoniaksalzes, welche nach dem Entfernen von überschüssigem Ammoniak beim Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum zur Darstellung des Silbersalzes benutzt wurde.

Dasselbe fällt auf Zusatz von Silbernitrat als ein fast weisser, amorpher Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen zuerst im Vacuum, später bei 100° analysirt wurde.



#### Allylparanitrobenzoylessigäther.

Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Paranitrobenzoylessigäther giebt es noch eine mögliche Erklärung der Erscheinungen, welche nicht unberücksichtigt bleiben darf, nämlich, dass zuerst ein Brompropylparanitrobenzoylessigäther gebildet wird, welcher aber im Moment seiner Entstehung sofort Bromwasserstoff verliert unter Bildung von Allylparanitrobenzoylessigäther.



Es war daher nur nothwendig, um dieses zu prüfen, den Allylparanitrobenzoylessigäther selbst darzustellen.

Zu diesem Zweck wurden 10 g der reinen Natriumverbindung des Paranitrobenzoylessigäthers mit 11 g Allyljodid und etwas Alkohol so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine Probe desselben beim Versetzen mit Wasser nicht mehr alkalisch reagirte. Nach Beendi-

gang der Einwirkung wurde das Produkt mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb der unreine Allylparanitrobenzoylessigäther in Form eines bräunlich gefärbten Oeles zurück, welches nach mehrstündigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum fast vollständig erstarrte.

Nach dem Ausbreiten auf einem Thonteller wurde eine fast farblose seidenglänzende Masse erhalten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten wurde, und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-(NO}_2\text{)-CO-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH=CH}_2$		
C	60.64	60.72 pCt.
H	5.41	5.47 >
N	5.05	5.08 >

Der Allylparanitrobenzoylessigäther schmilzt bei 45—46° (der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureäther bei 62—63°). Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, seidenglänzenden Blättchen, die von den dicken Prismen des Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureäthers total verschieden sind. Am deutlichsten zeigt sich aber der grosse Unterschied zwischen diesen beiden Verbindungen bei dem Studium der Einwirkung von Kali auf dieselben. Während der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureäther bei der Verseifung glatt in die entsprechende Säure übergeht, gelingt es nicht selbst bei der Anwendung sehr verdünnter Kalilösungen aus dem Allylparanitrobenzoylessigäther die freie Allylparanitrobenzoylessigsäure darzustellen, sondern wird dieselbe im Entstehungszustande sofort gespalten unter Bildung von Paranitrobenzoësäure und anderen Produkten.

#### Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäure (1. 1).

Erhitzt man 10 g Natriumparanitrobenzoylessigäther mit 9 g Aethylenbromid und etwas Alkohol in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100°, so ist bereits nach zwei Stunden das Gemisch vollständig neutral geworden. Giebt man dann jetzt 0.5 g Natrium in absolutem Alkohol gelöst zu und erhitzt weiter 2 Stunden auf 100°, so bekommt man eine bräunlich gefärbte klare Lösung, während auf dem Boden der Röhre eine dicke Kruste von Bromnatrium abgeschieden ist.

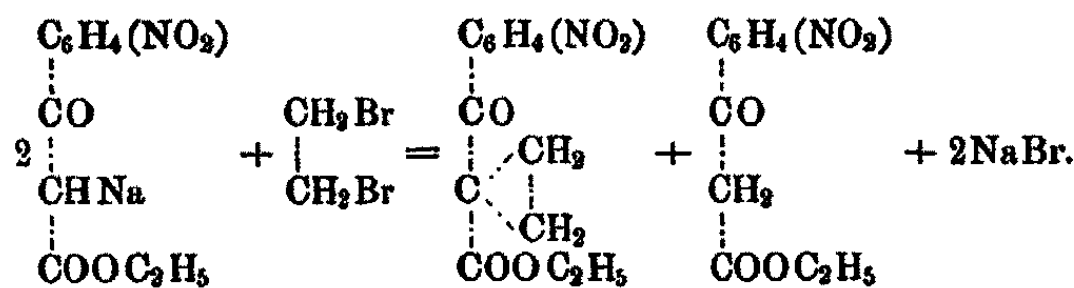
Zur Isolirung des Produkts wird der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende halbfeste Masse mit Wasser versetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bekommt man ein

bräunlich gefärbtes Oel, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung werden die Krystalle zuerst auf einem Thonteller ausgebreitet und dann in siedendem Ligroin gelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung bekommt man den reinen Paranitrobenzoyltrimethylencarbonensäureäther in Form von goldgelben, grossen, aber schlecht ausgebildeten Prismen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Berechnet		Gefunden	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\   \\ \text{CO} \cdots \text{C} \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$			
C	59.31	I. 58.96	II. 59.18 pCt.
H	4.94	5.30	5.01 »
N	4.32	5.41	— »

Es hat sich also Paranitrobenzoyltrimethylencarbonensäureäther gebildet nach der folgenden Gleichung:



Dieser Aether schmilzt bei 84°.

Um zu beweisen, dass dieses Trimethylenderivat wirklich nach der obigen Gleichung gebildet wurde, wurde ähnlich verfahren, wie bei dem Paranitrobenzoyltetramethylencarbonensäureäther oben beschrieben, und es gelang in der That, neben dem fertig gebildeten Paranitrobenzoyltrimethylencarbonensäureäther die Gegenwart beträchtlicher Quantitäten von zurückgebildetem Paranitrobenzoylessigäther nachzuweisen. —

Um die freie Paranitrobenzoyltrimethylencarbonensäure zu gewinnen, wurde der reine Aether mit einer ziemlich concentrirten alkoholischen Kalilösung einige Zeit stehen gelassen, wobei das Ganze sehr leicht verseift wurde.

Das Produkt wurde in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Säure zuerst ölig, später krystallinisch sich abscheidet, und am besten mit Aether extrahirt wird.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man die reine Säure in schönen farblosen Nadeln, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:



	Berechnet	Gefunden
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \leftarrow \text{NO}_2 \\ \text{CO} \cdots \text{O} \cdots \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \end{array}$		
C	56.16	56.21 pCt.
H	3.82	4.13 »
N	5.95	6.11 »

Die Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäure schmilzt bei 176°. Das Silbersalz wird auf Zusatz von Silbernitrat zu der von überschüssigem Ammoniak durch Stehen über Schwefelsäure im Vacuum befreiten Lösung des Ammoniaksalzes als weisser, amorpher Niederschlag erhalten, welcher bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_5\text{Ag}$	Gefunden
Ag	30.33	30.37 pCt.

Ausführlicher über diese Derivate der Paranitrobenzoylessigsäure beabsichtigen wir später in dem Journal of the chemical Society zu veröffentlichen.

187. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen. — Kurze Notizen vermischten Inhalts.

[XI. Mittheilung.]

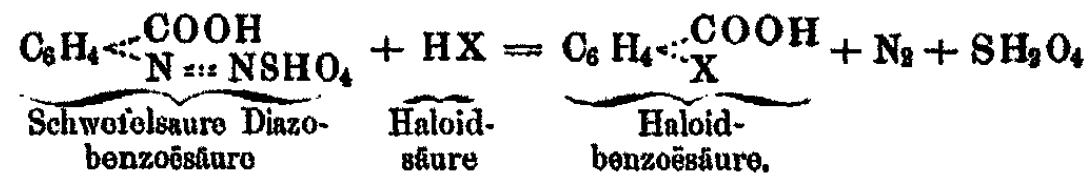
(Eingegangen am 27. März.)

1. Zweckmässige Bereitungsweise der Chlor-, Brom- und Fluorbenzoësäuren.

Zur Darstellung dieser Säuren bedient man sich vielfach einer von mir bereits vor 24 Jahren angegebenen Methode, welche auf der Umsetzung beruht, welche die Diazo-Amidobenzoësäuren beim Erhitzen mit Chlor-, Brom- und Fluorwasserstoffsäure erleiden. Ich habe seitdem gefunden, dass man diese substituirten Benzoësäuren viel vortheilhafter aus den schwefelsauren Diazobenzoësäuren <sup>1)</sup> erhält, indem sich

<sup>1)</sup> Die schwefelsauren Diazobenzoësäuren gewinnt man sehr leicht aus den salpetersauren Diazobenzoësäuren, indem man die letzteren in möglichst wenig kalter, verdünnter Schwefelsäure (gleiche Theile englische Schwefelsäure und Wasser) löst, und die Lösung dann, aufeinanderfolgend, mit starkem Alkohol und Aether versetzt, wodurch sie alsbald in Krystallen abgeschieden werden.

diese letzteren beim Kochen mit den genannten Haloidsäuren geradeauf, und ohne Bildung von Nebenprodukten, nach folgender Gleichung zersetzen:



Man wendet auf 1 Theil schwefelsaurer Diazobenzoësäure 3—5 Theile der betreffenden Haloidsäure an. Nach beendigter Reaktion erhält man einen weissen Krystallbrei von sofort nahezu ganz reiner Chlor-, Brom- oder Fluorbenzoësäure.

Selbstverständlich kann dieses verbesserte Verfahren auch zur Herstellung anderer aromatischer Haloidsäuren Verwendung finden. So habe ich z. B. nach demselben Meta-Fluorhippursäure und Ortho-Fluorzimmtsäure mit Leichtigkeit bereiten können. Letztere Säure, welche nach der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Fl}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{COOH}$  constituirt und über welche bis jetzt noch nichts bekannt geworden ist, bildet lange weisse glänzende Nadeln, die selbst in heissem Wasser nur sehr schwer löslich sind und sich daraus beim Erkalten fast vollständig wieder abscheiden. Von Alkohol wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. Sie kann ohne eine Zersetzung zu erleiden verflüchtigt werden.

Dass sich die schwefelsauren Diazosäuren auch mit Jodwasserstoffsäure in dem angegebenen Sinne umsetzen, geht schon aus früher von mir gemachten Beobachtungen hervor<sup>1)</sup>. In diesem Falle vollzieht sich die Reaktion sogar ohne alle äussere Wärmezufuhr.

## 2. Verbindungen der Meta-Diazobenzoësäure mit Nitromethan, Acetessigsäure und Malonsäure.

Azo-Nitromethan-Benzoësäure,



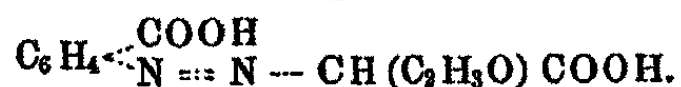
Die Darstellung dieser Säure ist auf Veranlassung von V. Meyer bereits von H. Wald versucht worden<sup>2)</sup>, jedoch ohne besonderen Erfolg, indem es ihm »nicht möglich war, dieselbe ohne Zweifel rein zu erhalten«. Da mir diese Beobachtung auffallend schien, so habe ich H. Wald's Versuch wiederholt, mich dabei aber der reinen salpetersauren Metadiazobenzoësäure bedient. Vermischt man diese in wässriger Lösung mit einer ziemlich verdünnten, ebenfalls wässrigen Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte I, 190.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 393.

von Nitromethan in nicht zu viel überschüssiger Kalilauge, und fügt nach kurzer Zeit zu der sich alsbald stark rothgelb färbenden Mischung Salzsäure im Ueberschuss, so erhält man einen gelbrothen Niederschlag, welcher in der That, wie ich vermuthete, aus reiner Azo-Nitromethan-Benzoesäure besteht. Dieselbe ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether, aber sehr schwer löslich in kochendem Wasser, aus welchem sie in sternförmig gruppirten gelbrothen Blättchen krystallisirt. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen auf einem Platinbleche verpufft dieselbe. Versetzt man ihre ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silber, so fällt ein tief roth gefärbtes, wie es scheint, ganz amorphes Silbersalz aus. Chlorbaryum bewirkt in dieser Lösung keinen Niederschlag.

Azo-Acetessig-Benzoesäure,



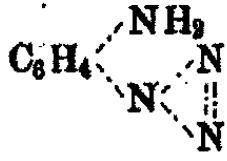
Diese Säure erhält man durch Einwirkung von schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure auf Acetessigsäureäther und zwar verfährt man bei deren Darstellung wie bei derjenigen der vorigen Verbindung. Aus ihrer alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschieden, bildet sie ein aus mikroskopisch kleinen Kügelchen bestehenden, hellgelben Niederschlag. Sie ist selbst in kochendem Wasser fast ganz unlöslich, leicht dagegen in heissem Alkohol, aus welchem sie in kleinen schmalen Blättchen oder Nadelchen krystallisirt. Ihr Geschmack ist bitter. Vorsichtig auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einem gelblichen Oel, welches beim Erkalten wachsartig erstarrt, sich aber in höherer Temperatur unter schwacher Verpuffung, und mit Hinterlassung von viel Kohle zersetzt. Ihr Silbersalz stellt einen hellgelben amorphen Niederschlag dar.

Azo-Malon-Benzoesäure,



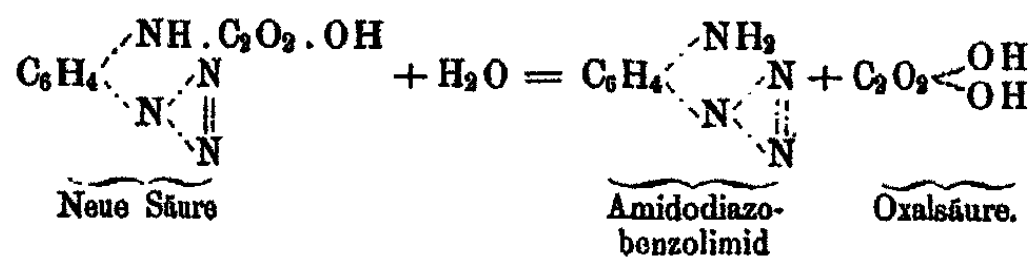
Sie wird nach einer ähnlichen Reaction und unter denselben Bedingungen wie die zuvor beschriebene Säure aus salpetersaurer m-Diazobenzoësäure und Malonsäureäther erhalten, und zwar zunächst als feurig gelbrother amorpher Niederschlag. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem sie leicht löslich ist, scheidet sie sich in mikroskopisch kleinen Nadelchen oder Blättchen aus, die in der Regel zu kleinen Klümpchen vereinigt sind. Auf dem Platinbleche erhitzt, zersetzt sie sich unter starkem Aufschäumen und Bildung von viel Kohle.

## 3. Meta-Amidodiazobenzolimid,



Diese interessante Base habe ich auf folgende Weise erhalten. Behandelt man die von Klusemann beschriebene<sup>1)</sup> *m*-Phenylenoxaminsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$  in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, mit salpetrigsaurem Kalium, so wird sie in eine Diazoverbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{N} \text{Cl} \end{array}$  übergeführt, aus welcher sich leicht, nach bekannten Regeln, das entsprechende Perbromid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{N} \text{Br}_3 \end{array}$  und aus diesem, durch Einwirkung von Ammoniak, eine neue Säure von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$  darstellen lässt. Wird diese neue Säure,

welche aus kochendem Wasser in nahezu fast ganz weissen Nadeln krystallisiert, mit concentrirter Kalilauge zum Kochen erhitzt, so zersetzt sie sich nach folgender Gleichung:



Es ist zweckmässig die Umsetzung in einer mit einem Kühlapparat verbundenen Retorte vorzunehmen und die entstandene Base mit Hülfe von Wasserdampf abzudestilliren.

Das Amidodiazobenzolimid bildet ein gelblich gefärbtes, schwach bittermandelartig riechendes Oel, das, wie erwähnt, mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, sich aber beim Erhitzen für sich explosionsartig zersetzt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und besitzt einen anfangs zuckersüßen, hintennach aber äusserst stark beissenden Geschmack. Seine Salze sind durch bedeutende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Das salzsaure Salz, welches die Formel

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}, \text{HCl}$  besitzt, krystallisiert aus heissem Wasser in

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1261.

schönen weissen, spitzen, rhombischen Blättchen. Aus seiner selbst sehr verdünnten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid ein aus fahlgelben Nadelchen bestehendes Platindoppelsalz aus.

Was die übrigen Eigenschaften dieser Base anbelangt, so zeigt sie eine grosse Uebereinstimmung mit Anilin. Dieselbe lässt sich durch Behandlung ihrer salzsauren Auflösung mit salpetriger Säure aufs Neue diazotiren und die so entstehende Diazoverbindung, welcher

ohne Zweifel die Formel  $C_6H_4 \begin{array}{c} \cdot N=NCl \\ \cdot N \\ \cdot N \end{array}$  zukommt, liefert mit Phenolen

und Aminen, in bekannter Weise, farbstoffartige Azoverbindungen, die mitunter durch sehr bemerkenswerthe Eigenschaften ausgezeichnet sind.

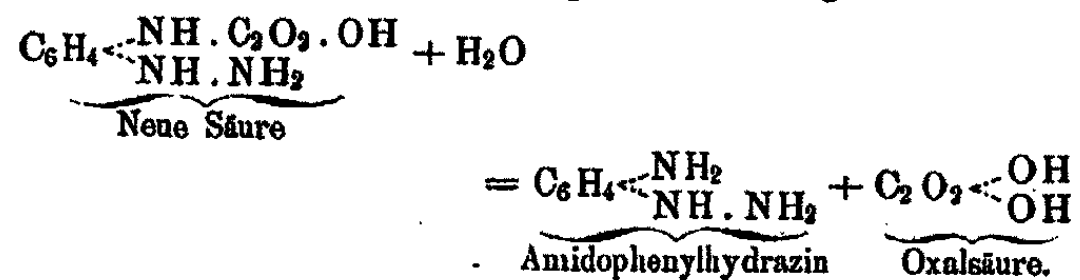
#### 4. Meta-Amidohydrodiazobenzol (Amidophenylhydrazin),



Aus einer wässrigen Lösung der in der vorigen Notiz erwähnten Diazoverbindung  $C_6H_4 \begin{array}{c} \cdot NH \cdot C_2O_2 \cdot OH \\ \cdot N=NCl \end{array}$ , scheidet sich, auf Zusatz

von salzsäurehaltigem Zinnchlorür, alsbald eine neue Säure von ausgesprochener Hydrazinnatur ab. Dieselbe bildet sehr kleine, weisse, krystallinische Körnchen, die sowohl in kochendem Wasser als auch in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich sind, und deren Zusammensetzung wohl mit Sicherheit der Formel  $C_6H_4 \begin{array}{c} \cdot NH \cdot C_2O_2 \cdot OH \\ \cdot NH \cdot NH_2 \end{array}$  ent-

sprechend angenommen werden kann. Kocht man diese Säure, im trockenen Zustande, mit gewöhnlicher starker Salzsäure, so wird sie allmählich gelöst und dabei nach folgender Gleichung zersetzt:



Um das so entstehende Amidophenylhydrazin im freien Zustande zu erhalten, wird die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade nahezu zur Trockene eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst und dann mit starker Kalilauge versetzt, wodurch die Base als dickes Oel abgeschieden wird. Man reinigt sie durch Auflösen in Aether, Entfernung des letzteren durch Destillation auf dem Wasserbade und noch einmaliges Wiederholen dieser Operationen.

Das Amidophenylhydrazin scheint nicht krystallisirbar zu sein. Im trockenen Zustande bildet es, bei gewöhnlicher Temperatur, eine

etwas bräunlich gefärbte, firnissartige Masse, die sich beim Erwärmen in ein Oel verwandelt, das fast ganz geruchlos ist und einen stark bitteren Geschmack besitzt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, aber sehr schwer in Wasser und wird, wenn man es für sich der Destillation unterwirft, fast vollständig zersetzt. Wie die andern Hydrazine ist es ausserordentlich empfindlich gegen Oxydationsmittel und namentlich zersetzt es sich mit Fehling'scher Lösung sofort unter Gasentwicklung und Ausscheidung vom Kupferoxydul.

Mit Mineralsäuren verbindet es sich zu gut krystallisirenden Salzen. Sein salzsaures Salz scheidet sich aus seiner sehr concentrirten wässrigen Lösung durch starke Chlorwasserstoffsäure in zarten spitzen Blättchen ab. Platinchlorid und Goldchlorid werden davon sofort reducirt.

Obwohl ich, was ich zu bemerken nicht vergessen möchte, das Amidophenylhydrazin bis jetzt noch nicht analysirt habe, so zweifle ich doch, eingedenk seiner Bildungsweise und seiner Eigenschaften, keinen Augenblick an der Richtigkeit der dafür aufgestellten Formel. Ich beabsichtige dasselbe, sowie auch die in der vorigen Notiz beschriebene Base, nebst deren Isomeren und Homologen, genauer zu untersuchen.

##### 5. Salzsaures Diazobenzol-Zinnchlorid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>, Sn Cl<sub>4</sub>.

Dieses neue Doppelsalz entsteht, wenn eine concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem Diazobenzol zunächst mit einem etwa gleichen Volumen gewöhnlicher starker Salzsäure und dann mit Zinnchloridlösung vermischt wird, wobei es sich sofort nahezu vollständig in weissen undeutlichen Blättchen ausscheidet. Nachdem man es von der Mutterlauge getrennt und tüchtig mit Salzsäure gewaschen hat, ist es als vollständig rein zu betrachten. Findet man es rathsam, dasselbe umzukrystallisiren, so muss man es in möglichst wenig lauwarmem Wasser lösen, von dem es ziemlich leicht aufgenommen wird, und es dann durch Zusatz von viel sehr starker Salzsäure wieder abscheiden. In Alkohol und namentlich in Aether ist es nur äusserst wenig löslich. Im trockenem Zustande für sich erhitzt zersetzt es sich unter lebhaftem Geräusch, jedoch ohne eigentliche Explosion und Bildung von Chlorbenzol. Mit Wasser gekocht, liefert es unter Stickgasentwicklung Phenol. Längere Zeit an der Luft aufbewahrt, erleidet es eine spontane Umsetzung, wobei es, wie es scheint, zum grössten-

theile in Para-Diphenol,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{matrix}$ , verwandelt wird.

Eine Chlorbestimmung desselben lieferte die folgenden Resultate:

0.574 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0.898 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_5N=NC)_2, SnCl_4$		
Cl <sub>6</sub>	39.39	38.65 pCt.

188. C. Liebermann: Ueber das Verhalten von Benzo- und  $\alpha$ -Naphtochinon gegen Schwefelsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

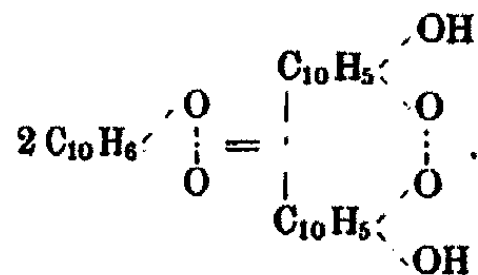
Anlass zu nachstehenden Versuchen gab eine Beobachtung, welche ich beim Uebertreiben von  $\alpha$ -Naphtochinon mit Wasserdampf machte. Diese Art der Reinigung giebt nur bei kleinen<sup>1)</sup> Mengen Naphtochinons befriedigende Ausbeute. Destillirt man grössere Mengen  $\alpha$ -Naphtochinons mit Wasserdampf, so beobachtet man leicht, dass eine Reduktion des Chinons eintritt, wobei die Flüssigkeit sich zuerst milchig trübt, und weiterhin die Ausscheidung nachdunkelnder flockiger Substanz stattfindet, die ihrer Nichtflüchtigkeit wegen in der Retorte zurückbleibt. Deshalb schrieb ich schon früher für diese Operation den der Reduktion entgegenwirkenden Zusatz von etwas Chromsäure und Schwefelsäure (um das gebildete Chromoxyd in Lösung zu halten) vor. Lässt man hierbei die Schwefelsäure etwas concentrirter werden, so bemerkt man von Neuem das Auftreten oft beträchtlicher Mengen grauvioletter nichtflüchtiger Substanz, in welche man bei genügender Concentration der Säure schliesslich das ganze Chinon umwandeln kann.

Diese Erfahrungen machten mir ein weiteres Studium der Reaction erwünscht, da sie mir in naher Beziehung zu derjenigen zu stehen schien, durch welche Stenhouse & Groves<sup>2)</sup> vom  $\beta$ -Naphtochinon zum Dinaphtyldichinhydrin gelangten.

<sup>1)</sup> Grössere Mengen  $\alpha$ -Naphtochinons reinigt man, indem man die Lösung desselben in möglichst wenig Eisessig unter Abkühlung mit einem Uberschuss an Chromsäure versetzt, und nach einigem Stehen das Chinon mit Wasser ausfällt.

<sup>2)</sup> Annalen d. Chemie, Bd. 194, 205.

Hierbei geht, ebenfalls unter dem Einfluss von Schwefelsäure, das rothe  $\beta$ -Naphtochinon in das gleichzusammengesetzte Dinaphtyl-dichinhydrin offenbar in der Weise über, dass Chinonsauerstoffe, durch Fortnahme von Wasserstoffen aus den Naphthalinkernen und dadurch bewirkter gegenseitiger Bindung je zweier der Letzteren zu Dinaphtyl, in Hydroxyle übergehen, entsprechend der Gleichung:



Beim  $\alpha$ -Naphtochinon und, wie sich weiterhin herausstellte, auch beim Benzolchinon, tritt nun unter Umständen ein dem erwähnten äusserlich ganz ähnlicher Vorgang ein, der für die genannten Verbindungen so charakteristisch ist, dass es auffällt, wie derselbe bisher übersehen werden konnte.

Uebergiesst man fein gepulvertes Benzolchinon mit halbverdünnter englischer Schwefelsäure, so löst sich erst alles gelb; nach einigen Minuten wird die Flüssigkeit dunkel und scheidet einen braunvioletten flockigen Niederschlag in solcher Menge ab, dass zuletzt die ganze Masse erstarrt. — Einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu einer eisessigsäuren Lösung von Benzolchinon gesetzt, bewirken dieselbe Umwandlung beim Erwärmen sogleich, in der Kälte bei mehrstündigem Stehen. —  $\alpha$ -Naphtochinon wird am besten in das unlösliche dunkelblaugraue Umsetzungsprodukt umgewandelt, indem man kurze Zeit mit einer Schwefelsäure von 10 Gewth. Wasser auf 12 Gewth. Säure kocht, oder eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung in Eisessig erwärmt oder 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt.

Ich begnüge mich heut damit, im Folgenden die Umsetzungen etwas näher zu beschreiben, wonach die Bildung dieser Verbindungen durch Kohlenwasserstoffkondensation der Chinone klar wird. Auf die Formeln der grossentheils bereits analysirten Verbindungen will ich nicht eingehen, ehe ich die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe noch etwas näher untersucht habe.

Das violette Condensationsprodukt aus dem  $\alpha$ -Naphtochinon bildet ein bei  $270^{\circ}$  noch nicht schmelzendes unlösliches Pulver. Zinkstaub in Eisessig und Salzsäure reducirt es zu einer in Eisessig schwerlöslichen farblosen Verbindung, deren Acetylderivat aus Anilin in haarfeinen Nadelchen krystallisirt. Durch Oxydation mit etwas Chromsäure in Eisessig geht das violette Condensationsprodukt in einen gleichfalls unlöslichen orangen Körper über, welcher offenbar das zugehörige Chinon, aber so dargestellt chromhaltig, ist. Oxydirt man



aber den zuvor nicht getrockneten in kochendem Wasser suspendirten violetten Körper mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, so erhält man das ziegelrothe Chinon gleichfalls, und bei gehöriger Vorsicht stickstofffrei. Dieses Chinon wie der ursprüngliche chinhydrontartig aussehende Körper geben bei Oxydation mit übermangansaurem Kali reichlich Phtalsäure; beim Ueberleiten über glühenden Zinkstaub aber erhält man namentlich aus der violetten Verbindung ziemlich reichlich ein sehr hoch siedendes, glasig erstarrendes, rothes Destillat. Dasselbe besteht aus mehreren Verbindungen, unter denen ich Dinaphtyl und eine in gelben Rosetten krystallisirende, bei 280° schmelzende und mit schön grüner Fluorescenz in Benzol lösliche Substanz nachgewiesen habe.

Das Condensationsprodukt aus dem Benzolchinon ist in Eisessig schwer, in siedendem Alkohol dagegen leicht mit dunkler Farbe und prachtvoll dunkelblauer Fluorescenz löslich, und schmilzt bei 250° noch nicht. Ueber Zinkstaub destillirt gab es kein Benzol, dagegen einen schwerflüchtigen, flüssigen, neben einem krystallisirten weissen, etwas nach Diphenyl riechenden Körper.

Weitere Daten hoffe ich bald mittheilen zu können.

Berlin. Organ. Labarat. d. Techn. Hochschule.

#### 189. H. Tessmer: Ueber die Verbindungen der Polyalkohole mit dem Phenylcyanat.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. März 1885 von Hrn. Liebermann.)

In der Absicht, für die Bestimmung der Zahl der Hydroxyle in Oxyverbindungen ein neues Mittel zu gewinnen, hatte Hr. Professor Liebermann, speciell bei der Fortsetzung seiner Untersuchung des Chinovits, gefunden, dass Phenylcyanat, wie es nach A. W. Hofmann's schönen Untersuchungen mit den monohydrischen, so auch mit den polyhydrischen Alkoholen Glycerin, Erythrit, Mannit und Dulcitol zusammentritt. Da die entstehenden weissen, unlöslichen Verbindungen möglicherweise auch für die Isolirung und Kenntniss der Zuckerarten Interesse haben konnten, so veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann zu einer näheren Untersuchung derselben, deren Ergebnisse ich hier schon jetzt mittheile, da Hr. Prof. Hofmann in No. 4 der Berichte (S. 518) auf in seinem Laboratorium in Gang befindliche, vielleicht in derselben Richtung liegende, Versuche hinweist.

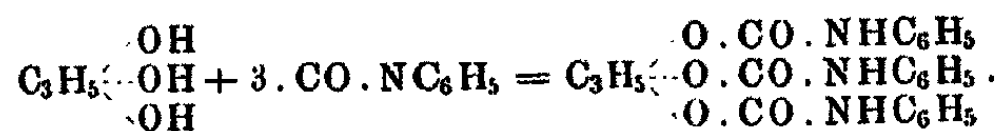
Phenylkarbaminsäureglycerid,  $C_3H_5(O.CO.NHC_6H_5)_3$ .

Diese Verbindung, und mut. mut. die folgenden, stellt man am zweckmässigsten in der Weise dar, dass man 1 Molekül Glycerin mit 3 Molekülen Phenylecyanat im Kölbchen auf dem vorgewärmten Sandbade rasch zum Sieden erhitzt. Hierbei tritt mit Beginn des Siedens eine Reaktion ein, welche man unter Schütteln und gelindem Erwärmen zu Ende führt. Zu langes Erhitzen wirkt ungünstig, indem sich dabei mehr oder weniger Diphenylharnstoff bildet. Aus der zu einem weissen Brei erstarrten Masse entfernt man durch wenig absoluten Aether oder besser Benzol etwas unangegriffenes Phenylecyanat, nimmt nach Verjagen des Aethers oder Benzols mit kaltem Wasser einen etwaigen Rückhalt an Glycerin fort und krystallisirt aus Alkohol um, wobei man den schwer löslichen, etwas Diphenylharnstoff enthaltenden Theil entfernt.

Die Verbindung bildet ein weisses, in Chloroform, Aceton und Aether lösliches, in Benzol sehr schwer lösliches, elektrisches Pulver. Von Wasser wird es nur beim Kochen in geringer Menge gelöst, aber sonst nicht verändert. Aus Alkohol erhält man es in feinen Nadelchen, welche bei  $160-180^\circ$  schmelzen und von den grösseren Nadeln etwa beigemischtem Diphenylharnstoff leicht unterscheidbar sind.

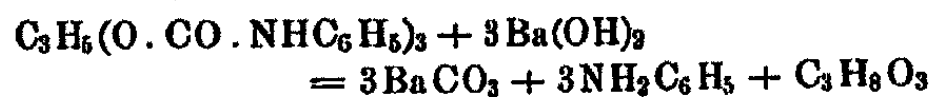
	Gefunden		Ber. für $C_3H_5(O.CO.NHC_6H_5)_3$
C	64.15	—	64.14 pCt.
H	5.31	—	5.12 »
N	10.01	9.87	9.36 »

Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung:



Die Verbindung ist, wie auch die weiterhin beschriebenen Analogen, sehr beständig. Selbst von Barytwasser oder von Salzsäure wird sie sogar beim Kochen nur wenig zersetzt. Um eine über die Constitution Aufschluss gebende vollständigere Spaltung herbeizuführen, wurde sie daher mit ihrem zweiundeinhalbfachen Gewicht gepulverten Baryhydrats und wenig Wasser im Rohr auf  $150^\circ$  erhitzt. Die Zersetzung ist vollkommen; ausser kohlenurem Baryum wurden Anilin und Glycerin im ungefähr richtigen Mengenverhältniss erhalten.

Die Zersetzung findet also nach der Gleichung:



statt.

Die Schwerlöslichkeit und Beständigkeit dieser und der analogen Verbindungen lässt dem Zweifel Raum, ob sie nicht etwa statt als

Phenylcyanate als die polymeren Cyanurate oder Allophanate aufzufassen seien, wie ja auch Baeyer<sup>1)</sup> seine aus Glycerin und Cyansäure analog entstehende Verbindung als Allophanat bezeichnet. Gegen die Auffassung dieser Verbindungen als Allophanate spricht deren prozentische Zusammensetzung, obwohl die Differenzen mit den gefundenen Zahlen nicht gerade grosse sind:

		Berechnet für	
		Glycerinmonoallophanat	Glycerindiallophanat
$C_3H_5 \left\langle \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (O \cdot CO \cdot NC_6H_5 \cdot CO \cdot NHC_6H_5) \end{array} \right\rangle$			$C_3H_5 \left\langle \begin{array}{l} (OH) \\ (O \cdot CO \cdot NC_6H_5 \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_2 \end{array} \right\rangle$
C	61.8		65.5 pCt.
H	5.5		4.9 »
N	8.5		9.8 »

Für die Auffassung als Cyanurate, deren Zusammensetzung von der der Cyanate überhaupt nicht verschieden ist, liessen sich beweisende Momente bisher nicht auffinden.

**Phenylkarbaminsäureerythrid,  $C_4H_6(O \cdot CONHC_6H_5)_4$ .**

Darstellung wie beim Glycerid, unter Anwendung von 4 Molekülen Cyanat auf 1 Molekül Erythrit. Nach dem Ausziehen mit Wasser wurde bei der Schwerlöslichkeit der Verbindung mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Es bildet eine weisse, mikrokristallinische Masse, die in Benzol, Aether, Alkohol, Aceton, Essigäther selbst in der Hitze schwer löslich ist. Im Capillarröhrchen wird sie gegen 210° weich und schmilzt bis 215° unter Gasentwicklung.

		Berechnet für	
		$C_4H_6(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_4$	
Gefunden			
C	63.66		64.21 pCt.
H	5.27		5.02 »
N	9.25		9.36 »

Mit Baryt im Rohr zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Anilin und Erythrit.

**Phenylkarbaminsäuremannitid,  $C_6H_8 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ (O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_3 \end{array} \right\rangle$ .**

Die Verbindung, aus 1 Molekül Mannit auf 6 Moleküle Phenylcyanat dargestellt, gleicht der vorigen sehr. Nach vorherigem Weichwerden gegen 250° schmilzt sie bis 260° unter Gasentwicklung. Ihre Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 160.

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{OCONHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}_6$	$C_6H_5(OCONHC_6H_5)_6$
C	63.19	62.88	62.67	63.32	64.29 pCt.
H	5.27	5.27	5.09	5.03	4.91 »
N	8.76	—	—	9.01	9.38 »

zeigt, dass von den 6 Hydroxylen nur 5 durch den Phenylkarbaminsäurerest ersetzt sind. Die Verbindung ist wieder sehr schwer zersetzlich, ihre Zerlegung mit Baryt, unter denselben Bedingungen wie die des Glycerids bewerkstelligt, ergab einen anscheinend glatten Zerfall in Kohlensäure, Anilin und Mannit, die einzeln isoliert wurden.

Phenylkarbaminsäuredulcitolid,  $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{OCONHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}_6$ .

Darstellung und Reinigung wie oben. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Sie schmilzt, nach vorherigem Erweichen gegen 250°, bis 252° unter Gasentwicklung. Baryt zerlegt sie in Kohlensäure, Anilin und Dulcitol.

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}_6$	
C	63.39		63.32 pCt.	
H	5.25		5.03 »	
N	9.07		9.01 »	

Phenylkarbaminsäurechinovid,  $C_6H_5O(O \cdot \text{CONHC}_6H_5)_3$ . (?)

Die Substanz scheidet sich bei der Darstellung etwas schleimig aus. Mit etwas Benzol wird überschüssiges Phenylcyanat fortgenommen. Sie ist schon in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, wird so von etwaigen Verunreinigungen getrennt, und dann durch Wasserzusatz in farblosen Flocken gefällt.

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_6H_5O(O \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6H_5)_3$	
C	63.07		64.16 pCt.	
H	5.93		5.34 »	
N	7.66		8.31 »	

Aus den gefundenen Zahlen ist noch nicht recht deutlich ersichtlich, ob das Additionsprodukt des Chinovits mit 2 oder mit 3 Molekülen Phenylcyanat vorliegt, da die prozentische Zusammensetzung beider nahe zusammenliegt.

Während man nach dem Vorstehenden annehmen sollte, dass das Phenylcyanat so in gleicher Weise auf alle Glieder und näheren Ab-

kömlinge der Zuckergruppe reagirt, ist dies doch keineswegs der Fall. So bleibt der Quercit beim Sieden des Phenylcyanats unverändert, und auch das Saccharin verhält sich ähnlich, obwohl es sich im Phenylcyanat löst. Ob bei höherer Temperatur Reaktion eintritt habe ich noch nicht festgestellt. Zu den Reaktionen gegen Phenylcyanat werden sich die polyhydrischen Verbindungen um so weniger eignen, je leichter sie beim Siedepunkte des Phenylcyanats Wasser abspalten, welches das Phenylcyanat angreift. Von derartigen Zuckern habe ich bisher nur den Traubenzucker untersucht. Hierbei wurde kein Phenylkarbamat, sondern Diphenylharnstoff erhalten, wie der Schmelzpunkt und die charakteristische Krystallisationsart aus Alkohol deutlich erkennen liessen.

Nach den Erfahrungen am Phenylcyanat schien es nicht unmöglich, dass das Phenylsenföl ähnliche Verbindungen ergeben möchte. Ein Versuch, den Herr Volkmann im hiesigen Laboratorium in Folge dessen mit Senföl und Glycerin anstellte, lieferte zwar ein hübsch krystallisiertes Reaktionsprodukt, das sich aber bei der näheren Untersuchung und bei der Analyse als Diphenylthioharnstoff herausstellte.

	Gefunden		Berechnet für $\text{CS}(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_5)_2$
C	69.0	68.5	68.4 pCt.
H	5.5	5.7	5.3 »
N	12.5	12.8	12.3 »
S	12.8	—	14.0 »

Das Glycerin wirkt also hier durch Wasserabgabe zersetzend auf das Senföl ein:



wie auch die Bildung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bei der Reaktion zeigte. Der bei den obigen Reaktionen des Phenylcyanats bisweilen als Nebenprodukt beobachtete Diphenylharnstoff hat denselben Ursprung.

Berlin. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

190. Alex. Naumann: Ueber die Kahlbaum'sche sogenannte  
»specifische Remission« als Ausdruck der Abhängigkeit der  
Siedetemperatur vom Luftdruck.

(Eingegangen am 28. März.)

G. Kahlbaum<sup>1)</sup> hat das Sieden zahlreicher organischer Flüssigkeiten in einer Platinblase unter Luftdurchleiten bei verschiedenen sehr niedrigen Drucken im luftverdünnten Raum und dann für jeden Fall auch bei 760 mm untersucht. Die gefundenen Zahlen wurden der Art graphisch dargestellt, dass auf der Abscissenaxe eines Coordinatensystems die Druckhöhen und als Ordinaten die entsprechenden Siedetemperaturen aufgetragen, die so gewonnenen Punkte durch eine stetige gekrümmte Linie zu der Siedekurve verbunden und diese bis zum Drucke von 760 mm verlängert wurde, unter Behandlung der Kurve als gerade Linie für die Punkte über  $\pm 100$  mm. Die Betrachtung dieser Kurven führte dann zu einer Reihe von a. a. O. mitgetheilten Schlüssen.

Kahlbaum hat aber ferner geglaubt durch die Einführung einer neuen Grösse, der »specifischen Remission«, deren Werthe ebenfalls als Kurven dargestellt wurden, einen besonders ausgiebigen Einblick in die Wechselbeziehungen zwischen Siedetemperatur und Druck sowohl für die nämliche als auch für verschiedene Verbindungen gewonnen zu haben.

Die folgenden kurzen Darlegungen sollen zeigen, dass die Verhältnisse und Regelmässigkeiten, welche Kahlbaum aus der Vergleichung der specifischen Remissionen folgert, entweder viel sicherer und deutlicher schon aus den ursprünglichen Siedepunktskurven erhellen, oder in weitaus bezeichnenderer Gestaltung nach der bislang üblichen Betrachtungsweise sich ergeben, oder ganz werthlos sind.

Kahlbaum nennt specifische Remission das Verhältniss der Siedetemperaturabnahme zu der entsprechenden Druckabnahme, wobei immer vom Siedepunkt bei 760 mm Druck ausgegangen wird. Es sei  $S$  der Siedepunkt beim Druck  $p = 760$  mm und  $S_1$  der Siedepunkt beim Druck  $p_1$ , so ist die specifische Remission  $\frac{S - S_1}{p - p_1}$ .

Durch die Vergleichung seiner ursprünglichen Versuchswerthe war Kahlbaum zu dem Ergebniss gelangt: »Die Siedekurven sind für

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1883, XVI, 2476 bis 2484 und 1884, XVII, 1245 bis 1272; ausführlicher mit Zeichnungen und vielen Kurventafeln in einer Sonderschrift: »Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen«. Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig, Joh. Ambr. Barth 1885.

alle Körper verschieden, doch tritt die Verschiedenheit, die zwar im ganzen Verlauf ausgedrückt ist, erst bei niederem Druck besonders deutlich hervor; und: »Die Siedetemperatur nimmt erst vom Druck  $\pm 50$  mm an bedeutend ab. Ein Sieden im halben oder viertels Vacuum ist werthlos.« Hiernach muss es schon von vornherein ganz besonders Wunder nehmen, dass trotzdem Kahlbaum die Siedepunktabnahmen auf einen Druck von 760 mm bezieht, dass Er das Wesen der Verhältnisse und Regelmässigkeiten von einem äusserst entfernten Standpunkte aus am besten wahrnehmen zu können wähnt, obgleich nach seiner eigenen Meinung auf dem weiten Wege dorthin, wenigstens von  $\pm 100$  mm bis 760 mm, nichts Werthvolles liegt.

Wenn ferner Kahlbaum die Ueberzeugung ausspricht: »Zweifels- ohne ist der Druck 760 mm, den als Normaldruck anzunehmen man sich gewöhnt hat, ein ziemlich willkürlich gewählter«; so darf man um so mehr erstaunt sein, warum Kahlbaum des Vergleichs halber die specifischen Remissionen nicht auch einmal auf einen anderen Druck, z. B. auf 100 mm bezogen hat, zumal Derselbe gerade von  $\pm 100$  mm bis zu 760 mm ohnehin die Siedekurven nur durch eine gerade Linie darstellt. Bei Anstellung dieses vergleichenden Versuchs würde Kahlbaum nicht die gleichen Beziehungen zwischen den Differenzen der specifischen Remissionen mit dem Ausgangspunkt 100 mm gefunden haben, wie derjenigen mit dem Ausgangspunkt 760 mm. Er würde die Entdeckung gemacht haben, dass seine willkürliche Betrachtungsweise nur in entferntem Zusammenhang mit dem wirklichen Verlauf der Kurven steht, welcher für jeden Punkt derselben nicht einfacher und unmittelbarer bezeichnet werden kann als durch den jeweiligen Neigungswinkel zur Abscissenaxe, dessen Tangente zugleich das Verhältniss der Siedepunktzunahme zur Druckzunahme, den Differentialquotienten ausdrückt. Freilich würde Kahlbaum bei diesem Vergleich die Grössenänderungen der beiderseitigen specifischen Remissionen in gleichem Sinne wahrgenommen haben, da sein Verfahren der Verquickung mit Unwesentlichem zwar die vorhandenen für den jeweiligen Verlauf der Kurven bezeichnenden Merkmale fast bis zur Unkenntlichkeit abschwächt, immerhin aber die unmittelbaren Folgerungen des allgemeinen Erfahrungssatzes nicht ganz zu verwischen vermag, dass die gleichen Druckänderungen zugehörigen Siedetemperaturänderungen mit steigendem Druck abnehmen.

Fasst man die Kahlbaum'sche specifische Remission geometrisch auf, so ist das Verhältniss  $\frac{S - S_1}{p - p_1}$  nichts anderes als die Tangente des Winkels, welchen die durch die Endpunkte der Ordinaten  $S$  und  $S_1$  gehende gerade Linie mit der Abscissenaxe bildet. Da nun die mit zunehmendem Druck stets ansteigende Siedepunktskurve concav zur Abscissenaxe ist und  $S$  für den nämlichen Körper stets das

gleiche bleibt, so müssen für abnehmende  $S_1$  die Winkel und somit auch deren Tangenten immer grösser werden.

Will man den Verlauf der Siedekurve durch eine Winkelfunktion darstellen, so liegt doch nichts näher und führt nichts besser zum Ziele, als für jeden Punkt derselben den vorhin schon erwähnten Winkel zu Grunde zu legen, welchen die Kurve selbst mit der Abscissenaxe bildet. Die Tangente eines solchen Winkels würde für zwei so nahe gelegene  $S_1$  und  $S_2$ , dass die gerade Verbindungslinie ihrer auf der Kurve gelegenen Endpunkte mit dem zwischen diesen liegenden Kurvenstück als zusammenfallend angesehen werden darf, das Verhältnis  $\frac{S_1 - S_2}{p_1 - p_2}$  darstellen, also unmittelbar das Verhältnis der Siedepunkt-

änderung zur Druckänderung für zwei nahe gelegene Drucke und zugehörige Siedepunkte, oder mit einem anderen Worte den Differentialquotienten  $\frac{dS}{dp}$ , das Verhältniss einer sehr kleinen Siedetemperatur-

änderung zu der zugehörigen Druckänderung für den betreffenden sehr kleinen Kurvenabschnitt. Auch diese Winkel der verschiedenen kleinen Kurvenabschnitte zur Abscissenaxe werden mit abnehmendem  $S$  immer grösser. Dieselben sind aber an sich schon und besonders für niedere Drucke bedeutend grösser als die entsprechenden den Kahlbaum'schen spezifischen Remissionen zu Grunde liegenden sekundären Winkel. In Folge dessen werden ihre Tangenten in wesentlich anderen Beziehungen stehen als die Kahlbaum'schen spezifischen Remissionen und zwar gerade für den Verlauf der Kurve bei niedrigeren Drucken, welchem ja Kahlbaum fast ausschliesslichen Werth beilegt.

Wie wenig sich Kahlbaum über die eigentliche Bedeutung seiner spezifischen Remissionen klar ist und dadurch deren Berechtigung als »Forschungsmethode« überschätzt, ergibt sich z. B. in schlagender Weise aus folgendem besonders betonten Resultate und seiner Auffassung desselben: »Im gleichen Sinne wie der Siedepunkt eines Körpers durch Ein- oder Austreten eines Atoms oder Atomkomplexes geändert wird, ändert sich auch die spezifische Remission. So einfach dieses Abhängigkeitsverhältniss ist, so ist es doch nicht, wie es wohl scheinen möchte, selbstverständlich.«

Und doch ist es selbstverständlich! da ja die Versuche, deren Ergebnisse durch die Curven dargestellt werden, lehren, dass die Differenzen der Siedepunkte und zwar nicht allein homologer Körper bei niederem Druck geringer sind als bei gewöhnlichem Luftdruck und überhaupt mit steigendem Drucke zunehmen. Wäre sich Kahlbaum bewusst gewesen, dass seine spezifischen Remissionen die Tangenten der Winkel darstellen, welche die Verbindungslinien der den Drucken  $p$  mm und 760 mm entsprechenden Siedepunktordinatenendpunkte mit der Abscissenaxe bilden, so würde ihn die einfache Konstruktion



dieser Winkel belehrt haben, dass derjenige für die höher siedende Substanz stets grösser ist als derjenige für die niedriger siedende, und er hätte so äusserst bequem die obige Beziehung erschliessen können. In gewöhnlicher Sprache und in üblicher Anschauungsweise, welche den Kahlbaum'schen Begriff »specifische Remission« nicht kennen, drückt sich aber das ganze Verhältniss noch viel einfacher und anschaulicher, und zwar in verschiedenen beliebigen Variationen, folgendermassen aus: da die Siedepunktdifferenzen zweier Körper mit steigendem Druck zunehmen: so steigt, von zu gleichem Druck gehörigen Punkten an, die Siedetemperaturcurve des höher siedenden Körpers steiler an als diejenige des niedriger siedenden; oder, so ist das Verhältniss der Siedepunktzunahme zur Druckzunahme für den höher siedenden Körper grösser als für den niedriger siedenden; oder, so sind die entsprechenden Differentialquotienten, welche identisch sind mit den Tangenten der Neigungswinkel entsprechender Curvenstücke zur Abscissenaxe, für den höher siedenden Körper grösser als für den niedriger siedenden.

Ohne Zweifel wird sich Kahlbaum an die wiederholt angedeutete übliche Betrachtungsweise anlehnen und seine specifischen Remission als hinderlichen Ballast über Bord werfen müssen, um bezüglich des Abhängigkeitsverhältnisses der Siedetemperatur vom Luftdruck in seinen jedenfalls werthvollen Versuchsergebnissen weitere Beziehungen und Gesetzmässigkeiten zu erkennen, welche mit denselben in engem wesentlichen Zusammenhange stehen. Den dem Drucke von 0mm entsprechenden Siedepunkt würde er durch Construction der Differentialquotientencurve und weitere Ausdehnung derselben mit demjenigen Genauigkeitsgrade finden können, den Construction und die ihr zu Grunde liegenden Beobachtungswerthe überhaupt zu erreichen gestatten. Der von ihm gewählten Bestimmung desselben durch Verlängerung der Curve der specifischen Remissionen darf nach vorstehenden Ausführungen die Verlängerung der ursprünglichen Siedepunktcuren his zum Durchschnitt mit der Ordinatenaxe entschieden vorgezogen werden.

Hiermit glaube ich dem oben vorgesteckten Ziele zur Genüge entsprochen und nachgewiesen zu haben, dass sich Kahlbaum bezüglich des Werths seiner »specifischen Remission« in eine irreleitende Selbsttäuschung verstrickt hat. Wenn ich auch nicht voraussetzte, dass diese sich auf die Leser seiner betreffenden Entwicklungen übertragen werde, so wollte ich doch Letzteren und Herrn Kahlbaum selbst durch die vorgelegten kurzen Andeutungen die Urtheilsbildung erleichtern, die wohl zu keinem andern Schlusse führen wird, als dass die Einführung des Kahlbaum'schen Begriffs der specifischen Remission ein verfehltes Beginnen ist.

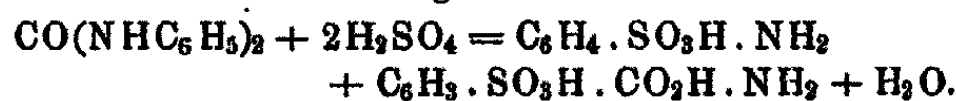
Giessen, 27. März 1885.

191. W. Hentschel: Ueberführung von Carbanilsäureäther in Amidobenzoëssäure.

(Eingegangen am 16. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer kurzen Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Carbanilid berichtet; das letztere zerfällt bei dieser Einwirkung in Sulfanilsäure und Amidobenzoëlsulfosäure; ich führte auch an, dass sich die beiden Säuren durch Eindampfen ihrer Baryumsalze trennen lassen, indem das zuerst und schon in der Hitze sich ausscheidende Baryumsalz einen Baryumgehalt aufwies, welcher sich dem für Amidobenzoëlsulfosäure berechneten nahezu gleichstellt. In Lösung bleibt das Baryumsalz der Sulfanilsäure, welches sich bei weiterem Eindampfen in langen prismatischen Krystallen ausscheidet; die hieraus gewonnene Sulfanilsäure wurde unter Anderem durch eine Schwefelbestimmung identificirt.

Ich habe es zum Schluss jener Abhandlung versucht, den gedachten Verlauf dieses Processes durch folgendes Schema zu veranschaulichen:



Ich habe mich überzeugt, dass zur glücklichen Ausführung dieses Processes eine dem Siedepunkte des Wassers naheliegende Temperatur erforderlich sei; erwärmt man die Mischung von Säure und Carbanilid nur wenig mehr, so tritt viel Kohlensäure aus und es resultirt ein einheitliches Produkt — Sulfanilsäure — entsprechend der geläufigen, wohl allenthalben verzeichneten Meinung, dass Anilide mit Schwefelsäure Sulfanilsäure liefern. Ich habe die Menge der hierbei austretenden Kohlensäure bestimmt und auch eine Baryumbestimmung des nach Ausfällung der Schwefelsäure gewonnenen sulfanilsauren Baryts ausgeführt, wobei ich folgende Zahlen gefunden habe:

I. 4.5398 g Carbanilid wurden mit 35 g reiner concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt (bei raschem Erhitzen auf 150° tritt sehr stürmische Kohlensäureentwicklung ein), das entweichende Gas über Chlorcalcium getrocknet und in Kalilauge aufgefangen; es fand sich eine Kohlensäuremenge von 0.8799 g, entsprechend 19.38 pCt. Kohlensäure, gegenüber einer berechneten Procentzahl von 20.75.

II. 1.8700 g des Baryumsalzes gaben 0.9038 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.53185 g oder 28.42 pCt. Baryum; für (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ba berechnet 28.48 pCt. Baryum.

Es ist mir nun durch Trennung der Baryumsalze nicht gelungen, grössere Mengen reiner Amidobenzoëlsulfosäure zu gewinnen, weil

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1884, p. 1287.

die Trennung der Salze nur schwierig und unvollkommen gelingt; nur die ersten in der Hitze abgeschiedenen Partien des Salzes sind nahezu rein, im Uebrigen zeigen die Baryum-, wie auch die Bleisalze, eine entschiedene Neigung zum Zusammenkrystallisiren; nach längerem Bemühen habe ich von einer glatteren Trennungsmethode abgesehen; ich konnte das um so eher, als es mir mittlerweile gelungen war, aus anderem Ausgangsmaterial einen einheitlichen Körper zu gewinnen, dessen Reindarstellung keine Schwierigkeiten bot.

Die Erwägung lag nahe, dass bei Anwendung einfach phenylirten Harnstoffs sich nur Amidobenzoësulfosäure bilden könnte, da der zweite kohlenstofffreie Phenylrest hier fehlt; freilich hat sich diese Meinung nicht bestätigt, dafür brachte mich aber die Fortsetzung ähnlicher Bemühungen zu einem befriedigenden Resultate. Phenylharnstoff löst sich fast augenblicklich in rauchender Schwefelsäure (ich habe 1 Theil Harnstoff auf 4 Theile Schwefelsäure angewendet), es tritt heftige Erwärmung ein, die bei zu raschem Eintragen des Harnstoffs leicht zum Auftreten starker Kohlensäureströme sich steigern kann, weshalb mit Vorsicht verfahren wurde; mit der Lösung ist auch eine Umsetzung vollzogen, in Wasser erfolgt keine oder nur eine schon beim Schütteln lösliche Ausscheidung; nach der Fällung der Schwefelsäure durch Bleicarbonat und Einengung der bleihaltigen Lösung erhält man eine krystallinische Ausscheidung, welche aus einem Gemenge von sulfanilsaurem und amidobenzoësulfosaurem Baryt besteht; der Bleigehalt deutete constant auf eine Mischung gleicher molekularer Gewichte der Salze; ich fand 34.4 pCt. Blei, es berechnet sich für jenes Gemenge im Verhältniss von 1:1 Molekül 34.98 pCt.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenylharnstoff vollzieht sich deshalb möglicherweise unter Abspaltung von Harnstoff; ich habe den betreffenden Nachweis nicht angetreten.

Das gewünschte Resultat zeigte sich bei Anwendung von Carbanilsäuremethylether. Die Aether der Carbanilsäure werden gewöhnlich durch Einwirkung von Anilin auf ätherische Lösungen der Chlorameisensäureäther gewonnen; ich habe ein viel schöneres und überraschendes Resultat durch Zusammenschütteln der beiden Körper mit Wasser erhalten; es ist zweckmässig, einen kleinen Ueberschuss von Anilin anzuwenden und denselben nach dem Zusammenschütteln durch Zusatz von etwas Salzsäure zu lösen; beim Erkalten erstarrt der bei Anwendung grösserer Mengen geschmolzene Aether zu einem rein weissen Krystallkuchen, während sich aus der wässrigen Lösung gleichzeitig grosse prismatische Krystalle absetzen. Der abgetrocknete Kuchen liefert zerrieben ein weisses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 47° C., welchen Schmelzpunkt auch die aus der Lösung abgeschiedenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle zeigten.

Ich habe mich durch eine Verbrennung von der Reinheit des Körpers überzeugt.

0.2744 g Substanz gaben eine Gewichtszunahme des Kallapparates um 0.6405 g, entsprechend 0.17468 g oder 63.66 pCt. Kohlenstoff und 0.1572 g Wasser, entsprechend 0.01746 g oder 6.36 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$		
C	63.57	63.66 pCt.
H	5.96	6.36 »

Der Carbanilsäureäther löst sich ebenso leicht in rauchender Schwefelsäure wie Phenylharnstoff; es genügen 2, höchstens 3 Theile der Säure auf 1 Theil des Aethers; auch hier tritt Erwärmung ein und muss zur Vermeidung des Freiwerdens von Kohlensäure langsam oder unter Abkühlung operirt werden. Zuweilen ist die Operation nach dem Eintragen des Aethers beendet; ist das nicht der Fall, was am Auftreten einer Trübung beim Eintragen der schwefelsauren Lösung in Wasser erkannt wird, so genügt zur Vollendung der Umsetzung ein geringes Erwärmen bis zum Auftreten der ersten Kohlensäureblasen zur Vollendung der Umsetzung.

Nachdem die dickflüssige Lösung in Wasser gegossen und alle Schwefelsäure durch überschüssiges reines kohlen-saures Blei entfernt worden ist, erhält man eine wasserhelle Bleisalzlösung, welche bei starker Einengung zu einem Brei von prismatischen Krystallen erstarrt.

Diese Krystalle zeigen nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  einen Bleigehalt von 31.15 pCt.

(1.1459 g der Substanz gaben 0.5226 g  $\text{PbSO}_4$ , entsprechend 0.3570 g Pb); für den Methyläther des amidobenzoösäuresulfosauren Bleisalzes berechnet sich der Metallgehalt auf 31.04 pCt. Pb.

Die durch Schwefelwasserstoff entbleite Salzlösung lieferte beim Eindampfen eine in prismatischen Krystallen sich abscheidende Säure, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und durch Eintrocknen der wässrigen Lösung gewonnen wurde, da sie wegen ihrer Leichtlöslichkeit nur wenig Neigung zum Krystallisiren zeigt. 50 g Carbanilsäureäther lieferten zwischen 50 und 60 g dieser Substanz. Dieselbe wurde ohne Zersetzung zu erleiden bei  $110^\circ$  getrocknet; sie schmilzt vorübergehend bei  $188^\circ$ , indem gleichzeitig viel Kohlensäure austritt, bei weiterem Erhitzen — schon bei  $260^\circ$  — tritt Harzbildung und endlich unter starkem Aufblähen Verkohlung ein.

Die nachstehend verzeichneten analytischen Bestimmungen haben die vorausgesetzte Natur des Körpers bestätigt.

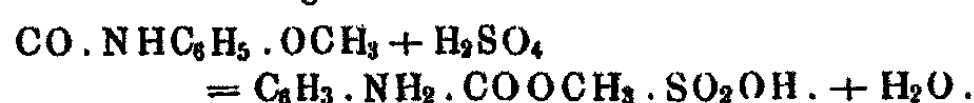
I. 0.4051 g Substanz gaben elementaranalytisch verbrannt 0.6186 g Kohlensäure, entsprechend 0.1687 g oder 41.64 pCt. Kohlenstoff und 0.1516 g Wasser, entsprechend 0.01684 g oder 4.15 pCt. Wasserstoff.

II. 0.6088 g Substanz gaben 30.7 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 6.5° C. und einem Barometerstand von 750.65 mm, entsprechend 0.0368 g oder 6.06 pCt. Stickstoff.

III. 0.4324 g Substanz mit Salpetersäure in geschlossenen Rohr gaben 0.4340 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.0596 g oder 13.77 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> .CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> .SO <sub>3</sub> H.
C	41.64	41.56 pCt.
H	4.15	3.90 »
N	6.06	6.06 »
S	13.77	13.85 »

Diese ziffermässigen Belege wie auch das ganze Verhalten des Körpers haben mich überzeugt, dass ich es wirklich mit einem amidobenzoösulfosauren Methyläther zu thun habe, dessen Entstehung aus Carbanilsäureäther in folgender Weise zu formuliren ist:



Diese Reaktion hat für mich ein besonderes Interesse, weil ich vom Carbanilsäureäther ausgehend schon vor längerer Zeit eine Synthese der Amidobenzoösäure angestrebt habe, nur in der täuschenden Voraussetzung, dass diese auf einer intermolekularen Umlagerung beruhende Synthese durch Einwirkung von Alkalien auf den Carbanilsäureäther zu erreichen sei. Ich bin auf diesem Wege zu einem Derivate des Guanidins gelangt. Auf Grund welcher Voraussetzungen ich diese Synthese nunmehr durch Säurewirkung angestrebt und gefunden habe, ist bereits in der eingangs dieser Abhandlung citirten Mittheilung angeführt worden.

Ich komme noch mit ein paar Worten auf den Methyläther der Amidobenzoösulfosaure zurück, bemerke aber, dass ich keine weiteren Derivate desselben dargestellt habe, da es mir nur auf den angeführten prinzipiellen Nachweis ankam.

Der Aether schmilzt, wie schon angeführt etwas unter 190° und giebt hierbei viel Kohlensäure ab; es entbindet sich auf 1 Molekül desselben 1 Molekül Kohlensäure.

8.1658 g der Substanz lieferten 1.6589 g Kohlensäure entsprechend 20.31 pCt.; für 1 Molekül Kohlensäure berechnet sich die Prozentziffer 19.05; die Gasentwicklung beginnt schon bei 160°. Die Schmelze ist in heissem Wasser löslich und scheidet beim Erkalten rhombische Platten aus, deren Habitus sie als Sulfanilsäure erkennen lässt; ich habe die Säure mit Baryumcarbonat neutralisirt und durch Metallbestimmungen jene Meinung bestätigt gefunden; zwei Präparate (verschiedene Krystallisationen) bei 110° getrocknet zeigten 28.35 und 28.44 pCt. Baryum; für sulfanilsauren Baryt berechnen sich 28.40 pCt. Baryum. Es hatte sich

neben der Sulfanilsäure noch ein nicht näher untersuchtes basisches Oel gebildet, welches sich aus der Mutterlauge von den Sulfanilsäurekrystallen auf Zusatz von Natronlauge ausschied.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder Salzsäure auf 150°, letzteres im geschlossenen Rohr, entwickelt der Aether viel Kohlensäure und es resultirt Sulfanilsäure; das durch Schwefelsäure gewonnene Produkt habe ich durch eine Schwefelbestimmung identificirt: 0.4704g der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0.6088 g BaSO<sub>4</sub> entsprechend 0.08965g oder 17.8 pCt. Schwefel; für Sulfanilsäure berechnen sich 18.4 pCt. Schwefel.

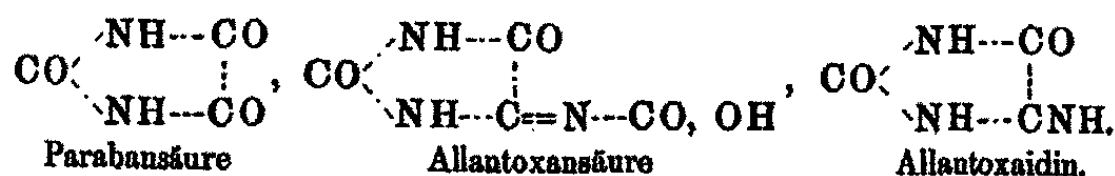
Auf Grund der vorstehend mitgetheilten Untersuchung ist der Lehrsatz, dass Anilide mit Schwefelsäure Sulfanilsäure geben, dahin zu beschränken, dass die Anilide der Kohlensäure unter bestimmten Bedingungen substituirte Amidobenzoësäuren liefern.

Jena, den 15. März 1885.

192. J. Ponomarew: Ueber die synthetische Bildung von Allantoxansäure aus Parabansäure.

(Eingegangen am 19. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Abhandlung »zur Geschichte der Harnsäure-Derivate<sup>1)</sup>« habe ich die Meinung ausgesprochen, dass die Allantoxansäure und Allantoxidine in nahem Zusammenhange mit Parabansäure stehen. Ich habe diese Meinung gestützt auf die Bildung der Allantoxansäure beim Oxydiren des Allantoins in alkalischer Lösung, sowie auf das chemische Verhalten der Allantoxansäure und seines nächsten Derivates, des Allantoxaidins. Ich betrachtete nämlich Allantoxansäure und Allantoxaidin als Parabansäure, worin ein Atom Sauerstoff durch Carbaminsäurerest (in Allantoxansäure) und durch Imidrest (in Allantoxaidin) vertreten sind.



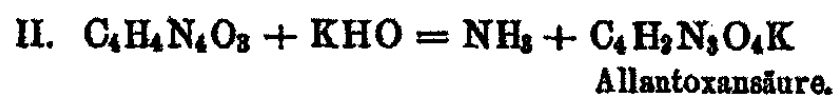
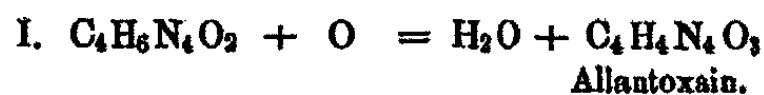
<sup>1)</sup> Journal der russisch-chemischen Gesellschaft XI und diese Berichte XI, 2156.

Diese Vermuthung suchte ich durch Ueberführung des Allantoxidins in Parabansäure zu bestätigen. Das gelang mir aber nicht.

Gegenwärtig ist es mir gelungen den Zusammenhang zwischen Allantoxansäure und Parabansäure durch Ueberführung der ersteren in die letzteren zu bestätigen. Obgleich diese Ueberführung einer Säure in die andere nicht direct geschieht, so spricht doch die Reaction jedenfalls für die von mir ausgesprochene Meinung.

E. Grimaux<sup>1)</sup> fand dass beim Erwärmen des Harnstoffes mit Parabansäure bis auf 130° sie sich direct zu einem Körper verbinden, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $C_4H_6N_4O_3$  ausgedrückt ist. Der Zusammensetzung nach ist diese Verbindung identisch mit dem Ammoniumsalze der Allantoxansäure, unterscheidet sich aber davon in ihren Eigenschaften: sie ist nicht in Wasser löslich und zersetzt sich beim Erwärmen mit demselben. Grimaux zeigte weiter, dass beim Lösen in Alkalien diese Verbindung sich wie ein Ammoniumsalz verhält, indem dabei Ammoniak frei wird. Die alkalische Lösung färbt die Kupfersalzlösungen intensiv roth, was auf die Gegenwart von Biuret hinweist.

Da ich die Bildung des Biurets beim Kochen von wässerigen Lösungen der Allantoxansäurekaliumsalze und beim Verdampfen einer alkalischen Lösung des Allantoxidins gezeigt habe und da ich vermuthete, dass die Grimaux'sche Verbindung nichts anderes als Allantoxansäure-Amidhydrat ist, analog der Allantoinensäure, so unternahm ich die Reaction der Grimaux'sche Verbindung mit Alkalien näher zu erforschen, wobei ich die Allantoxansäure zu bekommen hoffte. Das war für mich um so mehr wahrscheinlich, als ich noch früher die Bildung der Allantoxansäure aus Allantoin so erklärte, dass sich zuerst Allantoin zum Allantoxain (Allantoxansäure-Amid) oxydire und dann dieses sich beim Einwirken von Kalihydrat in Ammoniak und allantoxansaures Kali spalten liesse.



Die folgende Beobachtung bestätigte meine Vermuthungen vollständig.

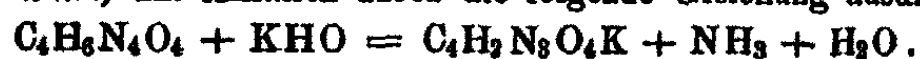
Die Verbindung von Grimaux stellte ich nach Angaben des Autors dar, wusch gut aus, um Harnstoff und Parabansäure ganz zu entfernen, und liess auf die reine Verbindung Kalilauge von 1.3 specifischem Gewicht einwirken. Sogleich löst sich die Verbindung und entwickelt Ammoniak. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich beim

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. XXXII, 120.

Ansäuern mit Essigsäure ein krystallinischer in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet dieser Niederschlag kleine seidenglänzende Nadelchen, die für das saure Kalisalz der Allantoxansäure so charakteristisch sind. Die Kalibestimmung gab Resultate, die mit den für die Formel  $C_4H_2N_2O_4K$  berechneten stimmen.

0.4662 g Salz ergaben 0.2066  $K_2SO_4$ , was dem Procentgehalt von 19.8 g K entspricht, berechnet 20 pCt.

Um mich weiter zu überzeugen, dass ich das Salz der Allantoxansäure in Händen hatte, stellte ich daraus noch andere Salze derselben Säure dar (Baryum- und Bleisalze sind krystallinische nadelförmige in Wasser schwer lösliche Niederschläge) und erforschte das Verhalten des sauren Kalisalzes beim Kochen mit Wasser, wobei sich Kohlensäure, Biuret und Ameisensäure bildeten. Folglich lässt sich die Reaction der Grimaux'schen Verbindung (die man Allantoxansäure nennen kann) mit Alkalien durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Der Zusammenhang der Allantoxansäure mit Parabansäure resp. mit Oxalsäure wird noch durch die Umwandlung der Allantoxansäure in die Oxalsäure bestätigt. Früher habe ich gezeigt, dass allantoxansaures Kali beim Kochen mit Wasser sich in Biuret, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt. Wenn aber Allantoxansäure mit einem Ueberschuss von Kalihydratlösung gekocht wird, so entwickelt sich Ammoniak und aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung gelang es mir durch Chlorcalcium oxalsaures Calcium zu fällen.

	Gefunden	Berechnet
Ca	31.3	31.2 pCt.

Odessa, März 1885. Universitätslaboratorium.

### 193. Gerhard Krüss: Zur quantitativen Spectralanalyse.

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

(Kingegangen am 30. März.)

Die quantitative Spectralanalyse beruht bekanntlich darauf, dass in bestimmten Bezirken des Spectrums von Lösungen, deren Lichtabsorptionsverhältnisse bekannt sind, die Extinctionscoefficienten bestimmt und hieraus die entsprechenden Concentrationen der Lösungen



berechnet werden. Es ist hierzu erforderlich mittelst eines Spaltes, welcher sich im Beobachtungsfernrohr befindet, mittelst des Ocularspaltes schmale Regionen aus dem Spectrum abzugrenzen und dadurch nur einen Streifen möglichst homogenen Lichtes zum Versuche zu benutzen. Je geringer die Helligkeitsunterschiede innerhalb der einzelnen Theile dieses abgegrenzten Spectralbezirkes sind, desto genauer werden die Resultate, welche man auf dem Wege der quantitativen Spectralanalyse erhält.

Einerseits wird dieses dadurch begünstigt, dass man zu derartigen Bestimmungen nur solche Theile des Spectrums verwendet, in welchen die Absorption des Lichtes eine ziemlich gleichmässige ist, andererseits dadurch, dass man die Breite des Ocularspaltes möglichst gering wählt. Dieser Verschmälerung des Ocularspaltes ist jedoch dadurch eine Grenze gesetzt, dass das Auge bei der Bestimmung von Extinctionscoefficienten nicht mehr im Stande ist, die Helligkeit in der oberen mit derjenigen der unteren Hälfte des Spectrums genau vergleichen zu können, falls diese Region zu schmal gewählt ist. Es galt also, die geringste Breite des Ocularspaltes festzustellen, welche man noch anwenden darf, ohne dadurch der Genauigkeit in der Bestimmung der Extinctionscoefficienten Eintracht zu thun<sup>1)</sup>. Ausserdem wurde ich zu der Ermittlung dieser Grösse bei der Ausarbeitung einer in den nächsten Heften der Berichte zu veröffentlichenden Methode der »Prüfung organischer Verbindungen auf ihre Reinheit mittelst des Spectralapparates« gezwungen.

Zu diesem Zwecke wurden in einigen Spectralregionen<sup>2)</sup> verschiedener Breite d. h. verschiedener Weite des Ocularspaltes Helligkeitsmessungen vorgenommen, indem bei gleicher Beleuchtung beider Theile des Vierordt'schen Doppelspaltes der oberen Hälfte desselben eine Weite von 100 Einheiten — obere Messtrommel = 100 — gegeben und die untere Hälfte des Spaltes hierauf bis zur Beobachtung gleicher Helligkeit im oberen und unteren Theile des Spectrums durch Drehung der unteren Messtrommel verengt, beziehungsweise erweitert wurde.

<sup>1)</sup> Dieses ist bisher noch nicht geschehen, und berichtete auch K. Vierordt in seiner Schrift: »Die Anwendung des Spectralapparates u. s. w.«, Tübingen 1873, pag. 6 nur, dass er das Spectrum (H—H<sub>2</sub>) seines Apparates, dessen nähere Dimensionen er nicht angibt, in 50 Regionen theile.

<sup>2)</sup> Mit  $\lambda$  und  $\lambda_1$  wird der optische Ort des linken und rechten Randes der zur Beobachtung benutzten Spectralregion bezeichnet werden, und zwar sind die diesen Stellen des Spectrums entsprechenden Wellenlängen in Milliontel eines Millimeters ausgedrückt und unter Zugrundelegung der Angström'schen Zahlen berechnet.

## I. Okularspaltweite = 80 Trommeltheile = 0.4208 mm.

Messungen	Stellung der oberen Messtrommel des Doppelspaltes bei den Messungen in beiden Regionen	Stellung der unteren Messtrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		$\lambda$ 526.3 — $\lambda_1$ 516.7	$\lambda$ 575.8 — $\lambda_1$ 560.8
I.	100	100.1	99.6
II.	100	100.6	100.4
III.	100	99.8	100.6
IV.	100	100.6	100.6
V.	100	100.5	100.6
Mittel	100	100.2	100.4

## II. Okularspaltweite = 60 Trommeltheile = 0.3156 mm.

Messungen	Stellung der oberen Messtrommel des Doppelspaltes bei den Messungen in beiden Regionen	Stellung der unteren Messtrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		$\lambda$ 526.3 — $\lambda_1$ 519.1	$\lambda$ 575.8 — $\lambda_1$ 564.2
I.	100	99.4	99.7
II.	100	100.3	100.0
III.	100	100.6	100.0
IV.	100	100.4	100.3
V.	100	100.9	100.3
Mittel	100	100.3	100.1

## III. Okularspaltweite = 50 Trommeltheile = 0.263 mm.

Messungen	Stellung der oberen Messtrommel des Doppelspaltes bei den Messungen in beiden Regionen	Stellung der unteren Messtrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		$\lambda$ 526.3 — $\lambda_1$ 520.3	$\lambda$ 575.8 — $\lambda_1$ 565.9
I.	100	99.4	99.9
II.	100	99.7	99.4
III.	100	99.3	100.2
IV.	100	100.8	101.1
V.	100	99.2	100.8
Mittel	100	99.7	100.3

## IV. Okularspaltweite = 40 Trommeltheile = 0.2104 mm.

Messungen	Stellung der oberen Messtrommel des Doppelspaltes bei den Messungen in beiden Regionen	Stellung der unteren Messtrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		$\lambda_{526.3} - \lambda_{521.5}$	$\lambda_{575.8} - \lambda_{567.6}$
I.	100	100.7	99.3
II.	100	98.6	98.9
III.	100	98.4	101.8
IV.	100	101.6	101.0
V.	100	101.0	98.2
Mittel	100	100.1	99.8

Aus den angeführten Messungen geht hervor, dass bei einer Breite meines Okularspaltes unterhalb 50 Trommeltheilen = 0.263 mm die einzelnen Bestimmungen unter einander grössere Differenzen zu zeigen beginnen, wenn auch das Mittel aus mehreren Messungen immerhin noch keine falschen Resultate liefert. Zu gleicher Zeit wird bei diesen geringen Spaltbreiten die Anstrengung und dadurch Ermüdung des Auges eine zu grosse, weshalb ich die Breite von 0.263 mm als die kleinste noch verwendbare Breite meines Okularspaltes betrachten musste.

Um aus dieser Zahl eine für quantitative Bestimmungen allgemein gültige constante Grösse zu gewinnen, bemerke ich, dass dem Okular meines Beobachtungsfernrohres eine Vergrösserung von 13.4<sup>1)</sup> zukommt, die Spaltweite von 0.263 mm für das Auge also eine Spectralregion von einer Breite von 3.524 mm abgrenzte. Ich schlage also die Grösse

$$\frac{3.524}{v^2)} = C$$

als diejenige constante Breite — in Millimetern ausgedrückt — für die Oeffnung des Okularspaltes vor, welche bei quantitativen chemischen Analysen unter Anwendung des Spectralapparates, sowie bei Untersuchungen nach der später zu beschreibenden Methode zur Prüfung der Reinheit gefärbter Verbindungen, zu wählen ist.

<sup>1)</sup> Die kleinste deutliche Sehweite des Auges gleich 25 cm gesetzt.

<sup>2)</sup> v bedeutet die Vergrösserung des am Beobachtungsfernrohr befindlichen Okulars.

194. Benno Homolka: Ueber Condensationsprodukte der  
 $\alpha$ -Ketonsäuren. I.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in  
München.)

(Eingegangen am 30. März.)

In dem soeben erschienenen Hefte der »Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft« theilt (S. 539) Herr Arnold Peter mit, dass es ihm gelungen sei, durch direkte Condensation von Phenylglyoxylsäure mit Dimethylanilin mittelst Chlorzink die Leukobase des Malachitgrüns zu erhalten. Der Umstand, dass sich die Phenylglyoxylsäure bei dieser Reaktion wie der um ein Kohlenstoffatom ärmere Benzaldehyd verhält, veranlasst mich, die vorläufigen Resultate einer Reihe noch nicht abgeschlossener Versuche mitzutheilen, deren Zweck es ist, zu zeigen, dass ganz allgemein sowohl fette als auch aromatische  $\alpha$ -Ketonsäuren unter gewissen Bedingungen ausserordentlich leicht Kohlensäure abspalten und sich dann wie die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyde verhalten.

Die bisher ausgeführten Versuche beziehen sich vorzüglich auf das Verhalten der Brenztraubensäure und der Phenylglyoxylsäure gegenüber der Condensation mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einerseits, mit Dimethylanilin oder Phenol mittelst Chlorzink resp. Schwefelsäure andererseits.

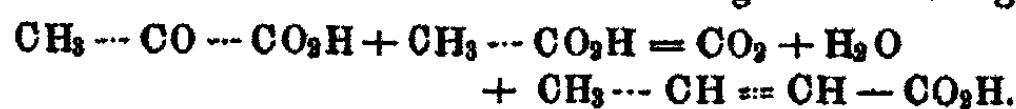
Condensation der  $\alpha$ -Ketonsäuren mit Essigsäureanhydrid  
und Natriumacetat.

Mischt man einen Theil Brenztraubensäure mit 4—5 Theilen Essigsäureanhydrid und fügt 5 Theile entwässerten Natriumacetats hinzu, so beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Kohlensäureentwicklung, während sich das Gemenge allmählich erwärmt. Zur Vollendung der Reaktion erwärmt man nun möglichst rasch — am Besten in einem Rundkölbchen aus freier Hand über einer grossen Gasflamme — auf 160—180°. Es tritt eine stürmische Kohlensäureentwicklung ein, die nach wenigen Minuten beendigt ist. Wird zu langsam erhitzt (z. B. in einem Oelbade), so färbt sich die Masse dunkelbraun. Die erkaltete Schmelze wird zerrieben und in einem Extractionsapparat mit Petroleumaether (vom Siedepunkt 50—60°) ausgekocht; beim Erkalten und Verdunsten der heiss filtrirten Lösung erhält man eine in farblosen Prismen krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 70—71°<sup>1)</sup> und mit allen charakteristischen Eigenschaften

<sup>1)</sup> Der von Lauber und Hell (diese Berichte VII, 560) angegebene Schmelzpunkt von 60° wurde nicht beobachtet.

der  $\alpha$ -Crotonsäure. Die wässrige Lösung derselben reducirt beim Erwärmen alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Das Bleisalz krystallisirt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Vacuum in den von Claus<sup>1)</sup> und von Hell und Lauber<sup>2)</sup> beschriebenen Formen. Dasselbe gab bei der Analyse 59.5 pCt. PbO, berechnet 59.1 pCt.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Brenztraubensäure verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:



Die Reaktion gestattet folglich, von einer  $\alpha$ -Ketonsäure mit  $n$ -Kohlenstoffatomen zu einer ungesättigten, also indirekt auch zu einer gesättigten Säure mit  $(n + 1)$  Kohlenstoffatomen zu gelangen.

Ganz analog verläuft die Reaktion bei Anwendung von Phenylglyoxylsäure. Man erhält dabei eine in Wasser sehr schwer lösliche Säure vom Schmelzpunkte 130—132°, also unzweifelhaft Zimmtsäure. Erschöpfend ist diese Reaktion noch nicht untersucht, ebenso die

#### Condensation der $\alpha$ -Ketonsäuren mit Dimethylanilin und Phenol mittelst Chlorzink resp. Schwefelsäure.

Condensirt man Phenylglyoxylsäure mit Dimethylanilin und Chlorzink, so erhält man, wie auch Herr A. Peter gefunden hat, Tetramethyldiamidotriphenylmethan, die Leukobase des Malachitgrüns. Die nach bekannten Methoden isolirte und aus Alkohol umkrystallisirte Base zeigt den Schmelzpunkt 93° und alle von O. Fischer<sup>3)</sup> und Lehmann<sup>4)</sup> angegebenen Eigenschaften.

Auch Brenztraubensäure condensirt sich in Gegenwart von Chlorzink mit Dimethylanilin zu einem basischen Körper, der in saurer Lösung durch Chloranil, Mangansuperoxyd und andere Oxydationsmittel in einen schmutzig grünen Farbstoff übergeführt wird.

Erwärmt man Phenylglyoxylsäure mit Phenol und Schwefelsäure auf 120°, so tritt unter Rothfärbung der Masse stürmische Kohlensäureentwicklung ein. Versetzt man nach dem Erkalten mit Wasser, so erhält man einen zinnberrothen krystallinischen Körper, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Aether; in Alkalien löst sich derselbe mit prachtvoll purpurrother Farbe, ist also unzweifelhaft Benzaurin<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 131, 62.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 560.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 122.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XII, 798.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XII, 1463.

Ganz analog verhält sich Brenztraubensäure.

Ich beabsichtige, die erwähnten Reaktionen eingehend zu untersuchen, ausserdem aber auch auf die übrigen bekannten  $\alpha$ -Ketonsäuren, sowie auf die Mesoxalsäure und die von Baeyer und mir<sup>1)</sup> beschriebene Chinisatinsäure, als einzige bekannte Diketoncarbonsäure, anzuwenden.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass auch das Isatin, als inneres (Lactim-) Anhydrid der *o*-Amidophenylglyoxylsäure sowohl mit Dimethylanilin als auch mit Phenolen schön krystallisirende Condensationsprodukte liefert. Die ersteren werden durch saure Oxydationsmittel zu blaugrünen, die letzteren durch alkalische Ferricyankaliumlösung zu prachtvoll rothen Farbstoffen oxydirt. Speziell über diese Condensationsprodukte des Isatins wird in nächster Zeit von anderer Seite ausführlich berichtet werden.

München, am 26. März 1885.

195. C. Fr. W. Krukenberg: Ueber das Conchiolin und über das Vorkommen des Chitins bei Cephalopoden.

(Eingegangen am 31. März.)

Die typischen Eigenschaften von Fremy's Conchiolin blieben bislang noch ebenso controvers als die chemische Zusammensetzung des reinen Präparates. Bald wurde dasselbe für identisch mit dem Cornein gehalten, bald für Chitin erklärt, und dass das Conchiolin ein albuminoider Körper sei, wurde erst noch kürzlich von Schmiedberg hervorgehoben. Die durch eine Keratinsubstanz oder, was — wenn man, wie ich es für rathsam erachte, die Secretbestandtheile von Glykosidnatur (Hyalogene, Hyaline und Verwandte) als besondere Gruppe auffasst — das Nämliche besagt, durch mucinöse Stoffe als Ballen zusammengehaltenen Eierschalen gewisser Molluskenspecies (*Murex trunculus*, *Buccinum undatum*) bieten indess das Produkt in seltener Reinheit, welches zweifellos in weit unreinerer Form zur Aufstellung und Aufrechterhaltung einer, den sogenannten passiven Geweben der Mollusken eigenthümlichen Substanz, des Conchiolins,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2216.

geführt hat. Werden die von den ausschließenden Embryonen leer zurückgelassenen Eierschalenballen mit verdünnter, kalter Salzsäure entkalkt, durch Alkohol und Aether entfettet und durch Pepsinsalzsäure und neutrale Trypsinlösung bei 38° C. von den Eiweisskörpern befreit, so haben die einzelnen Hüllen ihren Zusammenhang unter einander noch keineswegs eingebüsst, denn die sie verkittende Mucinsubstanz wird durch diese Operationen nicht angegriffen; leicht lässt sich dieselbe jedoch durch eine 3- oder 4 tägige Maceration mit 10 bis 20 procentiger Natronlauge vollständig beseitigen, und was alsdann zurückbleibt ist Conchiolin, so rein, wie es wohl nur überhaupt gewonnen werden kann.

In seinen Eigenschaften gleicht das Conchiolin am meisten dem Cornein, dem es auch seiner elementaren Zusammensetzung nach sehr nahe steht. Beide Substanzen sind in Wasser (auch bei Ueberhitzung), Alkohol, Aether, kalter und kochender Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren unlöslich und besitzen auch eine grosse, aber keine absolute Widerstandsfähigkeit gegen Natronlauge; letztere ist um so bedeutender je älter die Gewebesubstanz ist. Cornein wie Conchiolin färben sich bei Einwirkung der Lauge gelb, und eine ähnliche Verfärbung zeigen beide Substanzen in älteren Gewebetheilen, während zum Unterschiede davon das Chitin in allen seinen Vorkommnissen die gleiche weisse Farbe darbietet, nur imprägnirt mit fremdartigen Pigmenten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich aus dem Conchiolin Leucin, niemals Cornikrystallin (Unterschied vom Cornein), und auch Tyrosin, Glycin wie ein, auf alkalische Kupfersulfatlösung bei Siedetemperatur desoxydirend wirkender Körper waren nicht nachzuweisen. Beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure, welche das Conchiolin langsam in Lösung überführt, bildet sich aus diesem kein Glykosamin, sondern, wie es scheint, hauptsächlich ebenfalls nur Leucin. Das Conchiolin giebt keine der für die Eiweisskörper charakteristischen Farbenreactionen; es röthet sich nicht bei anhaltendem Kochen mit Millon's Reagens (Unterschied vom Cornein), bei der Xanthoproteinreaction färbt es sich nur gelb, niemals rothbraun, concentrirte Salzsäure nimmt beim Kochen mit Conchiolin weder eine rothe, noch purpurne oder blaviolette Färbung an, und ebenso versagt die Reaction von Adamkiewicz, welche allerdings auch nur eine beschränkte Anzahl veritabler Eiweissstoffe in prägnanter Weise auszeichnet.

Die Analysen des in beschriebener Weise von der Kittsubstanz u. s. w. gereinigten und bei 128° C. bis zu eingetretener Gewichtsconstanz im Luftbade getrockneten Conchiolins führten zu folgenden Werthen:

Präparat I, dargestellt aus den Eierschalen von *Murex trunculus*.

I. 0.5289 g hinterliessen 0.0018 g Asche = 0.36 pCt.; von den

angewandten Substanzmengen wurden dieselben bei den folgenden Analysen in Abzug gebracht.

II. 0.3436 g lieferten nach dem Schmelzen mit Salpeter und Soda 0.0078 g Baryumsulfat (0.00107 g S) = 0.31 pCt. Schwefel, welche als Verunreinigung zu betrachten sein werden.

III. 0.5102 g gaben 0.9369 g Kohlensäure (0.2555 g C) = 50.78 pCt. Kohlenstoff und 0.3081 g Wasser (0.03423 g H) = 6.71 pCt. Wasserstoff.

IV. 0.5948 g gaben 1.1096 g Kohlensäure (0.30262 g C) = 50.88 pCt. Kohlenstoff und 0.3644 g Wasser (0.04049 g H) = 6.81 pCt. Wasserstoff.

V. 0.4720 g lieferten 71.4 ccm Stickstoff bei 752 mm Barometerstand und 11.4° C. = 0.0840524 g oder 17.88 pCt. Stickstoff.

VI. 0.4896 g lieferten 74 ccm Stickstoff bei 759 mm Barometerstand und 10.2° C. = 0.0871276 g oder 17.79 pCt. Stickstoff.

VII. 0.5305 g lieferten 79.1 ccm Stickstoff bei 755.5 mm Barometerstand und 10° C. = 0.09412935 g oder 17.74 pCt. Stickstoff.

Präparat II von dem nämlichen Objecte.

I. 0.7392 g hinterliessen 0.0026 g Asche = 0.35 pCt., die bei den folgenden Analysen in Abzug gebracht wurden.

II. 0.6068 g gaben 1.1396 g Kohlensäure (0.31080 g C) = 51.22 pCt. Kohlenstoff und 0.3826 g Wasser (0.04251 g H) = 7.01 pCt. Wasserstoff.

III. 0.4651 g gaben 0.8697 g Kohlensäure (0.2372 g C) = 51.00 pCt. Kohlenstoff und 0.2948 g Wasser (0.032755 g H) = 7.04 pCt. Wasserstoff.

IV. 0.5791 g lieferten 88 ccm Stickstoff bei 757 mm Barometerstand und 11.6° C. = 0.1041966 g oder 17.99 pCt. Stickstoff.

Präparat III, dargestellt aus den Eierschalen von *Buccinum undatum*.

I. 0.8275 g hinterliessen 0.0030 g Asche = 0.36 pCt., welche bei den folgenden Analysen in Abrechnung gebracht sind.

II. 0.6392 g gaben 1.1888 g Kohlensäure (0.32421 g C) = 50.72 pCt. Kohlenstoff und 0.3924 g Wasser (0.0436 g H) = 6.82 pCt. Wasserstoff.

III. 0.2944 g lieferten 45.3 ccm Stickstoff bei 743 mm Barometerstand und 11.5° C. = 0.0526554 g oder 17.92 pCt. Stickstoff.

Bei Verwerthung der Analyse von den braunen, durch kochende Kalilauge wenig zu verändernden Häuten in den Austerschalen, welche Schlossberger ausführte (dabei den Stickstoff aber nach Varrentrapp-Will's Methode bestimmte und deshalb um ca. 1 pCt. zu niedrig fand), ergibt sich für das Conchiolin die Formel:  $C_{30}H_{48}N_9H_{11}$ .



		Gefunden für die Eierschalen von					
	Be- rechnet	Murex trunculus				Bucci- num undatum	braunen Membranen in den Austerschalen (Schloas- berger)
		Präparat I.		Präparat II.			
		C <sub>30</sub>	50.70	50.78	50.88		
H <sub>43</sub>	6.76	6.71	6.81	7.01	7.04	6.82	6.5
N <sub>9</sub>	17.75	17.88	17.74	17.79	17.99	17.92	16.7
O <sub>11</sub>	24.79	(24.70)	(24.54)	(23.78)	(23.97)	(24.54)	(26.1)

Es verhält sich demnach das Conchiolin zum Cornein (C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>N<sub>9</sub>O<sub>13</sub>) wie der Aethylenalkohol zur Oxalsäure, indem im Cornein an Stelle von 2 Sauerstoff-Atomen 4 Wasserstoff-Atome getreten sind. Durch diesen Ersatz ist auch die letzte Eiweisreaktion, welche das Cornein noch giebt, die Millon'sche Probe, unausführbar geworden, und nur die minimalen Indolmengen, welche beim Schmelzen des möglichst gereinigten Conchiolins mit Kali beobachtet werden, lassen vermuthen, dass ein, allen Eiweiskörpern eigenthümlicher Atom-complex auch im Conchiolin erhalten blieb.

Von ganz anderer chemischer Zusammensetzung als die organische Materie, welche sich an dem Aufbau der Schalen und der Eierhüllen bei den Mollusken betheiligt, erweist sich der Stoff, welcher mit wenig, peptisch leicht verdaubarem Eiweiss untermischt, die Schulppe bei *Loligo vulgaris* bildet und, mit mächtigen Kalkeinlagerungen versehen, die sog. Sepienknochen ausmacht. Diese Substanz verträgt das ganze, für's Chitin gebräuchlich gewordene Reinigungsverfahren und lässt sich auch wie dieses aus der ungefärbten Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser wieder unverändert abscheiden. Das Verhalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, bei Behandlung mit Natron- oder Kalilauge, bei der die Substanz völlig weiss bleibt, lässt ebenfalls den organischen Hauptbestandtheil der Cephalopodenrückenschilder als identisch mit Chitin erscheinen, und wie dieses liefert auch jener beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure reichliche Mengen von Glykosamin. 22.8 g des bei 128° C. getrockneten, reinen Chitins aus den Sepienknochen gaben 19.45 g = 85.3 pCt. salzsaures Glykosamin, welches mit ziemlichem Substanzverluste durch wiederholtes Auflösen und Auswaschen mit Wasser und Alkohol von den humusartigen Beimengungen befreit und vor der Wägung bei 100° C. getrocknet war; ein Theil desselben wurde mittelst schwefelsauren Silbers in die krystallisirte Sulfatverbindung übergeführt.

Dass es sich in diesen Fällen thatsächlich um Chitin handelt, lehren fernerhin folgende analytische Daten; sie wurden an Präparaten gewonnen, welche durch das für's Chitin gebräuchliche Vorgehen gereinigt und bei 128° C. bis zu eingetretener Gewichtsconstanz getrocknet waren.

Präparat I, dargestellt aus den Rückenschulpen von *Loligo vulgaris*.

I. 0.4286 g hinterliessen keine Asche, und 0.5055 g lieferten keine wägbare Menge von Baryumsulfat.

II. 0.4795 g gaben 0.8113 g Kohlensäure (0.22126 g C) = 46.14 pCt. Kohlenstoff und 0.2820 g Wasser (0.03133 g H) = 6.53 pCt. Wasserstoff.

III. 0.6252 g gaben 1.0614 g Kohlensäure (0.28947 g C) = 46.30 pCt. Kohlenstoff und 0.3613 g Wasser (0.04014 g H) = 6.42 pCt. Wasserstoff.

IV. 0.5924 g lieferten 34.7 ccm Stickstoff bei 740.5 mm Barometerstand und 11.4° C. = 0.0402144 g oder 6.81 pCt. Stickstoff.

Präparat II, gleichfalls asche- wie schwefelfrei und von derselben Herkunft.

0.7432 g lieferten 47.6 ccm Stickstoff bei 755 mm Barometerstand und 20° C. = 0.054293 g oder 7.35 pCt. Stickstoff.

Präparat III, dargestellt aus den stark verkalkten Rückenplatten von *Sepia officinalis*.

I. 0.8450 g hinterliessen keine Asche, und 0.5926 g lieferten kein schwefelsaures Baryum.

II. 0.4209 g gaben 0.7187 g Kohlensäure (0.19601 g C) = 46.57 pCt. Kohlenstoff, und 0.2420 g Wasser (0.02689 g H) = 6.39 pCt. Wasserstoff.

III. 0.5106 g lieferten 32.2 ccm Stickstoff bei 751 mm Barometerstand und 12.5° C. = 0.03767 g oder 7.37 pCt. Stickstoff.

Das Vorkommen des Chitins bei Mollusken war oftmals behauptet, doch nicht irgendwie bewiesen. Sein exacter Nachweis bei den Cephalopoden ist biologisch um so werthvoller, als von den Stoffen beschränkterer Verbreitung ausser ihm nur noch das Hämocyanogen auf Crustaceen, Cephalopoden und Repräsentanten einiger anderer Molluskenklassen im Vorkommen beschränkt gefunden wurde, und Anhaltspunkte für eine Verwandtschaft der Cephalopoden und Crustaceen sich aus den Organisationsverhältnissen noch nicht ergaben.

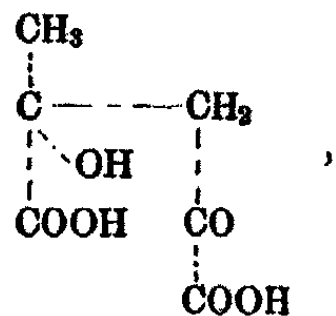
Eine ausführlichere Beschreibung der Eigenschaften und speciell der Zersetzungsprodukte des Conchiolins gedenke ich demnächst in der »Zeitschrift für Biologie« folgen zu lassen.

## 196. E. Erlenmeyer: Zur Bildung der Brenzweinsäure.

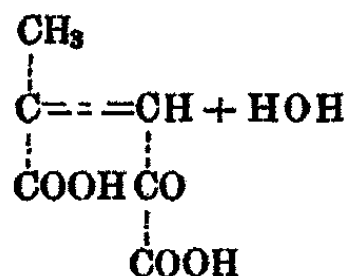
(Eingegangen am 31. März.)

Als Bemerkung zu der Bemerkung C. Böttinger's, diese Berichte XVIII, 611, erlaube ich mir mitzuthellen, wie ich mir den Uebergang der Brenztraubensäure in Brenzweinsäure bisher vorgestellt habe:

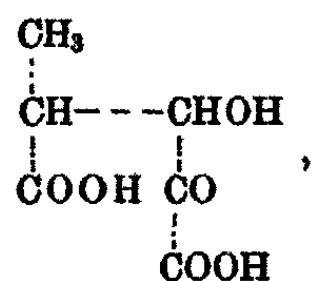
Zunächst verbinden sich 2 Moleküle Brenztraubensäure mit einander zu einer Dibrenztraubensäure:



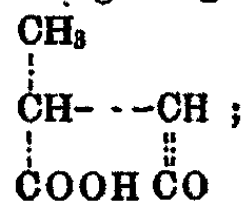
aus welcher hierauf Wasserbestandtheile austreten:



Die so entstandene Verbindung nimmt dann aber die Wasserbestandtheile im umgekehrten Sinn wieder auf<sup>1)</sup> und bildet damit:



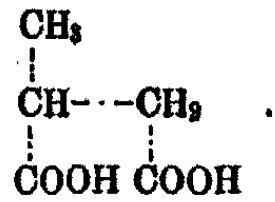
eine  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -hydroxysäure, welche sich zunächst in das unbeständige  $\beta$ -Lacton verwandelt, das seinerseits unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die folgende Verbindung übergeht:



diese addirt jetzt an der doppelten Bindung Wasserbestandtheile, in-

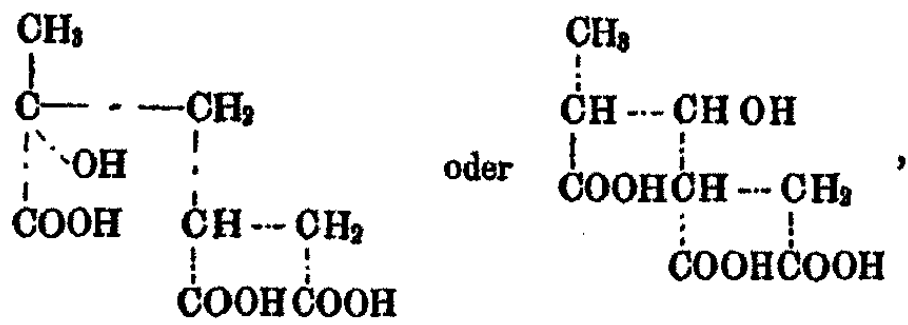
<sup>1)</sup> Einfacher wäre es, bei den nicht selten vorkommenden Umlagerungen der Wasserbestandtheile anzunehmen, dass Wasserstoff und Hydroxyl direkt ihre Plätze wechseln.

dem sich das Hydroxyl an das Carbonyl, der Wasserstoff an das Methin anlagert, und die Brenzweinsäure ist fertig:



Die Bildung der Brenzweinsäure aus Glycerinsäure und aus Weinsäure kann wohl auf die vorgängige Bildung von Brenztraubensäure zurückgeführt werden.

Die von Böttinger neben der Brenzweinsäure beobachtete syrupförmige Säure kann in ähnlicher Weise von einer Tribrenztraubensäure abstammen, wie die Brenzweinsäure von einer Dibrenztraubensäure und nach einer der folgenden Formeln constituirt sein:

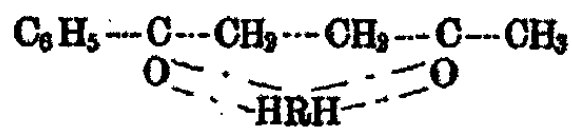


deren Bildung auch so aufgefasst werden kann, dass ein Theil der aus Dibrenztraubensäure in der oben dargelegten Weise zuerst entstandenen Brenzweinsäure mit noch vorhandener Brenztraubensäure in Verbindung tritt.

Die syrupförmige Säure Böttinger's wäre hiernach eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_7$ . Mit dieser Annahme im Einklang steht die Zusammensetzung eines Bleisalzes, wie auch die des Baryumsalzes, welche Böttinger von seiner Säure dargestellt hat.

Wie Böttinger die Umkehrung des von mir, diese Berichte XIII, 309 und XIV, 320 ausgesprochenen Satzes versteht, ist nicht ganz klar, ich möchte ihn deshalb auf eine wirkliche, von Paal, diese Berichte XVIII, 368 angenommene Umkehrung hinweisen, obgleich mir die Annahme einer solchen auch für das Verständniss der Bildung von Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivaten aus Acetophenonaceton als unnöthig erscheint.

Es lässt sich ebenso gut denken und dünkt mir wahrscheinlicher, dass  $\text{HOH}$ ,  $\text{HSH}$ ,  $\text{H(NH)H}$  resp.  $\text{HRH}$  auf das unveränderte Diketon zunächst in folgender Weise einwirken:



und dass sich dann erst auf beiden Seiten (unter Austritt von Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom des Methens) Alkylenbildung vollzieht:



197. J. Zimmermann und Albert Müller: Ueber Paranitrobenzylidenchlorid.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. März.)

Vor kurzer Zeit haben wir der Gesellschaft Mittheilung gemacht über eine neue »Synthese des Pararosanilins«, welche auf der Einwirkung von Anilin auf *p*-Nitrobenzylidenbromid beruhte.

Wir haben uns damals die Frage vorgelegt, ob diese directe Bildungsweise des Farbstoffs sich auch mit dem *p*-Nitrobenzylidenchlorid ausführen lasse?

Die Darstellung dieses Körpers ist schon öfters versucht worden und zwar beabsichtigte man das eine Mal durch Nitriren von Benzalchlorid<sup>1)</sup>, das andere Mal durch Einleiten von Chlor in *p*-Nitrotoluol<sup>2)</sup> zum Ziele gelangen. Beilstein und Kuhlberg sowohl, als auch Hübner und Bente haben jedoch keine fassbaren Produkte erhalten; sie haben vielmehr die nicht näher charakterisirte Reaktionsmasse oxydirt, lediglich, um festzustellen, in welche Stellung die Nitrogruppe eingerückt ist. Hübner und Bente haben auf diese Weise *p*-Nitrobenzoësäure erhalten.

Die zweite oben angedeutete Methode bildet den Inhalt eines Patentes der Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Danach soll das *p*-Nitrobenzylidenchlorid durch Einleiten von Chlor in *p*-Nitrotoluol entstehen, das auf 130—160° erwärmt ist, bis die berechnete Zunahme an Chlor stattgefunden hat.

Schon vorher hat Wachendorff diesbezügliche Versuche angestellt; er konnte aber nur die Bildung von *p*-Nitrobenzylchlorid constatiren.

Wir haben nun gleichfalls in diesem Sinne gearbeitet und selbst bei genauer Einhaltung der in der Patentbeschreibung geforderten Be-

<sup>1)</sup> Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 147, 339.

Hübner und Bente, diese Berichte VI, 805.

<sup>2)</sup> Wachendorff, Ann. Chem. Pharm. 185, 267.

dingungen den gewünschten Körper nicht erhalten. Ja selbst bei acht-tägigem Einleiten von Chlor war die verlangte Gewichtszunahme nicht erreicht worden. Diese war allerdings im Verlauf zweier Tage eingetreten, sobald die Chlorirung durch Zugabe einer geringen Quantität Jod oder Aluminiumchlorid unterstützt wurde.

Aber in beiden Fällen war kein *p*-Nitrobenzylidenchlorid entstanden: die Reaktionsmasse bestand aus einem festen Körper, der in einem dunklen Oel suspendirt war. Der feste Körper war zum grössten Theil *p*-Nitrobenzoesäure mit etwas *p*-Nitrobenzylchlorid, während das Oel nicht identificirt werden konnte.

Inzwischen haben wir durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *p*-Nitrobenzaldehyd den gewünschten Körper erhalten.

Trägt man *p*-Nitrobenzaldehyd allmählich in die doppelte Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid ein, so beobachtet man, wie der Aldehyd unter Wärmeentwicklung in dem Phosphorpentachlorid zuerst schmilzt und sich dann auflöst. Ist aller Aldehyd eingetragen, so erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, lässt hierauf erkalten und giesst die Masse in Eiswasser ein. Dadurch scheidet sich der neue Körper als Oel ab, das aber alsbald krystallinisch erstarrt.

Das so erhaltene *p*-Nitrobenzylidenchlorid ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich. Aus erstgenanntem Lösungsmittel krystallisirt es in kurzen, fast farblosen und wohl ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 46°. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	40.44	40.42	40.77 pCt.
H	2.68	2.86	2.42 »
Cl	34.18	34.30	34.46 »

Die alkoholische Lösung des Körpers scheidet beim Kochen mit Silbernitrat Chlorsilber ab.

In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure oder bei längerem Kochen mit Wasser (am besten unter Druck) wird der *p*-Nitrobenzaldehyd quantitativ regenerirt.

Die Einwirkung von Anilin auf *p*-Nitrobenzylidenchlorid ergibt genau dasselbe Resultat wie bei dem entsprechenden Bromid<sup>1)</sup>.

Es sei noch erwähnt, dass der Versuch, aus Phosphorpentachlorid und *o*-Nitrobenzaldehyd das *o*-Nitrobenzylidenchlorid darzustellen, einen in Alkohol und Aether unlöslichen Körper geliefert hat, dessen Natur noch aufzuklären ist.

<sup>1)</sup> J. Zimmermann und Albert Müller, diese Berichte XVII, 2936.

198. Walther Hempel: Ueber das Verhalten der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs gegen Eisen bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 1. April.)

Eine grosse Reihe sehr interessanter Untersuchungen sind ausgeführt worden um die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Kohlhung des Eisens bei den metallurgischen Processen erfolgt. Es ist mit Sicherheit erwiesen, dass der Kohlenstoff in seinen gasförmigen Verbindungen in den Kohlenwasserstoffen, dem Cyangas und Kohlenoxyd bei verhältnissmässig niederen Temperaturen glühendes Eisen zu kohlen vermag, es ist gezeigt, dass man mit Leichtigkeit in Glasröhren bei der Temperatur, welche die gewöhnlichen Elementarapparate geben, mit jeder der genannten Verbindungen Schmiedeeisen in Stahl überführen kann. Ueber das Verhalten des festen Kohlenstoffs liegen hingegen sehr widersprechende Angaben vor. Einen ausserordentlich werthvollen Beitrag hat die Theorie der Stahlkohlung durch die »Studien über den Cementstahlprozess« von R. Mannesmann<sup>1)</sup> erhalten, in welchen der Nachweis erbracht ist, dass beim Process des Cementirens der feste Kohlenstoff vorwiegend durch Molekularwanderung wirkt. Mannesmann hat ferner gezeigt, dass zwischen der Wirkung der Holzkohle, des Koks und Graphit nur geringe Verschiedenheiten stattfinden. Für Klarlegung dieser für die Theorie des Hochofenprocesses wichtigen Frage habe ich selbst die nachfolgenden Versuche angestellt, welche ergeben haben, dass der Diamant bei einer bedeutend niederen Temperatur, als die andern Modificationen des Kohlenstoffs das Eisen kohlt und dass im Widerspruch mit der in der Literatur vielfach verbreiteten Meinung der feste Kohlenstoff unterhalb der Rothgluth Eisen überhaupt nicht zu kohlen vermag, vorausgesetzt, dass man das Eisen und den Kohlenstoff bei Ausschluss jeder Spur von Sauerstoff in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt.

Zu den Versuchen diente Schmiedeeisenblech des Handels, welches nach einer Analyse

	0.021 pCt. Kohlenstoff
	0.04 » Silicium
	0.336 » Mangan

enthielt.

Die verwendeten Diamanten waren vollkommen farblos und vorher in einer Stickstoffatmosphäre zur Rothgluth erhitzt worden.

Der amorphe Kohlenstoff wurde aus chemisch reinem Zucker durch langsames Erhitzen bis zur Weissgluth hergestellt.

<sup>1)</sup> Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses, 1879, Seite 31.



Der Stickstoff wurde durch Ueberleiten von getrockneter atmosphärischer Luft über eine lange Schicht von glühendem Kupferpulver gewonnen.

1. Versuch. Ein etwa 8 cm langes, 1 cm breites Stück Blech wurde zu etwa  $\frac{1}{3}$  an der einen Seite mit amorphem Kohlenstoff (Zuckerkohle) an der entgegengesetzten Seite mit Graphit (aus Roheisen auskrystallisiert) und in der Mitte mit Diamantstaub bedeckt, in einer schwer schmelzbaren böhmischen Glasröhre im Stickstoffstrom, etwa 2 Stunden lang der höchsten Temperatur ausgesetzt, die bei angelegten Thonplatten mit einem Elementarapparat zu erreichen ist. Nach dem Versuch zeigte sich das Eisen unverändert, es hatte nicht an Gewicht zugenommen.

2. Versuch. Ein gleich vorgerichtetes Blech wurde in einem Porzellanrohr unter Anwendung eines Gebläses in einem dafür passend hergerichteten Thonofen im Stickstoffstrom einer etwas höheren Temperatur wie in Versuch 1 ausgesetzt. Nach den Versuchen war das Eisen überall da, wo es mit dem Diamant in Berührung gekommen war in Weisseisen übergegangen, es war zu kleinen kugelförmigen Stücken zusammengeschmolzen, da hingegen wo der amorphe Kohlenstoff und der Graphit gelegen hatte, war es scheinbar unverändert, es war so geschmeidig wie vorher.

Beim 3. und 4. Versuch wurde zum Zweck besserer Berührung der amorphe Kohlenstoff in das Blech eingepackt und vor dem Einsetzen in das Rohr durch einige Hammerschläge eine ganz innige Berührung des Eisens und Kohlenstoffs gesichert.

Um die Temperatur zu messen wurden bei einem besondern Versuch nach der Prinsep'schen Methode bei übrigens vollständig gleichen Bedingungen in das Porzellanrohr eine Anzahl Goldplatinlegirungen in Plättchenform eingeführt. Es ergab sich unter Zugrundelegung der Erhard-Schertel'schen revidirten Zahlen<sup>1)</sup> als Minimalkohlungstemperatur des Diamants 1160°.

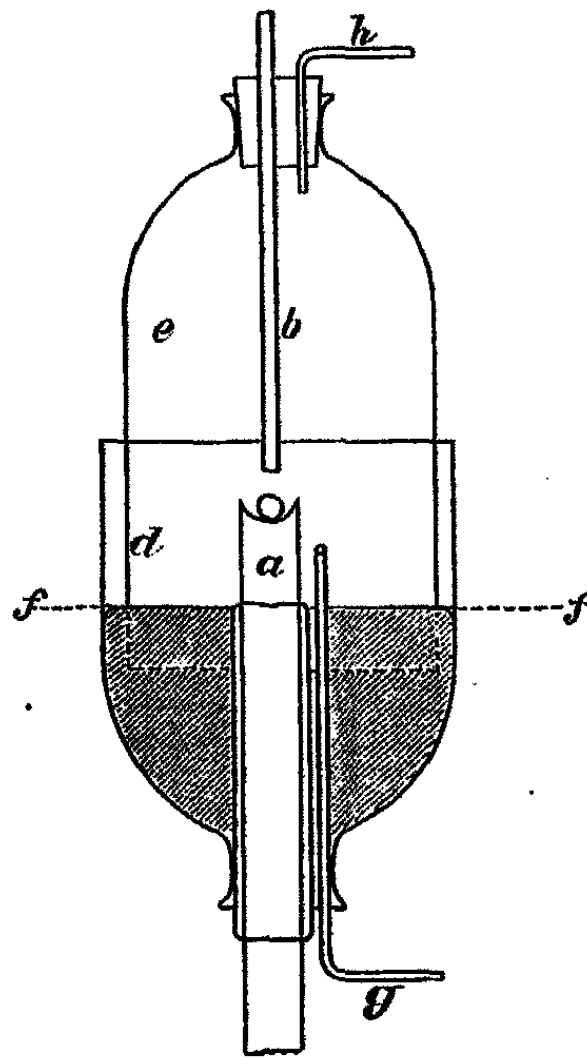
5., 6., 7., 8. Versuch. Um die Kohlungstemperatur des amorphen Kohlenstoffs zu ermitteln, wurde durch einen Schlösing'schen Ofen, wie solcher von Wiesnegg in Paris zu beziehen ist, etwa 3 Centimeter von der unteren Austrittsöffnung der Verbrennungsgase ein Loch zur Aufnahme der Porzellanröhre quer durchgebohrt und dann ein Stück Schmiedeeisenblech mit Zuckerkohle bedeckt in einem Schiffchen, welches aus einem Stück Gaskohle hergestellt war, in der Röhre im Stickstoffstrom mit dem Schlösing'schen Löthrohr erhitzt. Zur Messung der Temperatur wurden in gleicher Höhe mit dem Porzellanrohr eine Reihe von Prinsep'schen Legirungen in einer Chamottkapsel eingesetzt.

<sup>1)</sup> Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreiche Sachsen 1879.



Man hatte es so vollkommen in der Hand durch Aenderung der Luftpressung des Schlösing'schen Löthrohrs die Temperatur zu steigern oder zu vermindern und während der Dauer eines Versuches constant zu erhalten. Es war bei dieser Einrichtung möglich die Kohlungetemperatur ziemlich genau zu ermitteln. Die Minimal-kohlungetemperatur lag zwischen 1385 und 1420°. Das Eisen war bei dieser Temperatur zum Theil unverändert, zum Theil in Graueisen übergegangen. Bei niederer Temperatur fand keine Kohlunget statt, bei höherer Temperatur kohlte es sich mit Leichtigkeit, es war immer Graueisen gebildet.

9. Versuch. Um endlich das Verhalten des Kohlenstoffs zum Eisen bei der höchsten erreichbaren Temperatur, bei welcher der elementare Kohlenstoff gasförmig ist, zu beobachten, wurde ein Stück des obigen Schmiedeeisens zwischen die Kohlenpole einer starken elektrodynamischen Maschine gebracht und unter dem Einfluss des elektrischen Stromes in einer Stickstoffatmosphäre geschmolzen.



Nebenstehende Figur zeigt die Anordnung des Apparates, darin ist *a* der positive, *b* der negative Pol, dieselben sind in die Hülse der Glasglocken *d* und *e* gasdicht eingesetzt. Das Ende des positiven Poles ist zu einem kleinen Tiegel ausgehöhlt. Die untere Glocke ist bis zur Linie *f* mit Quecksilber gefüllt, so dass die obere Glocke leicht gehoben und gesenkt werden konnte, ohne den gasdichten Schluss der ganzen Vorrichtung zu gefährden. Der Kohlenpol *a* ist gegen die Berührung des Quecksilbers durch eine Glasröhre geschützt. Bei *g* und *h* sind Glasröhren eingesetzt, durch welche vor Beginn des Versuches so lange ein Strom von Stickstoff durch den Apparat geleitet wurde, bis in den abströmenden Gasen kein Sauerstoff mehr nach-

gewiesen werden konnte. Hierauf wurde in den so vorgerichteten Apparat ein Stück des obigen Schmiedeeisens einige Minuten unter den Einfluss des elektrischen Stromes gesetzt, wobei der Abstand der Polkohlen mit der Hand regulirt wurde. Das Eisen schmolz in

wenigen Secunden zu einer kleinen Kugel zusammen und zeigte nach der Unterbrechung des Versuches die Struktur des Weisseisens.

Das verschiedene Verhalten des Diamantes und des amorphen Kohlenstoffs gegen Eisen findet eine schöne Analogie in dem verschiedenen Verhalten des weissen und amorphen Phosphors gegen Lösungsmittel.

Der weisse Phosphor ist löslich in Schwefelkohlenstoff, der amorphe ist darin unlöslich. Der weisse Kohlenstoff des Diamant löst sich im Eisen bei 1160°, der amorphe nicht.

Der amorphe Phosphor geht bei einer Erhitzung über seine Entstehungstemperatur in den weissen über, der amorphe Kohlenstoff wird durch Erhitzen auf 1400° also um circa 250° über die Kohlungetemperatur des Diamantes löslich in Eisen, er zeigt also die Eigenschaften des weissen Kohlenstoffs.

199. K. Gasiorowski und V. Merz: Nitrile aus formylirten aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 25. März.)

Nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> gehen die aromatischen Amine, wenn man sie mit Oxalsäure destillirt und das Destillat mit concentrirter Salzsäure erhitzt, in Nitrile, dann Carbonsäuren über.

Die Ansicht, dass die Nitrile, wenigstens der Hauptmenge nach, unter dem Einfluss der concentrirten Salzsäure aus den zuvor gebildeten Formylverbindungen entstehen, lässt sich wohl nicht mehr feathalten.

Die Formylverbindungen werden eben beim Erwärmen mit Mineralsäuren völlig analog wie andere Säureamide, also unter Bildung von Ameisensäure und Base, und zwar besonders leicht zersetzt.

Und in der That lieferte ein mit Formanilid und ganz concentrirter Salzsäure ausgeführter Controllversuch auch nicht eine Spur von Benzoesäure.

Wir untersuchten ferner, ob das Benzonitril aus genannter Formylverbindung nicht auch ohne Weiteres, schon beim blossen rückfliessenden Kochen, in erheblicher Menge entstehe.

Es wurde unter Luftausschluss durch Wasserstoff operirt. Angewandt 10 g Formanilid.

Zunächst machte sich Pseudoeyanürgeruch bemerkbar, welcher später wieder verschwand. Die Siedetemperatur war im Anfang 278°;

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 142, 221.

sie fiel allmählich, nach zwei Stunden auf 234°, worauf abdestillirt wurde. Bis 270° destillirten circa 2 ccm einer lichtgelben Flüssigkeit; von da an bis ungefähr 360° folgten 7.5 ccm eines rothgelben, stark nach Pseudocyanür riechenden Oels, welches aber bald zu einer langstrahlig krystallinischen Masse erstarrte.

Das bis 270° aufgefangene Destillat löste sich in verdünnter Salzsäure beinahe klar auf, aber ein deutlicher Bittermandelölgeruch war doch unverkennbar und hatte sich offenbar etwas Benzotrinitril gebildet. Durch überschüssiges Ammoniak entstand in der sauren Lösung eine starke ölige Fällung, welche nahezu reines Anilin war. Siedepunkt 179—180° (uncorr.).

Die oberhalb 270° siedende Substanz, eine ausgesprochene Base, wurde zunächst in Form ihres Salzsäuresalzes aus warmem Wasser (lange Krystallnadeln), dann als solche aus Weingeist umkrystallisirt und hierbei in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 136° erhalten.

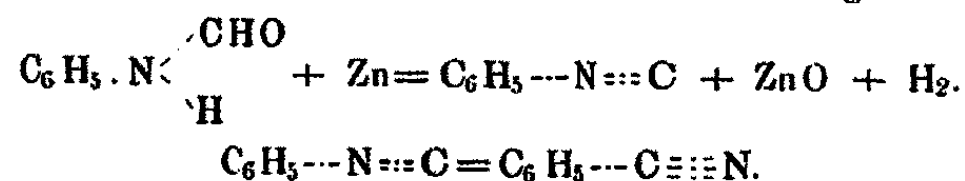
Offenbar war das Methenyldiphenylamin entstanden, dessen Bildung aus Anilin und Ameisensäure bei höherer Temperatur schon Weith<sup>1)</sup> gedenkt und wird auch von ihm der Schmelzpunkt so wie oben angegeben.

Bei einem anderen Versuch wurde Formanilid mit sammt überschüssigem Sand in ein an dem einem Ende geschlossenes Rohr gebracht, Sand vorgelegt, dann zuerst dieser, hierauf die Mischung mässig erhitzt. Das Destillat, ein hellgelbes Oel, roch stark nach Pseudocyanür, wurde, um dieses in Nitril überzuführen, längere Zeit rückfliessend gekocht, schliesslich mit verdünnter Salzsäure vermischt, in der es sich aber bis an einige wenige Benzotrinitriltröpfchen löste. Die Lösung enthielt viel Anilin.

Ohne Zweifel hatte es Interesse festzustellen: ob die Abspaltung der Elemente des Wassers aus dem

#### Formanilid,

also der Uebergang von diesem zunächst in Pseudocyanür, dann in Nitril, nicht durch Reduktionsmittel, so namentlich durch Zinkstaub<sup>2)</sup>, würde gefördert werden, nämlich im Sinne der Gleichungen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 457.

<sup>2)</sup> Da der käufliche Zinkstaub fast immer etwas Zinkoxyd enthält, so haben wir ihn, behufs Reinigung, mit schwach salzsäurehaltigem Wasser digerirt, hierauf mit reinem Wasser, später mit etwas Weingeist gewaschen und schliesslich durch Erhitzen im Oelbad, unter Luftausschluss durch Wasserstoff, getrocknet.

Wir erhitzen das Formanilid mit dem fünffachen Gewicht Zinkstaub in einem Fraktionirkolben und unter Rückfluss zum Kochen. Das geschmolzene Anilid perlte bald in Folge lebhafter Gasentwicklung und entwich ein ziemlich stark kohlendioxdhaltiges, mit wenig leuchtender Flamme brennbares Gas, welches, um das Kohlendioxyd zu entfernen, über Natronkalk geleitet, hierauf mit concentrirter salzsaurer Cuprochlorürlösung geschüttelt wurde; aber diese absorbirte nur den kleineren Theil des Gases; der Rest, die Hauptmenge, brannte wie Wasserstoff, so dass sich offenbar eine Mischung von vielem Wasserstoff mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gebildet hatte.

Daneben traten, besonders zu Anfang des Erhitzens, reichlich weisse Dämpfe auf und machte sich der Pseudocyanürgeruch stark bemerkbar; er wich jedoch allmählich dem Geruch nach Benzonitril und war nach ungefähr einer halben Stunde so gut wie verschwunden.

Jetzt wurde das veränderte Formanilid abdestillirt, wobei zunächst ein beinahe farbloses, später dunkler werdendes Oel überging. Dasselbe löste sich zum grösseren Theil in verdünnter Salzsäure; zurück blieb ein röthlichgelbes, wie Benzaldehyd riechendes, öliges Liquidum, welches mittelst Aether gesondert, dann fraktionirt destillirt wurde.

Die Hauptmenge, offenbar Benzonitril, kochte von 192—194° und hinterblieb nur wenig dickölige, höher siedende Substanz.

Dass Benzonitril (Siedepunkt 192—194°) entstanden war, bewies auch die Dampfdichte.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	3.56	3.49 pCt.

Wir haben einen Theil des Nitrils mit Salzsäure bei 150° zersetzt und die hierbei erhaltene krystallinische Säure durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Sie besass nun alle Eigenschaften der Benzoösäure und schmolz auch, genau wie diese, bei 120°.

Die vom rohen Nitril getrennte salzsaure Lösung schied auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge fast reines Anilin aus, welches bei 179—180° (uncorr.) destillirte.

Die Ausbeute an nahezu constant kochendem Nitril betrug auf 10 g der Formylverbindung nur etwa 0.8 g.

Durch langsames Erhitzen der Formanilid-Zinkstaubmischung wurde die Nitrilausbeute nicht erhöht, sondern vermindert; auch wirkte ein Gemenge von Zinkstaub und Eisenpulver (*ferrum limatum*) oder von Zinkstaub und Borsäureanhydrid (wasserentziehendes Mittel) an Stelle des Zinkstaubs allein nicht fördernd, sondern nachtheilig. Dagegen erwies es sich als vortheilhaft, im Wasserstoffstrom, also unter Ausschluss der Luft, zu operiren.

Zwei so ausgeführte Versuche lieferten auf 10 und wieder 10 g Formanilid je 1 g Benzonitril.

Bei dem einen der Versuche wurde das rohe Destillat nicht sofort mit Salzsäure behandelt, sondern fraktionirt destillirt, wobei weitaus die Hauptmenge (Benzonitril und Anilin) von 170—220° destillirte und eine kleinere Partie unerquickliche, dickkölige, hoch siedende Substanz zurückblieb. Das Anilin entsteht also, wenigstens in der Hauptsache, schon beim Kochen des Formanilids mit Zinkstaub und nicht etwa nachträglich bei der Einwirkung von Salzsäure auf allenfalls noch unveränderte Formylverbindung.

Als Formanilid ohne langes Kochen einfach über Zinkstaub abdestillirt wurde, erstarrte ein Theil des Destillats allmählich krystallinisch. Die ausgeschiedene Substanz bestand aus Formanilid, daneben hatten sich Anilin und etwas Benzonitril gebildet.

Relativ am ausgiebigsten entstand das Benzonitril aus dem Formanilid, als dieses, mit überschüssigem Zinkstaub (fünffache Gewichtsmenge) vermischt, entweder im einseitig geschlossenen Glasrohr ohne Weiteres oder aber in einem offenen Rohr und dann im Wasserstoffstrom über eine vorgelegte kurze und nur mässig erhitze Zinkstaubschicht destillirt wurde.

Zunächst bildete sich reichlich weisser Dampf und destillirte hellgelbes, später dunkleres Oel, auch trat an die Stelle des im Anfang starken Pseudocyanürgeruchs mehr und mehr der Geruch nach Nitril.

Das Destillat bestand auch hier in der Hauptsache aus Benzonitril und Anilin und wurde das Nitril ganz so wie früher isolirt.

Die Ausbeute daran war jedoch erheblich grösser.

Beispielsweise wurden bei einem Versuch

- a) mit Ausschluss von Wasserstoff, auf 10 g Formylverbindung erhalten: 7.5 g Destillat, daraus 2.5 g rohes, sowie 1.8 g nahezu reines Nitril;
- b) im Wasserstoffstrom: auf 40 g Formylverbindung 29.5 g Destillat, daraus 9.3 g rohes und 7.2 g reines Benzonitril.

Die Verseifung des Destillats von 10 g Formanilid, bei einem wie sub a ausgeführten Versuche, mit weingeistiger Lauge u. s. w. lieferte 2 g Benzoësäure.

Ganz analog wie auf das Formanilid wirkt Zinkstaub bei erhöhter Temperatur auf die Formylderivate auch anderer aromatischen Basen, so auf das

#### Formyl-*o*-toluid

ein, unter Nitrilbildung. — Wird obiges Toluid mit überschüssigem Zinkstaub unter Rückfluss, am besten in einer Wasserstoffatmosphäre, erhitzt, so beobachtet man Gasentwicklung, Bildung weisser Dämpfe, starken Pseudocyanürgeruch, welcher allmählich abnimmt und nach 20 bis 30 Minuten demjenigen nach Nitril gewichen ist. Die abdestillirte, zunächst durchaus ölige Substanz setzte nach dem Erkalten und beim

Stehen einige wenige weisse, scheinbar körnige Bildungen ab, welche aber, auf näheres Zusehen hin, aus sehr feinen, central gruppirten Nadelchen bestanden. Wieder destillirt, siedete das Destillat der Hauptmenge nach von 200—206°; von da an bis 260° ging im Ganzen wenig, aber verhältnissmässig viel von oben erwähnter fester Substanz über; bei 260° war der Rückstand nur noch sehr gering.

Wir versetzten das Hauptdestillat mit verdünnter Salzsäure, wobei ein benzaldehydartig riechendes Oel zurückblieb, welches mittelst Aether gesondert für sich, dann über Phosphorsäureanhydrid destillirt wurde und nun bei 202° (uncorr.) siedete, während der Siedepunkt für das *o*-Tolunitril zu 203—204° angegeben wird.

Dass dieser Körper vorlag, bestätigte die Dampfdichte.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	4.05	4.03 pCt.

Aus dem Nitril wurde durch Verseifung mit weingeistiger Lauge u. s. w. eine weisse, in Nadeln krystallisirende Säure erhalten, welche nach der Destillation mit Wasserdampf, wie die *o*-Toluylsäure bei 102° schmolz, sich überhaupt von dieser Verbindung nicht unterscheiden liess und zweifellos mit ihr identisch war.

Die vom *o*-Tolunitril getrennte salzsaure Lösung enthielt viel *o*-Toluidin. Siedepunkt der abgeschiedenen Base 192—194° (uncorr.) statt 197°.

In andern Fällen ist das Destillat vom Formyltoluid mit Zinkstaub nicht wieder destillirt, sondern direct mit Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Nitril, nach der Sonderung mit Aether, durch fractionirte Destillation gereinigt worden.

Die Ausbeute an nahezu reinem Nitril betrug etwa 16 pCt. vom Gewicht der Formylverbindung.

Einmal wurde das Destillat aus 10 g Formyltoluid direct verseift; hiebei erhalten 1.8 g Toluylsäure.

Wir haben ferner mit der Formyltoluid-Zinkstaubmischung Versuche auch im Glasrohr, meistens in einer Wasserstoffatmosphäre, übrigens in der schon beim Formanilid beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Beobachtungen hiebei entsprachen im Ganzen den Wahrnehmungen bei den Versuchen im Fractionirkolben. Wiederum schieden die öligen Destillate allmählich, übrigens in nur geringer Menge, eine scheinbar körnige, aber eigentlich nadelig krystallinische Substanz aus.

Die Nitrilausbeuten waren keine wesentlich anderen; so lieferten z. B. 10, 15 und 40 g Formylverbindung 7.5, 10 und 29.5 g rohes Destillat mit 1.6, 2.5 und 6.1 g an nahezu reinem, d. h. innerhalb 3—4 Graden siedendem *o*-Tolunitril.

Formyl-*p*-toluid.

Beim Erhitzen dieses Toluids unter Rückfluss und in einer Wasserstoffatmosphäre mit Zinkstaub (fünffache Gewichtsmenge) traten ungefähr dieselben Erscheinungen auf wie c. p. bei der Mischung von Formyl-*o*-toluid und Zinkstaub. Der eine Zeit lang sehr starke Pseudocyanürgeruch war nach ungefähr halbstündigem Erhitzen verschwunden, bzw. demjenigen nach Nitril gewichen, auch entwickelte sich kein Gas mehr, wesshalb abdestillirt wurde. Hierbei ging ein zunächst hellgelbes, dann bräunlichgelbes Oel über, welches nach einiger Zeit grosse farblose Blätter ausschied. Durch Salzsäure wurde der grössere Theil des Destillats gelöst, unter Zurückbleiben eines öligen Körpers. Die Lösung enthält viel *p*-Toluidin, welches in üblicher Weise isolirt und nach Schmelz- und Siedepunkt als solches erkannt wurde.

Das rückständige, zunächst mittelst Aether gesonderte Oel siedete in der Hauptsache von 215–218°. Nach und nach wurde das Destillat ganz fest und bildete farblose feine Nadeln. Wir haben diesen Körper, behufs völliger Reinigung, mit Phosphorsäureanhydrid destillirt und ihn schliesslich in durchaus weissen Nadeln erhalten, welche bei 27–28° schmolzen, während der Schmelzpunkt des *p*-Tolunitrils meistens zu 28.5° angegeben wird.

Auch stimmte der Dampfdichtebefund auf ein solches Nitril.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	4.05	4.00 pCt.

Die aus dem Nitril in üblicher Weise dargestellte, schliesslich noch mit Wasserdampf übergetriebene Säure krystallisirte aus heissem Wasser in weissen Nadeln, welche den Schmelzpunkt der *p*-Toluylsäure, 177° zeigten.

Auf 10 und 40 g des Formyl-*p*-toluids wurden je 7.3 und 30 g Destillat, 2 und 8 g rohes, 1.7 und 6 g nahezu reines Nitril (Siedepunkt 215–218°) erhalten.

Die directe Verarbeitung eines Destillats aus 10 g der Formylverbindung auf *p*-Toluylsäure ergab 1.8 g dieser Säure.

Weitere Versuche mit der Formyl-*p*-toluid-Zinkstaubmischung und vorgelegtem Zinkstaub, welche im Verbrennungsrohr und im Wasserstoffstrom ausgeführt wurden, lieferten etwas bessere Resultate, nämlich auf je 10 g der Formylverbindung 2, wieder 2, dann 2.2 g von 215–218° destillirendes Nitril.

Formyl- $\alpha$ -naphthalid.

Das benutzte Naphthalid ist durch anhaltendes Kochen von  $\alpha$ -Naphthylamin mit überschüssiger Ameisensäure, Abdestilliren der unveränderten Säure, Zerreiben, dann Auswaschen, scharfes Pressen und schliesslich Umschmelzen des Rückstandes dargestellt worden. Derartiges Präparat

schmolz bei 136°, während Tobias<sup>1)</sup> für die ganz reine Verbindung 138.5° angiebt.

Wird Formyl- $\alpha$ -naphthalid mit überschüssigem Zinkstaub rückfließend und unter Ausschluss der Luft durch Wasserstoff erhitzt, so erfolgt bald lebhaft Gasentwicklung und tritt der Pseudocyanür-, dann der Nitrilgeruch auf, auch machte sich schliesslich noch der Geruch nach Naphthalin und Ammoniak bemerkbar.

Nach ungefähr halbstündigem Kochen wurde abdestillirt. Das ölige, anfangs hellgelbe, später röthlichgelbe Destillat verwandelte sich in der Regel erst nach mehreren Tagen in eine aus Krystallnadeln und noch öligen Theilen bestehende Masse.

Diese ist, nach Zusatz von verdünnter Salzsäure, mit Wasserdampf behandelt worden. Der Dampf nahm zunächst meistens (nicht immer) etwas wenige krystallinische Substanz, offenbar Naphthalin, mit sich, später folgte nur Oel.

Als nichts mehr überging, ist das Oel mittelst Aether gesondert und für sich destillirt worden. Es siedete nahezu vollständig von 285—287°. Das Destillat blieb Tage lang flüssig und erstarrte auch in einer Eis-Kochsalzmischung erst auf Zusatz von einem Körnchen  $\alpha$ -Naphtonitril. Behufs weiterer Reinigung wurde der flüssige Körper über Phosphorsäureanhydrid abdestillirt, worauf er bald zu einer weissen, warzig krystallinischen Masse erstarrte. Diese schmolz bei 35.5°, siedete bei 296° und war hiernach offenbar das  $\alpha$ -Naphtonitril.

Dass keine andere Substanz vorlag, bewies zudem die beim Verseifen des Präparats mit weingeistiger Lauge u. s. w. erhaltene Säure. Die Säure krystallisirte aus vielem heissem Wasser in langen, weissen Nadeln, schmolz bei 157°, nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 160° (normaler Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Naphthoesäure), besass überhaupt sämtliche Eigenschaften der  $\alpha$ -Naphthoesäure — wie denn auch die Untersuchung des Silbersalzes den erwarteten Metallgehalt ergab.

	Berechnet für $C_{11}H_7AgO_2$	Gefunden
Silber	38.71	38.49 pCt.

Der Rückstand bei der Destillation des rohen  $\alpha$ -Naphtonitrils mit Salzsäure enthielt viel regenerirtes  $\alpha$ -Naphthylamin. Schmelzpunkt der gereinigten, nach faeces riechenden Base wie normal 50°, Siedepunkt 295°.

Auf je 20 g des Formylnaphthalids und in 12—14 g Destillat wurden erhalten: 1.6, 2.1 g nahezu constant kochendes Nitril und in einem dritten Fall, bei Verseifung des Destillats, 2.3 g Naphthoesäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2447.



Die mit der Naphtalid-Zinkstaubmischung im Verbrennungsrohr und in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführten Versuche ergaben ölige, erst nach langem Stehen und nur theilweise zu langen Nadeln erstarrende Destillate.

Diese bestanden in der Hauptsache aus Naphtonitril und regenerirtem Naphtylamin.

Erhalten auf 20 g Formyl- $\alpha$ -naphtalid 14.5 und 15 g Destillat mit 2.2 und 2.3 g nahezu reinem Nitril.

#### Formyl- $\beta$ -naphtalid.

Bei der Darstellung dieser Substanz wurde nicht viel anders verfahren als bei derjenigen des isomeren  $\alpha$ -Körpers. Das benutzte rohe Präparat schmolz bei 122° statt 128°, d. i., nach Tobias, der Schmelzpunkt des reinen Formyl- $\beta$ -naphtalids.

Die  $\beta$ -Formylverbindung reagierte beim Erhitzen mit Zinkstaub wie im Glasrohr, so unter Rückfluss im Fraktionirkolben (beiderorts für Wasserstoffatmosphäre gesorgt) nicht viel anders als unter denselben Umständen das  $\alpha$ -Naphtalid. Dagegen blieben die Destillate nicht lange flüssig, sondern sie erstarrten fast sofort zu einer festen, dichten, anscheinend nur wenig krystallinischen Masse, wiederum in der Hauptsache eine Mischung von Nitril und regenerirter Base. Zudem entstand meistens etwas Naphtalin, welches sich an höheren Theilen der Vorlage in weissen, leicht flüchtigen Blättchen bemerkbar machte.

Auch hier wurden die Destillate, um Nitril und Base zu trennen, mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Zuerst ging noch naphtalinhaltiges (in ein Paar Fällen fehlte das Naphtalin), bald aber reineres Nitril über — als ein schwach gefärbtes Oel, das im Kühlrohr sehr bald zu einer weissen, anscheinend amorphen Masse erstarrte. Behufs weiterer Reinigung ist das Nitril noch für sich destillirt, schliesslich aus Petroleumaether umkrystallisirt worden. Dasselbe bildete nunmehr aus wenig deutlichen Blättchen zusammengesetzte Warzen, schmolz bei 66° und siedete bei 303°, während der Schmelz- und Siedepunkt des  $\beta$ -Naphtonitrils zu 66.5° und 304—305° angegeben werden.

Die aus dem Nitril wie üblich bereitete Säure krystallisirte aus vielem kochenden Wasser in feinen, weissen, glänzenden Nadelchen und schmolz bei 181°. Schmelzpunkt der  $\beta$ -Naphtoësäure 182°.

Dass diese Säure (also vordem  $\beta$ -Naphtonitril) entstanden war, bestätigte die Untersuchung des Silbersalzes.

	Berechnet	Gefunden
Silber	38.71	38.69 pCt.

Die Ausbeute an nahezu reinem, so gut wie constant siedendem  $\beta$ -Naphtronitril betrug beim Operiren a) im Fraktionirkolben, b) im Glasrohr, beiderorts in einer Wasserstoffatmosphäre:

- a) Auf 20 und 20 g Formylverbindung, sowie in 12 und wieder 12 g. Destillat 1.2 und 1.5 g.  
 b) Wiederum auf 20 und 20, ferner auf 10 g des Formyl-naphthalids und in 14, 14.5 und 7 g. Destillat 2.3, 2.2 und 1.2 g.

#### Isobutylformanilid.

Dieser Körper scheint noch unbekannt zu sein.

Behufs seiner Darstellung wurde Amidoisobutylbenzol<sup>1)</sup> (Pheniso-butylamin) mit stark überschüssiger concentrirter Ameisensäure mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt, dann die überschüssige Säure abdestillirt, wobei ein dickes Oel zurückblieb, welches nach und nach zu einer blätterig krystallinischen Masse erstarrte.

Die Masse schmolz bei 59—62°. Sie ist durch wiederholtes UmkrySTALLISIREN aus warmem Petroläther gereinigt und so in feinen weissen Blättchen erhalten worden. Nennmehriger Schmelzpunkt constant 59°. Auch die unter Anwendung von völlig reinem, festem Amidoisobutylbenzol dargestellte Formylverbindung besass diesen Schmelzpunkt.

<sup>1)</sup> Bei der Darstellung des Amidoisobutylbenzols hat sich als zweckmässig erwiesen, auf 2 Theile salzsaures Anilin nur 1 Theil Isobutylalkohol (verminderte Bildung von secundärem Amin) anzuwenden und die Mischung zunächst ein paar Stunden auf circa 200°, dann erst 7—8 Stunden auf 270—280° zu erhitzen. Wäre der Röhreninhalt noch nicht durch und durch blättrig krystallinisch, so ist das Erhitzen zu wiederholen.

Die krystallinische Masse wird mit stark salzsäurehaltigem Wasser zerrührt, dann abgesogen, abgepresst, hierauf in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und mit überschüssiger concentrirter Salzsäure vermischt, wodurch eine reichliche, blätterig krystallinische Ausscheidung erfolgt und ist diese, nach zuvorigem Abwaschen und scharfem Pressen, noch ein- oder zweimal, wie oben angeführt, zu lösen und zu füllen. (Durch in die Mutterlaugen geleiteten Chlorwasserstoff kann weiteres, brauchbares Salz abgeschieden werden.)

Die aus dem salzsauren Salz dargestellte Base, ein farbloses Oel, siedete von 232—235°. Sie erstarrte in einem Schnee-Kochsalzgemisch zu einer langstrahlig-krystallinischen, aus central gestellten Blättern bestehenden Masse. Diese Masse ist von noch vorhandenen öligen Theilen bei niedriger Temperatur durch Lagern auf Filtrirpapier und schliessliches scharfes Abpressen befreit worden. Sie schmolz nun und nicht anders nach dem Zerreiben und Ausziehen mit Petroläther bei 17°. Ihr Siedepunkt wurde gemäss der Angabe von Studer über Amidoisobutylbenzol (Ann. Chem. Pharm. 211, 237) zu 230° (uncorr.) befunden, während Benzoësäure unter denselben Umständen bei 240° kochte.

Zur Elementaranalyse wurde bei 130° im Wasserstoffstrom getrocknete Substanz benutzt. Aber die Analysen sogar verschiedener Präparate entsprachen nicht dem vorausgesetzten einfachen Formyl-derivat, sondern stimmten noch am ehesten auf eine etwas Krystallwasser enthaltende Verbindung, nämlich:  $(C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO)_4 \cdot H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	72.72	72.87	72.97 pCt.
Wasserstoff	8.54	8.63	8.42 „

Plausiblere Analyseergebnisse lieferte ein destillirtes Präparat.

Die Formylverbindung (kleine Mengen angewandt) begann bei 310° zu destilliren; aber sehr rasch stieg der Siedepunkt auf 314° und ging von da bis 316° die Hauptmenge über. Das farblose, zunächst zähflüssige Destillat verwandelte sich im Lauf einiger Stunden in eine weisse, feste, strahlig krystallinische Masse.

Analyseergebniss:

	Berechnet	Gefunden
für $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$		
Kohlenstoff	74.57	74.50 pCt.
Wasserstoff	8.48	9.06 „

Das Isobutylformanilid löst sich spärlich in kaltem, dagegen reichlich in warmem Petroläther; von Weingeist und Aether wird es selbst in der Kälte leicht, von kaltem Wasser kaum und auch von kochendem nur wenig gelöst. Am relativ besten krystallisirt es aus Petroläther.

Behufs Ueberführung in das isobutylirte Benzonitril wurde das Isobutylformanilid mit überschüssigem Zinkstaub zunächst im Fraktionirkolben und im Wasserstoffstrom unter Rückfluss erhitzt. Hierbei zeigten sich im Wesentlichen keine anderen Erscheinungen als bei der Darstellung der früher besprochenen Nitrile — also bedeutende Gasentwicklung, Bildung weisser Dämpfe, anfänglich starker Pseudocyanürgeruch, später der Geruch nach Nitril.

Als im Verlauf von circa 30 Minuten die Gasentwicklung fast aufgehört hatte, wurde abdestillirt. Das ölige Destillat ist, nach Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, in der es zum Theil sich löste, mit Wasserdampf behandelt worden, wobei ein farbloses Oel überging. Dieses haben wir mit Aether gesondert, dann fraktionirt destillirt. Das Sieden begann gegen 245°, doch stieg die Temperatur rasch auf 248° und destillirte von da bis 249° die Hauptmenge des Präparats. Benzoësäure kochte unter denselben Umständen bei 245°.

Wie die Dampfdichte der Oelfraktion von 248—249° darthat, war Isobutylbenzonitril entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5.51	5.56 pCt.

Der saure Rückstand von der Destillation des rohen Nitrils mit Wasserdampf (s. o.) enthielt regenerirtes Amidoisobutylbenzol. Siedepunkt der frei gemachten, gesonderten Base 235—238°.

Aus dem Nitril ist durch Verseifung mit weingeistiger Kalilauge u. s. w. die entsprechende Säure dargestellt worden. Sie besass alle Eigenschaften der von A. Pahl beschriebenen *p*-Isobutylbenzoesäure, sublimirte also in verflachten, am Rande federbartartig getheilten Nadeln und schmolz bei 160—161°.

Auch stimmte das Analysenergebniss auf Isobutylbenzoesäure,  $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.16	74.06 pCt.
Wasserstoff	7.86	7.74 »

Auf je 10 g des Isobutylformanilids wurden 1.1 g, dann 1.3 g nahezu reines Nitril erhalten.

Andere Versuche, welche mit dem Gemenge aus Isobutylformanilid und Zinkstaub im Glasrohr und im Wasserstoffstrom ausgeführt worden sind, lieferten auf 10, dann auf je 20 g des Anilids 1.3, bezw. 2.3 und 2.4 g beinahe reines Isobutylbenzonitril.

#### Formyl-*m*-xylid.

Das benutzte *m*-Xylidin siedete constant bei 208—209°, Naphthalin unter gleichen Umständen bei 210—210.5°.

Behufs Gewinnung des Formylderivats wurde das Xylidin mit überschüssiger Ameisensäure ein paar Stunden unter Rückfluss erhitzt, dann die überschüssige Säure abdestillirt. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer grossblättrig krystallinischen Masse, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt und hierbei in weissen, lebhaft glänzenden, langgestreckten Blättern bis verflachten Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt constant 113—114°.

Wie die Analyse zeigte, war das erwartete Formylxylid,  $(CH_3)_2C_6H_3NH \cdot CHO$ , entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.48	72.31 pCt.
Wasserstoff	7.38	7.53 »

Das Formyl-*m*-xylid ist in kaltem Wasser spärlich, in heissem reichlich, in Weingeist und Aether leicht löslich.

Um Xylonitril zu erhalten, wurde die Formylverbindung, nach üblichem Verfahren, mit überschüssigem Zinkstaub und in einer Wasserstoffatmosphäre rückfliessend erhitzt. Dabei ergaben sich Erscheinungen ganz ähnlich denen bei der Darstellung der früher besprochenen Nitrile; schliesslich wurde abdestillirt.

Das hellgelbe ölige Destillat setzte bald ziemlich reichlich feine, kleine, weisse Nadelchen ab. Diese Kryställchen (deren Untersuchung noch aussteht) lösten sich in Aether kaum; die öligen Theile dagegen leicht. Der Rückstand aus der Aetherlösung, offenbar Nitril, wurde mit Wasserdampf übergetrieben, wieder mittelst Aether gesondert und schliesslich für sich destillirt.

Dampfdichte des Präparats gemäss der Molekularformel:  $C_9H_9N = (CH_3)_2C_6H_3.CN$ .

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	4.53	4.50

Das so erhaltene Xylonitril bildet eine farblose, bittermandelölartig riechende Flüssigkeit, welche der Hauptmenge nach bei  $222^\circ$  siedet (Siedepunkt des Naphtalins unter gleichen Umständen  $211^\circ$ ) und bei niedriger Temperatur in eine weisse, krystallinische Masse übergeht.

Verseift mit weingeistiger Kalilauge u. s. w. lieferte das Nitril eine in kaltem Weingeist spärlich, in heissem leicht lösliche Säure; sie krystallisirte aus vielem heissem Wasser in feinen Nadeln, sublimirte ebenso; schmolz bei  $126^\circ$  und war hiernach offenbar die gewöhnliche Xylylsäure:  $CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$ .

Auch sprach das Analysenergebniss für die erwartete Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.00	71.75 pCt.
Wasserstoff	6.67	6.69 >

Die Nitrilausbeute (nahezu reine Verbindung) betrug auf je 10 g Formylxylyd 1.1 und 1.3 g.

Ganz ähnliche Resultate lieferten die mit der Xylid-Zinkstaubmischung im Glasrohr (Wasserstoffatmosphäre) ausgeführten Versuche.

Nitrilausbeute auf 10 g Formylxylyd 1.3, auf je 20 g des Xylids 2.4 und 2.5 g.

Versuche, um aus dem Formylbenzidin das entsprechende Nitril, dann die Dicarbonsäure darzustellen, haben nicht zum Ziel geführt.

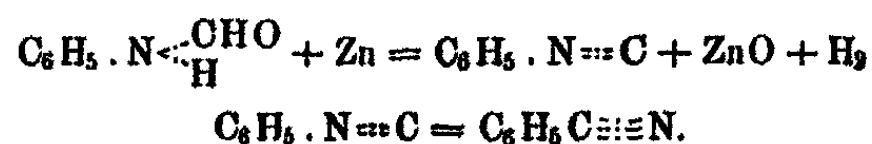
Bei der Destillation der Formylverbindung mit Zinkstaub trat viel Benzidin auf — auch entstanden beim Erhitzen des Destillats mit weingeistiger Lauge kaum mehr denn Spuren einer organischen Säure.

#### Zusammenfassung.

Wird Formanilid mit überschüssigem Zinkstaub unter Rückfluss gekocht, so macht sich nach einander der Geruch des Phenylpseudocyanürs und Benzonnitrils bemerkbar; auch entweicht viel Wasserstoff, dem Kohlenoxyd und Kohlendioxyd beigemischt sind.

Die, nach vollendeter Gasentwicklung, ausgeführte Destillation lieferte in der Hauptsache ein Gemisch von Benzonitril und vielem Anilin.

Bildungsgleichung für das Nitril aus Formanilid mit Zinkstaub:



Nahezu sicher bildet sich ein Theil des Anilins aus dem Formanilid unter direkter Abspaltung von Kohlenoxyd, dagegen muss ein anderer Theil, weil ja auch Kohlendioxyd auftritt, in complicirterer Weise entstehen, so vielleicht in Folge der Einwirkung von schon gebildetem Zinkoxyd oder auch von Wasser aus Formanilid (gleichzeitige Pseudocyanürbildung) auf noch unverändertes Formanilid.

Luftausschluss beim rückfliessenden Kochen des Formanilids mit Zinkstaub, und zwar durch Wasserstoff, förderte die Nitrilausbeute.

Am relativ günstigsten gestaltet sich diese, wenn man Formanilid mit Zinkstaub vermischt, in ein Glasrohr bringt und unter Durchleiten von Wasserstoff über eine vorgelegte, nur kurze und mässig erhitzte Zinkstaubschicht abdestillirt.

Das erste Verfahren ergab etwa 10, das zweite nicht völlig 20 pCt. vom Gewicht des Formanilids an Nitril.

Ganz ähnlich wie das Formanilid reagiren beim Erhitzen mit Zinkstaub auch das Formyl-*o*- und Formyl-*p*-toluid, also entstehen die correspondirenden Nitrile, und sind auch deren Säuren dargestellt worden.

Nitrilausbeuten 15 bis über 20 pCt. vom Gewicht der Formylverbindungen.

Formyl- $\alpha$ - und Formyl- $\beta$ -naphtalid lieferten, dem obigen Verfahren unterworfen, die ihnen entsprechenden Nitrile, welche als solche auch durch die Ueberführung in die beiden Naphtoösauren identificirt worden sind.

Nitrilausbeuten spärlich, selbst beim Arbeiten im Glasrohr nur 10—12 pCt. vom Gewicht der Naphtalide.

Isobutylformanilid lieferte beim Erhitzen mit Zinkstaub Isobutylbenzonitril, Formyl-*m*-xyloid, *m*-Xylonitril.

Ausbeute an Nitril beiderorts etwa 12 pCt. vom Gewicht der Formylverbindung.

Die Säure aus dem isobutylirten Benzonitril war identisch mit mit der von Pahl beschriebenen *p*-Isobutylbenzoösaure (Schmelzpunkt gleichfalls 160°), die Säure aus dem Xylonitril mit der gewöhnlichen Xylylsäure.

Noch ist hier zu erwähnen, dass Effront (diese Berichte XVII, 2332 und 2343) aus zwei isomeren isobutylirten Formyl-*o*-toluiden

mittelst Zinkstaub die correspondirenden Nitrile, dann ihre Säuren, Beran (diese Berichte XVIII, 138) aus dem *p*-Octylformanilid o. p. das *p*-Octylbenzonitril und die *p*-Octylbenzoesäure dargestellt hat.

Hiernach scheint die Bildung von Nitrilen aus den Formylverbindungen, wenigstens der einsäurigen primären aromatischen Basen, beim Erhitzen mit Zinkstaub eine allgemeine Reaktion zu sein. — Neben den Nitrilen entstehen übrigens auch stets die den Formylverbindungen zu Grunde gelegenen Amine.

Ueber das Verhalten einiger anderer Säureamide zu Zinkstaub soll später berichtet werden.

Universität Zürich, März 1885.

200. August Bernthsen: Zur Kenntniss der vom Chinolin ableitbaren Ammoniumbasen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 26. März.)

Im Herbst vorigen Jahres<sup>1)</sup> und dann wieder vor einigen Monaten<sup>2)</sup> habe ich, unterstützt durch mit Hrn. W. Hess ausgeführte Versuche, Hrn. Claus gegenüber die Anschauung nachdrücklich vertreten, dass die aus den Halogenalkyl-Additionsprodukten des Chinolins durch Silberoxyd wie durch Alkalien entstehenden ätherlöslichen leicht veränderlichen Basen nicht, wie Claus meint, alkylirte Chinoline (z. B.  $C_9H_6(C_7H_7)N$ , »Benzylchinolin«), sondern wirkliche Ammoniumbasen (z. B.  $C_9H_7N$ ,  $C_7H_7OH$ , Benzylchinoliniumhydroxyd) seien.

Auf die letztere meiner Mittheilungen — die erstere ist ohne Erwiderung geblieben — findet sich im letzten Heft dieser Berichte eine kurze Entgegnung des Hrn. Claus<sup>3)</sup>.

Er hält darin zwar seine früheren Ansichten aufrecht, indessen sucht er sie gleichzeitig zu modificiren und mir eine unrichtige Auffassung derselben zur Last zu legen.

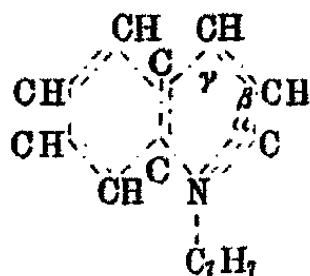
Es ist nicht schwierig, das Unzutreffende seiner Ausführungen nachzuweisen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1947 ff.

<sup>2)</sup> Daselbst XVIII, 29.

<sup>3)</sup> Daselbst XVIII, 410.

Claus hat zu wiederholten Malen<sup>1)</sup> für das sog. »Benzylchinolin« (welches als Repräsentant der ganzen Klasse dienen möge) die Constitutionsformel:



aufgestellt. Nach seinen eigenen Worten<sup>2)</sup> ist diese Anschauung diejenige, »welche nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse alle Reaktionen dieser Alkylchinolinbasen am umfassendsten zu erklären vermag«, und mit gewissen Eigenschaften »in überraschend einfacher Weise« übereinstimmt.

Neuerdings nun erklärt Hr. Claus<sup>3)</sup> zu meiner Ueberraschung, er habe mit jener Constitutionsformel durchaus nicht ausdrücken wollen, dass (mit dem Chlor des ursprünglichen Chinolin-benzylchlorids,  $C_9H_7N, C_7H_7Cl$ ) gerade das  $\alpha$ -Wasserstoffatom des Chinolins bei der Basenbildung austrete; »dass es sich . . . bisher noch nicht um die Stellung des mit dem Halogenatom zusammen sich abspaltenden Wasseratoms gehandelt hat und hat handeln können«, ja, »dass an die Behauptung, dass es nur dieses Wasserstoffatom, und nicht eben so gut ein jedes andere, sein könne, welches in Betracht zu ziehen sei, nicht im entferntesten gedacht werden konnte!«

Ein Vergleich beider Darlegungen und die in letzterer enthaltene Interpretation obiger Constitutionsformel sprechen so für sich, dass ich kein Wort hinzuzufügen brauche.

Es dürfte Hrn. Claus wohl kaum angenehm sein, wenn man auch sonstige von ihm auf anderen Gebieten aufgestellte Constitutionsformeln nur im Sinne obiger Interpretation anerkennen wollte.

Wenn Hr. Claus weiter sagt, dass der von ihm »ausgesprochene Gedanke im wesentlichen darin bestand, dass für die Bildung der neuen eigenthümlichen Basen nicht Hydroxyl für Halogen eingeführt, sondern Halogenwasserstoff abgespalten wird«, und dass ich dies »übersehen, oder wenigstens nicht in Berücksichtigung gezogen« habe, so spricht er mit letzteren Worten eine Unrichtigkeit aus, deren Ursprung mir nicht verständlich ist.

Denn dass ich sehr wohl diesen Grundgedanken erfasst, und vorausgesehen habe, Hr. Claus werde nach Widerlegung seiner obigen

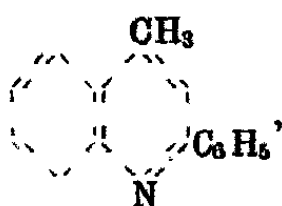
<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 478; XVI, 1283.

<sup>2)</sup> Dasselbst XVI, 1282.

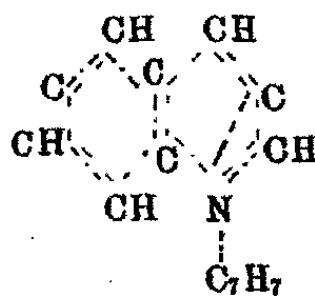
<sup>3)</sup> Dasselbst XVIII, 410, 411.



Formel sich durch die Annahme zu helfen suchen, das  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Wasserstoffatom trete aus, geht daraus hervor, dass W. Hess und ich ausser dem Verhalten des Chinaldins ( $\alpha$ -Methylchinolins) auch das des Flavolins,



also des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methylchinolins, gegen Jodmethyl und Kali untersucht haben, und daraus ausdrücklich den Schluss gezogen haben<sup>1)</sup>, »dass auch das  $\gamma$ -Wasserstoffatom keine Rolle bei der Basenbildung spielt.« Es ist befremdlich, dass Hr. Claus diesen Punkt gänzlich mit Stillschweigen übergeht; freilich wäre unter Berücksichtigung desselben seine ganze bezügliche Argumentation unmöglich gewesen. So wie Hr. Claus unseren beim Chinaldin ausgeführten Versuchen erfreulicher Weise »absolute Beweiskraft« zuerkennt, wird er consequenter Weise auch die aus den Flavolin-Versuchen gezogenen Schlüsse anerkennen müssen. Von den »jeden anderen Wasserstoffatomen« bleibt für Hrn. Claus demnach zur Zeit nur das in der  $\beta$ -Stellung befindliche übrig zur Aufrechterhaltung seiner Annahme<sup>2)</sup>. Er müsste dann dem »Benzylchinolin« die Constitution



zuertheilen.

Dass aber gerade dieser Fall noch zutreffen sollte, nachdem die beiden anderen möglichen widerlegt sind, das irgendwie wahrscheinlich zu machen darf ich füglich Hrn. Claus überlassen; Hr. Hess und ich haben uns nach den bei Chinaldin und Flavolin erlangten Resultaten nicht bemüssigt gefühlt, das nach den letzteren Unzutreffende der Claus'schen Anschauung für diesen Fall noch besonders nachzuweisen.

Im weiteren Verlauf seiner Erwiderung constatirt Herr Claus die Richtigkeit unserer Angabe, dass aus dem »Benzylchinolin«, oder wie ich es nenne »Benzylchinoliniumhydroxyd«,  $C_9H_7N$ ,  $C_7H_7OH$  (und wie er hinzufügt, auch aus der Aethylverbindung) bei der trockenen

<sup>1)</sup> l. c. p. 31.

<sup>2)</sup> Bezüglich der Wasserstoffatome des Benzolkerns verweise ich auf das in Anm. 2, pag. 1951, diese Berichte XVII, Gesagte.

Destillation Chinolin regeneriert wird. Er bemerkt freilich dazu, es sei ihm unerfindlich, in wie fern dies ein Beweis für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe sein könne. Nun freilich, wenn wirklich constatirt wäre, dass die Benzylbase kein Hydroxyl enthielte, also die Formel  $C_9H_6(C_7H_7)N$  hätte, und es bilde sich beim Erhitzen Chinolin zurück, so müsste man sich ja mit dieser Thatsache, so schwer verständlich sie auch sein würde, so gut als möglich abzufinden suchen. Aber was für wirklich stichhaltige Argumente bleiben Hrn. Claus schliesslich für eine solche sauerstofffreie Formel übrig, nachdem er selbst hat constatiren müssen, dass seine eigenen Analysen des Benzylchinolins von den durch jene erfordernten Procentzahlen im Kohlenstoffgehalt um 6 bis 7 pCt. abweichen, während sie zu der von mir befürworteten Formel  $C_9H_7N, C_7H_7OH$  so gut, als man es nur verlangen kann, stimmen (siehe meine Zusammenstellung, diese Berichte XVII, 1955), und nachdem die Auffindung des krystallisirbaren analysirten Methylphenylacridiniumhydroxyds,  $C_{19}H_{18}N, CH_3OH$  gezeigt hat, dass thatsächlich ätherlösliche durch Alkali fällbare Ammoniumhydroxyde existiren.

Zu meiner Befriedigung bestreitet Herr Claus die Existenz dieser letzteren von F. Bender und mir dargestellten Base nicht mehr. Desgleichen hat er meiner Aufforderung nicht entsprochen, darzulegen, wie er sich die Constitution dieser Base denken wolle, wenn sie kein Ammoniumhydroxyd sein solle. Und doch geht aus meinen bezüglichen früheren Ausführungen hervor, wie gerade die Auffindung dieser Base für mich die Veranlassung gewesen ist, der Ansicht des Herrn Claus entgegenzutreten.

Ueberhaupt ist die Entgegnung des Herrn Claus lehrreich durch Das, was sie verschweigt resp. ignorirt. Auf verschiedene in meiner ersten Darlegung enthaltene zu Gunsten meiner Ansicht sprechende Argumente ist Herr Claus gar nicht zurückgekommen, und hieraus schliesse ich, dass er diesen erfolgreich zu widersprechen nicht in der Lage ist.

Ich glaube daher nicht weiter auf sonst noch von Herrn Claus neuerdings aufgestellte unrichtige Behauptungen<sup>1)</sup> eingehen und dadurch

<sup>1)</sup> Hierhin gehört z. B. die Insinuation, als empfinde ich selbst das Bedürfniss, zwischen den Chinolinumbasen und »wirklichen Ammoniumbasen« zu unterscheiden (siehe diese Berichte XVIII, 29, Zeile 6 und 7). Dem Vorschlage des Herrn Claus, einen Unterschied zwischen »Ammoniumhydroxyden« und »Ammoniumbasen« einzuführen, kann ich begreiflicherweise nicht zustimmen, um so weniger, als er selbst früher den Begriff »Ammoniumbasen« im Gegensatz zu »Benzylchinolin« u. s. w. braucht. In diesen Berichten XVII, 1597 hebt Hr. Claus noch ausdrücklich hervor, es sei für den Charakter einer Ammoniumbase entscheidend, dass sie wasserlöslich, ätherunlöslich

die Diskussion verlängern zu sollen. Die Herren Fachgenossen dürften auf Grund des seitherigen Verlaufs derselben schon jetzt in der Lage sein, sich über die besprochenen Punkte ihr Urtheil zu bilden.

**201. Ludwig Haitinger: Bemerkungen zu der Notiz des Herrn W. H. Perkin (jun.) über die Einwirkung von Anilin auf den Methyläther der Dehydracetsäure.**

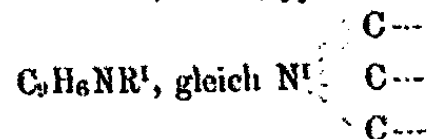
(Eingegangen am 28. März.)

Vor kurzer Zeit wurde von mir auf die Analogie der Dehydracetsäure und Chelidonsäure aufmerksam gemacht und auch die Ueberführung ersterer Säure in Pyridinderivate ausgeführt<sup>1)</sup>. Die mir soeben in Heft V dieser Berichte zugekommene Mittheilung des Herrn Perkin, worin derselbe die Auffindung letzterer Umwandlung auch für sich in Anspruch nimmt, veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen. Herr Perkin meint, dass durch Behandlung mit Ammoniak oder primären Aminen ein Körper von solcher Constitution, wie er sie in Uebereinstimmung mit mir der Dehydracetsäure beilegt, sein an zwei Kohlenstoffatome gebundenes Sauerstoffatom leicht gegen NH u. s. w. austauschend in Pyridinderivate übergehen werde und dass das Experiment im vorliegenden Falle dies bewiesen habe.

Dem gegenüber glaube ich hervorheben zu sollen, dass derartige Umbildungen bisher noch so selten beobachtet worden sind, dass man einen allgemeinen Schluss darauf nicht wohl gründen kann. Bei den

sei; heute sagt er, »auch nach meiner Auffassung sind diese Verbindungen (Benzylchinolin u. s. w.) Ammoniumbasen.« Der Widerspruch liegt auf der Hand.

Wie man dazu kommen sollte, eine (hypoth.) Base von der Formel



als »Ammoniumbase« zu bezeichnen, ist mir ebenso wenig verständlich, wie die Meinung des Herrn Claus, dass die Annahme fünfwerthigen Stickstoffs in diesen Basen mit ihrer Eigenschaft, nicht unzersetzt flüchtig zu sein, in so natürlichem Zusammenhang stehe!

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte VI, 103 und diese Berichte XVIII, 452.

in jüngster Zeit ausgeführten Synthesen in der Pyrrolreihe liegen die Verhältnisse weit einfacher als bei der Dehydracetsäure, welche ausser dem fraglichen Sauerstoffatome noch ein anderes in der Ketonform enthalten soll. Herr v. Pechmann hat wohl eine mehr vergleichbare Ammoniakreaktion kennen gelehrt, doch wird von ihm in der Cumalinsäure eine laktonartige Bindung angenommen. Die einzige völlig analoge Umsetzung, die man ins Treffen führen könnte, ist die von Lieben und mir an der Chelidonsäure ausgeführte, auf welche hinzuweisen Herr Perkin aber unterlassen hat.

Was nun den experimentellen Theil der Arbeit des Herrn Perkin betrifft, so möchte ich glauben, dass die Feststellung der Zusammensetzung und der angeführten so wenig charakteristischen Eigenschaften der bei der Einwirkung von Anilin auf Dehydracetsäuremethylester entstehenden Produkte kaum eine genügende Grundlage geben kann, dieselben als Derivate des Pyridins aufzufassen. Dass man sie wirklich als solche betrachten kann, folgt nur aus der von mir ausgeführten und beschriebenen Umwandlung der Dehydracetsäure in Oxylutidin resp. Lutidin und zwar um so sicherer, als auch Chelidonsäure sich gegen primäre Amine ganz ähnlich wie gegen Ammoniak verhält.

## Berichtigungen:

Jahrg. XVIII, No. 4, S. 407, Z. 8—12 v. o. lies: »Nimmt man an, dass die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle bei einer bestimmten Temperatur  $v$  sei, so ist die Stärke eines Stosses proportional  $v$ , und da ferner die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit caeteris paribus ebenfalls proportional  $v$  ist, so folgt, dass die Wirkung sämtlicher Stösse proportional  $v^2$  oder dem Quadrat der Geschwindigkeit ist.«

» » » 4, » 427, » 11 v. o. lies: »Zucker 0.0660 und 0.1104« statt »Zucker 0.0165 und 0.0276«.

---

Nächste Sitzung: Montag, 13. April 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr, im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

---

## Sitzung vom 13. April 1885.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende spricht sein Bedauern aus, auch heute wieder der Gesellschaft den beklagenswerthen Verlust eines ihrer Mitglieder anzeigen zu müssen.

Am 27. März d. J. ist der Privatdocent der Chemie an der Universität München,

### HR. DR. CLEMENS ZIMMERMANN,

erst 29 Jahre alt, nach kurzem Krankenlager verschieden. Geboren am 4. März 1856 zu München, hatte er daselbst, nach Absolvierung des Gymnasiums, unter Baeyer und Volhard Chemie studirt, und bald nach erfolgter Promotion im Jahre 1879 die Stelle eines ersten Assistenten am chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München erhalten. 1882 habilitirte er sich als Privatdocent an der dortigen Universität und übernahm zugleich die Führung der sehr zahlreich besuchten anorganischen Abtheilung des genannten, unter Prof. v. Baeyer's Leitung stehenden Laboratoriums. Hier sowohl wie durch seine Vorlesung über analytische Chemie hatte er vielfach Gelegenheit seine hervorragende Befähigung für das Lehrfach zu entfalten, und in kurzer Zeit einen zahlreichen Schülerkreis um sich zu sammeln, der ihm, in Erwidung seiner gewissenhaften Hingebung an seine Aufgabe, mit treuer Liebe anhing.

In Clemens Zimmermann ist einer der jüngeren, zugleich ein vielverheissender und reichstbegabter Analytiker dahingeshieden. Die kurze Frist, kaum mehr als ein Lustrum, welche ihm zu selbstständiger wissenschaftlicher Thätigkeit vergönnt war, hat nicht allein zur sorgsamsten Erfüllung zahlreicher und wichtiger Unterrichtsaufgaben, sondern darüber hinaus zur Ausführung einer nicht unbedeutenden Anzahl hervorragender Untersuchungen hingereicht, unter denen hier nur

diejenigen über das Atomgewicht des Urans, über dessen Oxydationsstufen und analytische Bestimmung, über die Maassanalyse mittelst Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salzsäure, über die Bestimmung der Metalle der Eisengruppe und, nicht in letzter Linie, die von ihm beeinflusste schöne Arbeit v. der Pfordten's über Molybdän- und Wolframverbindungen genannt zu werden brauchen, um die Fachgenossen an wichtige, Zimmermann zu dankende Fortschritte unserer Kenntnisse zu erinnern.

In dem Augenblick, da eben Zimmermann's Hoffnungen auch auf äussere Lebensstellung sich zu verwirklichen beginnen sollten, wurde er seiner Laufbahn durch den Tod entrissen.

Ein ausführlicherer Nekrolog des Verstorbenen ist der Gesellschaft von befreundeter Seite in Aussicht gestellt.

Die Versammlung ehrt das Andenken des Dahingeschiedenen durch Erheben von den Sitzen.

Der Vorsitzende theilt ferner mit, dass der berühmte Erfinder des Entphosphorungsverfahrens des Eisens, Sidney Gilchrist Thomas, am 1. Februar d. J. im Alter von 35 Jahren zu Paris verschieden ist.

Hierauf begrüsst der Vorsitzende die als Gäste in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder, die HHrn. Prof. Dr. Lossen aus Königsberg und Dr. Königs aus München.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Adolf Zimmermann, Danzig;  
 Reimarus, Berlin;  
 Dr. Alex. Angelbis, Dresden;  
 A. W. Palmer, } Cambridge;  
 P. N. Evans, }  
 William Palmer Wynne, B. Sc., London;  
 Lucien V. Leach, Philadelphia, Penn.;  
 C. A. Seyler, London;  
 Richard Lauch, München;  
 Ernst Anwandter, Zürich;  
 Ernest E. Jaber, Philadelphia, Penn.;  
 A. Köhler, } Leipzig;  
 Reinhold List, }  
 Ph. Thomas Main, Cambridge [England];  
 Max Carl Traub, } Bern;  
 Halil Edhem. Bey, }  
 Stud. Gerson, Hamburg;

Paul Jochum, Berlin;  
 Dr. Koizon Tamba, Erlangen;  
 Prof. Dr. Warden, Calcutta;  
 Cand. Windisch, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Oberlehrer G. Siebert, Wiesbaden, Emserstr. 2 (durch E. Borgmann und H. Fresenius);  
 Vittorio Villavecchia, Istituto Chimico, via Panisperna, Roma (durch G. Ciamician und P. Magnaghi);  
 Heinrich Satin, Chemiker per Adr. Kattundruckerei von A. Reiss in Liesing bei Wien (durch A. Lieben und L. Haitinger);  
 Alfred Gay, St. Petersburg, chem. Laboratorium des Technologischen Instituts (durch F. Beilstein und L. Jawein);  
 Rol. R. Steele, Esq. J. C. S., West Jerrace, North Ormesby, Middlesbro, England (durch A. Wolf und F. Tiemann);  
 Dr. T. M. Chatard | United States Geological Survey,  
 Edward Whitfield | Washington (durch F. W. Clarke  
 und F. A. Gooch);  
 Emil Heusser, Chemiker bei Georg Karl Zimmer, Mannheim (durch W. Rohn und R. Laiblin);  
 Dr. Max Breslauer, Brandenburg a. H., Jacobstr. 28 (durch Friedrich C. G. Müller und F. Raschig);  
 Arthur Meyer, stud. chem. Berlin W. Lützowstr. 32 (durch Th. Weyl und A. Herzfeld).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1885. No. 3.  
 144. Annali di chimica medico-farmacoutica o di farmacologia. (Fortsetzung von Annali di chimica applicata alla medicina und Rivista di chimica medica o farmaceutica.) Direttori: P. Albertoni, J. Guareschi; Condirettori: A. Pavesi, G. Colombo. Vol. I. No. 1 bis 3. Milano 1885.  
 148. Boletin de la academia nacional de ciencias en Córdoba (Republica Argentina). Tomo VII, 3. Buenos Aires.  
 1566. Dittmar, W. Tables to facilitate chemical calculations. 2<sup>d</sup> edition. Glasgow 1885.  
 1734. Boehm, R. Beiträge zur Kenntniss der Hutpilze in chemischer und toxicologischer Beziehung. I Boletus luridus.  
 1735. Beck, Paul. Beitrag zur Kenntniss des Umbelliferons. Inaug.-Diss. (Erlangen). Berlin 1884.



1736. Korschelt, O. The water supply of Tôkiô.  
 1737. — and H. Yoshida. The chemistry of Japanese lacquer.  
 1738. Wislicenus, Wilhelm. Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid. Inaug.-Diss. Würzburg 1885.  
 1739. Errera, Léo. Sur le glycogène chez les Basidiomycètes.  
 1740. Böhm, R. Ueber das Vorkommen und die Wirkungen des Cholins und die Wirkungen der künstlichen Muscarine.  
 1741. American institute of mining engineers. Sep.-Abdr.

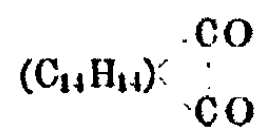
Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
C. Liebermann.	A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 202. Eugen Bamberger und Samuel C. Hooker: Ueber Reten. (III.)<sup>1)</sup>

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

Der eine von uns<sup>2)</sup> hat gezeigt, dass der aus dem Reten durch Oxydation entstehende und von ihm als Retistenchinon bezeichnete Körper zwei benachbarte Carbonylgruppen enthält und die durch die einfache Formel



ausgedrückte Molekulargrösse besitzt.

Mit dieser Formel standen vier von Ekstrand<sup>3)</sup> festgestellte Thatsachen im Widerspruch: Die Bildung von Reten aus Retistenchinon durch glühenden Zinkstaub, die Zusammensetzung des Bromderivats  $C_{40}H_{31}Br_4O_5$ , die Regeneration von Reten aus dem Retistenketon  $(C_{14}H_{14})CO$ , welches — wie später gezeigt wird — identisch

<sup>1)</sup> Ausführliche Darstellung der in den folgenden Abhandlungen erwähnten Thatsachen findet man in einer gleichzeitig an die Redaktion von Liebig's Annalen abgeschickten Publication.

<sup>2)</sup> Bamberger, diese Berichte XVII, 453; XVIII, 81.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 185, 75; diese Berichte XVII, 692.

mit Ekstrand's Körper  $C_{30}H_{26}O_2$  ist und endlich die Formel einiger Acetylivate des Retistenchinons.

Wir wiederholten zunächst Ekstrand's Versuch der Einwirkung von Zinkstaub auf Retistenchinon bei schwacher Rothgluth und beobachteten wie er die Rückbildung von Reten. Da dasselbe ein in Folge der hohen Temperatur gebildetes, secundäres Produkt sein konnte, erneuerten wir den Versuch unter möglichst einfachen Bedingungen, indem wir das Chinon einige Tage lang — bei Anwendung kürzerer Zeit ist die Reduktion unvollständig — mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei  $130^\circ$  behandelten.

Auch in diesem Falle wurde Reten regenerirt.

Aus dieser Thatsache folgt, dass die Formel  $C_{16}H_{14}O_2$  nicht die wahre Zusammensetzung des Retistenchinons ausdrückt.

Zur Erklärung hat Ekstrand vorgeschlagen, die Molekulargrösse zu verdoppeln. Dies scheint aber unrathsam nicht nur aus Gründen, welche der Eine von uns in früheren Mittheilungen bereits entwickelt hat, sondern auch deshalb, weil die Bildung von Reten aus Retistenchinon selbst unter Zugrundelegung des höheren Molekulargewichts als ein sehr complicirter und weiterer Erklärung bedürftiger Process erscheint.

Wenn die Verdopplung der Molekulargrösse  $C_{16}H_{14}O_2$  aber ausgeschlossen ist, so bleibt zur Erklärung der erwähnten Thatsache keine andere Annahme übrig, als dass die bisher von sämmtlichen Bearbeitern des Gegenstands gegebene empirische Formel des Retistenchinons  $C_{16}O_{14}O_2$  unrichtig ist.

Unsere Versuche haben diese Annahme zur Gewissheit gemacht. Alle bisher veröffentlichten Analysen zeigen ein Defizit von oft mehr als ein Procent Kohlenstoff; dieser Fehler erklärt sich daraus, dass das Retistenchinon (was übrigens Ekstrand bereits bemerkt hat) ungeheuer schwerverbrennlich ist.

Richtige analytische Daten erhält man nur dann, wenn man die Substanz, von der vortheilhaft nur wenig angewandt wird, innig mit fein gepulvertem Bleichromat mischt und sehr lange Zeit auf die höchste Temperatur im Sauerstoffstrom erhitzt, welche der Verbrennungsofen anzuwenden gestattet. Unter solchen Umständen gelangt man zu Zahlenwerthen, welche unzweifelhaft zur Formel  $C_{18}H_{16}O_2$  führen.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_2$	Gefunden (mit $PbCrO_4$ )	
C	81.81 pCt.	81.72	81.67 pCt.
H	6.06 >	6.56	6.32 >

Zum Vergleich führen wir die bei Anwendung von Kupferoxyd erhaltenen Procentzahlen an, welche scharf zur früheren Formel  $C_{16}H_{14}O_2$  führen.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$	Gefunden (mit $CuO$ )		
C	80.7 pCt.	80.91	80.85	80.84 pCt.
H	5.9 >	5.98	6.06	6.08 >

Im Gewande der neuen Formel  $C_{18}H_{16}O_2$  erscheint das Retistenchinon nicht mehr als Derivat eines von Reten sich durch den Mindergehalt von 2 Kohlenstoffen unterscheidenden Kohlenwasserstoffs des »Retistens«, sondern als Derivat des Retens selbst. Damit verliert auch die bisherige Nomenclatur ihre Berechtigung; der Name »Retisten« verschwindet von nun ab und der Körper  $C_{18}H_{16}O_2$  erhält die Bezeichnung Retenchinon. Die Bildung von Reten durch reduciende Agentien, eine bisher räthselhafte Erscheinung, ist eine nothwendige Folge der neuen Formel und entspricht genau der Rückbildung von Phenantren aus Phenantrenchinon.

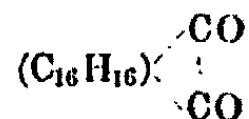
Was das durch Brom aus Retenchinon erzeugte Produkt betrifft, welchem Ekstrand die Formel  $C_{40}H_{31}Br_4O_5$  beilegt, so ist dasselbe ein Gemenge von Dibromretenchinon  $C_{18}H_{14}Br_2O_2$  und Retenchinon  $C_{18}H_{16}O_2$ , welche durch Lösungsmittel kaum zu trennen sind.

Einen einheitlichen Körper, dessen Eigenschaften im Wesentlichen mit denjenigen des Ekstrand'schen Bromderivats übereinstimmen (nur der Schmelzpunkt des unsrigen ist etwas höher), erhält man, wenn man durch Anwendung eines Ueberschusses von Brom und durch fleissiges Umrühren beim Zusatz desselben Sorge trägt, dass sich kein Theil des Chinons der Einwirkung entzieht.

Der so erhaltene Körper besitzt die Formel eines Dibromretenchinons und entspricht ganz dem analogen Derivat des Phenantrens von der Formel  $C_{14}H_6Br_2O_2$ .

	Ber. für $C_{18}H_{14}Br_2O_2$	Gefunden
C	51.18 pCt.	50.96 pCt.
H	3.31 »	3.63 »
Br	37.91 »	38.09 »

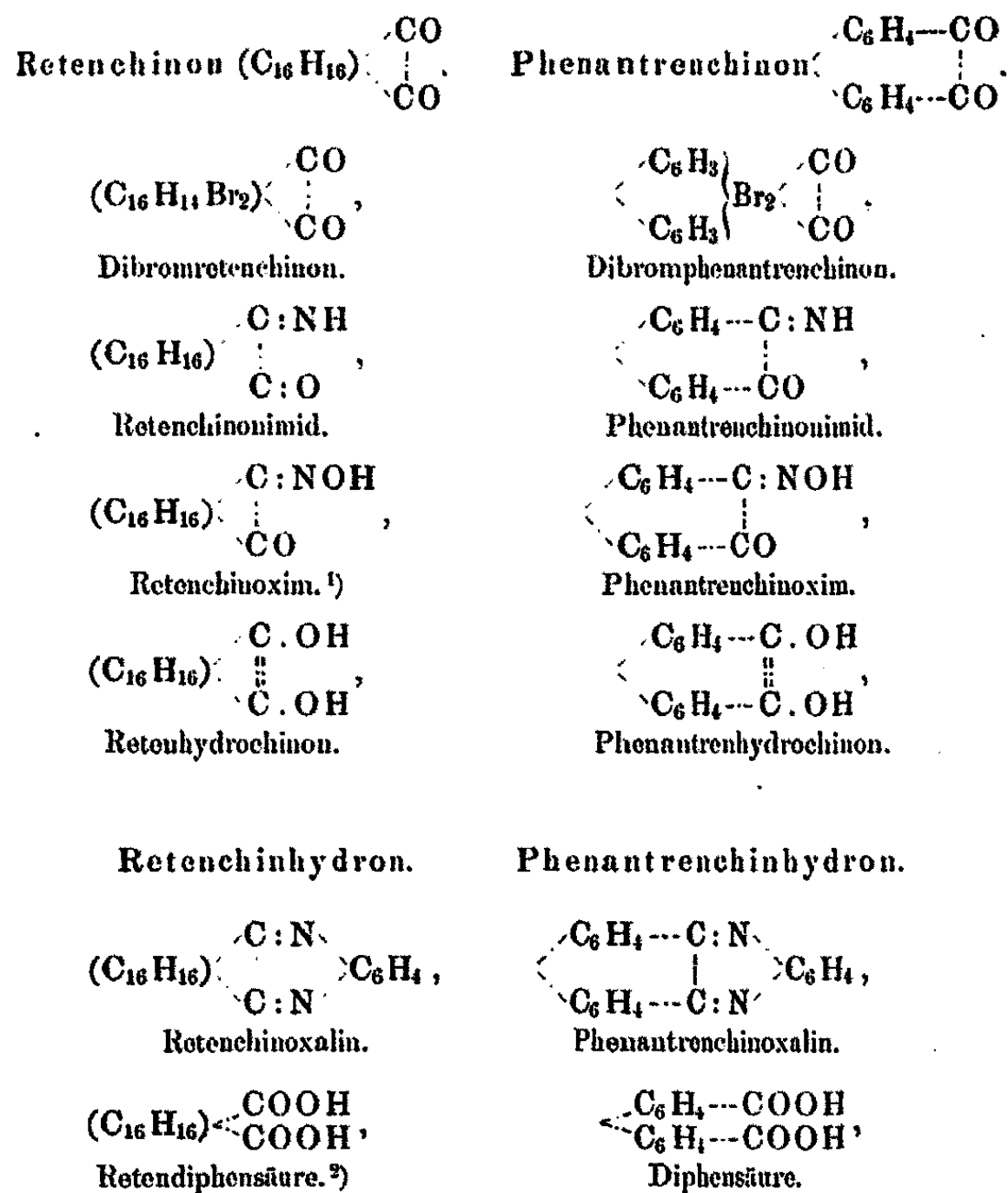
Er zeigt dieselbe Farbenreaktion gegen alkoholisches Kali wie Retenchinon selbst<sup>1)</sup>. Einem Beweise zufolge, welchen der Eine von uns (B) früher erbracht hat, enthält das Retenchinon zwei benachbarte Carbonylgruppen, seine Formel ist folglich:



Die Schwerverbrennlichkeit, welche die Aufstellung der wahren Chinonformel bislang verhindert hatte, zeigen fast sämtliche Derivate des Retens. Neuerdings wiederholte Analysen, welche in oben ange-deuteter Weise ausgeführt wurden, zeigen, dass die früheren Analytiker in beinahe allen Fällen zu wenig Kohlenstoff gefunden haben. Wo in den bisherigen Formeln der zweiwerthige Atomecomplex  $(C_{14}H_{14})^{II}$  auftritt, ist derselbe durchgängig durch  $(C_{16}H_{16})^{II}$  zu ersetzen.

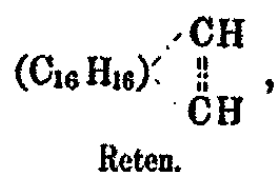
<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte XVII, 453.

Wir geben im Folgenden mit Benutzung der berichtigten Formeln eine tabellarische Gegenüberstellung sämtlicher bisher dargestellten Derivate des Retenchinons und der analogen des Phenantrenchinons:

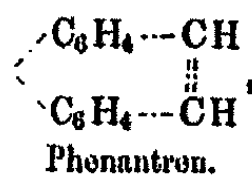


<sup>1)</sup> In Folge eines Rechenfehlers ist in der früheren Abhandlung aus einer richtigen Analyse eine falsche Formel abgeleitet worden. Nochmaliges Nachrechnen ergab scharf zu obiger Formel stimmende Zahlenwerthe, welche durch erneute Analysen bestätigt wurden.

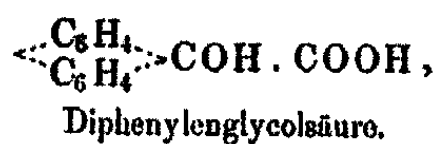
<sup>2)</sup> Bei diesen Körpern ergaben auch neuordings wiederholte Analysen dieselben Zahlen wie früher, welche weit besser zu den alten Formeln stimmen. Nichtsdestoweniger ist an den neuen Formeln nicht zu zweifeln, da gerade diese beiden Substanzen, die einzigen, bei denen auch die jetzigen Analysen zur früheren Formel stimmen, so ausserordentlich unbeständig sind, dass es nicht gelang, sie in analysereinen Zustand zu bringen.



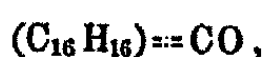
Reten.



Phenantren.

Retanglycolsäure.<sup>1)</sup>

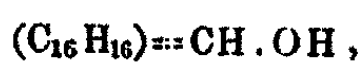
Diphenylenglycolsäure.



Retenketon.



Diphenylketon.



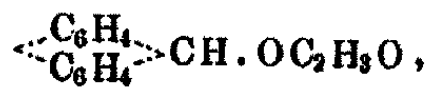
Retenfluorenalkohol.



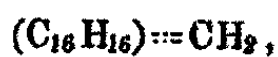
Fluorenalkohol.



Acetat.



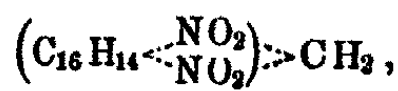
Acetat.



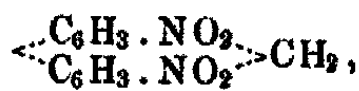
Retenfluoren.



Fluoren.



Dinitrorstenfluoren.



Dinitrofluoren.

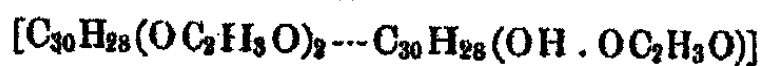
Ekstrand hat durch Destillation von Retenchinon mit Baryumhydrat einen in gelben breiten Nadeln krystallisirenden Körper erhalten, von welchem er die Vermuthung ausspricht, dass er identisch mit dem von dem Einen von uns (Bamberger) entdeckten Retenketon sei. Diese Vermuthung wird durch unsere Untersuchung bestätigt. Der Ekstrand'sche Körper,  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , ist nichts anderes als Retenketon und besitzt die Zusammensetzung  $\text{---}(\text{C}_{16}\text{H}_{16})\text{---CO}$ , und der durch Reduktion daraus entstehende Körper (nach Ekstrand  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ) ist identisch mit dem von dem Einen von uns beschriebenen Retenfluorenalkohol  $(\text{C}_{16}\text{H}_{16})\text{CH} \cdot \text{OH}$ .<sup>2)</sup>

Mit der Aufstellung dieser neuen Formeln erklärt sich auch die sehr merkwürdig erscheinende Zusammensetzung des durch Essig-

<sup>1)</sup> Siehe Note 2 auf Seite 1027.

<sup>2)</sup> Auch dieser Körper ist ungeheuer schwer verbrennlich; neue mit CuO ausgeführte Analysen ergaben dieselben Zahlen wie früher, welche scharf zur alten Formel,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{16})\text{---CH} \cdot \text{OH}$ , stimmen. Erst mit Bleichromat (geply.) und bei hoher Temperatur ergaben sich Werthe, die zur Formel  $(\text{C}_{16}\text{H}_{16})\text{CH} \cdot \text{OH}$  stimmen.  
Bamberger.

säureanhydrid aus dem Retenfluorenalkohol entstehenden Derivats, welchem Ekstrand die Formel:



gegeben hat. Dieser Körper, unserer Beobachtung zufolge übrigens der Einzige, welcher sich bei der Acetylierung bildet, ist das normale Acetylderivat des Retenfluorenalkohols und besitzt die Formel  $(\text{C}_{16}\text{H}_{16})::\text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$ , mit welcher auch Ekstrand's analytische Daten gut übereinstimmen. Er gehört zu den wenigen Derivaten des Retens, welche mit Kupferoxyd vollständig verbrennen.

Zum Schluss ist noch eine von Ekstrand gemachte Beobachtung zu erwähnen, welche im Widerspruch mit unserer neuen Formel des Retenketons und daher auch mit derjenigen des Retenchinons zu stehen scheint.

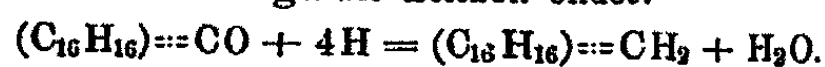
Der schwedische Forscher giebt an, durch Einwirkung von glühendem Zinkstaub auf den Körper  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , welcher nach unserem Nachweis identisch mit Retenketon ist und daher die Formel  $(\text{C}_{16}\text{H}_{16})::\text{CO}$  besitzt, Reten  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$  erhalten zu haben.

Dieser Widerspruch kann sich auf zweierlei Weise lösen: entweder das Reduktionsprodukt des Retenketons ist wirklich Reten, dann ist unsere Formel des Ketons  $(\text{C}_{16}\text{H}_{16})::\text{CO}$  falsch; oder aber diese ist richtig, dann ist jener Körper kein Reten.

Eine Wiederholung des Versuchs zeigte nun in der That, dass der von Ekstrand für Reten angesprochene Kohlenwasserstoff kein Reten ist. Derselbe besitzt Analyse und Dampfdichtebestimmung zufolge die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$ .

	Berechnet		Gefunden
	Reten $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}$	
C	92.3	91.89	91.71—91.47 pCt.
H	7.7	8.11	8.10— 8.20 „
	Berechnet		Gefunden
Dampfdichte	7.65		7.78

Der neue Kohlenwasserstoff entsteht aus dem Retenketon durch Ersatz des Ketonsauerstoffs durch 2 Wasserstoffatome und ist daher als das dem Fluoren correspondirende »Retenfluoren« aufzufassen, welches sich im Sinne folgender Zeichen bildet:



Zusammensetzung, Krystallhabitus, Löslichkeit und Schmelzpunkt (letzterer fällt beinahe mit dem des Retens zusammen) sind demjenigen des Retens so ähnlich, dass eine Verwechslung beider leicht erklärlich ist. Der Unterschied tritt jedoch scharf bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig hervor: Retenfluoren liefert damit kein Retenchinon, sondern wird beinahe gänzlich verbrannt. Ein bequemes

Unterscheidungsmittel bietet sich auch in dem Verhalten gegen Salpetersäure (Volumgewicht 1.43) dar; während dieselbe Reten in gelbbraune harzige Materien verwandelt, erzeugt sie aus Retenfluoren ein in hübschen Nadeln krystallisirendes Nitroderivat.<sup>1)</sup>

Die Dampfdichte des Retenfluorens ist ein strenger Beweis für die Richtigkeit der in den obigen Formeln ausgedrückten Ansichten über die Molekulargrösse des Retenketons und des Retenchinons.

**203. Eugen Bamberger und Samuel C. Hooker:  
Ueber Reten. (IV.)<sup>2)</sup>**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 30. März.)

In der Retenliteratur finden sich bisher keine Oxydationsprodukte<sup>3)</sup> des Retenchinons beschrieben, obwohl von ihnen in erster Linie Aufschluss über die Molekularconstitution des Kohlenwasserstoffs zu erwarten war. Der Grund ist wohl der, dass die Entstehung der gleich zu beschreibenden Säuren nicht allein an die subtilste Beobachtung bestimmter Zeit-, Temperatur-, Mengen- und Konzentrationsverhältnisse der oxydirenden Agentien geknüpft ist, sondern vor allem auch von der physikalischen Form der Retenchinons abhängig ist. Man erhält die Oxydationsprodukte nur dann in einer zu gründlicher Untersuchung ausreichenden Menge, wenn das Chinon in amorpher Form und als frisch gefällter, noch feuchter Brei zur Anwendung gelangt.

**I. Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.<sup>4)</sup>**

Man löst 10 g Chinon in 35 ccm concentrirter Schwefelsäure und giesst die dunkel olivengrüne Lösung unter fleissigem Umrühren in das 8—10fache Volum kalten Wassers, wodurch sich das Chinon in hellgelben amorphen Flocken ausscheidet; den gut ausgewaschenen, noch

<sup>1)</sup> Die Darstellung der Acetylderivate des Retenchinons haben wir nicht wiederholt; ihre abnorme Zusammensetzung wird sich gewiss ebenfalls durch unvollständige Verbrennung der Substanz erklären.

<sup>2)</sup> Details sind in einer demnächst in Liebig's Annalen erscheinenden Abhandlung zu finden.

<sup>3)</sup> Auf nassem Wege dargestellt; der Ekstrand'sche Körper C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, welcher nach früherem Beweise Retenketon (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)=CO ist, ist ein Oxydationsprodukt.

<sup>4)</sup> Begründung dieses Namens findet sich in der folgenden Abhandlung.

feuchten Broi kocht man sammt Filter mit 400 ccm 25procentiger Kalilauge (oder 16 procentiger Natronlauge) und 25 g Kaliumpermanganat unter gleichzeitigem Durchleiten eines Dampfstroms, welcher gelbe, in der Vorlage nadlig krystallinisch erstarrende Oeltröpfchen mit fortführt; dieselben erwiesen sich identisch mit dem früher von dem Einen von uns (B.) durch Oxydation von Retenglycolsäure erhaltenen Retenketon ( $C_{16}H_{16}$ ) $\equiv$ CO.

Nach einstündigem Kochen zerstört man noch unzersetztes Permanganat durch Alkohol, dampft das Braunsteinfiltrat ein, nachdem es vorher annähernd durch Salzsäure neutralisirt ist, giesst die Lösung von den beim Erkalten sich abscheidenden Kaliumchloridkrystallen ab und fällt nun voluminöse gelbe Flocken durch Zusatz von Mineralsäure. Man löst dieselben in wenig Alkali und giebt zu der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit so lange Permanganatkrystalle hinzu, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Säurezusatz einen hell eigelben, absolut harzfreien Niederschlag fallen lässt.

Die wieder ausgeschiedene Säure wird zur Entfernung einer beigemengten öligen Säure mit heissem Wasser gewaschen und dann in siedendem Barytwasser gelöst; überschüssiger Baryt wird durch Kohlensäure entfernt, dann noch einige Zeit mit Thierkohle gekocht und die vom kohlensauren Baryum abfiltrirte Lösung eingedunstet. Beim Erkalten krystallisiren prächtig seidglänzende, goldgelbe, aus Nadeln bestehende Rosetten von oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsaurem Baryum, aus welcher die Säure selbst mittelst Salzsäure in Form hellgelber Flocken erhalten wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man goldgelbe, glänzende Blättchen, welche unter vorhergehender Rothfärbung gegen  $190^{\circ}$  schmelzen.

In der Mutterlauge des Baryumsalzes ist noch ein beträchtlicher Theil enthalten, dessen Krystallisation durch gleichzeitige Anwesenheit von diphenylenketondicarbonsaurem Baryum (siehe später) verhindert wird; das Gemisch beider scheidet sich bei fortgesetztem Eindampfen in gelatinösen Flocken ab.

Die Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure ist eine starke, einbasische Säure, welche die Carbonate der alkalischen Erden unter Aufbrausen zersetzt. Sie ist wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, aus welchem sie sich beim Erkalten flockig ausscheidet. Die wässrige Lösung ist goldgelb.

Aether nimmt die Säure schwierig auf und setzt sie in mikroskopisch kleinen, concentrisch grappirten Nadelchen ab; leichter löst sie Alkohol, am leichtesten Essigsäure, aus welcher sie sich bei langsamer Abkühlung in strohgelben, glänzenden, wawellitartig angeordneten Nadeln ausscheidet.

Die Säure ist schwer verbrennlich und giebt richtige analytische Daten nur dann, wenn man sie innig mit gepulvertem Bleichromat



mischt und lange Zeit im Sauerstoffstrom auf die höchste Temperatur erhitzt, welche der Verbrennungsofen anzuwenden erlaubt.

Bei Anwendung von Kupferoxyd wurde ein Defizit von 2—3 pCt. beobachtet:

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$		Gefunden	
C	72.34	72.04	72.67 pCt.
H	4.96	5.27	5.01 »

Das Silbersalz bildet voluminöse, gelbe, fast unlösliche Flocken,  $C_{17}H_{13}AgO_4$ .

Berechnet		Gefunden	
Ag	27.76		27.87 pCt.

Das Baryumsalz krystallisiert aus Wasser in wawellitartig gruppirten glänzenden, gelben Nadeln, welche die Neigung haben, sich zu kugelförmigen Gebilden zusammenzuordnen; bei langsamer Ausscheidung erhält man centimeterlange Krystalle. Ueber Schwefelsäure getrocknet, besitzt es die Formel:  $C_{17}H_{13}BaO_4 + H_2O$ .

Berechnet		Gefunden	
$H_2O$	4.9		5.36 pCt.
Ba	18.64		18.98 »

Bei 160° getrocknet ist es wasserfrei.

Berechnet		Gefunden	
Ba	19.59		19.52 pCt.

Das Kupfersalz, in heissem Wasser etwas löslich, scheidet sich in Form gelbgrüner Flocken aus, das Bleisalz als eigelber Niederschlag.

#### Oxyisopropyldiphenylketoximcarbonsäure, $C_{17}H_{15}O_4N$ .

Versetzt man eine Lösung von oxyisopropyldiphenylketoncarbon-saurem Ammoniak mit salzsaurem Hydroxylamin, so trübt sie sich leicht und beim Erwärmen scheidet sich ein reichlicher, gelbweisser Niederschlag aus; zur vollständigen Fällung erwärmt man noch wenige Stunden auf dem Wasserbade:

Berechnet f. $C_{17}H_{15}O_4N$		Gefunden	
N	4.71	5.12	5.00 5.108 pCt.

Die Säure kann auf 270° erhitzt werden, ohne dass sich Farbe oder Aggregatzustand ändert.

Silber- und Bleisalz sind gelbe, unlösliche Niederschläge; Baryum- und Calciumsalz, ähnlich aussehend, lösen sich in Wasser; das Kupfersalz bildet gelbgrüne, unlösliche Flocken, das Quecksilberoxydsalz ein sich nach kurzem Stehen abscheidendes Präzipitat.

## II. Diphenylenketondicarbonsäure, $C_{15}H_8O_5$ .

Diese Säure entsteht gleichzeitig neben Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure bei der Oxydation von Retenchinon mit alkalischem Permanganat. Zu ihrer Darstellung verfährt man nach der oben gegebenen Vorschrift, nur dass man statt 25 g übermangansauren Kalis 40 g anwendet. Auf diese Weise entsteht ein Gemenge beider Säuren, in welchem die Diphenylenketondicarbonsäure vorwaltet; um das Gemenge vollständig in diese überzuführen, erhitzt man es mit der 5 bis 6fachen Menge Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure ( $1 H_2SO_4$ ,  $3 H_2O$ ) sehr allmählich zum Sieden; alle harzigen Beimengungen werden zerstört und sämtliche Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure in Diphenylenketondicarbonsäure umgewandelt, welche als schwefelgelbes Pulver auf dem Filter zurückbleibt.

Sie ist sehr schwer in Aether und Alkohol, etwas leichter in Eisessig löslich, aus welchem sie sich beim Erkalten beinahe vollständig als schweres, krystallinisches Pulver ausscheidet. Aus Alkohol krystallisirt sie in goldgelben, glänzenden Nadelchen.

Sie verändert sich nicht, selbst wenn man sie auf  $270^\circ$  erhitzt; bei höherer Temperatur sublimiren gelbe, glänzende Blättchen von den Eigenschaften der später zu beschreibenden Diphenylenketonmonocarbonsäure.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C_{15}H_8O_5$ .

	Berechnet		Gefunden
C	67.16	67.00	67.07 pCt.
H	2.98	3.49	3.42 »

Das Silbersalz ist ein schwefelgelber, lichtunempfindlicher Niederschlag, welcher die Filterporen leicht verstopft:  $C_{15}H_8Ag_2O_5$ .

	Berechnet		Gefunden
C	37.34	37.48	37.17 pCt.
H	1.24	1.56	1.56 »
Ag <sup>1)</sup>	44.81	43.41	43.69 »

Das Baryumsalz scheidet sich aus nicht zu verdünnten Lösungen in gelatinösen gelben Flocken ab, welche sich bei längerem Kochen in ein sehr schwer lösliches, dunkler gefärbtes, (wie es scheint) basisches Salz verwandeln.

Der Aethyläther bildet goldgelbe, glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $114.5^\circ$ .

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_5$		Gefunden
C	70.37	70.14	70.1 pCt.
H	4.93	4.97	4.96 »

<sup>1)</sup> Die Silberbestimmung ergab merkwürdiger Weise zu niedrige Werthe, was sich vielleicht daraus erklärt, dass das Salz die Poren verstopft und schwer auszuwaschen ist.

Der Methyläther krystallisirt wie der Aethyläther, erweicht bei 178—179° und schmilzt bei 184°.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_4$		Gefunden
C	68.91	68.72 pCt.
H	4.05	4.26 »

Diphenylenketoximcarbonsäure,  $C_{15}H_9O_3N$

wird aus diphenylenketondicarbonsaurem Ammoniak und salzsaurem Hydroxylamin in Form strohgelber Flocken erhalten, welche ohne sichtbare Veränderung auf 280° erhitzt werden können.

Berechnet		Gefunden
N	4.95	5.097 pCt.

Das Bleisalz bildet hellgelbe, das Kupfersalz grüne, das Silbersalz schwefelgelbe Flocken; alle sind unlöslich; Chlorcalcium ruft keinen, Chlorbaryum einen gelben, in heissem Wasser löslichen Niederschlag hervor.

Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber.

A. Diphenylenketon,  $C_{13}H_8O$ .

Nachdem wir durch Erhitzen der Diphenylenketondicarbonsäure mit Kalk Diphenyl erhalten hatten, welches durch Schmelzpunkt, Geruch und Analyse identificirt wurde, destillirten wir das Silbersalz und erhielten ein nadelig krystallinisch erstarrendes gelbes Destillat, welches durch Ammoniak in zwei Körper zerlegt wurde.

Der in Ammoniak unlösliche Theil krystallisirte aus Alkohol in gelben Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 82—83° und zeigte

sich identisch mit Diphenylenketon:  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$

Berechnet für $C_{13}H_8O$		Gefunden
C	86.66	86.22 pCt.
H	4.44	4.63 »

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wurde ein mit Barbieri's Fluorenalkohol sich identisch erweisender, aus Benzol in hexagonalen Tafeln krystallisirender Körper erhalten, welcher — wie Herr Privatdozent Dr. Oebbecke gütigst feststellte — auch in seinen krystallographischen Constanten mit Fluorenalkohol übereinstimmte.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O$		Gefunden
C	85.71	85.57 pCt.
H	5.67	5.64 »

B. Diphenylenketonmonocarbonsäure,  $C_{14}H_8O_3$ .

Der in Ammoniak lösliche Theil des Destillats von diphenylenketondicarbonsaurem Silber lässt auf Säurezusatz hellgelbe Flocken

fallen, welche aus viel siedendem Alkohol krystallisirt die Form feiner glänzender hellgelber Nadeln annehmen, die bei 275° noch nicht schmelzen.

Berechnet für $C_{14}H_8O_3$		Gefunden
C	75.00	74.94 pCt.
H	3.57	4.27 »

Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht eine hellgelbe Ketoximsäure. Die Diphenylketonmonocarbonsäure ist isomer mit der von Fittig und Gebhard<sup>1)</sup> aus Fluoranthren erhaltenen.

Das Silbersalz bildet voluminöse gelbe Flocken und hat die Formel:  $C_{14}H_7AgO_3$ .

Berechnet		Gefunden
Ag	32.62	32.24 pCt.

Das Baryumsalz ist ein hellgelber schwerer Niederschlag.

Eine Säure von denselben Eigenschaften und daher wahrscheinlich mit dieser identisch sublimirt beim Erhitzen der freien Diphenylketondicarbonsäure in gelben, glänzenden Blättchen.

### III. Diphenyltricarbonsäure, $C_{15}H_{10}O_6$ .

3 g Diphenylketondicarbonsäure wurden in die 6—7fache Menge mit einigen Tropfen Wasser versetzten und eben im Schmelzen erhaltenen Kalis eingetragen; die Masse färbt sich violett, wird schaumig und löst sich langsam auf. Nach dem Erkalten und Filtriren wird durch Salzsäure ein schwerer, harzfreier, weisser Niederschlag der neuen Säure gefällt, welche durch Umwandlung in das leicht lösliche Baryumsalz gereinigt wird.

Sie ist in Aether und Alkohol leicht löslich und scheidet sich daraus flockig aus; von kaltem Wasser wird sie spurenweis, von siedendem schwierig aufgenommen; beim Erkalten fällt sie als krystallinisches Pulver zu Boden. Sie verträgt Erhitzen auf 270°, ohne Veränderung zu erleiden.

Ihre Zusammensetzung ist die einer Tricarbonsäure des Diphenyls.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6$		Gefunden
C	62.94	63.00 pCt.
H	3.49	3.64 »

Das Silbersalz ist ein schwerer weisser Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen zur Pharnoschlange aufbläht. Seine Formel ist  $C_{15}H_7Ag_3O_6$ .

Berechnet		Gefunden	
C	29.65	29.31	29.3 pCt.
H	1.13	1.55	1.5 »
Ag	53.38	52.13	— »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 193, 149.

Das Kupfersalz ist ein apfelgrüner, das Bleisalz ein weisser, krystallinischer Niederschlag; beide sind in Wasser unlöslich.

Destillation mit Kalk. Diphenyl:  $C_{12}H_{10}$ .

In die Vorlage destillirt ein Gemenge weisser Blättchen und eines scharlachrothen Körpers. Bei der Destillation im Dampfstrom bleibt dieser zurück. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol nehmen jene den constanten Schmelzpunkt  $70^{\circ}$  an. Sie zeigten sich in jeder Beziehung identisch mit Diphenyl.

Berechnet für $C_{12}H_{10}$		Gefunden
C	93.5	93.23 pCt.
H	6.4	6.5 »

IV. Fluorendicarbonsäure,  $C_{15}H_{10}O_4$ .

Diphenylenketondicarbonsäure wird durch Natriumamalgam in der Kälte zu einer weissen Säure reduziert, deren Silbersalz einen schweren weissen Niederschlag bildet und zur Formel von fluorendicarbonsaurem Silber stimmende Zahlen liefert:  $C_{15}H_8Ag_2O_4$ .

Berechnet		Gefunden
C	38.46	38.48 pCt.
H	1.71	1.98 »

Destillation mit Kalk. Fluoren,  $C_{13}H_{10}$ .

Diese Säure wurde mit Kalk (unter Zusatz von etwas Zinkstaub) in einer knieförmig gebogenen Verbrennungsröhre erhitzt. Schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur sublimirt in die Vorlage ein weisser, fester Körper durch eine scharlachfarbige Substanz verunreinigt. Bei der Destillation im Dampfstrom bleibt letztere zurück, während jener in Form glänzender Blättchen übergeht, welche nach 2maligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt des Fluorens  $112^{\circ}$ — $113^{\circ}$  annehmen. Die Identität mit Fluoren wurde auch durch die Analyse bewiesen:

Berechnet für $C_{13}H_{10}$		Gefunden
C	93.97	93.62 pCt.
H	6.03	6.38 »

Die theoretischen Schlussfolgerungen des experimentalen Materials behalten wir einer besonderen Abhandlung vor, welche im nächsten Heft dieser Berichte erscheinen wird.

**204. Max Schiller-Wechsler: Ueber Anilidobrenzweinsäure  
( $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -anilidobrenzweinsäure.)**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DLXXXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar von Hrn. Tiemann.)

Das Studium der aliphatischen sowie der phenylirten und oxyphenylirten, aliphatischen Amidosäuren ist von besonderem Interesse, weil viele Repräsentanten dieser Körperklasse Producte der im Organismus von Pflanzen und Thieren verlaufenden chemischen Prozesse sind und auch ausserhalb des pflanzlichen, bezw. thierischen Organismus bei der durch Fermente oder chemische Agentien bewirkten Spaltung eiweissartiger Körper entstehen. Es ist bekannt, dass die Synthese der einbasischen aliphatischen Amidosäuren keinerlei besondere Schwierigkeiten darbietet und dass man dabei des Oefteren mehrere zu demselben Ziele führende Wege einschlagen kann.

Anders verhält es sich mit der künstlichen Darstellung der zwei-basischen aliphatischen Amidosäuren.

Das am einfachsten zusammengesetzte Glied dieser Reihe, die Amidomalonsäure  $\text{CH}(\text{NH}_2):(\text{CO}_2\text{H})_2$  ist allerdings schon vor mehr als zwanzig Jahren von A. Baeyer<sup>1)</sup> durch Reduction der Nitroso- bezw. Isonitrosomalonsäure erhalten worden. Später haben M. Conrad und M. Guthzeit<sup>2)</sup> das Auftreten des Amidomalonsäure-amids  $\text{CHNH}_2:(\text{CONH}_2)_2$  bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chlormalonsäureäthyläther einmal beobachtet, die Bedingungen der Bildung des betreffenden Amidoamids jedoch nicht genau festzustellen vermocht.

Die Asparaginsäure (Amidobrenzweinsäure) und zwar eine optisch inactive Modification derselben ist durch Kochen mit Salzsäure aus einem Körper von noch nicht vollständig aufgeklärter chemischer Constitution, dem sogenannten Fumarimid, welches bei dem Erhitzen von saurem apfelsaurem, saurem fumarisaurem, und saurem malonsaurem Ammoniak entsteht<sup>3)</sup>, dargestellt worden.

Eine Diamidobrenzweinsäure lässt sich nach A. Claus und J. Helpenstein<sup>4)</sup> aus dem Dibrombrenzweinsäureäthyläther und alko-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 295.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 606.

<sup>3)</sup> Siehe Dessaignes, Compt. rend. XXX, 324. XXXI, 432. — Wolff, Ann. Chem. Pharm. LXXV, 293. — Pasteur, Ibid. LXXXII, 324.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 624. — Siehe auch Theodor Lehrfeld, Ibid. XIV, 1817. — N. Ljubawin, Ibid. XIV, 1713 und Claus und Tenner, Ibid. XV, 1848.

holischem Ammoniak durch Verseifen des dabei zunächst gebildeten Diamidobernsteinsäureäthyläthers gewinnen.

Amidomaleinsäure wird nach Claus und Voeller<sup>1)</sup> in analoger Weise aus Chlormaleinsäureäthyläther erhalten.

Weitere Angaben über die künstliche Darstellung zweibasischer aliphatischer Amidosäuren habe ich in der chemischen Litteratur nicht aufgefunden.

Unter diesen Umständen ist jedes Verfahren von Interesse, welches allgemeiner die Synthese zweibasischer aliphatischer Amidosäuren ermöglicht.

F. Tiemann<sup>2)</sup> hat vor einiger Zeit eine Methode zur Darstellung von Amidosäuren aus den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen angegeben, welche auf der unter der Einwirkung von Ammoniak erfolgenden Umwandlung der bezüglichen Cyanhydrine (Oxynitrile) in Amidonitrile und dem Verseifen dieser Nitrile beruht. Wendet man an Stelle von Ammoniak Monamine an, so gelangt man auf diesem Wege zu Amidosäuren, welche im Ammoniakrest substituirt sind.<sup>3)</sup>

Herr Professor Tiemann hat mich veranlasst zu versuchen, ob man von den Cyanhydrinen der aliphatischen einbasischen Keton-säuren, bezw. deren Aethyläthern aus mittelst der im Vorstehenden kurz skizzirten Reactionen zu zweibasischen Amidosäuren gelangen kann.

Ich habe als Ausgangsmaterial für meine Untersuchung den Acetessigäther gewählt und mich bemüht, aus dem Cyanhydrin desselben zunächst eine im Ammoniakrest phenylirte Amidodicarbonsäure darzustellen, weil ich in diesem Falle hoffen durfte, auf leicht charakterisirebare Zwischenproducte zu stossen und mit deren Hilfe den Verlauf der bei der Umwandlung des fraglichen Cyanhydrins in eine Amidodicarbonsäure in Frage kommenden Reactionen schneller klarzustellen.

**Cyanhydrin des Acetessigäthers.  $\beta$ -Cyan- $\beta$ -Oxybuttersäureäthyläther,  $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}(\text{CN})(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ .**

Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung nascirender Blausäure auf Acetessigäther. Man trägt zweckmässig in die ätherische Lösung des Acetessigäthers die äquivalente Menge Cyankalium ein und tropft die zur Zersetzung desselben erforderliche Salzsäure unter

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 151.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1957.

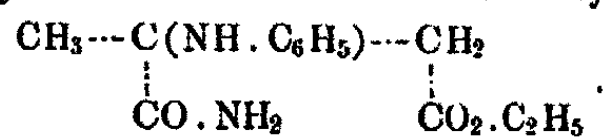
<sup>3)</sup> Siehe F. Tiemann und K. Piest: Diese Berichte XIV, 1982 und XV, 2028. — F. Tiemann und R. Stephan: Ibid. XV, 2034 und F. Tiemann: Ibid. XV, 2039.

öfterem Umschütteln hinzu. Das Cyanhydrin des Acetessigäthers ist eine ungemein leicht zersetzliche Verbindung, welche sich aus ihrer ätherischen Lösung nicht abscheiden lässt. Die Bildung des betreffenden Cyanhydrins unter den angegebenen Bedingungen ergibt sich jedoch mit Sicherheit aus seinen Umsetzungen. Die nämliche Substanz haben Demarçay<sup>1)</sup> und Morris<sup>2)</sup> durch Digeriren von Acetessigäther mit wasserfreier Blausäure dargestellt, dieselbe aber ebenfalls nicht völlig isolirt.

$\beta$ -Cyan- $\beta$ -anilidobuttersäureäthyläther,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CN})(\text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,

bildet sich, wenn man die ätherische Lösung des  $\beta$ -Cyan- $\beta$ -oxybuttersäureäthyläthers mit der äquivalenten Menge von Anilin zusammenbringt. Nach längerem Stehen scheidet sich aus dem Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab. Die Reaction wird zweckmässig durch 6—7 stündiges Digeriren des Gemisches in verschlossenen Selterwasserflaschen bei 70—80° zu Ende geführt. Der gebildete  $\beta$ -Cyan- $\beta$ -anilidobuttersäureäthyläther hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als rothgelbes Oel, welches sich bei der Destillation zersetzt. Ich habe diesen Körper nicht analysirt, sondern alsbald weiter verarbeitet.

Anilidobrenzweinsäureäthyläther  
 ( $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -anilidosuccinaminsäureäthyläther),



Wenn man allmählich und unter Umrühren den  $\beta$ -Cyan- $\beta$ -anilidobuttersäureäthyläther in kalte concentrirte Schwefelsäure trägt, die erhaltene Lösung nach mehrstündigem Stehen unter Vermeidung erheblicher Temperatursteigerungen in kaltes Wasser giesst und die saure Flüssigkeit unter Abkühlen mit Ammoniak oder Soda neutralisirt, so scheidet sich eine krystallinische Substanz aus, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht gereinigt werden kann. Sie bildet glänzende, weisse Blättchen, welche bei 125° schmelzen. Von der betreffenden Verbindung werden sehr befriedigende Ausbeuten erhalten. Die damit angestellten Elementaranalysen lassen klar ersehen, dass sie das normale Amid des aus dem Acetessigäther auf die angegebene Weise dargestellten Anilidonitrils ist. Ueber die chemische Natur

<sup>1)</sup> Bulletin soc. chim. XXVII, 120.

<sup>2)</sup> Journ. chem. soc. XXXVII, 6.

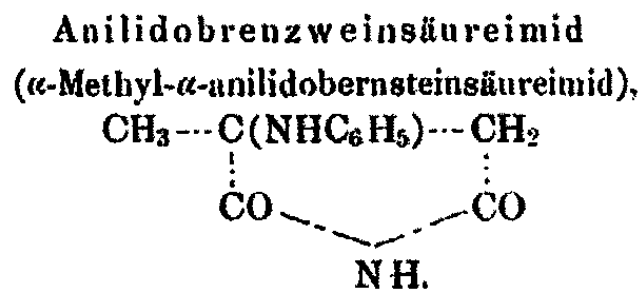


der als  $\beta$ -Cyan- $\beta$ -anilidobuttersäureäthyläther und  $\beta$ -Cyan- $\beta$ -oxybuttersäureäthyläther bezeichneten Körper können daher Zweifel ebenfalls nicht obwalten.

Elementaranalyse des Anilidobrenzweinsäureäthyläthers:

	Theorie		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C <sub>13</sub>	156	62.40	61.98	61.96	62.76	61.79	—	—
H <sub>18</sub>	18	7.20	7.04	7.61	7.73	7.67	—	—
N <sub>2</sub>	28	11.20	—	—	—	—	11.18	11.45
O <sub>3</sub>	48	19.20	—	—	—	—	—	—
	250	100.00.						

Die Substanz wird bei dem Erwärmen von Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen und ist unlöslich in Ligroin. Sie lässt sich aus Benzol, Chloroform und Aether, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren, scheidet sich aber aus heissen wässerigen oder alkoholischen Lösungen bei dem Erkalten nur dann unverändert wieder ab, wenn man längeres Erhitzen der betreffenden Auflösungen sorgfältig vermieden hat.



Der Anilidobrenzweinsäureäthyläther geht leicht und unter den verschiedensten Bedingungen, indem sich Alkohol daraus abspaltet, in Anilidobrenzweinsäureimid über. Diese Umwandlung wird durch längeres Erhitzen der Substanz mit Wasser, Alkohol, Ammoniak oder Anilin, sowie durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren und verdünnter Alkalilauge bewirkt.

Behufs Darstellung des Anilidobrenzweinsäureimids löst man den Anilidobrenzweinsäureäthyläther in Salzsäure, verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und fällt das gebildete Anilidobrenzweinsäureimid durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird die Verbindung in glänzenden, weissen Prismen erhalten, welche bei 150° schmelzen. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Aether und ist unlöslich in Ligroin.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>11</sub>	132	64.72	64.29	64.51	64.52	—	—
H <sub>12</sub>	12	5.88	5.98	6.18	6.06	—	—
N <sub>2</sub>	28	13.72	—	—	—	13.86	13.49
O <sub>2</sub>	32	15.68	—	—	—	—	—
	204	100.00.					

Das Anilidobrenzweinsäureimid geht sowohl mit Säuren als auch Basen salzartige Verbindungen ein. Das salzsaure Salz bleibt beim Eindampfen der Auflösungen des Imids in Salzsäure als Syrup zurück und vereinigt sich mit Platinchlorid zu einer in Wasser löslichen, leicht zersetzlichen Doppelverbindung. Aus concentrirten Lösungen in Mineralsäuren wird das Anilidobrenzweinsäureimid durch Neutralisiren mit Ammoniak oder Alkalilauge, sowie auf Zusatz von Natriumacetat wieder gefällt. Aus Auflösungen in Alkalilauge, Ammoniak oder Anilin scheidet Essigsäure die Substanz wieder ab.

In der wässrigen Lösung des Anilidobrenzweinsäureimids rufen Bleiacetat, Silbernitrat und Zinksulfat weisse Niederschläge hervor, Kupfersulfat erzeugt eine grüne Fällung. Die Silberverbindung zersetzt sich beim Erhitzen rasch unter Abscheidung metallischen Silbers.

Die wässrige Lösung des Anilidobrenzweinsäureimids wird durch Chlorkalklösung tief braunroth gefärbt.

Wenn man die Auflösung des  $\beta$ -Cyan- $\beta$ -anilidobuttersäureäthyläthers in concentrirter Schwefelsäure einige Zeit erwärmt, oder wenn man die soeben erwähnte Auflösung in concentrirter Schwefelsäure rasch in Wasser giesst, bezw. die dabei erhaltene wässrige, saure Flüssigkeit kurze Zeit erhitzt, so wird daraus durch Ammoniak nicht Anilidobrenzweinsäureimid gefällt, sondern Anilidobrenzweinsäureimid gefüllt. Nach dem geschilderten Verhalten des Anilidobrenzweinsäureimidäthers ist das ohne Weiteres verständlich.

Acetylderivat des Anilidobrenzweinsäureimids,  
 $C_{11}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_2$ .

Wenn man Anilidobrenzweinsäureimid (1 Mol.) mit etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid circa zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt und das schwerflüssige homogene Reactionsproduct in Wasser giesst, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der ausgeschiedenen festen Substanz erhält man glänzende weisse Krystallnadeln, welche um 235° schmelzen, in heissem Wasser, Alkohol, Benzol leicht löslich und nahezu unlöslich in Ligroin sind. Die damit angestellten Elementaranalysen lassen ersehen, dass die beschriebene Verbindung ein Monacetylderivat des Anilidobrenzweinsäureimids ist.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>13</sub>	156	63.41	62.61	—	—
H <sub>14</sub>	14	5.69	6.24	—	—
N <sub>2</sub>	28	11.38	—	11.71	11.47
O <sub>3</sub>	48	19.52	—	—	—
	246	100.00			

Benzoylderivat des Anilidobrenzweinsäureimids,  
C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Wenn man das durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Anilidobrenzweinsäureimid und Benzoylchlorid erhaltene schwerflüssige homogene Reactionsproduct in Wasser giesst, so scheidet sich ein Oel ab, welches nach längerer Zeit erstarrt. Die ätherische Lösung der ausgeschiedenen festen Substanz giebt beim Schütteln an Sodalösung geringe Mengen von Benzoësäure ab. Bei dem Verdunsten des Aethers aus der so behandelten ätherischen Lösung hinterbleibt eine Verbindung, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 190° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Die Verbindung wird selbst von heissem Wasser nur schwierig aufgenommen, löst sich in heissem Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform und ist unlöslich in Ligroïn. Sie ist ein Monobenzoylabkömmling des Anilidobrenzweinsäureimids, wie aus den folgenden, bei der Analyse derselben ermittelten Zahlen erhellt:

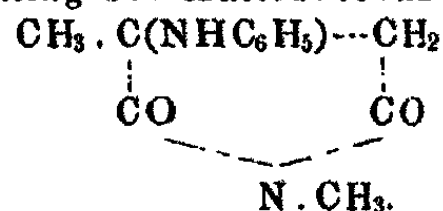
## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>16</sub>	216	70.13	70.43	70.63	—
H <sub>16</sub>	16	5.19	5.43	5.75	—
N <sub>2</sub>	28	9.09	—	—	9.38
O <sub>3</sub>	48	15.59	—	—	—
	308	100.00			

Das Anilidobrenzweinsäureimid enthält zwei an Stickstoffatomen haftende, durch Säureradicale voraussichtlich leicht ersetzbare Wasserstoffatome. Welches der beiden betreffenden Wasserstoffatome zuerst ersetzt wird, habe ich noch nicht ermittelt und daher von der Aufstellung einer Constitutionsformel für die zuletzt beschriebenen beiden Verbindungen vorläufig Abstand genommen. Bei Anwendung überschüssigen Essigsäureanhydrids, bezw. Benzoylchlorids habe ich bisher nicht wohl charakterisirte diacetylrte bezw. dibenzoylrte Abkömmlinge

linge des Anilidobrenzweinsäureimids, sondern allem Anschein nach Gemische von Mono- und Disubstitutionsproducten des Anilidobrenzweinsäureimids erhalten.

Methylabkömmling des Anilidobrenzweinsäureimids,



Wenn man Anilidobrenzweinsäureimid in Methylalkohol löst, die äquivalenten Mengen von Kaliumhydrat und Jodmethyl hinzufügt, die erhaltene Lösung am Rückflusskühler erhitzt und nach etwa zwei Stunden von dem ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrirt, so hinterbleibt bei dem Verdunsten des Methylalkohols ein fester Rückstand. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser lässt sich daraus leicht eine Verbindung in wohlausgebildeten Prismen gewinnen, welche bei 103° schmilzt. Die Substanz löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, Chloroform sowie Ligroin und leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Sie besitzt basische Eigenschaften, wird von Säuren aufgenommen und aus diesen Auflösungen durch Alkalien wieder abgeschieden. Auf Zusatz überschüssiger Alkalilauge erhält man jedoch wieder klare Lösungen.

Der Körper ist ein Monomethylderivat des Anilidobrenzweinsäureimids und wie aus seiner Bildung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung des Anilidobrenzweinsäureimids mit grösster Wahrscheinlichkeit hervorgeht, durch Austausch des in der Imidgruppe des Anilidobrenzweinsäureimids vorhandenen Wasserstoffatoms gegen Methyl entstanden, d. h. nach der oben angegebenen Formel zusammengesetzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
C <sub>12</sub>	144	66.06	65.21	65.71	—
H <sub>14</sub>	14	6.42	7.05	6.96	—
N <sub>2</sub>	28	12.84	—	—	12.93
O <sub>2</sub>	32	14.68	—	—	—
	218	100.00			

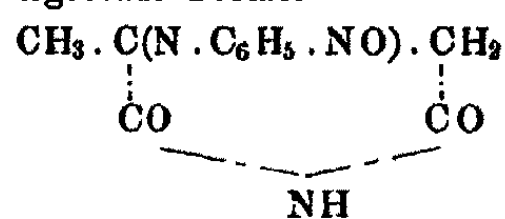
Nitrosoabkömmling des Anilidobrenzweinsäureimids,



Versetzt man die salzsaure Lösung des Anilidobrenzweinsäureimids mit Natriumnitrit, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird daraus

eine bei 173° schmelzende Verbindung in feinen hellgelben Nadeln erhalten. Der Körper löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und ist unlöslich in Ligroin. Er wird von Säuren nur schwierig, leicht aber von Alkalilauge aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Die Substanz wird von concentrirter Schwefelsäure, welcher man etwas Phenol zugesetzt hat, tiefroth gefärbt.

Der Körper ist ein Mononitrosoderivat des Anilidobrenzweinsäureimids. Die Nitrosogruppe kann an verschiedene Stellen des Moleküls dieser Verbindung treten; die Auflöslichkeit der Substanz in Alkalilauge deutet darauf hin, dass die Nitrosogruppe in den Anilinrest  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  und nicht in die Imidgruppe  $\text{NH}$  des Anilidobrenzweinsäureimids getreten ist; es erscheint gleichwohl verfrüht, die sich aus dieser Ueberlegung ergebende Formel:



endgültig als Constitutionsformel der beschriebenen Substanz aufzustellen.

Versuche, das beschriebene Nitrosoderivat durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure in ein Hydrazin überzuführen, haben bisher ein völlig klares Ergebniss nicht geliefert.

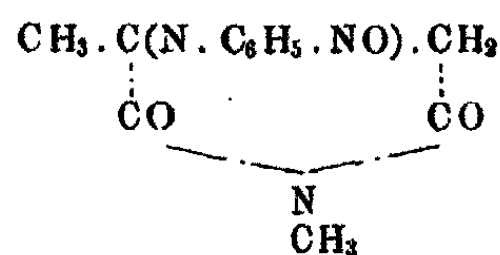
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$\text{C}_{11}$	132	56.66	56.53	—
$\text{H}_{11}$	11	4.72	4.99	—
$\text{N}_3$	42	18.02	—	18.30
$\text{O}_3$	48	20.60	—	—
	233	100.00		

Nitrosoderivat des methylyrten Anilidobrenzweinsäureimids,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}(\text{CH}_3)(\text{NO})\text{N}_2\text{O}_2$ .

Ebenso leicht wie aus der salzsauren Lösung des Anilidobrenzweinsäureimids lässt sich aus der salzsauren Lösung des monomethylyrten Anilidobrenzweinsäureimids durch Natriumnitrit eine Mononitrosoverbindung fällen. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol in derben weissen Nadeln erhalten, welche bei 147° schmelzen. Sie ist wenig löslich in Wasser, löst sich leicht in Alkohol, beim Erhitzen auch in Chloroform sowie Benzol, schwer in Aether und ist unlöslich in Ligroin.

Die Verbindung ist sehr indifferenten Natur und wird weder von Alkalien noch von den gewöhnlichen, mit Wasser verdünnten Mineralsäuren aufgenommen. Es ist wahrscheinlich, dass dieselbe nach der Formel:



zusammengesetzt ist. Ihre Auflösungen färben sich beim Erhitzen gelb. Kocht man die Substanz mit Salzsäure, so tritt Zersetzung ein. Man erhält dabei eine Lösung, deren Farbe sich fortwährend ändert und welche zuletzt tiefdunkelgrün wird.

Elementaranalyse:

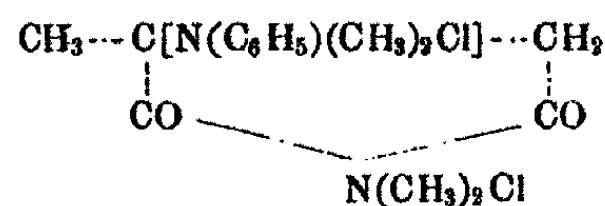
	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>12</sub>	144	58.29	58.15	58.03	—
H <sub>13</sub>	13	5.26	5.49	5.93	—
N <sub>3</sub>	42	17.01	—	—	17.03
O <sub>3</sub>	48	19.44	—	—	—
	247	100.00			

#### Permethylirung des monomethylirten Anilidobrenzweinsäureimids.

Wenn man 1 Molekül des monomethylirten Anilidobrenzweinsäureimids in wenig Methylalkohol löst und mit etwas mehr als 3 Molekülen Methyljodid einige Stunden bei 150° im geschlossenen Rohre digerirt, so erhält man bei dem Verdampfen des Methylalkohols und des überschüssigen Jodmethyls einen harzigen Rückstand, in welchem Krystalle eingebettet sind. Die durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigte Verbindung ist ein Jodid, welches sich durch Kochen mit Wasser und überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber in das entsprechende Chlorid umwandeln lässt. Dieses bleibt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung als leicht zerfließliche, krystallinische Masse zurück. Aus der concentrirten wässerigen Auflösung derselben wird durch Platinchlorid ein schwer lösliches Platindoppelsalz von der Formel C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · PtCl<sub>4</sub> gefällt.

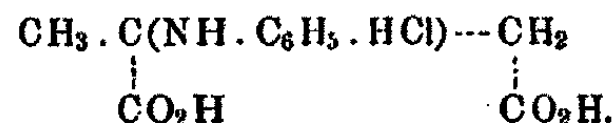
	Berechnet	Gefunden
Pt	29.14	29.22 pCt.

Es ergibt sich aus diesem Befunde, dass das beschriebene Chlorid nach der Formel:



zusammengesetzt anzunehmen ist.

Salzsaure Anilidobrenzweinsäure,



Der Anilidobrenzweinsäureäthyläther geht, wie schon erläutert, unter den verschiedensten Bedingungen zunächst immer in Anilidobrenzweinsäureimid über, welches chemischen Agentien gegenüber sich ziemlich beständig erweist. Bei dem Kochen des Anilidobrenzweinsäureimids mit Kalilauge wird Ammoniak entwickelt und unzweifelhaft das Kaliumsalz der Anilidobrenzweinsäure gebildet, das sich jedoch nicht ohne Weiteres isoliren lässt. Um zu der Anilidobrenzweinsäure ( $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Anilidobrenzweinsäure) zu gelangen, geht man zweckmässig direct von dem Anilidobrenzweinsäureäthyläther aus.

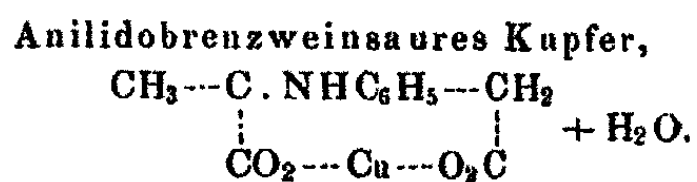
Wenn man 1 Theil dieser Verbindung und 4—5 Theile Kaliumhydrat in Wasser löst und die Lösung zum Sieden erhitzt, so entweicht zunächst Alkohol, dann auch Ammoniak. Man muss das Erhitzen unter öfterem Ergänzen des verdampften Wassers längere Zeit (ca. 20—24 Stunden) fortsetzen, um die Zersetzung zu Ende zu führen. Man erhitzt so lange, bis selbst nicht mehr Spuren von Ammoniak entweichen. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird mit Salzsäure neutralisirt und danach auf dem Wasserbade eingedampft. Zieht man den dabei erhaltenen krystallinischen Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so bleibt Chlorkalium ungelöst zurück. In die alkoholische Lösung gehen geringe Mengen von Chlorkalium über, welche daraus durch vorsichtigen Zusatz von Aether gefällt werden. Versetzt man die von Chlorkalium möglichst befreite, alkoholische Lösung mit einem grossen Ueberschusse von absolutem Aether, so scheidet sich salzsaure Anilidobrenzweinsäure als weisse krystallinische Masse ab, welche durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Wiederfällen mit wasserfreiem Aether gereinigt wird. Der salzsauren Anilidobrenzweinsäure haften Spuren von Chlorkalium mit grösster Hartnäckigkeit an, welche ich auf dem angegebenen Wege nicht vollständig habe abtrennen können. Die in den von mir untersuchten Präparaten noch vorhandenen geringen Mengen von Chlorkalium haben mich verhindert, bei der Analyse derselben scharfe

Zahlen zu erhalten und mich zumal den Chlorgehalt der salzsauren Anilidobrenzweinsäure immer etwas zu hoch finden lassen. Aus den von mir ausgeführten Chlorbestimmungen ergibt sich jedoch mit Sicherheit, dass der Gehalt der von mir untersuchten Präparate an Chlorkalium keinesfalls 1—2 pCt. übersteigt.

Die von mir angestellten Elementaranalysen haben die nachstehenden Ergebnisse geliefert:

	Berechnet für		Berechnet für		Gefunden			
	$C_{11}H_{13}NO_4.HCl$		$C_{11}H_{13}NO_4, HCl + H_2O$		I.	II.	III.	IV.
C <sub>11</sub>	132	50.87	C <sub>11</sub>	47.85	48.16	48.06	—	—
H <sub>14</sub>	14	5.39	H <sub>16</sub>	5.77	6.29	6.85	—	—
N	14	5.39	N	5.05	—	—	5.56	—
O <sub>4</sub>	64	24.67	O <sub>5</sub>	28.53	—	—	—	—
Cl	35.5	13.68	Cl	12.80	—	—	—	ca. 14
	259.5	100.00		100.00.				

Die gefundenen Werthe deuten darauf hin, dass die salzsaure Anilidobrenzweinsäure mit 1 Molekül Wasser krystallisirt. Ich würde gleichwohl Anstand genommen haben, die salzsaure Anilidobrenzweinsäure auf Grund dieser Zahlen als chemisches Individuum anzusprechen, wenn es mir nicht gelungen wäre, daraus die freie Anilidobrenzweinsäure im chemisch reinen Zustande abzuscheiden. Man schlägt dabei den folgenden Weg ein:

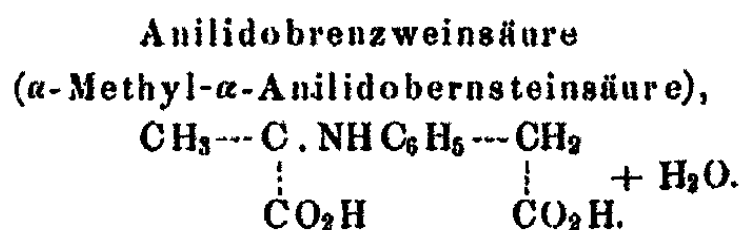


Wenn man die wässrige Auflösung der salzsauren Anilidobrenzweinsäure mit der äquivalenten Menge von Kupfersulfat versetzt, dann Natriumacetat hinzufügt und gelinde erhitzt, so scheidet sich das normale anilidobrenzweinsäure Kupfer als hellbläulich grüner, krystallinischer Niederschlag ab, welcher 1 Mol. Krystallwasser enthält.

Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten krystallwasserhaltigen Verbindung:

	Theorie		Versuch	
	C <sub>11</sub>	132	43.64	—
H <sub>13</sub>	13	4.29	—	—
N	14	4.63	4.85	—
O <sub>4</sub>	80	26.45	—	—
Cu	63.5	20.99	—	20.76.
	302.5	100.00.		





Die Anilidobrenzweinsäure lässt sich aus dem soeben beschriebenen Kupfersalz leicht gewinnen, wenn man dasselbe in heissem Wasser vertheilt und durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff leitet. Aus der von dem Schwefelkupfer abfiltrirten farblosen Lösung krystallisirt die Anilidobrenzweinsäure beim Eindampfen und Reiben mit einem Glasstabe in weissen Nadeln, welche bei 101—102° schmelzen.

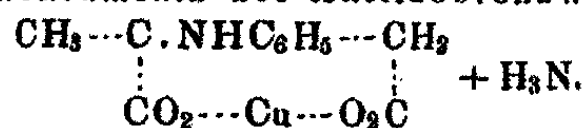
Die Verbindung enthält 1 Molekül Krystallwasser, ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, löslich in heissem Chloroform, nahezu unlöslich in Aether und unlöslich in Benzol, Ligroin und Aceton. Sie lässt sich am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser reinigen.

Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten, krystallwasserhaltigen Verbindung:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>11</sub>	132	54.77	54.46	—
H <sub>15</sub>	15	6.23	6.68	—
N	14	5.81	—	5.41
O <sub>5</sub>	80	33.19	—	—
	241	100.00		

Die Anilidobrenzweinsäure löst sich farblos in Alkalilauge, mit tiefvioletter Farbe in Ammoniak und wird aus concentrirten Lösungen ihrer Alkalisalze durch Essigsäure wieder gefällt. In der wässerigen Lösung der Anilidobrenzweinsäure rufen die Salze der schweren Metalle fast sämmtlich krystallinische Niederschläge hervor. Bei längerem Erhitzen reducirt die Anilidobrenzweinsäure Fehling'sche Lösung und scheidet aus der Lösung von Silbernitrat einen Silber Spiegel ab. Mit Salzsäure vereinigt sich die Anilidobrenzweinsäure zu dem bereits beschriebenen Salze. Ein sehr eigenartiges Verhalten zeigen ammoniakalische Lösungen der Anilidobrenzweinsäure gegen Kupfersulfat und Silbernitrat; es werden daraus durch die genannten Metallsalze Metallammoniumverbindungen gefällt. Ich habe dieselben ausgehend von der früher beschriebenen salzsauren Anilidobrenzweinsäure dargestellt.

## Cuprammoniumsalz der Anilidobrenzweinsäure,



Wenn man salzsaure Anilidobrenzweinsäure mit der äquivalenten Menge Kupfersulfat versetzt, Ammoniak hinzufügt, bis der anfangs gefällte Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist und sodann erhitzt, so scheidet sich eine hellgrüne krystallinische Cuprammoniumverbindung der Anilidobrenzweinsäure von der oben angegebenen Zusammensetzung ab.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>11</sub>	132	43.78	43.51	—	—
H <sub>14</sub>	14	4.65	4.87	—	—
N <sub>2</sub>	28	9.28	—	9.39	—
O <sub>4</sub>	64	21.23	—	—	—
Cu	63.5	21.06	—	—	21.25
	301.5	100.00			

Es ist mir nicht gelungen, von dem beschriebenen Cuprammoniumsalz aus zu der freien Anilidobrenzweinsäure zu gelangen. Zersetzt man dasselbe mit Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Eindampfen der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit einen syrupösen Rückstand, aus welchem die Anilidobrenzweinsäure sich nicht in einfacher Weise abscheiden lässt.

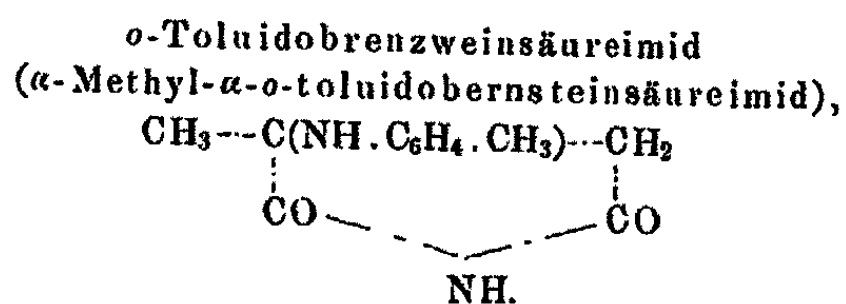
## Argentammoniumsalz der Anilidobrenzweinsäure.

Wenn man eine alkoholische Lösung der salzsauren Anilidobrenzweinsäure mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat versetzt, von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt, Ammoniak hinzufügt, bis eine starke milchige Trübung eintritt, sodann mit Aether fällt, die ausgeschiedene krystallinische Silberverbindung rasch absaugt und unter Abschluss des Lichtes im luftverdünnten Raume trocknet, so erhält man bei der Analyse derselben Zahlen, welche anzeigen, dass auch in diesem Falle eine Argentammoniumverbindung entstanden ist. Dieselbe ist ungemein leicht zersetzlich unter Abscheidung metallischen Silbers. Die bei der Analyse verschiedener Präparate der beschriebenen Substanz erhaltenen Zahlen liegen zwischen denen, welche Verbindungen des normalen anilidobrenzweinsäuren Silbers mit 1 und mit 2 Mol. Ammoniak verlangen.

Berechnet für			Berechnet für			Gefunden		
$C_{11}H_{11}NO_4Ag_2 + NH_3$			$C_{11}H_{11}NO_4Ag_2 + 2NH_3$			I.	II.	III.
C <sub>11</sub>	132	29.08	C <sub>11</sub>	132	28.02	29.22	—	—
H <sub>14</sub>	14	3.08	H <sub>17</sub>	17	3.60	3.13	—	—
N <sub>2</sub>	28	6.17	N <sub>3</sub>	42	8.92	—	9.46	—
O <sub>4</sub>	64	14.09	O <sub>4</sub>	64	13.59	—	—	—
Ag <sub>2</sub>	216	47.58	Ag <sub>2</sub>	216	45.86	—	—	46.46
	454	100.00		471	100.00			

Auch das beschriebene Argentammoniumsalz lässt sich zur Darstellung der freien Anilidobrenzweinsäure nicht verwerten.

Durch die von mir angestellten Versuche ist ein Weg ermittelt worden, auf welchem man ausgehend von dem Acetessigäther unschwer zu der Anilidobrenzweinsäure gelangen kann. Es ist bekannt<sup>1)</sup>, dass der Acetessigäther sich bei manchen Reactionen wie der nach der Formel  $CH_3---C(OH)=CH---CO_2C_2H_5$  zusammengesetzte Aethyläther einer Oxycrotonsäure verhält. Der dadurch immer von Neuem angeregten Frage nach der Constitution des Acetessigäthers gegenüber glaube ich darauf hinweisen zu sollen, dass der Acetessigäther sich bei der subsequenten Behandlung mit Blausäure und Anilin genau wie ein Keton verhält. Ich habe weiter geprüft, ob andere substituirte Ammoniake in gleicher Weise wie Anilin auf das Cyanhydrin des Acetessigäthers einwirken und zu dem Ende das betreffende Cyanhydrin mit *o*-Toluidin digerirt.

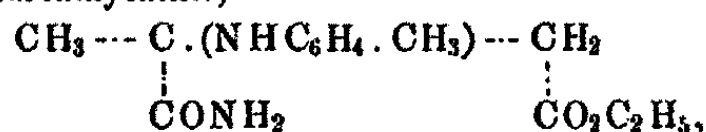


Wenn man das auf die beschriebene Weise dargestellte Cyanhydrin des Acetessigäthers in ätherischer Lösung und in verschlossenen Flaschen zwölf bis fünfzehn Stunden mit der äquivalenten Menge *o*-Toluidin bei ca. 90° digerirt, so gewinnt man ein specifisch schweres rothbraunes Oel, welches neben unzersetztem Toluidin und Acetessigäther unzweifelhaft den  $\beta$ -Cyan- $\beta$ -*o*-toluidobuttersäureäthyläther,  $CH_3.C.(CN)(NHC_6H_4.CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$ , enthält. Durch Eintragen des erwähnten rothen Oeles in concentrirte Schwefelsäure,

<sup>1)</sup> Siehe z. B. A. Geuther, Ann. Chem. Pharm. CXIX, 119; die von Otto Kuckert, diese Berichte XVIII, 618, beschriebenen Reactionen u. s. f.

Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser und Fällen durch Alkalicarbonat, wurde eine ölige Substanz abgeschieden, welche sich in concentrirter Salzsäure auflöste. Aus der erhaltenen Lösung krystallisirte beim Erkalten salzsaures *o*-Toluidin. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit lieferte bei dem Eindampfen Krystallisationen des *o*-Toluidobrenzweinsäureimids, welcher Körper sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem, stark verdünntem Alkohol von anhaftendem salzsaurem *o*-Toluidin leicht trennen lässt. Die dabei resultirenden Mutterlaugen enthalten salzsaures *o*-Toluidin und *o*-Toluidobrenzweinsäureimid. Um beide Verbindungen von einander zu trennen, übersättigt man die Mutterlaugen mit Natriumcarbonat und destillirt das dadurch ausgeschiedene *o*-Toluidin im Dampfströme ab. Aus der im Destillirkolben zurückbleibenden Flüssigkeit scheidet sich das *o*-Toluidobrenzweinsäureimid bei gelindem Uebersättigen mit Essigsäure ab.

Aus dem Cyanhydrin des Acetessigäthers bildet sich das *o*-Toluidobrenzweinsäureimid genau ebenso wie das Anilidobrenzweinsäureimid. Als Zwischenproduct tritt im ersteren Falle unzweifelhaft *o*-Toluidobrenzweinsäureäthyläther,



auf, welchen ich jedoch nicht isolirt, sondern auf die angegebene Weise alsbald in *o*-Toluidobrenzweinsäureimid übergeführt habe.

Das *o*-Toluidobrenzweinsäureimid ist schwer löslich in heissem Wasser und Aether, unlöslich in kaltem Wasser sowie Ligroin und wird von Alkohol, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen. Die Verbindung bildet weisse Nadeln, welche bei 181° schmelzen und zeigt gegen chemische Reagentien im Wesentlichen dasselbe Verhalten, wie das Anilidobrenzweinsäureimid. Es geht sowohl mit starken Säuren, als auch Basen salzartige Verbindungen ein und wird aus seinen alkalischen Lösungen durch Essigsäure wiedergefällt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>12</sub>	144	66.06	66.07	—
H <sub>14</sub>	14	6.42	6.73	—
N <sub>2</sub>	28	12.84	—	12.88
C <sub>2</sub>	32	14.68	—	—
	218	100.00.		

Ich habe die Abkömmlinge des *o*-Toluidobrenzweinsäureimids zunächst nicht weiter studirt und bin zur Zeit damit beschäftigt, an der Hand der Erfahrungen, welche ich bei der Darstellung der Anilidobrenzweinsäure gemacht habe, ein analoges Verfahren zur Bereitung der Amidobrenzweinsäure aus dem Acetessigäther auszuarbeiten.

Condensationsproducte der Anilidobrenzweinsäure.

Die Anilidobrenzweinsäure verdient insofern weitere Beachtung, als sich aus derselben durch Abspaltung von Wasser gut krystallisirte Condensationsproducte leicht erhalten lassen. Wenn man die beschriebene Anilidobrenzweinsäure der trocknen Destillation unterwirft, so verflüchtigt sich zunächst Wasser und um 130° beginnt ein Oel überzugehen, welches in der Vorlage zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Die Zersetzung vollzieht sich glatt; ein kohliges Rückstand tritt dabei nicht auf. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung in langen seideglänzenden, weissen Nadeln erhalten, welche bei 98° schmelzen. Der neue Körper ist nach der Gleichung:



d. h. unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser aus der Anilidobrenzweinsäure entstanden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>11</sub>	132	70.59	70.14	70.08	—
H <sub>9</sub>	9	4.81	5.81	5.35	—
N	14	7.49	—	—	8.23
O <sub>2</sub>	32	17.11	—	—	—
	187	100.00			

Ich bezeichne die betreffende Substanz als Condensationsproduct I der Anilidobrenzweinsäure. Dasselbe löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es weder von Säuren noch Alkalien aufgenommen. Bei dem Erhitzen löst es sich in Kalilauge und aus der alkalischen Lösung wird durch Schwefelsäure eine gut krystallisirende Verbindung gefällt, welche bei 162—163° schmilzt und stark saure Eigenschaften zeigt. Ich nenne die neue Säure vorläufig Condensationsproduct II der Anilidobrenzweinsäure. Die erwähnten Condensationsproducte I und II sollen im hiesigen Laboratorium eingehend untersucht werden.

205. Paul Krüger: Ueber Abkömmlinge des Benzenylamidoxims.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXIV; eingegangen am 7. April.]

Unter den Amidoximen ist das Benzenylamidoxim durch grosse Beständigkeit und hervorragende Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. F. Tiemann hat wiederholt<sup>1)</sup> und zum Theil in Gemeinschaft mit mir über diese Verbindung, ihre chemische Constitution, ihre Beziehungen zu anderen Verbindungen, zumal zu der Benzhydroxamsäure und deren Derivaten, die Bildung von Azoximen aus dem Benzenylamidoxim u. s. f. berichtet.

Bei diesen Veröffentlichungen sind nur die für die jeweilig erörterten Fragen wichtigen Versuche berücksichtigt worden. Herr Professor Tiemann veranlasst mich daher, im Folgenden einen Ueberblick über sämmtliche von mir bislang untersuchte Abkömmlinge des Benzenylamidoxims zu geben. Soweit eine Ergänzung früher gemachter Angaben nicht erforderlich ist, beschränke ich mich bei dieser Zusammenstellung darauf, von bereits beschriebenen Verbindungen kurz die Zusammensetzung und ihre wichtigsten Eigenschaften anzuführen.

Benzenylamidoxim,  $C_6H_5C.NH_2:NOH$ , entsteht durch directe Vereinigung von Benzonitril und Hydroxylamin. Das Verfahren zur Darstellung<sup>2)</sup> dieser Verbindung ist bereits früher ausführlich beschrieben worden. Die wiederholte Bereitung derselben hat gelehrt, dass durch achtzehnstündige Digestion des Reactionsgemisches bei  $80^\circ$  die besten Resultate, welche der berechneten Ausbeute nahekommen, erzielt werden. Die gebildete Substanz krystallisirt bei langsamem Erkalten aus einer heissen, mässig concentrirten, wässrigen Lösung in langen, flachen, abgeschrägten Prismen, während sie sich bei schneller Abkühlung ihrer Lösungen in Blättchen ausscheidet. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $79-80^\circ$ . Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie auch in heissem Wasser, ist wenig löslich in kaltem Wasser und wird durch Ligroin aus ihrer Benzollösung gefällt.

Das Benzenylamidoxim reagirt neutral, es ist gleich leicht löslich in Alkalien wie Säuren und fällt bei genauem Neutralisiren dieser Lösungen aus. Auch beim Erwärmen, ja selbst bei anhaltendem Kochen mit den bezeichneten Agentien wird es nicht verändert. Bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 126.

Ibid. XVII, 1687.

Ibid. XVIII, 727.

längerer Digestion mit Salzsäure im Einschlussrohr bei 200° zerfällt es unter Bildung von Benzoësäure und Salmiak.

Das Benzenylamidoxim ist bei vorsichtigem Erhitzen, besonders im luftverdünnten Raume, unzersetzt flüchtig. Bei schnellem Erhitzen auf 170° spalten sich daraus Benzonitril und Ammoniak ab. Von salpetriger Säure wird das Benzenylamidoxim unter Entwicklung von Stickoxydul in Benzamid umgewandelt<sup>1)</sup>.

Eisenchlorid färbt Auflösungen des Benzenylamidoxims tief roth. Das Benzenylamidoxim ist, wie Hr. Dr. von Mering Hrn. Prof. Tiemann mitgetheilt hat, ein ziemlich starkes Gift. 0.5 g davon tödten einen Hund, 0.1 g ein Kaninchen und 0.03 g einen Frosch.

#### Verbindungen des Benzenylamidoxims mit Säuren.

Das Benzenylamidoxim vereinigt sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen.

Salzsaures Benzenylamidoxim<sup>2)</sup> kann durch Eindampfen der Lösung von Benzenylamidoxim in Salzsäure dargestellt werden. Dasselbe krystallisirt in grossen, concentrisch gruppirten, flachen Prismen. Mit Platinchlorid bildet es ein krystallisirbares Doppelsalz, das äusserst zersetzlich ist und daher nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte.

Mit Schwefelsäure vereinigt sich das Benzenylamidoxim in zwei Verhältnissen.

Saures schwefelsaures Benzenylamidoxim krystallisirt in grossen Prismen.

Analyse:

Ber. für $C_7H_8N_2O, H_2SO_4$	Gefunden
$H_2SO_4$ 41.88	42.06 pCt.

Neutrales schwefelsaures Benzenylamidoxim wird bei dem Eindampfen seiner wässrigen Lösung als amorphe Masse erhalten.

Analyse:

Ber. für $(C_7H_8N_2O)_2, H_2SO_4$	Gefunden
$H_2SO_4$ 26.48	26.35 pCt.

Bei dem Eindampfen von Auflösungen des Benzenylamidoxims in Salpetersäure tritt Zersetzung ein.

#### Verbindungen des Benzenylamidoxims mit Basen.

Die Metallsalze des Benzenylamidoxims sind wenig beständige, bereits durch Kohlensäure zersetzliche Verbindungen. Ihre Darstellung gelingt daher nur bei Innehaltung bestimmter Vorsichtsmaassregeln.

<sup>1)</sup> Siehe diese Berichte XVII, 1687.

<sup>2)</sup> Diese Berichte, XVII, 1686.

**Natriumsalz des Benzenylamidoxims.** Zur Darstellung derselben löst man metallisches Natrium in absolutem Alkohol und fügt dazu die äquivalente Menge Benzenylamidoxim.

Auf Zusatz von viel Aether fällt das Natriumsalz als krystallinische weisse Masse aus, die man rasch auf einem Filter absaugen und im Vacuum trocknen muss, da das Salz sehr hygroskopisch ist und an feuchter Luft in Natriumhydrat und Benzenylamidoxim zerfällt:

Analyse:

Ber. für $C_6H_5C.NH_2$	Gefunden
Na 14.56	14.01 pCt.

**Kaliumsals des Benzenylamidoxims.** Aus einer Auflösung des Benzenylamidoxims in wässriger Kalilauge scheiden sich nach längerem Stehen unter der Luftpumpe Krystalle ab, welche zwischen Filtrirpapier gepresst und bei  $100^\circ$  getrocknet wurden. Der Kaliumgehalt der aus ein und derselben Lösung erhaltenen Krystallisationen varirte beträchtlich, jedoch enthielten die später krystallisirten Antheile geringere Mengen Kalium als die früher abgeschiedenen. Der grössere, zuerst auskrystallisirende Theil besteht in überwiegender Menge aus dem normalen Kaliumsals.

Analyse:

Ber. für $C_6H_5C.NH_2:NOK$	Gefunden
K - 22.41	20.52 pCt.

Der Kaliumgehalt des zuletzt auskrystallisirenden Theiles entspricht dem sauren Salz.

Analyse:

Ber. für $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5C.NH_2:NOK \\ C_6H_5C.NH_2:NOH \end{array} \right\}$	Gefunden
K 12.58	11.80 pCt.

#### Erdalkalimetallsalze des Benzenylamidoxims.

Versetzt man Lösungen von Bariumchlorid oder Calciumchlorid mit Benzenylamidoxim und wenig Ammoniak, so scheiden sich krystallinische Niederschläge in geringer Menge ab. Die so dargestellten Barium- und Calciumsalze des Benzenylamidoxims sind ungemein unbeständig. Ich habe sie nicht in einen für die Analyse geeigneten Zustand bringen können.

**Kupfersalz des Benzenylamidoxims.** In einer Kupfersulfatlösung erzeugt eine wässrige Auflösung von Benzenylamidoxim einen amorphen, missfarbig dunkelgrünen Niederschlag. Fügt man zu dem Filtrat etwas Ammoniak, so erhält man weitere Fällungen, welche



sich' als identisch mit dem ersten Niederschlag herausstellten. Der Kupfergehalt der Niederschläge entspricht einem basischen Salze von der Formel:  $C_6H_5C.NH_2(:NO.Cu.OH)$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cu	29.4	28.96	29.42 pCt.

Silbersalz des Benzenylamidoxims: Silbernitrat ruft in der wässrigen Lösung des Benzenylamidoxims nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak eine weisse, krystallinische Fällung hervor, die sich nach kurzer Zeit schwärzt und bei geringem Erwärmen einen ausgezeichneten Silberspiegel absetzt. Gleichzeitig tritt der Geruch nach Benzonnitril auf.

Aether des Benzenylamidoxims. Die nach der allgemeinen Formel  $C_6H_5C.NH_2(:NOR.)$  zusammengesetzten Aether des Benzenylamidoxims bilden sich leicht, wenn man das in Alkohol gelöste Natriumsalz des Benzenylamidoxims einige Zeit am Rückflusskühler mit dem betreffenden Alkylhalogenid digerirt. Sie sind sehr beständige Verbindungen, welche sich ohne Zersetzung zu erleiden übersieden lassen, und nicht mehr saure, sondern nur basische Eigenschaften zeigen. Sie werden aus ihren Lösungen in Säuren durch Alkalien gefällt und von einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder aufgenommen. Beim Kochen mit Alkalien wird die Alkylgruppe derselben nicht abgespalten, und bei der Digestion mit überschüssiger Salzsäure im Einschlussrohr bei Temperaturen über  $100^\circ$  zerfallen sie unter Aufnahme von Wasser in Hydroxylaminäther, Benzoësäure und Ammoniak.

Benzenylamidoximmethyläther,  $C_6H_5C.NH_2:NOCH_3$ <sup>1)</sup> krystallisirt in pallisadenartig abgeschnittenen Prismen, welche bei  $57^\circ$  schmelzen, und siedet unzersetzt bei  $230^\circ$  (uncorr.) Der Benzenylamidoximmethyläther ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und auch in viel heissem Wasser, nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

Benzenylamidoximäthyläther,  $C_6H_5C.NH_2:NOC_2H_5$ <sup>2)</sup> krystallisirt in Blättchen, deren Schmelzpunkt bei  $67^\circ$  liegt und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methyläther.

Benzenylamidoximbenzyläther,  $C_6H_5C.NH_2(:NOCH_2-C_6H_5)$  wird durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser in länglichen Schuppen erhalten, welche bei  $90.5^\circ$  schmelzen und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methyl- und Aethyläther.

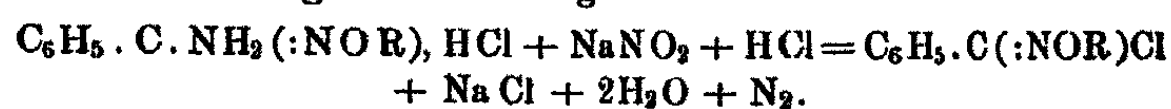
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1689.

<sup>2)</sup> Ibid. XVIII, 731.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>14</sub>	168	74.34	74.02	—
H <sup>14</sup>	14	6.19	6.43	—
N <sub>2</sub>	28	12.39	—	12.49
O <sub>1</sub>	16	7.08	—	—
	226	100.00.		

Die Alkyläther des Benzenylamidoxims werden in Benzenylalkyloximidechloride (Benzenylalkyloximchloride) umgewandelt, wenn man die Auflösung derselben in überschüssiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumnitritlösung versetzt. Die Reaction vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:



Benzenylmethoximchlorid<sup>1)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} (: \text{NOCH}_3)\text{Cl}$  ist ein angenehm riechendes Oel, welches bei  $-10^\circ$  noch nicht erstarrt und bei  $225^\circ$  (unc.) unzersetzt siedet. Es zeigt ein sehr indifferentes Verhalten und wird von Säuren und Alkalien bei kurzem Erhitzen nicht angegriffen. Es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, wird von Aether, Alkohol, Ligroin, Benzol wie auch von Chloroform aufgenommen und ist unlöslich in Wasser.

Benzenyläthoximchlorid<sup>2)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} (: \text{NOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  siedet bei  $230^\circ$  (uncorr.), erstarrt ebenfalls nicht in einer Kältemischung und zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Benzenylmethoximchlorid. Es wird bei längerer Digestion mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei  $160-180^\circ$  in Benzenylamidoximäthyläther zurückverwandelt. Mit Wasser verdünnte alkoholische Kalilauge zersetzt das Benzenyläthoximchlorid beim Erhitzen unter Bildung von Benzoesäure. Bei der Einwirkung von Benzenyläthoximchlorid auf Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung entsteht Benzenyläthoximidoäthyläther<sup>3)</sup> (Aethylbenzhydroximsäureäthyläther,  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamäthyläther)  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{C} (: \text{N} \cdot \text{O} \text{C}_2\text{H}_5) \text{OC}_2\text{H}_5$ , welcher durch alkoholisches Ammoniak bei höherer Temperatur in das entsprechende Amidin d. h. Benzenylamidoximäthyläther übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Diese Verbindung ist von F. Tiemann und mir (diese Berichte XVII, 1689) unter Vorbehalt zunächst als Benzhydroximsäureäthyläther angesprochen und demgemäss früher vorläufig bezeichnet worden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 732.

<sup>3)</sup> Siehe diese Berichte XVIII, 742.

Benzenylbenzyloximechlorid,  $C_6H_5 \cdot C(NOCH_2 \cdots C_6H_5)Cl$ , habe ich als spezifisch schweres, mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges, für sich allein nicht unzersetzt destillierbares Oel erhalten, bislang aber nicht näher untersucht.

Benzhydroximsäureäthyläther <sup>1)</sup>,  $C_6H_5C(:NOC_2H_5)OH$ , scheidet sich als gelbes Oel ab, wenn man schwefelsauren Benzenylamidoximäthyläther in wässriger Lösung mit Natriumnitrit versetzt und wird durch Wasser nach kurzer Zeit in Benzoësäure und Hydroxylaminäthyläther zerlegt.

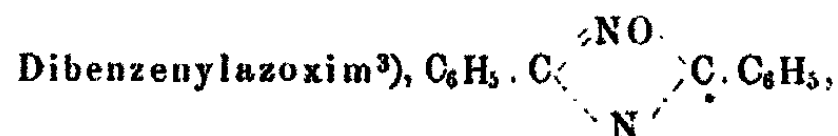
Benzoylbenzenylamidoxim <sup>2)</sup>,  $C_6H_5 \cdots C \cdot NH_2(:NOCO \cdot C_6H_5)$ , wird erhalten durch Eintragen von Benzenylamidoxim in die äquivalente Menge Benzoylchlorid. Aus der alkoholischen Lösung wird die Substanz durch Wasser in feinen, weissen Nadeln gefällt, deren Schmelzpunkt bei  $140^\circ$  liegt. Dieselbe ist löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien und wird leicht aufgenommen von Aether, Alkohol, wie auch von Chloroform.

Beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit wasserentziehenden Agentien geht dieselbe leicht unter Abspaltung eines Moleküles Wassers in Dibenzenzylazoxim über.

#### Azoxime

habe ich, ausser auf dem oben erwähnten Wege, bei der Einwirkung von Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid, Benzoylchlorid und Benzotrichlorid auf Benzenylamidoxim, erhalten.

Die Bildung von Azoximen aus dem Benzenylamidoxim, sowie die Constitution der Azoxime sind bereits eingehend erörtert; und neuerdings sind Azoxime verschiedener Zusammensetzung in grösserer Anzahl im hiesigen Laboratorium dargestellt und genau untersucht worden. Um in der Zusammenstellung der Derivate des Benzenylamidoxims keine Lücken zu lassen, führe ich nochmals kurz die Bildungsweisen und hauptsächlichlichen Eigenschaften der beiden von mir untersuchten Azoxime an.



habe ich ausser auf dem oben erwähnten Wege bei der Einwirkung von Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid, Benzoylchlorid und Benzotrichlorid auf Benzenylamidoxim erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 736.

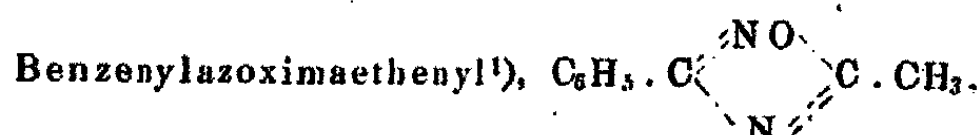
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1694.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1694.

Aus seiner alkoholischen Lösung krystallisirt das Dibenzylazoxim auf Zusatz von wenig Wasser in langen, feinen Nadeln, welche getrocknet ein asbestartiges Aussehen haben und bei 108° schmelzen.

Das Dibenzylazoxim sublimirt an warmen Orten an darübergestellte Gegenstände bei Temperaturen, welche weit unter seinem Schmelzpunkt liegen, und ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

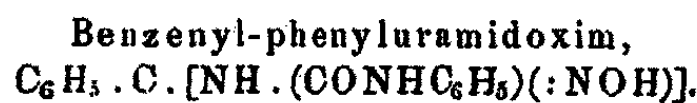
Von Alkohol, Aether, Benzol wie auch Chloroform wird es leicht aufgenommen und ist nahezu unlöslich in kaltem wie in heissem Wasser. Seine bemerkenswerthe Beständigkeit gestattet kurzes Erwärmen selbst mit den stärksten chemischen Agentien, ohne dass die Substanz verändert wird.



bildet sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzenylamidoxim. Die Verbindung besitzt einen eigenartigen Geruch und schmilzt bei 41°. Sie ist flüchtig mit Wasserdämpfen und sublimirt an mässig warmen Orten in weissen Nadeln an die Innenflächen eines darüber gestellten Trichters. In Bezug auf Löslichkeit und im Verhalten gegen Säuren und Alkalien gleicht sie ganz dem Dibenzylazoxim. Das Benzenylazoximäthenyl ist isomer mit dem von E. Nordmann<sup>2)</sup> dargestellten Aethenylazoximbenzenyl,



dessen Schmelzpunkt bei 57° liegt.



Trägt man Benzenylamidoxim in die äquivalente Menge Carbanil ein, so erfolgt von selbst Erwärmung. Zur Vollendung der Reaction wird das Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gelinde erhitzt. Das Reactionsproduct ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ist unlöslich in kaltem Wasser und etwas leichter löslich in heissem Wasser. Aus dieser Lösung fällt es beim Erkalten in weissen Blättchen, welche bei 115° schmelzen. Die Substanz zeigt ein ziemlich indifferentes chemisches Verhalten und wird schwierig von Säuren, etwas leichter von Alkalilauge aufgenommen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1696.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2754.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>14</sub>	168	65.88	65.81	—
H <sub>13</sub>	13	5.10	5.42	—
N <sub>3</sub>	42	16.47	—	16.46
O <sub>2</sub>	32	12.55	—	—
	255	100.00		

Benzenyl-phenylthiouramidoxim,  
 $C_6H_5 \cdot C(NHCSNH C_6H_5)(:NOH)$ .

Phenylsenföhl reagiert mit Benzenylamidoxim in analoger Weise. Das dabei gebildete Benzenylphenylthiouramidoxim löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Aus heisser, wässriger Lösung krystallisiert es in Blättchen, welche schwach gelblich gefärbt sind und bei 163° schmelzen. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Benzenylphenylthiouramidoxim wie das Benzenylphenyluramidoxim.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	168	61.99	62.32	—	—
H <sub>13</sub>	13	4.80	5.11	—	—
N <sub>3</sub>	42	15.50	—	15.41	—
O <sub>1</sub>	16	5.90	—	—	—
S <sub>1</sub>	32	11.81	—	—	11.70
	271	100.00			

**206. Ferd. Tiemann: Ueber das Verhalten von Amidoximen  
und Azoximen.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXV, vorgetragen in der Sitzung vom 23. März vom Verfasser.]

Von den bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile entstehenden Amidoximen sind im hiesigen Laboratorium bis jetzt Aethenylamidoxim<sup>1)</sup>, Benzenylamidoxim<sup>2)</sup>, Nitrobenzenylamidoxim<sup>3)</sup>, Phenyläthenylamidoxim<sup>4)</sup> und Phenylloxäthenylamidoxim<sup>5)</sup> eingehender untersucht worden. Die folgende Mittheilung bezweckt, auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen, kurz zu erläutern, inwieweit die angeführten Verbindungen sich gleichartig verhalten.

<sup>1)</sup> E. Nordmann, diese Berichte XVII, 2746.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 126, 1685 und XVIII, 727.

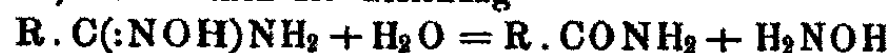
<sup>3)</sup> M. Schöpff, siehe die folgende Mittheilung Seite 1063.

<sup>4)</sup> P. Knudsen, siehe d. folg. Mittheilung Seite 1068.

<sup>5)</sup> Fr. Gross, siehe d. folg. Mittheilung Seite 1074.

Das Aethenylamidoxim,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{NH}_2$ , geht bei der Einwirkung verdünnter Säuren bzw. Alkalien unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak sowie Hydroxylamin in Essigsäure über. Das von W. Lossen und P. Schifferdecker zuerst dargestellte Methenylamidoxim (Isuretine)<sup>1)</sup>,  $\text{CH}(\text{:NOH})\cdot\text{NH}_2$ , zersetzt sich unter gleichen Bedingungen noch leichter in Ameisensäure, Ammoniak und Hydroxylamin. Die übrigen bisher untersuchten Amidoxime und unter ihnen auch die bislang noch nicht veröffentlichten kohlenstoffreicheren Amidoxime der aliphatischen Reihe erweisen sich beständiger gegen Säuren und Alkalien, erleiden aber, wenn man bei Einwirkung der genannten Agentien die Temperatur genügend hoch steigert, eine analoge Zersetzung. Am beständigsten ist das Benzenylamidoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{NH}_2$ , welches man mit Salzsäure längere Zeit zum Sieden erhitzen kann, ohne dass daraus Hydroxylamin und Ammoniak abgespalten werden. Es ist bemerkenswerth, dass das Benzenylamidoxim leichter von einbasischen Säuren der fetten Reihe als von Mineralsäuren zersetzt wird<sup>2)</sup>.

Bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf die Amidoxime wird, wie es scheint, zunächst immer die Oximidgruppe dieser Verbindungen angegriffen, indem nach der Gleichung



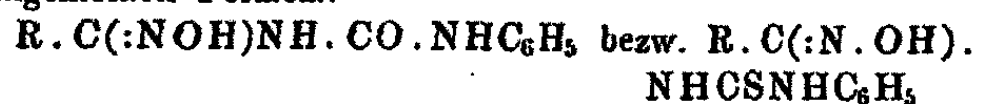
in der ersten Phase der Reaction Säureamide entstehen, welche des Oefteren als Zwischenproducte aufgefunden worden sind.

Eine analoge Zersetzung findet bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsauren Salze der Amidoxime statt, welche dabei nach der Gleichung:



unter Stickoxydulentwicklung in Säureamide übergeführt werden.

Der Ammoniakrest der Amidoxime tritt, wie kaum zu bezweifeln ist, bei der Einwirkung von Carbanil und Phenylsenföhl auf diese Substanzen in Reaction, indem Uramidoxime und Thiouramidoxime von den allgemeinen Formeln:



gebildet werden. Die bislang dargestellten Repräsentanten dieser Körperklassen zeigen ein ziemlich träges chemisches Verhalten. Es sind Versuche im Gange, welche auf eine weitere Prüfung ihrer chemischen Constitution abzielen.

Die Amidoxime bilden mit Mineralsäuren beständige, mit Basen leicht zersetzliche Salze. Von den Alkalimetallsalzen sind die nach

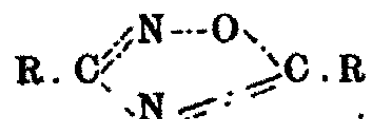
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 295.

<sup>2)</sup> O. Schulz, eine d. folg. Mittheilungen.

der allgemeinen Formel:  $R \cdot C(:NOKa(Na)) \cdot NH_2$ ,  $R \cdot C(:NOH)NH_2$  zusammengesetzten sauren Salze am leichtesten krystallisirt zu erhalten.

Bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf die normalen Alkalisalze der Amidoxime entstehen Amidoximäther von der allgemeinen Formel:  $R \cdot C(:NOR)NH_2$ , welche nicht mehr saure sondern nur basische Eigenschaften zeigen und sich bei der Einwirkung chemischer Agentien im Allgemeinen widerstandsfähiger als die entsprechenden Amidoxime erweisen. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Lösungen der Amidoximäther in Mineralsäuren wird unter Stickstoffentwicklung im Allgemeinen der Ammoniakrest dieser Verbindungen zunächst angegriffen. Der weitere Verlauf dieser Reactionen ist durch Versuche, welche mit den Alkyläthern des Benzenylamidoxims angestellt worden sind, ermittelt.<sup>1)</sup>

Bei der Wechselwirkung der Amidoxime mit den Chloriden und Anhydriden organischer Säuren wird allem Anschein nach immer zuerst der Wassertoff in der Oximidgruppe ( $:NOH$ ) der Amidoxime durch ein Säureradicäl ersetzt, indem Verbindungen von der allgemeinen Formel:  $R \cdot C(NOCO \cdot R)NH_2$  entstehen, welche nicht mehr saure sondern nur basische Eigenschaften zeigen. Die Abkömmlinge verschiedener Amidoxime von der soeben angeführten Zusammensetzung sind bald beständige, bald äusserst unbeständige Körper. Sie verhalten sich jedoch insofern gleich, als sie unter geeigneten Bedingungen Wasser abspalten und in Azoxime von der allgemeinen Formel:



übergehen.

Nur in einem einzigen Falle ist es bis jetzt nicht gelungen, diese Umwandlung zu bewirken.<sup>2)</sup>

Als bemerkenswertheste allgemeine Eigenschaft der Azoxime ist ihre eminente Flüchtigkeit mit den Dämpfen anderer Flüssigkeiten und an der Luft anzuführen. Es sind mehrfach Azoxime beobachtet worden, welche obschon sie für sich allein erhitzt, über  $200^\circ$  sieden, mit Aetherdämpfen so leicht übergehen, dass sie aus ihren ätherischen Lösungen durch Absieden des Aethers kaum isolirt werden konnten. Die nämlichen Körper sublimiren in Berührung mit Luft bereits bei Zimmertemperatur an die Wandungen darüber gestellter Gefässe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 727.

<sup>2)</sup> Siehe die nachstehende Mittheilung von Fr. Gross.

207. Martin Schöpf: Ueber *m*-Nitrobenzenylamidoxim.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat DLXXXVI; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Herrn Tiemann.)

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzotrill entsteht bekanntlich Benzenylamidoxim. Auf Veranlassung von Herrn Professor Tiemann habe ich das Verhalten von Hydroxylamin gegen Metanitrobenzotrill untersucht und gebe im Folgenden die bei diesen Versuchen gewonnenen Resultate, denen ich einige Bemerkungen über die Darstellung des Ausgangsmateriales vorausschicke.

Das Metanitrobenzotrill bildet sich leicht und mit guter Ausbeute (etwa 80 pCt.) nach einer von Friedländer und Henriques<sup>1)</sup> für die Darstellung des Metanitrobenzaldehydes angegebenen Methode, indem man Benzotrill allmählich in eine Auflösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in Schwefelsäure einträgt, mit der Vorsicht, dass die Temperatur 25° nicht übersteigt. Beim Eintragen des Reactionsproductes in die zehnfache Menge Wasser scheidet sich das *m*-Nitrobenzotrill in krystallinischem Zustande ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird die Verbindung in weissen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 117° schmelzen. Da dieser Körper das Ausgangsmaterial für die folgende Arbeit bildete, wurde er nochmals analysirt, um seine Identität festzustellen.

	Theorie		Versuch	
C <sub>7</sub>	84	56.76	56.76	—
H <sub>4</sub>	4	2.71	3.04	—
N <sub>2</sub>	28	18.91	—	18.93
O <sub>2</sub>	32	21.62	—	—
	148	100.00.		



Mit der grössten Leichtigkeit addirt das *m*-Nitronitril 1 Mol. Hydroxylamin. Wenn man *m*-Nitrobenzotrill mit etwas überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda 5 Stunden in wässriger Lösung bei 100° digerirt, so scheidet sich das Amidoxim beim Erkalten in prächtigen, orangefarbenen Nadeln aus. Man beschickt am besten eine kleine Selterwasserflasche mit 3 g Nitril, 1.75 g salzsaurem Hydroxylamin, 3 g Natriumcarbonat und füllt dieselbe ungefähr bis zur Hälfte mit Wasser. Dass sich in der That ein Amidoxim gebildet hat, ist leicht aus den Eigenschaften des neuen Körpers zu ersehen. Er ist sowohl in Säuren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2802.



wie Alkalien löslich und fällt aus diesen Lösungen bei genauem Neutralisiren wieder aus. Die wässrige Lösung des *m*-Nitrobenzenylamidoxims giebt mit Fehling'scher Lösung einen graugrünen Niederschlag und mit Bleiacetat sowie Chlorbarium weisse Fällungen. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber und einem Tropfen Ammoniak entsteht ein schöner Silberspiegel; Eisenchlorid ruft bei längerem Stehen der Lösung einen fleischfarbenen Niederschlag hervor.

Die neue Substanz ist leicht löslich in warmem Wasser sowie Alkohol, ziemlich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und unlöslich in Ligroin; ihr Schmelzpunkt liegt bei 174°. Die Elementaranalyse ergab die von der Theorie geforderte Zusammensetzung:

	Theorie		Versuch	
C <sub>7</sub>	84	46.41	46.44	—
H <sub>7</sub>	7	3.87	4.35	—
N <sub>3</sub>	42	23.20	—	23.39
O <sub>3</sub>	48	26.52	—	—
	181	100.00.		

#### Salzsaures *m*-Nitrobenzenylamidoxim.

Leitet man in die ätherische Lösung des *m*-Nitrobenzenylamidoximes trocknes Salzsäuregas, so scheidet sich das salzsaure Salz als weisse, krystallinische Masse aus, deren Analyse zu der Formel C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> · HCl führt.

	Berechnet	Gefunden
HCl	16.78 pCt.	16.59 pCt.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich bei genügender Concentration ein Platindoppelsalz in schönen, orangegefärbten Prismen aus, welches bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet, bei der Analyse auf die Formel (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> · HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> stimmende Werthe liefert.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.45 pCt.	25.69 pCt.

#### *m*-Nitrobenzenylamidoximäthyläther, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · NO<sub>2</sub> · C(:NOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) · NH<sub>2</sub>.

Bei dem Versetzen der absolut alkoholischen Lösung des Nitrobenzenylamidoxims mit der berechneten Menge Natriumalkoholat bildet sich das Natriumsalz des *m*-Nitrobenzenylamidoxims, welches auf Zusatz von absolutem Aether ausfällt und eine rothe krystallinische Masse darstellt; dieselbe erleidet schon beim Absaugen theilweise Zersetzung. Erhitzt man die alkoholische Lösung des Natriumsalzes mit etwas überschüssigem Jodäthyl einige Zeit auf dem Wasserbade, so

nimmt alsbald die dunkelrothe Färbung der Lösung an Intensität ab und geht schliesslich in eine gelbe über. Man dampft die vom ausgeschiedenen Jodnatrium abfiltrirte Lösung ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf und schüttelt die mit etwas Alkalilauge versetzte wässrige Lösung mit Aether aus. Leitet man sodann durch die ätherische Lösung trocknes Salzsäuregas, so wird das salzsaure Salz des Aethyläthers gefüllt. Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes allmählich mit verdünnter Natronlauge, so lange noch eine Trübung entsteht, und lässt die Flüssigkeit einige Tage stehen, so setzt sich der freie Aethyläther in hellgelben prismatischen Krystallen ab, deren Schmelzpunkt aber etwas tiefer liegt als die mittlere Zimmertemperatur. Infolge dessen zerfließen die Krystalle nach dem Absaugen beim Trocknen unter der Luftpumpe zu einer braunen, syrupösen Masse. Der *m*-Nitrobenzylamidoximäthyläther ist nicht unzersetzt destillirbar und mithin auch auf diese Weise nicht zu reinigen. Ich habe mich daher mit der Analyse seines salzsauren Salzes begnügen müssen.

	Ber. für $C_9H_{11}N_3O_3HCl$	Gefunden	
HCl	14.86 pCt.	14.28	14.36 pCt.

Dass das mehrmals in Alkohol gelöste und mit Aether ausgefüllte Salz trotzdem so niedrige Zahlen lieferte, findet in seiner leichten Zersetzlichkeit eine Erklärung.



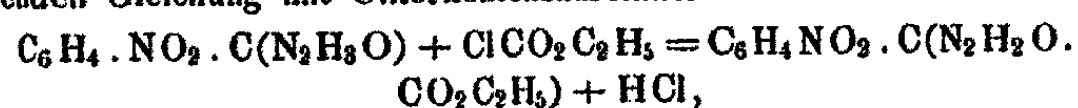
bildet sich unter gleichen Bedingungen bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf das in Alkohol gelöste Natriumsalz des *m*-Nitrobenzylamidoxims. Ich stellte auch hier zunächst das salzsaure Salz dar und aus diesem, wie oben angegeben, den freien Aether durch allmählichen Zusatz von verdünnter Natronlauge. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in gelben Blättchen gefüllt, welche bei  $58^\circ$  schmelzen. Der Körper ist löslich in Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
$C_{14}$	168	61.99	61.68	—
$H_{13}$	13	4.80	5.10	—
$N_3$	42	15.50	—	15.45
$O_3$	48	17.71	—	—
	271	100.00.		

Aethylurethanabkömmling des *m*-Nitrobenzenylamidoxims,  
 $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot C(N_2H_2O \cdot CO_2C_2H_5)$ .

Das *m*-Nitrobenzenylamidoxim reagirt leicht im Sinne der folgenden Gleichung mit Chlorkohlensäureäther:

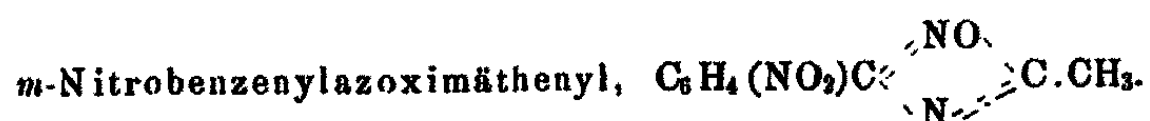


indem unter Abspaltung von Salzsäure ein Aethylurethanabkömmling des *m*-Nitrobenzenylamidoxims entsteht. Die Reaction verläuft in gleicher Weise, ob man die genannten Verbindungen direct oder in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken lässt. Ich habe noch nicht festgestellt, ob der Rest des Chlorkohlensäureäthers in die Oximidgruppe N.OH oder den Ammoniakrest NH<sub>2</sub> des *m*-Nitrobenzenylamidoxims eintritt und bediene mich daher vorläufig einer zusammengezogenen Formel zur Bezeichnung der Zusammensetzung des bezüglichen Aethylurethanderivats. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 152—153° schmelzen, sich in warmem Wasser Alkohol, Aether, Benzol lösen und unlöslich in Ligroin sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>10</sub>	120	47.43	47.21	—
H <sub>11</sub>	11	4.35	4.65	—
N <sub>3</sub>	42	16.60	—	16.62
O <sub>3</sub>	48	31.62	—	—
	221	100.00.		

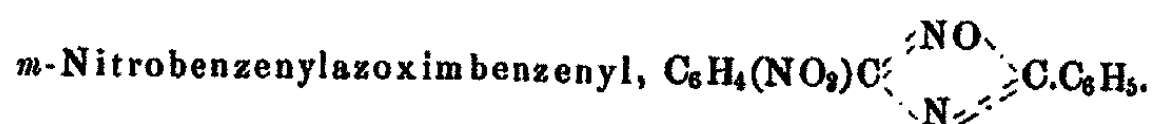
Wie alle Amidoxime, so ist auch das *m*-Nitrobenzenylamidoxim ausgezeichnet durch das Bestreben, bei Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden ringförmig geschlossene Verbindungen zu geben. Es entstehen dabei immer Zwischenproducte, indem zunächst der Wasserstoff in der Oximidgruppe des *m*-Nitrobenzenylamidoxims durch ein Säureradical ersetzt wird; indess ist es mir bisher nicht gelungen, diese Verbindungen zu fassen, da sie äusserst leicht unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Azoxime übergehen.



Nitrobenzenylamidoxim löst sich in Essigsäureanhydrid unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf. Das Reactionsproduct erstarrt alsbald zu einer weissen Masse, welche aus Wasser umkrystallisirt, dann abgesaugt wird und durch Uebertreiben im Wasserdampfstrom weiter gereinigt werden kann. Das so erhaltene *m*-Nitrobenzenyl-

azoximäthenyl bildet weisse Nadeln, die bei 109° schmelzen und unzersetzt sublimiren; es ist etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol sowie Aether, und wird durch Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Die Analyse ergab auf die obige Formel passende Zahlen:

	Theorie		Versuch	
C <sub>9</sub>	108	52.68	52.38	—
H <sub>7</sub>	7	3.41	3.68	—
N <sub>3</sub>	42	20.49	—	20.74
O <sub>3</sub>	48	23.42	—	—
	205	100.00.		



Man versetzt Nitrobenzylamidoxim mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid, reibt gut durcheinander und unterstützt die Reaction durch gelindes Erwärmen, bis die Masse vollkommen weiss geworden ist. Man übergiesst sie darauf mit verdünnter Natronlauge, um überschüssiges Benzoylchlorid zu entfernen. Durch mehrmaliges Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Wasser erhält man das *m*-Nitrobenzylazoximbenzenyl in reinem Zustande. Es krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 160° schmelzen, sublimirt, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Ligroin; Alkalien und Säuren sind ohne Einwirkung.

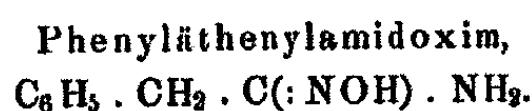
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>14</sub>	168	62.92	62.80	—
H <sub>9</sub>	9	3.37	3.57	—
N <sub>3</sub>	42	15.73	—	16.09
O <sub>3</sub>	48	17.98	—	—
	267	100.00.		

## 208. Peter Knudsen: Ueber Phenyläthenylamidoxim.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Herrn Tiemann.)

Benzylcyanid vereinigt sich nach der von F. Tiemann angegebenen allgemeinen Reaction mit Hydroxylamin zu einem nach der Formel  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot NH_2$  zusammengesetzten Additionsproduct, dem Phenyläthenylamidoxim. Dasselbe ist ein ziemlich beständiger Körper, der erst bei höherer Temperatur Zersetzung erleidet.



Zur Darstellung desselben wird Benzylcyanid in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge in Wasser gelösten salzsauren Hydroxylamins versetzt, und dem Gemisch so viel Soda hinzugefügt, als zur Bindung der Salzsäure erforderlich ist. Das Gemenge wird in einer verschlossenen Flasche 36—48 Stunden bei einer Temperatur von 40—50° sich selbst überlassen. Alsdann filtrirt man vom Kochsalz ab und dampft im Vacuumapparat bei etwa 40 mm Druck und einer Temperatur von 35—40° soweit ein, bis das gebildete Amidoxim sich als fast wasserhelle ölige Schicht von der Kochsalzlösung abgetrennt hat. In der Kälte erstarrt jene Oelschicht zu einer weissen Krystallmasse, welche sich mechanisch von der Kochsalzlösung trennen lässt.

Die noch in letzterer befindlichen sehr geringen Mengen Amidoxims kann man durch Ausschütteln mit Aether vollständig extrahiren.

Man erhält auf diese Weise nach dem Absaugen der Krystalle und Auswaschen derselben mit Wasser und verdünntem Alkohol das Amidoxim in ziemlich reinem Zustande. Noch anhaftende kleine Mengen von Benzylcyanid lassen sich am bequemsten durch mehrfaches Auflösen der Substanz in Benzol und Ausfällen der Benzollösung mit Ligroin entfernen.

Die Ausbeute beträgt 40—50 pCt. der durch die Theorie angezeigten Quantität.

Das Phenyläthenylamidoxim krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, prismatischen Stäbchen, die constant bei 67° schmelzen; es ist völlig geruchlos, löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, reagirt neutral, giebt sowohl mit Säuren als mit Alkalien Salze und bildet mit Fehling'scher Lösung ein blaugrünes Kupfersalz. Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung tiefroth gefärbt.

## Elementaranalyse:

Theorie			Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>8</sub>	96	64.00	63.58	63.64	—	—
H <sub>10</sub>	10	6.66	7.05	6.93	—	—
N <sub>2</sub>	28	18.66	—	—	18.21	18.88
O	16	10.68	—	—	—	—
	150	100.00				

Durch Auflösen der Substanz in der berechneten Menge Salzsäure erhält man das salzsaure Phenyläthénylamidoxim, das aus Wasser in weissen, glasartigen, flachen Prismen krystallisirt, welche bei 155° schmelzen.

## Analyse:

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O . HCl		Gefunden
HCl	19.58	19.39 pCt.

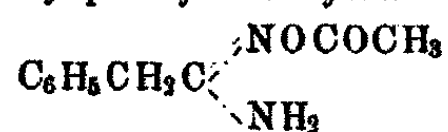
Benzoylphenyläthénylamidoxim,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> . CH<sub>2</sub> . C(=N . OCO . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) . NH<sub>2</sub>.

Vermischt man Phenyläthénylamidoxim mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid, so tritt bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction ein, die man durch gelindes Erwärmen unterstützen muss. Es findet eine reichliche Entwicklung von Salzsäuredämpfen statt, und das Gemisch erstarrt zu einer weissen krystallinischen Masse. Man zerlegt das überschüssige Benzoylchlorid durch heisses Wasser und entfernt die gebildete Benzoëssäure durch Ammoniak. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Benzoylphenyläthénylamidoxim in der Form prismatischer Stäbchen, die bei 144° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Aether und gar nicht in kaltem Wasser; er wird von Salzsäure aufgenommen, aber nicht von kalter Alkalilauge oder Ammoniak, hat daher nur basische Eigenschaften.

## Elementaranalyse:

Berechnet			Gefunden		
			I.	II.	III.
C <sub>15</sub>	180	70.87	71.02	70.65	— pCt.
H <sub>14</sub>	14	5.51	5.82	5.88	— >
N <sub>2</sub>	28	11.02	—	—	11.14 >
O <sub>2</sub>	32	12.60	—	—	—
	254	100.00.			

## Acetylphenyläthylamidoxim,



Man digerirt das Amidoxim mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, nimmt das Reactionsproduct in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumcarbonat zur Entfernung überschüssiger Essigsäure. Nach dem Verjagen des Aethers krystallisirt man den Rückstand aus Alkohol um und erhält so die Substanz in stäbchenartigen Krystallen, die bei 124° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen genau denen des Benzoylderivats.

## Elementaranalyse:

Theorie			Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>10</sub>	120	62.50	62.56	62.28	—	—
H <sub>13</sub>	12	6.25	6.57	6.60	—	—
N <sub>2</sub>	28	14.58	—	—	14.34	14.60
O <sub>2</sub>	32	16.67	—	—	—	—
	192	100.00				

## Phenyläthylazoxime.

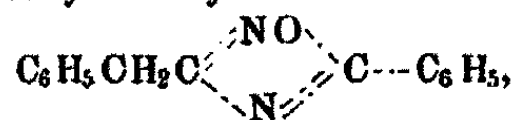
Viele der bisher untersuchten Amidoxime zeigen die Eigenthümlichkeit, dass die daraus durch Austausch des Wasserstoffs im Hydroxylaminrest gegen Säureradikale entstandenen Derivate mit grösster Leichtigkeit unter Wasserabspaltung in sogenannte Azoxime übergehen.

Im Gegensatz hierzu zeigt sowohl das Acetyl-, als auch das Benzoylderivat des Phenyläthylamidoxims eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Weder durch wasserentziehende Mittel, noch durch Schmelzen der Verbindungen im Röhrchen gelang es, dieselben in die entsprechenden Azoxime überzuführen. In beiden Fällen trat, namentlich wenn man durch starkes Erhitzen die Reaction unterstützen wollte, tiefgreifende Zersetzung ein. Auch die Behandlung des Amidoxims mit Benzoësäureanhydrid, sowie mit Benzotrichlorid führte nicht zu einem Azoxim, sondern in beiden Fällen zur Bildung des Benzoylderivats.

Eine vollständig glatte Ueberführung sowohl des Benzoyl- als des Acetyl-Phenyläthylamidoxims in das entsprechende Azoxim tritt indessen ein, wenn man die Substanzen längere Zeit mit Wasser kocht und das Product behufs Reinigung mit Wasserdämpfen übertreibt.

Das auf diese Weise erhaltene

Phenyläthylazoximbenzenyl,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen weissen bei 82° schmelzenden Nadeln. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser, hat weder saure noch basische Eigenschaften, zeigt aber sowohl gegen starke Säuren als gegen Alkalien eine bedeutende Widerstandsfähigkeit. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt jedoch Zersetzung ein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>15</sub>	180	76.27	75.91	76.02	—	—
H <sub>12</sub>	12	5.08	5.48	5.23	—	—
N <sub>2</sub>	28	11.87	—	—	12.20	12.35
O	16	6.79	—	—	—	—
	236	100.00				

Das

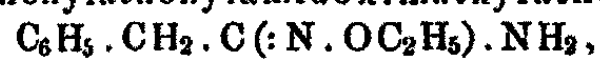
Phenyläthylazoximäthyl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{NO} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{C} \text{---} \text{CH}_3,$

wurde durch Kochen des Acetylderivats mit Wasser als ein gelbbraunes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel erhalten; Sdp. 262°. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und mehrfachem Fractioniren ergab die

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>10</sub>	120	68.96	68.80	—
H <sub>10</sub>	10	5.74	5.92	—
N <sub>2</sub>	28	16.09	—	16.28
O	16	9.21	—	—
	174	100.00		

Phenyläthylamidoximäthyläther,



entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Natriumsalz des Amidoxims. Man löst die Base in absolutem Alkohol, setzt die äquivalente Menge Natriumalkoholat sowie Jodäthyl hinzu und digerirt etwa drei Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Verdampfen des Alkohols krystallisirt Jodnatrium neben dem neugebildeten Aether aus. Man



extrahirt letzteren mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung mehrfach mit Natriumhydrat, wodurch unzersetztes Amidoxim aufgenommen wird, und lässt aus dem Aether die neugebildete Substanz krystallisieren. Man erhält indessen nur etwa 20 pCt. der theoretischen Ausbeute. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol hat man den Phenyläthethylamidoximäthyläther in der Form von flachen, bei 58° schmelzenden Prismen; dieselben sind leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, dagegen fast unlöslich in Wasser.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>10</sub>	120	67.41	67.53	—
H <sub>14</sub>	14	7.90	8.34	—
N <sub>2</sub>	28	15.73	—	15.92
O	16	8.96	—	—
	178	100.00		

Phenyläthethylamidoximbenzyläther,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH<sub>2</sub> · C (NOCH<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) · NH<sub>2</sub>.

Das Natriumsalz des Amidoxims, erhalten durch Vermischen der Substanz mit der berechneten Menge Natriumalkoholats, wurde in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Benzylchlorids eine volle Stunde am Rückflusskühler digerirt, wobei starke Kochsalzausscheidung stattfand. Nach der Entfernung des nicht in Reaction getretenen Amidoxims durch Ausschütteln der ätherischen Lösung des Reactionsproductes mit verdünnter Natronlauge krystallisirte der Benzyläther in compacten Prismen aus; dieselben ergaben nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 55°. Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers entsprechen genau denen des Aethyläthers.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>15</sub>	180	75.00	74.71	—	—
H <sub>16</sub>	16	6.66	6.65	—	—
N <sub>2</sub>	28	11.66	—	12.19	11.80
O	16	6.68	—	—	—
	240	100.00			

Beide Aether zeigen nur basische Eigenschaften; sie werden von Salzsäure gelöst und lassen sich durch Natriumhydrat wieder ausfällen.

Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsauren  
Phenyläthethylamidoximäthyläther.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Aethyläthers, welche einen kleinen Ueberschuss von Salzsäure enthält, mit der genau äquivalenten Menge Natriumnitrits, so tritt eine mässig starke Reaction

ein unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung eines gelbbraunen Oels. Dieselbe ist um so intensiver, je concentrirter man die Lösungen der auf einander einwirkenden Substanzen nimmt. Unter normalen Concentrationsverhältnissen muss man den Process durch vorsichtiges, gelindes Erwärmen unterstützen. Das sich ausscheidende Oel wird in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung zur Entfernung etwa vorhandener freier Salzsäure mit Natriumhydrat geschüttelt.

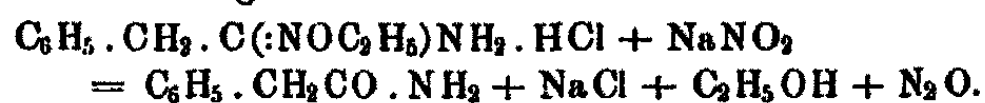
Nach dem Verjagen des Aethers bleibt neben Krystallen von Phenyllessigsäureamid ein Oel zurück. Indessen war bei den bisher angestellten Versuchen die Ausbeute eine zu geringe, um die Darstellung des Oeles in völlig reinem Zustande zu gestatten. Es gelang jedoch leicht, in dem Oel qualitativ Chlor nachzuweisen.

Der Process scheint demnach genau so zu verlaufen, wie die von F. Tiemann und P. Krüger<sup>1)</sup> studirte Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsauren Benzenylamidoximäthyläther; das ausgeschiedene chlorhaltige Oel ist als das Phenyläthenyläthoximchlorid anzusprechen und, wie kaum zu bezweifeln, nach der folgenden Gleichung gebildet:



Steigert man bei der Reaction die Temperatur zu hoch, so tritt eine stürmische Entwicklung von Stickoxydul ein unter Abscheidung von Krystallen von Phenyllessigsäureamid, während die Bildung des chlorhaltigen Oels fast ganz unterbleibt. In diesem Falle wird also der Hydroxylaminrest des Aethers in Angriff genommen, während das Entstehen des Aethoximchlorids von dem Angegriffenwerden des Ammoniakrestes bedingt ist.

Die zuletzt erwähnte Zersetzung erfolgt mithin im Sinne der folgenden Gleichung:



Es ist mir bislang nicht gelungen, Bedingungen aufzufinden, unter denen ausschliesslich die zuerst erwähnte Zersetzung stattfindet. In dieser Beziehung unterscheidet sich der Phenyläthenylamidoximäthyläther von dem Benzenylamidoximäthyläther, aus welchem sich das zugehörige Aethoximchlorid glatt erhalten lässt.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Phenyläthenylamidoxim findet gleichfalls Entwicklung von Stickoxydul unter Abscheidung grosser Mengen von Phenyllessigsäureamid statt; die Reaction verläuft also in derselben Weise wie F. Tiemann und P. Krüger<sup>1)</sup> schon beim Benzenylamidoxim beobachtet haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 732.

**Phenyläthenyl-phenyluramidoxim,**  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH)(NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5)$ .

Digerirt man Phenyläthenylamidoxim in Chloroformlösung etwa eine Stunde mit einem kleinen Ueberschuss von Phenylecyanat am Rückflusskühler unter sorgfältigster Fernhaltung jeder Spur von Feuchtigkeit, so erhält man beim Eindampfen einen Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, silberglänzende, constant bei  $123^\circ$  schmelzende Blättchen bildet. Derselbe ist löslich in Benzol, Ligroin, Aether, Alkohol, aber unlöslich in Wasser und lässt sich durch letzteres aus seiner alkoholischen Lösung fällen. Von Salzsäure wird er aufgenommen und bildet mit ihr ein Salz, das durch Natriumhydrat zerlegbar ist.

Seinem Gesamtverhalten nach unterliegt es keinem Zweifel, dass der Körper Phenyläthenyl-phenyluramidoxim ist.

Hiermit stimmen auch die Resultate der Elementaranalyse überein:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>15</sub>	180	66.99	66.62	—
H <sub>15</sub>	15	5.77	6.02	—
N <sub>3</sub>	42	15.61	—	15.27
O <sub>2</sub>	32	11.63	—	—
	269	100.00		

**209. Friedrich Gross: Ueber Phenylöxaethenylamidoxim.**

(Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DLXXXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Hrn. Tiemann.)

Schon vor längerer Zeit hat F. Tiemann<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehydcyanhydrin ein Amidoxim entsteht. Herr Professor Tiemann hat mich veranlasst, diese Verbindung, sowie ihre Derivate eingehender zu untersuchen.

Phenylöxaethenylamidoxim,  $C_6H_5 \cdot CH_2(OH) \cdot C \cdot (NOH)NH_2$ , wird zweckmässig auf folgendem Wege dargestellt: Man bringt eine alkoholische Lösung des Benzaldehydcyanhydrins zu dem Gemisch der Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda und setzt dann so lange Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit vollständig klar geworden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 127.

Diese wird in einem verschlossenen Gefäss bei 25—30° einige Tage sich selbst überlassen. Bei höherer Temperatur zu digeriren erwies sich als unvortheilhaft.

Nach dem Stehen hatte sich ein Theil des gebildeten Amidoxims in Krystallen ausgeschieden. Die Lösung wurde von denselben abgossen und eingedampft, wobei sich immer grosse Mengen eines Oels ausschieden, aus dem nach einiger Zeit der Rest des entstandenen Amidoxims krystallisirte. Derselbe wurde durch Auswaschen mit Aether und Absaugen von den anhaftenden Verunreinigungen möglichst befreit und dann, mit dem ersten Theil vereinigt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz wird dadurch rein erhalten. Die Ausbeuten sind gering, sie betragen im besten Falle 25 pCt. von derjenigen, welche die Theorie fordert.

Der Schmelzpunkt der chemisch reinen Verbindung liegt nicht, wie früher angegeben bei 140°, sondern bei 158—159°. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Substanz aus heissem Wasser oder Alkohol sinkt der Schmelzpunkt. Das Amidoxim wird dabei angegriffen. Bei längerem Kochen der wässrigen Lösung desselben tritt auch deutlich der Geruch nach Benzaldehyd auf.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch					
			L.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C <sub>8</sub>	96	57.83	58.39	58.25	58.30	57.90	—	—
H <sub>10</sub>	10	6.03	6.29	6.29	6.20	6.28	—	—
N <sub>2</sub>	28	16.87	—	—	—	—	17.43	16.98
O <sub>2</sub>	32	19.27	—	—	—	—	—	—
	166	100.00						

Die Substanz vereinigt sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Das chlorwasserstoffsäure Salz wird durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung des Amidoxims in Salzsäure erhalten.

Analyse des salzsauren Salzes:

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .HCl		Gefunden
HCl	18.02	18.19 pCt.

Vermischt man concentrirte alkoholische Auffösungen äquivalenter Mengen von Phenylöxaethenylamidoxim und Natriumalkoholat, so scheidet sich nach einiger Zeit in concentrisch gruppirten Nadeln ein saures Natriumsalz ab.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> NaN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden	
Na	6.49	5.81	6.07 pCt.

Acetylphenylöxaethenylamidoxim,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH).C(:NO.CO.CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>.

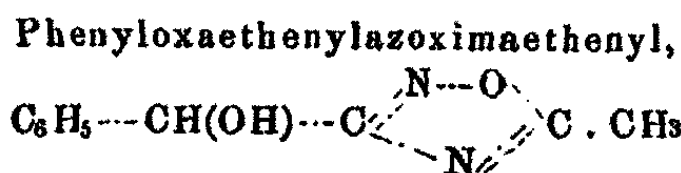
Bringt man äquivalente Mengen Phenylöxaethenylamidoxim und Essigsäureanhydrid zusammen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction ein, welche sich durch starkes Erwärmen

und Zerfall der Krystalle des Amidoxims in ein weisses Pulver kund-  
giebt. Dasselbe wird mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol um-  
krystallisirt. Man erhält die Substanz so in kleinen, wasserhellen  
Krystallen, welche bei 140° unter Zersetzung schmelzen, in kaltem  
Wasser unlöslich, in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol  
löslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>10</sub>	120	57.69	57.88	27.22	—
H <sub>12</sub>	12	5.78	6.13	6.01	—
N <sub>2</sub>	28	13.46	—	—	13.80
O <sub>3</sub>	48	23.07	—	—	—
	208	100.00			

Die Verbindung löst sich in Salzsäure ziemlich leicht, dagegen  
nicht in kalter Alkalilauge. Diese Eigenschaft sowohl, als auch die  
leichte Bildung eines Azoxims aus der beschriebenen Verbindung zeig-  
en an, dass die Acetylgruppe derselben an dem Hydroxylaminrest  
:N.O. haftet.

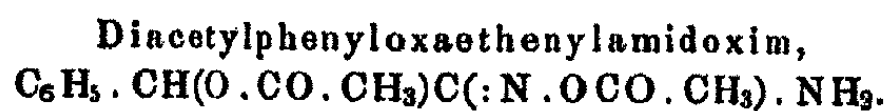


wird erhalten, wenn man das eben beschriebene Monacetylderivat mit  
viel Wasser einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die entstan-  
dene Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdunsten des-  
selben bleibt die Substanz fast rein zurück. Durch Umkrystallisiren  
aus verdünntem Alkohol bekommt man die Verbindung in schönen,  
durchsichtigen Nadeln. Sie schmelzen unzersetzt bei 65°, lösen sich in  
kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether  
und Benzol. Sie sind unzersetzt destillirbar und mit Wasserdämpfen  
flüchtig. Der Körper verhält sich Säuren und Alkalien gegenüber  
ziemlich indifferent.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>10</sub>	120	63.16	62.98	—
H <sub>10</sub>	10	5.26	5.56	—
N <sub>2</sub>	28	14.74	—	14.95
O <sub>2</sub>	32	16.84	—	—
	190	100.00		

Erhitzt man die wässrige Lösung des Monacetylderivats zum Kochen, so spaltet sich theilweise Benzaldehyd ab.

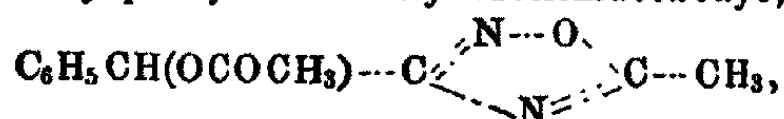


Erhitzt man das Phenyloxäthenylamidoxim mit einem nicht zu grossen Ueberschusse von Acetylchlorid auf dem Wasserbade, bis letzteres verdampft ist, so bleibt eine gelbe, beim Erkalten glasig werdende Masse zurück. Dieselbe wird mit Wasser übergossen, wobei sie sich allmählich in feine weisse Blättchen auflöst, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Man erhält dabei kleine, kurze Prismen. Die so erhaltene Substanz schmilzt ohne Zersetzung bei  $113^\circ$ ; sie löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht dagegen in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Benzol. Von Säuren wird sie leicht aufgenommen, kalte Alkalilauge bewirkt keine Lösung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
$C_{12}$	144	57.60	57.75	57.52	—
$H_{14}$	14	5.60	6.20	5.96	—
$N_2$	28	11.20	—	—	11.61
$O_4$	64	25.60	—	—	—
	250	100.00			

Acetylphenyloxaethenylazoximaethenyl,



bildet sich, wenn das Phenyloxäthenylamidoxim mit einem grösseren Ueberschusse von Acetylchlorid oder von Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat ungefähr eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade digerirt wird. Bei Anwendung von Acetylchlorid erhält man ein reineres Product. Das Acetylchlorid wird durch Abdampfen möglichst entfernt, der Rückstand in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge geschüttelt. Nach Abdunsten des Aethers bleibt eine schmierige Krystallmasse zurück. Sie wird in verdünntem Alkohol aufgenommen, und aus demselben mit Wasser gefällt. Man erhält so feine weisse Nadeln, die bei  $52^\circ$  unzersetzt schmelzen, bei höherer Temperatur und auch mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Beim Stehen in alkoholischer Lösung mit Kalilauge geht die Verbindung in das einfache, oben beschriebene Azoxim über, unter Abspaltung von essigsäurem Kali. Die Verbindung

ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, leichter löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>12</sub>	144	62.07	62.13	—
H <sub>12</sub>	12	5.17	5.65	—
N <sub>2</sub>	28	12.07	—	12.32
O <sub>3</sub>	48	20.69	—	—
	232	100.00		

**Benzoylphenyloxäthenylamidoxim,**  
 $C_6H_5CH(OH).C(:NO.CO.C_6H_5).NH_2$ ,

wird dargestellt durch Erwärmen äquivalenter Mengen von Phenyloxäthenylamidoxim und Benzoylchlorid. Nach kurzer Zeit tritt eine Reaction ein unter Erhöhung der Temperatur und Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Das Ganze bildet nach dem Erkalten eine gelbe, glasige Masse, welche zerkleinert und unter Wasser stehen gelassen wird. Die dabei aus dem noch vorhandenen Benzoylchlorid sich bildende Benzoesäure wird durch Auswaschen mit Ammoniakwasser entfernt und die Substanz dann in Alkohol gelöst und aus der Lösung mit Wasser gefällt. Sie bildet äusserst feine, weisse Nadeln, die bei 148—149° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser nicht löslich sind und auch von Alkohol, Aether und Benzol nur schwer aufgenommen werden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>15</sub>	180	66.66	65.95	66.66	—
H <sub>14</sub>	14	5.19	5.43	5.26	—
N <sub>2</sub>	28	10.37	—	—	10.27
O <sub>3</sub>	48	17.78	—	—	—
	270	100.00			

Die Substanz löst sich in Salzsäure, aber nicht in Alkalilauge. Es ist also höchst wahrscheinlich, dass sie die oben angeführte Constitution hat. Den sichern Beweis dafür zu liefern durch Ueberführung in das Azoxim, ist bis jetzt nicht gelungen.

**Benzoyl-acetyl-phenyläthenylamidoxim,**  
 $C_6H_5CH(OCO.CH_3).C(:NOCO.C_6H_5)NH_2$ .

In der soeben beschriebenen Verbindung lässt sich leicht ein Wasserstoffatom durch die Acetylgruppe ersetzen, wenn man sie mit Acetylchlorid einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Bei dem Abdampfen des überschüssigen Acetylchlorids hinterbleibt eine weisse,

pulverige Substanz. Sie bildet kleine, durchsichtige bei 165° schmelzende Krystalle, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol lösen. Sie hat noch schwach basische Eigenschaften, die Acetylgruppe ist demnach nicht in den Ammoniakrest eingetreten. Sie geht nicht wie das Monoacetylderivat des Phenyläthylamidoxims beim Kochen mit Wasser in ein Azoxim über, die Acetylgruppe haftet daher voraussichtlich nicht an dem Hydroxylaminrest, :NO.; es ist mithin wahrscheinlich, dass ihr die oben mitgetheilte Constitutionsformel zukommt.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>17</sub>	204	65.38	65.29	—
H <sub>16</sub>	16	5.13	5.48	—
N <sub>2</sub>	28	8.97	—	9.29
O <sub>4</sub>	64	20.51	—	—
	312	99.99		

Phenyloxäthylamidoximäthyläther,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH)C.( :NOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)NH<sub>2</sub>.

Derselbe wird leicht erhalten, wenn man je ein Molekül Phenyloxäthylamidoxim, Natriumäthylat und Jodäthyl in absolut alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler digerirt. Der Alkohol wird durch Abdampfen vertrieben, der Rückstand in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge geschüttelt. Nach Abdunsten des Aethers bleibt die Substanz als unreine Krystallmasse zurück. Diese wird in verdünnter heisser Essigsäure gelöst, wobei die verunreinigenden Körper zurückbleiben. Die abfiltrirte klare Lösung wird mit kohlen-saurem Natron neutralisirt und dann durch Abdampfen concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in feinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 89°, lösen sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, ebenso in Alkohol, Aether und Benzol.

Von Säuren werden sie leicht gelöst und aus diesen Lösungen durch Natronlauge gefällt, von der sie nicht aufgenommen werden.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>10</sub>	120	61.85	60.55	62.26	61.59	—
H <sub>14</sub>	14	7.21	8.07	7.51	7.58	—
N <sub>2</sub>	28	14.43	—	—	—	14.66
O <sub>2</sub>	32	16.51	—	—	—	—
	194	100.00				



Phenyl-oxäthethylamidoximbenzyläther,  
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:NOCH_2 \cdot C_6H_5)NH_2$ ,

wird ebenfalls leicht erhalten, wenn man gleiche Moleküle Phenyl-oxäthethylamidoxim, Natriumäthylat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung einige Zeit am Rückflusskühler digerirt. Der beim Abdampfen des Alkohols bleibende Rückstand wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge geschüttelt und dann der Aether verdunstet. Die ausgeschiedenen unreinen Krystalle werden mit verdünntem Alkohol, in dem sie sich schwer lösen, gewaschen. Die Verunreinigungen gehen dabei mit einem kleinen Theil der Substanz in Lösung. Der letztere wird aus der Lösung mit Wasser gefällt und dann, mit dem ersten grösseren Theil vereinigt, mehrere Male in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt; die Substanz wird dadurch rein erhalten. Sie krystallisirt in äusserst kleinen, weissen Nadeln, welche bei 102—103° schmelzen, in Wasser und Ligroin unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich sind. Von Alkalilauge wird die Verbindung nicht, von Säuren ziemlich schwer aufgenommen.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>15</sub>	180	70.31	70.11	—
H <sub>16</sub>	16	6.25	6.52	—
N <sub>2</sub>	28	10.94	—	11.49
O <sub>2</sub>	32	12.50	—	—
	256	100.00		

210. Oscar Schulz: Ueber Einwirkung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, ihrer Chloride und Anhydride auf Benzenylamidoxim.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXIX; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Herrn Tiemann.]

Wie F. Tiemann und P. Krüger<sup>1)</sup> gezeigt haben, entstehen beim Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Benzoylchlorid oder Benzoësäure oder mit Essigsäureanhydrid Azoxime, und zwar in den beiden ersten Fällen Dibenzylazoxim, im letzten Benzenylazoximäthethyl. Es ist von Interesse, festzustellen, ob nach Analogie dieser Bildung von Dibenzylazoxim Benzenylazoxime mit aliphatischen Kohlenwasserstoff-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1696.

resten auch bei Einwirkung von Fettsäuren oder deren Chloriden auf Benzenylamidoxim, bzw. allgemein bei dem Erhitzen dieser Verbindung mit Anhydriden der fetten Säuren entstehen. Mit der Lösung dieser Fragen beschäftigen sich die im Folgenden beschriebenen Versuche.

#### Einwirkung von Fettsäuren auf Benzenylamidoxim.

Erhitzt man Benzenylamidoxim und Essigsäure zu gleichen Molekülen, so tritt bei der Siedetemperatur der Essigsäure eine gleichmässige Reaction ein. Die Flüssigkeit färbt sich, während die überschüssige Säure entweicht, merklich dunkler und entwickelt bei geringer Steigerung der Temperatur den Geruch nach Benzonnitril. Da dadurch eine tiefgreifende Zersetzung angezeigt wird, habe ich die Operation unterbrochen, sobald dieser Geruch auftrat.

Die klare, bräunlich gefärbte Flüssigkeit erstarrt zu einem festen Krystallkuchen, welcher sich leicht und vollständig in heissem, schwieriger in kaltem Alkohol und nur zum Theil in Aether oder Wasser löst. Die alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten erhebliche Mengen feiner, dicht gelagerter Krystallnadeln ab, welche durch Absaugen und Waschen mit warmem Wasser völlig rein erhalten werden können. Aus dem Filtrat fällt nach längerem Stehen und auf Zusatz von Wasser der Rest der gleichen Substanz aus.

Der erwähnte Körper zeigt sämtliche Eigenschaften des Dibenzenylazoxims, schmilzt bei  $107^{\circ}$  und besitzt eine überraschende Resistenz auch gegen sehr energische chemische Agentien. Die Elementaranalyse desselben ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	168	75.67	75.61	—	—
H <sub>10</sub>	10	4.50	4.63	—	—
N <sub>2</sub>	28	12.61	—	13.12	12.78
O	16	7.22	—	—	—
	222	100.00			

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass die betreffende Substanz Dibenzenylazoxim ist.

Zur Isolirung der neben dem Dibenzenylazoxim entstandenen Körper dampft man das alkoholisch-wässrige Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit Aether. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten eine in verzweigten, platten Nadeln oder in Blättchen krystallisirende Substanz, welche leicht in Aether, Alkohol und heissem Wasser löslich ist und nach mehrfachem Umkrystallisiren constant bei  $127^{\circ}$  schmilzt. Mit Natronlauge gekocht, entwickelt sie Ammoniak. Versetzt man darauf die alkalische Lösung mit Salzsäure, so wird Benzoësäure gefällt. Die beschriebene Ver-

bindung ist Benzamid, wie auch die nachstehenden, bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen ersehen lassen.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>7</sub>	84	69.42	69.32	—
H <sub>7</sub>	7	5.78	6.01	—
N	14	11.57	—	11.84
O	16	13.23	—	—
	121	100.00		

Der in Aether unlösliche Rückstand besteht aus Ammoniumacetat. Essigsaures Benzenylamidoxim habe ich im krystallisirten Zustande durch Einwirkung von Essigsäure auf Benzenylamidoxim nicht erhalten.

Während Benzenylamidoxim durch Benzoesäure in Dibenzylazoxim umgewandelt wird, erhält man bei Einwirkung von Eisessig aus derselben Verbindung als fassbare Endproducte Benzamid, essigsaures Ammoniak und ebenfalls Dibenzylazoxim. Diese Zersetzung ist bemerkenswerth, da Benzenylamidoxim von Mineralsäuren weit schwieriger angegriffen wird. Sie ist gleichwohl leicht verständlich. Das Benzenylamidoxim geht bei der beschriebenen Reaction unter Abspaltung von Hydroxylamin zunächst in Benzamid über. Das abgespaltene Hydroxylamin ist in dem vorliegenden Falle durch seine reducirende Einwirkung auf Fehling'sche Lösung nicht nachzuweisen, da diese in Lösungen, welche gleichzeitig noch unzersetztes Benzenylamidoxim enthalten, niemals rein rothe Niederschläge von Kupferoxydul, sondern missfarbige Fällungen erzeugt, welche ein basisches Kupfersalz des Benzenylamidoxims enthalten. Führt man aber die Zersetzung des Benzenylamidoxims durch Steigerung der Temperatur zu Ende, so wird gleichzeitig das Hydroxylamin in der stark essigsauren Auflösung zeretzt. Das Benzamid spaltet sich unter den angegebenen Bedingungen in essigsaures Ammoniak und Benzoesäure, welche ihrerseits auf das noch unzersetzte Benzenylamidoxim einwirkt und dieses in Dibenzylazoxim überführt.

In genau analoger Weise wie durch Eisessig wird Benzenylamidoxim durch Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure zersetzt; immer entsteht Dibenzylazoxim als am leichtesten fassbares Reactionproduct. Ich habe daher alsbald versucht, ob gemischte Azoxime sich bei der Einwirkung aliphatischer Säurechloride auf Benzenylamidoxim erhalten lassen.

#### Einwirkung von Acetyl-, Propionyl-, Butyrylchlorid auf Benzenylamidoxim.

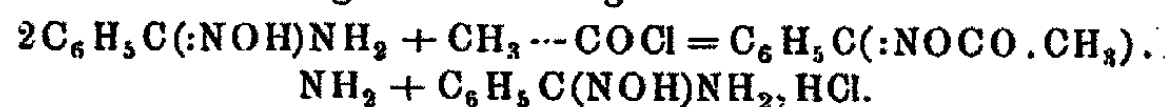
Acetylbenzenylamidoxim,  $C_6H_5.C(:NOCO.CH_3).NH_2$ . Lässt man in eine absolut ätherische Lösung von 1 Mol. Benzenylamidoxim 1 Mol. völlig reines, mit der vierfachen Menge absoluten Aethers ver-

dünntes Acetylchlorid langsam eintropfen, so entsteht sofort mit jedem einfallenden Tropfen ein starker, körniger Niederschlag, der sich leicht zusammenballt und sich fest an die Wandungen des Gefässes setzt. Es empfiehlt sich, den Niederschlag während der Operation öfter mit einem Glasstabe fein zu zerreiben und, um Erwärmung zu verhüten, das Acetylchlorid nur ganz allmählich zufließen zu lassen. Nach Beendigung der Operation verkorkt man den Kolben und lässt einige Stunden stehen. Alsdann filtrirt man den Aether, zerreibt den Rückstand und zieht ihn mehrmals mit absolutem Aether aus, jedoch in der Weise, dass man vor der Filtration jedesmal längere Zeit stehen lässt. Der Niederschlag wird schliesslich vollständig auf das Filter gebracht und mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis das Filtrat nur noch eine schwache Trübung mit Silbernitrat giebt. Dabei geht ein grosser Theil in Lösung; das Zurückbleibende, der in kaltem Wasser sehr wenig und in Aether schwer lösliche Körper, wird leicht von Alkohol aufgenommen. Er krystallisirt aus mässig erwärmtem, verdünntem Alkohol in dünnen Blättchen oder flachen Prismen. Er schmilzt bei 96° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur. Mit Wasser gekocht, geht er in Benzenylazoximäthenyl über. Die beschriebene Verbindung ist ein monacetylrtes Benzenylamidoxim von der oben angegebenen Formel.

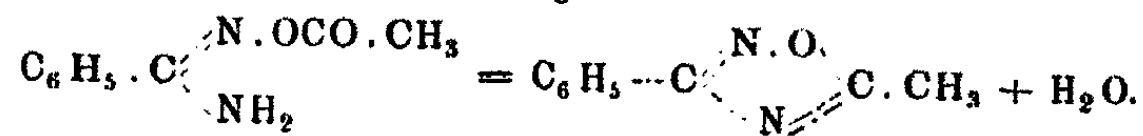
## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>9</sub>	108	60.67	59.98	60.48	—	—
H <sub>10</sub>	10	5.61	5.70	5.71	—	—
N <sub>2</sub>	28	15.73	—	—	16.10	15.95
O <sub>2</sub>	32	17.99	—	—	—	—
	178	100.00				

Es muss hervorgehoben werden, dass die Ausbeute an dem Acetylbenzenylamidoxim auch bei sehr vorsichtigem Arbeiten gering bleibt, da das gebildete Acetylderivat selbst bei vorsichtigstem Operiren zum grossen Theil in Benzenylazoximäthenyl umgewandelt wird. Dieses geht in die ätherische Lösung über. Der aus der ätherischen Lösung des Benzenylamidoxims bei dem Hinzutropfen von Acetylchlorid fallende Niederschlag enthält ausser der soeben beschriebenen Verbindung salzsaures Benzenylamidoxim, welches davon durch Auswaschen mit Wasser getrennt wird. Die Reaction vollzieht sich mithin nach der folgenden Gleichung:



Die Bildung des Benzenylazoximäthenyls aus dem Acetylderivat wird durch die folgende Gleichung erläutert:



Propionylbenzenylamidoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOCO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$  entsteht bei der Einwirkung von Propionylchlorid auf Benzenylamidoxim und ist mittelst des soeben erläuterten Verfahrens leicht zu isoliren. In seinem Verhalten weicht das Propionylderivat nur wenig von der Acetylverbindung ab, das erstere krystallisirt etwas schwieriger als das letztere.

Es schmilzt um  $93^\circ$ . Mit Wasser gekocht, liefert es Benzenylazoximpropenyl.

Ich habe das Propionylbenzenylamidoxim nicht völlig rein erhalten und daher nicht isolirt. Es ist durch die soeben erwähnte Umwandlung gleichwohl scharf charakterisirt.

Butyrylbenzenylamidoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOCO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{NH}_2$  wird auf analoge Weise aus normal Butyrylchlorid und Benzenylamidoxim dargestellt.

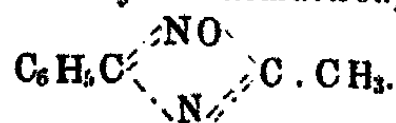
Aus schwach erwärmtem, verdünntem Alkohol krystallisirt das Butyrylbenzenylamidoxim in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei  $94^\circ$  schmelzen. Beim Kochen mit Wasser geht es gleich den vorgenannten substituirten Benzenylamidoximen in das entsprechende Azoxim über.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_{11}$	132	64.09	63.64	63.91	—	—
$\text{H}_{14}$	14	6.79	6.80	6.84	—	—
$\text{N}_2$	28	13.58	—	—	14.22	13.72
$\text{O}_2$	32	15.54	—	—	—	—
	206	100.00				

Einwirkung von Essigsäure-, Propionsäure- und Buttersäureanhydrid auf Benzenylamidoxim.

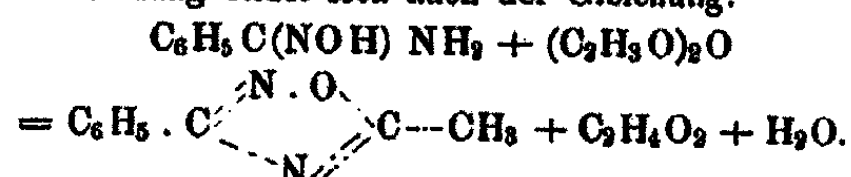
Benzenylazoximäthenyl,



Es ist dieses Körpers und seiner Darstellung mittelst Essigsäureanhydrid<sup>1)</sup> bereits öfter Erwähnung gethan.

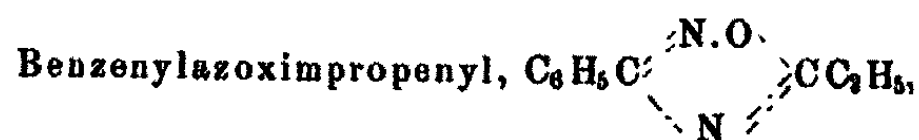
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1696.

Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung:



Nach meinen Erfahrungen erhält man von diesen und den nachstehend beschriebenen beiden Azoximen die besten Ausbeuten, wenn man zu einer concentrirten Auflösung des Benzenylamidoxims in absolutem Aether 1 Mol. Säureanhydrid bringt, den Aether verdunstet, den Rückstand kurze Zeit erhitzt, behufs Entfernung der darin vorhandenen organischen Säure mit Sodalösung wäscht, von der wässrigen Lösung durch Abheben oder Filtriren trennt und darnach destillirt.

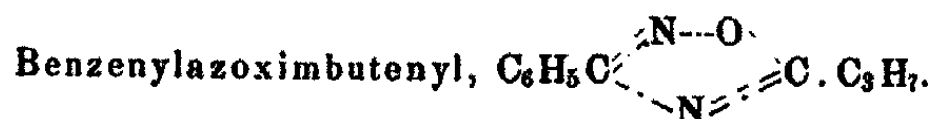
Benzenylazoximäthenyl schmilzt bei 41° und siedet unzersetzt bei 244°.



habe ich auf gleiche Weise aus Propionsäureanhydrid und Benzenylamidoxim erhalten. Es ist ein aromatisch riechendes, nahezu farbloses Oel, welches bei 255° siedet und, auf 10° abgekühlt, noch nicht erstarrt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>10</sub>	120	68.97	68.63	—
H <sub>10</sub>	10	5.75	5.70	—
N <sub>2</sub>	28	16.09	—	16.13
O	16	9.19	—	—
	174	100.00		



Das aus Benzenylamidoxim und dem Anhydrid der normalen Buttersäure erhaltene Benzenylazoximbutenyl ist ein Oel, welches bei 265° siedet und die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Benzenylazoximpropenyl zeigt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>11</sub>	132	70.21	69.85	—
H <sub>12</sub>	12	6.38	6.35	—
N <sub>2</sub>	28	14.89	—	14.99
O	16	8.52	—	—
	188	100.00		

Die beschriebenen drei Azoxime sind sämmtlich indifferent, bei der Einwirkung selbst starker chemischer Agentien sehr beständige Verbindungen. Sie sind äussert leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, und verflüchtigen sich in erheblicher Menge auch mit Aetherdämpfen, so dass man bei dem Absieden des Aethers aus verdünnten ätherischen Lösungen der genannten Azoxime grosse Verluste erleidet. Es empfiehlt sich daher, das Aufnehmen der Azoxime in Aether möglichst zu vermeiden.

**211. Ferd. Tiemann und E. Nägeli: Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Lösungen des Benzenylamidoxims.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DLXXXX; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Hrn. Tiemann.)

Wenn man zu einer wässrigen Lösung von Benzenylamidoxim Natriumamalgam bringt und gelinde erwärmt, so entwickelt sich, wie bereits mitgetheilt worden ist<sup>1)</sup>, Ammoniak, und gleichzeitig tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf. Säuert man die durch ein ausgeschiedenes Oel getrübe alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an, so geht bei der Destillation im Dampfstrom Benzaldehyd in das Destillat über.

Die Bildung von Benzaldehyd aus dem Benzenylamidoxim ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass das Benzenylamidoxim unter den angegebenen Bedingungen zunächst in Benzaldoxim und dieses darauf in Benzaldehyd und Hydroxylamin gespalten wird. Es ist kaum zu bezweifeln, dass die Benzaldehyd liefernde Reaction in diesem Sinne verläuft. Um festzustellen, ob sich auf die angeführte Beobachtung ein ausgiebiges Verfahren zur Umwandlung von Benzenylamidoxim in Benzaldehyd begründen lässt, haben wir die Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Lösungen des Benzenylamidoxims weiter studirt.

Dabei hat sich herausgestellt, dass, wie man auch die Versuchsbedingungen gestaltet, immer nur kleine Mengen von Benzenylamid-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1692.

oxim in Benzaldehyd umgewandelt werden. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so wird fast die gesammte Menge des zum Versuch verwandten Benzenylamidoxims unverändert wieder gewonnen. Steigert man die Temperatur, so wird ein Theil des gebildeten Benzaldehyds zu Benzylalkohol reducirt, ein anderer Theil wirkt auf unverändertes Benzenylamidoxim und wandelt dasselbe, wie in einer späteren Mittheilung aus dem hiesigen Laboratorium ausführlicher erläutert werden soll, in Dibenzenzylazoxim und Kyaphenin um. Die besten Ausbeuten an Benzaldehyd erhält man, wenn man Natriumamalgam mit Wasser übergießt, die Flüssigkeit erhitzt, Benzenylamidoxim in kleinen Portionen einträgt, Kohlensäure einleitet und gleichzeitig im Dampfstrom destillirt, um den gebildeten Benzaldehyd im Entstehungsmoment der Flüssigkeit zu entziehen. Auf diese Weise werden 10—12 Procent von dem Gewicht des angewandten Benzenylamidoxims an Benzaldehyd erhalten. Der Rest des Benzenylamidoxims wird unverändert wiedergewonnen. Zeitweiliges schwaches Ansäuern der Flüssigkeit mit Essigsäure oder Salzsäure ergab keine besseren Resultate. Benzaldoxim tritt, wie übrigens von vornherein zu erwarten war, bei diesen Reactionen jedenfalls nur vorübergehend als Zwischenproduct auf. Es ist uns nicht gelungen, dasselbe scharf nachzuweisen, da es immer zusammen mit Benzenylamidoxim erhalten wird, welches ebenfalls aus schwach sauren und alkalischen Lösungen zum Theil in Aether übergeht. Wenn man das Gemisch in Salzsäure aufnimmt, die Lösung erwärmt und zum Nachweis des aus dem Benzaldoxim abgespaltenen Hydroxylamins Fehling'sche Lösung hinzufügt, so erhält man niemals einen rein rothen Niederschlag von Kupferoxydul, sondern immer eine missfarbige Kupferfällung, welche erhebliche Mengen von dem gleichzeitig abgeschiedenen basischen Kupfersalz des Benzenylamidoxims enthält.

Ebenso wie das Benzenylamidoxim verhalten sich auch die anderen, nach dieser Richtung bislang geprüften Amidoxime gegen Natriumamalgam. Eine glatte Umwandlung derselben in die entsprechenden Aldehyde ist ebensowenig wie bei dem Benzenylamidoxim gelungen. Im hiesigen Laboratorium werden daher zur Zeit Versuche angestellt, um dieses Ziel auf anderen Wegen zu erreichen.



**212. Julius Thomsen: Ueber das Molekulargewicht des flüssigen Wassers.**

(Eingegangen am 6. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr F. M. Raoult kommt in seiner Abhandlung »Sur le point de congélation des dissolutions salines« (*Annales de Chimie et de Physique* (6) 4, 401) zu dem Schluss, dass das Wasser im flüssigen Zustande ein doppelt so grosses Molekulargewicht als im gasförmigen Zustande besitze. Dieser Schluss stimmt mit demjenigen überein, welchen ich aus meinen thermochemischen Untersuchungen über die Constitution der wasserhaltigen Salze gezogen habe. In meinen »Thermochemischen Untersuchungen« Band III, S. 181 steht nämlich:

»Ein Blick auf die letzte Tabelle (die Hydratationswärme der wasserhaltigen Salze enthaltend) zeigt, dass die Wassermoleküle sehr oft paarweise mit derselben Wärmetönung auftreten; dieses Verhalten könnte darauf hindeuten, dass diese Wassermoleküle symmetrisch im Molekül des Salzes gelagert werden, oder, und vielleicht wahrscheinlicher, dass das Molekulargewicht des Wassers doppelt so hoch ist, wie diejenige des Wasserdampfes.«

»Letztere Annahme würde zu einer höheren Valenz des Sauerstoffs als zwei führen, und in der That lässt die Existenz vieler wasserhaltigen Salze sich nicht mit der normalen Valenz des Sauerstoffs und anderer Körper vereinigen.«

»Aehnliche Betrachtungen wie diejenigen, welche vor Jahren zur Verdoppelung des Atomgewichtes des Sauerstoffs führten, nämlich die paare Anzahl der Sauerstoffatome in den Molekularformeln, werden wahrscheinlich auch zu einer Verdoppelung der Wassermoleküle führen, denn in der grossen Mehrzahl der wasserhaltigen Salze ist die Anzahl der Moleküle des Krystallisationswassers eine gerade, z. B. 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18 und 24, während 3, 5 und 7 Moleküle nur selten auftreten; auch die hohe latente Wärme des Wasserdampfes deutet auf eine Condensation der Moleküle des Wasserdampfes beim Uebergange zum flüssigen Zustande.«

Es ist stets beachtungswerth, wenn Untersuchungen von so verschiedener Art, wie die besprochenen, zu gleichen Schlussfolgerungen Anlass geben.

Universitätslaboratorium in Kopenhagen, April 1885.

**213. Wolcott Gibbs: Ueber einige neue complexe anorganische Säuren.**

(Eingegangen am 6. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem Buli. de la Société Chimique de Paris Aug. 1884, S. 169, das mir eben in die Hände gekommen ist, finde ich eine kurze Notiz seitens des Hrn. Daniel Klein über zwei neue Klassen complexe anorganische Säuren, die er respektive tempto-tellurites und telluro-templates genannt hat. Diese Notiz giebt mir Veranlassung zu der Erklärung, dass ich schon am 12. Februar 1884 dem Harvard Chemical Club in Cambridge die Entdeckung dieser beiden Klassen von Säuren mittheilte, sowie auch die ähnlicher Reihen, welche Selen anstatt Tellur und Molybdän anstatt Wolfram enthalten. Der Zweck dieser Mittheilung ist nur mein Recht, diese Verbindungen zu untersuchen, zu vindiciren. Ich will hier weiter anführen, dass ich unter anderen eine Phospho-telluro-wolframsäure und eine Phospho-telluro-molybdänsäure, sowie auch ähnliche Selenverbindungen entdeckt habe.

Cambridge, Mass. U. S., am 18. März 1885.

**214. Lothar Meyer und Karl Seubert: Ueber die Einheit der Atomgewichte.**

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

Der unmittelbar nach der Aufstellung der Dalton'schen Atomtheorie entstandene Streit um die Einheit, auf welche die Zahlenwerthe der Atomgewichte zu beziehen seien, hat die Chemiker ein halbes Jahrhundert in zwei Lager gespalten. Während Dalton und später Leopold Gmelin, vom theoretischen und philosophischen Gesichtspunkte ausgehend, das kleinste Atomgewicht, das des Wasserstoffes, zum Masse aller übrigen wählten, bevorzugten Wollaston und Berzelius den Sauerstoff, theils weil sie auf theoretische Ansichten weniger Werth legten, theils und besonders aber aus dem rein praktischen Grunde, dass viele Elemente mit dem Sauerstoff unmittelbar, mit dem Wasserstoff aber nur mittelbar sich vergleichen lassen. Nachdem allmählich die Dalton'sche Einheit, das Wasserstoffatom, die Oberhand behalten, erschien der alte Streit seit Jahren beigelegt und demnach war zu hoffen, dass die genauere, in neuerer Zeit begonnene

Untersuchung der Gesetze, welche die Zahlenwerthe der Atomgewichte beherrschen, von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus geführt werden könne. Leider aber scheint sich diese berechtigte Hoffnung zunächst nicht erfüllen zu wollen, da neuerdings die alte Wollaston-Berzelius'sche Einheit wieder auftaucht, jedoch in veränderter und, wie wir glauben, gefährlicherer Gestalt.

Bekanntlich hat J. S. Stas<sup>1)</sup> aus eigenen und fremden Beobachtungen die höchst wahrscheinlich richtige Folgerung gezogen, dass das Atomgewicht des Sauerstoffes nicht ganz sechzehn mal so gross sei als das des Wasserstoffes, vielmehr um etwa  $\frac{1}{400}$  seines Werthes kleiner als 16 H. Es folgt dies

- 1) aus den auf Gewicht umgerechneten Ergebnissen zahlreicher seit Gay-Lussac's und von Humboldt's Entdeckung ausgeführter Gasanalysen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, aus der Regel Avogadro's und den experimentell bestimmten Dichtigkeiten beider Gase (Unsere Atomgewichtsberechnungen<sup>2)</sup> No. 1a und Julius Thomsen, diese Berichte III, 927);
- 2) aus den Synthesen des Wassers mittelst Kupferoxyd (a. a. O. No. 1 c, d);
- 3) aus dem Verhältnisse des Salmiaks zum Silbernitrat und beider zum Silber (a. a. O., No. 47 und 83), wo als Bestätigung des zur Berechnung benutzten Atomgewichtes des Stickstoffes ( $N = 0.87791$ . O) noch die Beziehungen der Chloride und Metalle zu den Nitraten zugezogen werden können (No. 131, 132, 133, 135);

und ferner, wenn auch mit etwas geringerer Sicherheit,

- 4) aus dem Verhältnisse des krystallisirten und des entwässerten Strontiumchlorides zu einander und zum Silber (No. 65c und 140);
- 5) aus dem Verhältniss derselben Stoffe zu einander und zum Sulfate (No. 197);
- 6) aus den entsprechenden Zahlen für krystallisirtes und wasserfreies Baryumchlorid und Silber (No. 66e und 141);
- 7) aus dem Verhältnisse beider Formen des Baryumchlorides zum Sulfate (No. 188 d);
- 8) aus dem Verhältnisse des Aluminiums zum Wasserstoffe und zum Wasser (No. 8 c, d und 144).

<sup>1)</sup> Nouvelles Recherches sur les lois des proportions chimiques, Bruxelles 1865, p. 24, u. a. a. O.

<sup>2)</sup> Die Atomgewichte der Elemente aus den Originalzahlen neu berechnet, Leipzig 1883.

Die unter 1) und 2) aufgeführten, unzweifelhaft zuverlässigsten Bestimmungen ergeben übereinstimmend im Mittel das Verhältniss

$$H : O = 0.06265 : 1 = 1 : 15.96,$$

welches auch Stas für das der Wahrheit am nächsten kommende hält. Das von der Prout'schen Hypothese geforderte rationelle Verhältniss 1 : 16 liegt theils ganz ausserhalb der beobachteten Werthe, theils sehr nahe der äussersten Grenze derselben. Für einen unbefangenen, nicht für jene durch die besten Beobachtungen nicht bestätigte Hypothese eingenommenen Beurtheiler liegt kein Grund vor, diesem Zahlenverhältnisse vor dem Mittelwerthe den Vorzug zu geben. Es kommt hinzu, dass bei Annahme desselben die unter 3) bis 8) aufgeführten Versuche fast durchweg weniger gut übereinstimmende Ergebnisse liefern als bei Annahme der Mittelzahl, und dass namentlich für die unter 3) stehenden Bestimmungen die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung sogar grösser werden als die Fehler der letzteren selbst.

Da aber dies Verhältniss der Atomgewichte des Wasserstoffes und des Sauerstoffes noch nicht so genau ermittelt wurde wie das anderer Elemente zu einander, so hat Stas, um die völlige Unhaltbarkeit der Prout'schen Hypothese zu zeigen, alle von ihm bestimmten Atomgewichte auch unter der nach seiner Ansicht unrichtigen Voraussetzung berechnet, dass das Atomgewicht des Sauerstoffes genau 16 mal so schwer sei als das des Wasserstoffes. Er wies nach, dass auch unter dieser der Prout'schen Hypothese über Gebühr günstigen Annahme sich jene für die übrigen untersuchten Atomgewichte nicht bewähre. Diese von Stas hypothetisch und nur zum Zwecke der Beweisführung gemachte Annahme scheint nun vielfach dahin missverstanden zu sein, als ob die Werthe  $O = 15.96$  und  $O = 16.00$  einander völlig ebenbürtig seien, was durchaus nicht der Fall ist. Vielmehr ist es mindestens in hohem Grade wahrscheinlich, wenn nicht sicher, dass die Zahl 16 um 3 bis 5 Einheiten, die andere 15.96 aber nur um 1 oder höchstens 2 Einheiten der zweiten Decimalstelle fehlerhaft sein kann.

Weil man aber zu jener Zeit gewohnt war mit  $O = 16$  zu rechnen, und Stas natürlich nur die von ihm neu bestimmten Atomgewichte besprach, so stand man vor der Wahl, entweder alle Atomgewichte auf die berichtigten Werthe für Sauerstoff, Silber, Chlor usw. umzurechnen oder einstweilen mit den alten Zahlen weiter zu wirthschaften und nur die von Stas berichtigten Atomgewichte in das auf etwas fehlerhafter Basis ruhende System einzuschieben. Dieser letzte, zwar incorrekte, aber bequemere Weg wurde von manchen Chemikern eingeschlagen. Es konnte dies um so eher geschehen, als die meisten der bis dahin gebräuchlichen Atomgewichte mit Recht als ziemlich unsicher bestimmt angesehen wurden, und eine Abweichung von  $\frac{1}{400}$  des Werthes von geringer praktischer Bedeutung war.

Die gewiss nicht unberechtigte Hoffnung, mit einer von Grund aus neuen Berechnung der Atomgewichte aller Elemente werde wenigstens der alte Streit um die Wahl der Einheit verschwinden, hat sich leider nicht erfüllt. Man ist einig darin, die von Thomson, Wollaston und Berzelius bevorzugte Einheit

$$O = 1, = 10 \text{ oder } = 100$$

zu verlassen und alle Atomgewichte auf den Wasserstoff zu beziehen. Wie aber dies zu geschehen habe, darüber gehen die Meinungen auseinander. Da die Beziehung auf Wasserstoff mit einigen Ausnahmen (z. B. Al, s. a. O. No. 8 c, d) nur durch Vermittelung des Sauerstoffes geschieht, so hängen die Zahlenwerthe aller Atomgewichte von dem des Sauerstoffes ab. In dieser Erwägung haben wir in unserer obenerwähnten Neuberechnung der Atomgewichte auch die Wollaston-Berzelius'sche Einheit ( $O = 1$ ) neben der üblichen ( $H = 1$ ) beibehalten, damit im Falle einer neuen zuverlässigeren Bestimmung des Verhältnisses  $O : H$  die auf  $H = 1$  bezogenen Zahlen leicht berichtigt werden können. Einige Jahre früher hatte G. F. Becker<sup>1)</sup> alle Atomgewichte auf  $O = 16$  bezogen. F. W. Clarke<sup>2)</sup> hat, gleich uns,  $H = 1$  gesetzt, daneben aber, aus Vorliebe für Prout's Hypothese, auch eine Tafel entworfen, in welcher  $O = 16$  und demgemäss  $H = 1.0023$  gesetzt wird. J. Sebelin<sup>3)</sup> gebraucht dieselben Einheiten wie wir ( $H = 1$  und  $O = 100$ ) und führt nur gelegentlich auch einige unter der Voraussetzung, dass  $O = 16$  sei, berechnete Zahlen an. W. Ostwald<sup>4)</sup> erkennt die von Stas gezogene Folgerung, dass die Zahl  $O = 16$  zu gross sei, nicht an, sondern glaubt aus den fünf letzten Beobachtungen von Erdmann und Marchand<sup>5)</sup>, deren drei erste er verwirft, folgern zu müssen, dass für  $H = 1$  genau  $O = 16.00$  werde, während die Summe aller Versuche der genannten Autoren  $O = 15.96$  liefert. J. D. van der Plaats<sup>6)</sup> neigt ebenfalls zu der Annahme, dass  $O = 16$  sein könne, obschon er die Frage für offen

<sup>1)</sup> Atomic Weight Determinations: a Digest of the Investigations published since 1814. Washington, Smithsonian Institution 1880.

<sup>2)</sup> A Recalculation of the Atomic Weights. Washington, Smithsonian Institution 1882.

<sup>3)</sup> Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte. Preisschrift, Braunschweig, 1884.

<sup>4)</sup> Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Leipzig 1884.

<sup>5)</sup> Unsere Berechnung No. 1d; s. a. Clarke, s. a. O. p. 5, der durchaus anderer Ansicht ist als Ostwald.

<sup>6)</sup> Compt. rend. Jan. 5, 1885, 100.

erklärt. W. Dittmar<sup>1)</sup> hat die von uns auf  $H = 1$  berechneten Atomgewichte auf  $O = 16$  und  $H = 1.0024$  umgerechnet.

In Folge dieser verschiedenen Annahmen gehen nun natürlich auch die Zahlenwerthe aller anderen Atomgewichte um  $\frac{1}{4}$  pCt. ihres Werthes, die grössten bis zu einer halben Einheit aus einander. Dass ein solcher Zustand nicht wünschenswerth sei, darüber werden alle Fachgenossen einig sein und auch darin, dass gerade die Kleinheit der Abweichungen Verwechselungen und Verwirrungen erleichtert, zumal nicht jeder Autor in jeder Abhandlung angeben wird, nach welcher Einheit er rechnet.

Wie aber dem Uebel abzuhelpen sei, ist schwerer zu sagen. Zunächst ist zuzugeben, dass beide für das Atomgewicht des Sauerstoffes gesetzte Werthe innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtungen liegen, und dass, falls nachweislich constante Fehler das Ergebniss herabzudrücken streben, es auch zulässig sein würde, statt des Mittelwerthes  $O = 15.96$  den Maximalwerth  $O = 16.03$  zu nehmen. Bedenklicher aber ist es, diesen Maximalwerth gerade auf die Zahl 16.00 abzurunden, für welche, ausser der widerlegten Prout'schen Hypothese, gar nichts spricht. Die heimliche oder eingestandene Vorliebe für diese Hypothese dürfte wohl die eigentliche Triebfeder bei der Wahl dieser Zahl sein. Wir geben auch gern zu, dass in der Hypothese Prout's ein richtiger Kern verborgen sein könnte; aber das ändert nichts an der Thatsache, dass diese Hypothese so, wie sie aufgestellt wurde, unhaltbar ist. Wo bis jetzt die Prüfung mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt wurde, überall zeigte sich, dass die Atomgewichte nicht genau Vielfache ganzer Zahlen sind, und dies Ergebniss ist unabhängig von dem Verhältnisse des Sauerstoffes zum Wasserstoffe. Mag man dieses annehmen, wie man will, immer erhält man für die best bestimmten Atomgewichte irrationelle oder gebrochene Zahlen.

Was bemerkenswerthes in der Prout'schen Regel zu stecken scheint, das lässt sich auch, und zwar vorurtheilsfreier, zur Anschauung bringen, wenn man das Verhältniss von  $O:H$  so nimmt, wie es die zuverlässigsten Beobachtungen ergeben. Auffallend z. B. ist, dass die Atomgewichte von mehr als dem vierten Theile aller Elemente sehr nahezu Vielfache des halben Atom- oder des Aequivalentgewichtes des Sauerstoffes sind, wie aus nachstehender Uebersicht erhellt (siehe auf S. 1094).

Dergleichen Regelmässigkeiten sind der Beachtung werth; aber nach ihnen die Atomgewichte berichtigen zu wollen, wäre ebenso unzulässig wie die Abrundung derselben auf ganze Zahlen.

<sup>1)</sup> Tables to facilitate chemical calculations. 2nd Edition, Glasgow 1885.

Vielfache von  $\frac{1}{2} O = 7.98$ 

Faktor	Produkt	Atomgewichte	Diff.
1	7.98	—	—
2	15.96	O = 15.96	0
3	23.94	Mg = 23.94	0
4	31.92	S = 31.98	+ 0.06
5	39.90	Ca = 39.91	+ 0.01
6	47.88	Ti = 48.01	+ 0.13
7	55.86	Fe = 55.88	+ 0.02
8	63.84	(Cu = 63.18)	(- 0.66)
9	71.82	Ekasilicium	—
10	79.80	Br = 79.76	- 0.04
11	87.78	(Sr = 87.3)	(- 0.48)
12	95.76	Mo = 95.9	+ 0.14
13	103.74	Ru = 103.5	- 0.24
14	111.72	Cd = 111.7	0
15	119.70	Sb = 119.6	- 0.10
16	127.68	—	—
17	135.66	—	—
18	143.64	Di = ?	—
19	151.62	Lücke in VI	—
20	159.60	—	—
21	167.58	Eb = ?	—
22	175.56	Lücke in IV	—
23	183.54	W = 183.6	+ 0.06
24	191.52	Os = ?	—
25	199.50	Hg = 199.8	+ 0.3
26	207.48	Bi = 207.3	- 0.18
27	215.46	—	—
28	223.44	—	—
29	231.42	Th = 231.96	+ 0.54
30	239.40	U = 239.8	+ 0.4

Wer aber nicht der Prout'schen Hypothese anhängt und auch nicht der Ansicht ist, dass die Beobachtungen als wahrscheinlichsten Werth das Verhältniss  $O:H = 16:1$  ergeben, der hat, unseres Erachtens, nicht den geringsten Anlass, der Zahl  $O = 16$  vor  $O = 15.96$  den Vorzug zu geben. Denn wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffes nicht  $= 1$  oder  $= 10$  oder  $= 100$ , sondern  $= 16$  setzt, so kann dies doch nur den Sinn haben, dass es geeigneter erscheint, das Wasserstoffatom zur Einheit zu nehmen. Dies beabsichtigt man wohl auch allgemein; da aber dessen Verhältniss zum Sauerstoffatom um einige Tausendstel seines Werthes unsicher ist, so glaubt man provisorisch die runde Zahl 16 statt der gefundenen

15.96 benutzen zu sollen, wodurch man dann freilich genöthigt ist,  $H = 1.0025$  zu setzen, d. h. zur Einheit  $\frac{399}{400}$  vom Atomgewichte des Wasserstoffes zu wählen. Eine so sonderbare Einheit kann wohl wieder nur durch die stille Hoffnung auf die dereinstige Erfüllung der Prout'schen Regel erträglich erscheinen. Auf die Dauer wird im Ernste schwerlich jemand mit ihr die Wissenschaft belasten wollen.

Anzuerkennen ist ja, dass mit dem Atomgewichte des Sauerstoffes alle anderen in der vierten und den folgenden Stellen ihrer absoluten Zahlenwerthe einstweilen unsicher bleiben, während ihre relativen Werthe, ihr Verhältniss zu einander in manchen Fällen bis in die vierte und bei einigen sogar bis in die fünfte Stelle hinein sicher bestimmt sind. An dieser Thatsache wird aber keine hypothetische Annahme etwas ändern. Wird morgen das Verhältniss  $O:H$  bis auf 1 bis 2 Tausendtheile seines Werthes sicher bestimmt und abweichend von der heute geltenden Zahl gefunden, so müssen alle anderen Atomgewichte umgerechnet werden.

Welchen Vortheil es nun aber gewähren soll, bis dahin mit

$$H = 1.0025 \text{ und } O = 16$$

zu rechnen, vermögen wir nicht einzusehen. Dass dadurch die Zahlenwerthe für Sauerstoff, Kohlenstoff und noch einige wenige andere Elemente um zwei Ziffern gekürzt werden, kann schwerlich so verlockend erscheinen, dass man sich darum eine im Grunde doch widersinnige Einheit möchte gefallen lassen.

Es ist aber angeführt worden, der Fehler, den man begehe, indem man gleichwohl  $H = 1$  setze, sei viel kleiner als die unvermeidlichen Schwankungen der Beobachtungen.

Aber selbst, wo dies zutrifft, muss man fragen: warum denn einen noch so kleinen Fehler einführen, wenn er vermieden werden kann? sind doch unsere Beobachtungen schon ohnedies hinreichend mit Fehlerquellen aller Art behaftet! Es trifft aber gar nicht allgemein zu, dass die Weglassung jenes kleinen Bruchtheiles die Decimalstellen, welche in den Analysen gewöhnlich noch mit aufgeführt werden, nicht beeinflusse. Wenn für die meisten anorganischen Verbindungen ein erheblicher Unterschied sich nicht ergibt, so stellt sich die Sache wesentlich anders für die Analyse organischer Stoffe.

Hier mit  $H = 1.0025$  zu rechnen wird man wohl niemand zumuthen wollen. Je nachdem man aber für  $H = 1$

$$O = 15.96 \quad C = 11.97$$

$$\text{oder aber } O = 16.00 \quad C = 12.00$$

setzt, erhält man Abweichungen in der Rechnung, welche unter Umständen grösser sind als die Unterschiede in der Zusammensetzung einander nahe stehender organischer Verbindungen. Nachstehende



Tafel giebt für die Paraffine mit 30 und 31 Kohlenstoffatomen und die von ihnen sich ableitenden Alkohole und Säuren (Myricylalkohol und Melissinsäure<sup>1)</sup>) den Procentgehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff sowie die bei deren Verbrennung entstehenden Mengen Wasser- und Kohlensäure in Procenten vom Gewichte des analysirten Stoffes, und zwar unter a berechnet für O = 15.96, C = 11.97 und unter b für O = 16 und C = 12.

	H <sub>2</sub> O		H		CO <sub>2</sub>		C	
	a	b	a	b	a	b	a	b
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> . . . . .	132.22	132.23	14.723	14.692	312.68	312.80	85.277	85.308
C <sub>31</sub> H <sub>64</sub> . . . . .	132.10	132.11	14.710	14.679	312.73	312.84	85.290	85.321
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O . . . . .	127.39	127.40	14.136	14.155	301.26	301.37	82.163	82.192
C <sub>31</sub> H <sub>64</sub> O . . . . .	127.42	127.43	14.190	14.159	301.66	301.77	82.272	82.301
C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	119.46	119.47	13.303	13.274	291.94	292.04	79.620	79.646
C <sub>31</sub> H <sub>62</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	119.74	119.74	13.334	13.305	292.61	292.70	79.802	79.828

Wie man sieht, bleiben sich die Wassermengen in beiden Rechnungen fast völlig gleich, weil die Abweichungen sich compensiren; der Wasserstoff dagegen variirt um einige Hundertel, ebenso der Kohlenstoff, während die Abweichungen in der Kohlensäure in die Zehntel der Procente fallen und bei den Kohlenwasserstoffen grösser sind als die Unterschiede zwischen den um CH<sub>2</sub> verschiedenen Stoffen. Letzteres wird noch deutlicher ersichtlich, wenn man die auf beide Arten berechneten Kohlenstoff- und Kohlensäuremengen für je 100 Gewichtstheile einer Reihe von Kohlenwasserstoffen zusammenstellt, wie in nachstehender Tafel geschehen ist.

	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	
C	a	85.176	85.196	85.214	85.232	85.248	85.263	85.277
	b	85.207	85.227	85.246	85.263	85.279	85.294	85.308
CO <sub>2</sub>	a	312.310	312.384	312.452	312.516	312.575	312.630	312.681
	b	312.426	312.500	312.568	312.632	312.690	312.745	312.796

Dieselbe zeigt, dass die verschiedenen Rechnungen, a und b, zu verschiedenen Deutungen der Analysen führen können. Wird z. B. durch Verbrennung ermittelt, dass ein Kohlenwasserstoff für je 100 mg verbrannter Substanz 312.51 mg Kohlensäure liefert, so

<sup>1)</sup> Vergl. F. Schwalb, Ueber die nicht sauren Bestandtheile des Bienenwachses, Inaug.-Diss. Tübingen 1884.

wird der Anhänger Prout's finden, dass die Formel  $C_{25}H_{52}$  das Ergebniss der Analyse am besten ausdrückt, während nach Stas und seinen Anhängern dies von der Formel  $C_{27}H_{58}$  gilt. Nun wird zwar niemand allein nach der Analyse einem solchen Stoffe die Formel bestimmen wollen; aber ein gewisses Gewicht pflegt man bei der Wahl der letzteren doch auf den Mittelwerth aus einer Reihe gut stimmender Analysen zu legen, und dieser würde hier zu Irrthümern führen, sobald man glaubt, im Atomgewichte des Wasserstoffes einen Fehler von einigen Tausendtheilen vernachlässigen zu dürfen.

Wer daher mit uns der Ansicht ist, dass nach den bis jetzt vorliegenden Bestimmungen die Verhältnisszahl

$$O : H = 15.96 : 1 = 1 : 0.06265$$

mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat als die von der Prout'schen Hypothese geforderte

$$O : H = 16.00 : 1 = 1 : 0.06250,$$

der begeht eine schädliche Inconsequenz, wenn er mit Atomgewichten wie

$$O = 16, C = 12, Cl = 35.46 \text{ oder gar } 35.5 \text{ u. s. w.}$$

operirt. Mag man diese immerhin im Laboratorium für rohe Annäherungsrechnungen, namentlich bei präparativen Arbeiten benutzen, von der Berechnung genauer Analysen sollten sie fern gehalten werden.

Den Verehrern der Prout'schen Hypothese aber möchten wir die Frage ans Herz legen, ob nicht die allgemeine Annahme einer einheitlichen Grundlage für alle Atomgewichtsbestimmungen mehr werth ist, als jene in einigen wenigen Fällen möglicherweise nicht ganz irrige Vermuthung.

Wir sind alle der Ueberzeugung, dass das in Rede stehende Verhältniss (und damit auch der auf  $H = 1$  bezogene Zahlenwerth jedes anderen Atomgewichtes) vor der Hand bis auf einige Tausendstel seines Werthes unsicher bleibt. Nehmen wir es ohne alle künstliche Deutung so an, wie es sich aus den Mittelwerthen der vorliegenden, auf ganz verschiedenen Wegen ausgeführten Versuche übereinstimmend ergibt, und erwarten wir von der Zukunft die weitere Prüfung und Sicherstellung desselben auf experimentellem Wege! Wir werden, sobald diese erfolgt ist, als die ersten bereit sein, die nöthig erscheinenden Abänderungen an den jetzt berechneten Werthen der Atomgewichte vorzunehmen.

Tübingen, im März 1885.

**215. Lothar Meyer und Karl Seubert: Das Atomgewicht des Silbers und Prout's Hypothese.**

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

Die Berechnung zahlreicher Atomgewichte stützt sich bekanntlich auf dasjenige des Silbers und es ist die möglichst scharfe Bestimmung des letzteren unerlässlich zur Gewinnung genauer Atomgewichtszahlen, ohne welche eine Kritik der Prout'schen Hypothese, soweit dieselbe sich auf Thatsächliches beruft, nicht thunlich erscheint.

J. S. Stas hat bei seinen mustergültigen Untersuchungen deshalb auch die grösste Sorgfalt auf die Ermittlung des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen Silber und Sauerstoff verwendet und dasselbe auf indirektem Wege mit bewunderungswürdiger Genauigkeit festgestellt. Die Annahme der Prout'schen Hypothese, dass alle Atomgewichte durch ganze Zahlen ausdrückbare Multipla von dem des Wasserstoffes seien, wurde durch die Stas'schen Untersuchungen nicht bestätigt; selbst wenn man das Verhältniss des Sauerstoffes zum Wasserstoffe = 15.96 : 1 als unsicher bestimmt verwirft und statt seiner 16.0 : 1 setzt, weichen Silber und eine Anzahl anderer Elemente, worunter die am genauesten gekannten, in ihren Atomgewichten weit mehr von ganzen Zahlen ab, als sich dies durch Versuchsfehler erklären lässt. Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Stas'schen Resultate erschien aber so über allen Zweifel erhaben, dass einer der berühmtesten Anhänger der Prout'schen Hypothese den Widerspruch der Erfahrung mit der Theorie nicht anders zu lösen wusste, als indem er die Möglichkeit der Darstellung chemisch reiner Körper, ja wie es erst schien, die Konstanz der chemischen Proportionen, die Grundlage der Atomtheorie, anzweifelte!<sup>1)</sup>

Im Jahre 1878 veröffentlichte aber Dumas<sup>2)</sup>, ebenfalls ein eifriger Vertheidiger der Prout'schen Lehre, das Ergebniss einiger Versuche, in welchen es ihm gelungen war, aus reinem, mit Borax unter Zusatz von Salpeter umgeschmolzenem Silber Sauerstoff abzuscheiden. Es wurde je ein Kilogramm des Silbers in einem mit dem Vacuum einer Sprengel'schen Pumpe in Verbindung stehenden Gefässe zur

<sup>1)</sup> Marignac, Archives des sciences physiques et naturelles (nouv. pér.) T. IX, 1860, p. 105 u. ff. »Il ne m'est pas absolument démontré, que bien des corps composés ne renferment pas constamment et normalement un excès, très-faible sans doute, mais sensible dans des expériences très-déliçates, de l'un de leurs éléments.« Vergl. dagegen die Verwahrung Marignac's in Ann. Chem., Suppl. IV, S. 202.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 86, 65—71; Ann. chim. phys. [5] 14. 289.

Rothgluth erhitzt, der entwickelte Sauerstoff aufgesammelt und gemessen.

Aus je 1 Kilogramm Silber wurden erhalten 82, 226, 140 und 249 Milligramme Sauerstoff.

Da Stas das Silber zu seinen Versuchen gleichfalls mit Borax und Salpeter umschmolz, so hat dasselbe, wie Dumas betont, wohl auch Sauerstoff enthalten. Trotz aller Sorgfalt und Geschicklichkeit des Experimentators seien die Versuche mit metallischem Silber mit einem konstanten Fehler behaftet, der das Atomgewicht des Silbers zu gross, dasjenige der Halogene aber zu klein erscheinen liess; das Verhältniss des Silbers zum Chlore würde statt 108:35.47, wie es bis dahin angenommen wurde, nun 108:35.5 in Uebereinstimmung mit der Prout'schen Regel<sup>1)</sup>.

Es ist nicht zu leugnen, dass dieser Einwurf von Dumas sehr erheblich zu nennen ist und es wohl rechtfertigt, dass in nachfolgenden Zeilen seine Berechtigung in thunlichster Kürze an den Versuchsergebnissen selbst geprüft wird.

Wenn Stas wirklich mit sauerstoffhaltigem Silber gearbeitet hat, so wird der Fehler seiner Versuche darin bestehen, dass er statt je 1000 Theilen Silbers in Wahrheit nur 999.751 Theile<sup>2)</sup> verwendet hat. Durch Ueberführen von Silber in Chlorsilber nach vier verschiedenen Methoden erhielt Stas<sup>3)</sup>

aus 969.3548 g Ag 1287.7420 g AgCl,  
woraus Ag:AgCl = 1:1.32845.

Dieses Verhältniss würde durch Anwendung der Dumas'schen Correction sich ändern in:

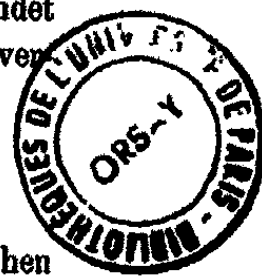
969.1134 g Ag = 1287.7420 g AgCl  
oder Ag:AgCl = 1:1.32872.

Aehnlich bei der Ueberführung von Silber in Bromsilber und Jodsilber durch einfache Synthese. In allen diesen Fällen kann möglicherweise der Fehler das von Dumas beobachtete Maximum erreichen. Nun liegen aber glücklicherweise eine Anzahl Versuche von Stas vor, in denen sich die obere Grenze des Sauerstoffgehaltes im Silber bestimmen lässt. Es sind dies die vollständigen Synthesen des Bromsilbers und Jodsilbers, bei welchen

<sup>1)</sup> Eine in mehr als einer Hinsicht anfechtbare Folgerung von Dumas. Vergl. unten.

<sup>2)</sup> Im ungünstigsten Falle, unter Annahme des von Dumas beobachteten Maximalgehaltes von 0.249 Promille Sauerstoff.

<sup>3)</sup> Lothar Meyer und Karl Seubert, Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883. S. 55 und 56, No. 41 g. Der Kürze wegen verweisen wir auf diese Zusammenstellung.



sowohl die beiden Bestandtheile als die entstandene Verbindung gewogen wurde.

In beiden Fällen wurde das Gewicht des Produktes etwas zu niedrig gefunden, was eben auf einen Sauerstoffgehalt des Silbers gedeutet werden kann<sup>1)</sup>.

So ergab die vollständige Synthese des Bromsilbers<sup>2)</sup>:

$$\begin{array}{r} \text{Ag : Br : AgBr} = 210.5711 : 156.0098 : 366.5639 \text{ g [4]} \\ \text{Ag + Br} = 366.5809 \\ \text{AgBr} = 366.5639 \\ \hline \text{Differenz} \quad 0.0170. \end{array}$$

Für das angewandte Silber berechnet sich demnach im ungünstigsten Falle ein Gehalt von 0.08073 Sauerstoff in 1000 Theilen und das korrigirte Gewicht für Silber wird 210.5541 g.

$$\begin{array}{r} \text{Ag : AgBr} = 210.5541 : 366.5639 \\ = 1 : 1.74095 \\ \text{statt} \quad 1 : 1.74081. \end{array}$$

Aehnlich war bei der vollständigen Synthese des Jodsilbers das Gewicht desselben kleiner als die Summe der Gewichte von Jod und Silber.

Stas<sup>3)</sup> fand nämlich:

$$\begin{array}{r} \text{Ag : J : AgJ} = 324.2571 : 381.1262 : 705.3718 \text{ g [5]} \\ \text{Ag + J} = 705.3833 \\ \text{AgJ} = 705.3718 \\ \hline \text{Differenz} \quad 0.0115. \end{array}$$

Es entspricht diese Differenz einem Sauerstoffgehalte von 0.03547 in 1000 Theilen und das angewandte Gewicht an reinem Silber berechnet sich zu 324.2456 g. Folglich

$$\begin{array}{r} \text{Ag : AgJ} = 324.2456 : 705.3718 \\ = 1 : 2.17542 \\ \text{statt} = 1 : 2.17535. \end{array}$$

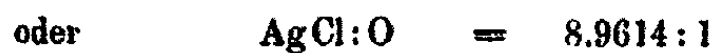
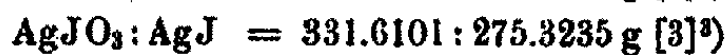
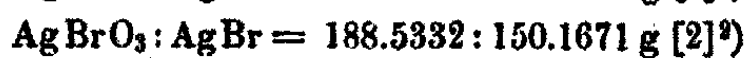
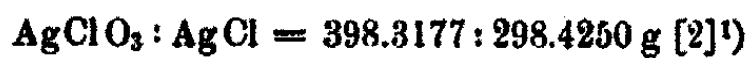
Die Vergleichung der vorstehenden Werthe mit den aus der Analyse des Chlorates, Bromates und Jodates gewonnenen ergibt die Beziehung des Silbers zum Sauerstoffe.

<sup>1)</sup> Da die Differenz bei der Synthese des Bromsilbers um so kleiner wurde, je sorgfältiger das Brom getrocknet war, so beruht dieselbe wenigstens zum Theile auf einem Feuchtigkeitsgehalte des Broms. Auch dürften durch das Auswaschen kleine Verluste entstanden sein.

<sup>2)</sup> A. a. O. S. 57, No. 42, b. β.

<sup>3)</sup> A. a. O. S. 59, No. 43, b. γ.

Stas fand:



Selbstverständlich ist keine dieser Zahlen durch Dumas' Correction beeinflusst, da ja metallisches Silber hier gar nicht zur Wägung gelangte. Hieraus berechnet sich nach der Formel<sup>4)</sup>

$$\frac{\text{Ag}}{\text{AgR}} \cdot \frac{\text{AgR}}{\text{O}} = \frac{\text{Ag}}{\text{O}},$$

worin R eines der Halogene Cl, Br, J bedeutet:

$$\text{Ag} : \text{O} = \frac{8.9614}{1.32872} = 6.7439 : 1$$

$$\text{Ag} : \text{O} = \frac{11.742}{1.74095} = 6.7446 : 1$$

$$\text{Ag} : \text{O} = \frac{14.6742}{2.17542} = 6.7455 : 1.$$

Von diesen drei Zahlen, deren keine mit der von Prout's Regel geforderten 6.7500 übereinstimmt, verdient die dritte unbedingt den Vorzug, denn an der ersten ist ganz willkürlich eine Correction angebracht, bei der zweiten ist sicher ein Theil der für Sauerstoff angebrachten Correction durch eine andere Verunreinigung bedingt, die dritte aber ist aus Versuchen mit dem nachweisbar reinsten Materiale berechnet. Diese aus der nach Dumas korrigirten, vollständigen Synthese des Jodsilbers und der Analyse des Silberjodates abgeleitete Zahl 6.7455 für das Verhältniss des Silbers zum Sauerstoffe ist aber auch das Mittel sämmtlicher übrigen Bestimmungen von Stas, welche zwischen 6.7451 und 6.7458 schwanken; sie ist ferner nahezu identisch mit der ohne Anwendung der Dumas'schen Correction aus Jodsilber und Silberjodat sich ergebenden 6.7456, sowie der durch Reduktion des Schwefelsilbers und Silbersulfates gefundenen 6.7456.

Es ist desshalb der Schluss gerechtfertigt, dass, weil sämmtliche Stas'schen Versuche untereinander und mit der Zahl befriedigend übereinstimmen, welche von dem durch Dumas angedeuteten Fehler

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 47, No. 35 b.

<sup>2)</sup> A. a. O. S. 47, No. 36.

<sup>3)</sup> A. a. O. S. 48, No. 37 b.

<sup>4)</sup> A. a. O. S. 50—52.

sicher frei ist, der Einfluss des letzteren in die Fehlergrenzen fällt und demnach vernachlässigt werden kann. Ganz unstatthaft aber erscheint es, das Maximum dieser Fehlerquelle einfach in die Versuche einzuführen und aus den so berechneten Werthen Schlüsse zur Unterstützung einer experimentell zu begründenden Theorie zu ziehen.

Wenn es befremdend erscheint, dass das zu den Atomgewichtsbestimmungen von Stas dienende Silber nur in geringem Maasse eine Verunreinigung aufweist, deren Menge bei den Dumas'schen Versuchen als sehr erheblich bestimmt wurde, so sei daran erinnert, dass nur der in verdichtetem Zustande anwesende Sauerstoff die Wägung beeinflusst, der gasförmige und unter normalem Drucke stehende aber kaum merkbar anders wirkt, als die das Silber bei der Wägung umgebende Luft. Endlich hat Stas sein Silber stets unmittelbar vor dem Abwägen noch zur dunkeln Rothgluth erhitzt, wodurch wohl der grösste Theil des »occludirten« Sauerstoffes entwich oder in die Gasform überging.

Die vorstehende, sich streng an die Versuchsergebnisse haltende Betrachtung zeigt also, wie wir nochmals hervorheben, dass die Bestimmungen des Atomgewichtes des Silbers durch Stas von einem Sauerstoffgehalte des Silbers nicht nachweisbar beeinflusst sind<sup>1)</sup>.

Das Atomgewicht des Silbers ist sonach, wenn  $H=1$ ,  $O=15.96$ :

$$Ag = 107.66$$

$$\text{wenn } O = 16 = 107.93,$$

während die mittelst der Dumas'schen Correction aus den Versuchen mit metallischem Silber und Chlorsilber berechnete Zahl

$$Ag = 107.68, \text{ wenn } O = 15.96 \text{ und}$$

$$= 107.90, \text{ wenn } O = 16,$$

ergiebt.

Wie man sieht, entfernt sich das Atomgewicht des Silbers durch die Dumas'sche Correction von der durch Prout's Hypothese verlangten ganzen Zahl; auch Chlor bleibt mit 35.478 ( $O = 16$ ) damit unvereinbar, während einige andere Elemente, wie Kalium, Natrium, sich nähern oder auch entfernen, je nachdem man  $O = 16$  oder 15.96 setzt.

Dumas hat angenommen, um solche Ausnahmen von der Prout'schen Regel, wie sie namentlich das Chlor bietet, zu beseitigen, der Wasserstoff bestehe selbst wieder aus Uratomen, von denen er zunächst zwei, und als auch hier die Theorie mit den Versuchsergebnissen nicht

<sup>1)</sup> Zu dem gleichen Ergebnisse gelangt W. Ostwald durch Wahrscheinlichkeitsrechnung. S. dessen Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1884, Bd. 1, S. 35.

mehr stimmte, vier zu einem Atome Wasserstoff vereinigt annahm. Damit war aber der Boden der eng gefassten Prout'schen Hypothese verlassen, der Wasserstoff als Uratom gestürzt, als Urstoff fraglich geworden. Aber selbst diese »elastic modification«, wie sie Clarke treffend nennt, der alten Theorie konnte den Stas'schen Arbeiten gegenüber nur gerettet werden, indem man mit der Einheit, d. h. dem Gewichte des Uratoms, stets weiter zurückwich, im Maasse als die Sicherheit des Experimentes wuchs.

Ging man doch in neuerer Zeit<sup>1)</sup> so weit, als Grundlage alles Stoffes, als Urmaterie, den Weltäther mit dem Atomgewichte 0.0001 (gegen Wasserstoff = 1) anzunehmen, von welcher Zahl begreiflicherweise unsere sämtlichen Atomgewichte ganze Multipla sein müssen, da keines derselben bis in die vierte, viele aber nur bis zur ersten Dezimale oder auf Einheiten des Wasserstoffes genau bestimmt sind. Auch kann es nicht Wunder nehmen, wenn, wie von einer andern Seite hervorgehoben wird<sup>2)</sup>, jedes Atomgewicht  $y$  durch den Ausdruck:

$$y = p \cdot 15 - 15 (0.9375)^x \text{ oder}$$

$$y = 15 \left( p - \left( \frac{15}{16} \right)^x \right)$$

annähernd dargestellt werden kann, worin  $p$  von 1—16 variirt,  $x$  aber Werthe von 1—50, oder auch  $\infty$  annimmt; denn der Bruch  $\frac{15}{16}$  nähert sich dem Ganzen so sehr, dass durch obige Formel jede beliebige Zahl auf Decimalen genau ausdrückbar ist.

Derartige Speculationen entziehen sich jeder experimentellen Prüfung und können daher auch von dieser keine Unterstützung erwarten. Es dürfte überhaupt selbst durch genauere Feststellung der Atomgewichte eine wesentliche Förderung unserer Erkenntniss in Hinsicht auf die Urmaterie nicht zu erhoffen sein; den nächsten bedeutenden Fortschritt würde vielmehr die Zerlegung eines Elementes in einen ebenfalls gleichartigen, aber davon verschiedenen Stoff bringen, der dann die Urmaterie selbst oder ebenfalls ein Condensationsproduct dieser sein könnte. Sicherheit in dieser Frage, d. h. Zerlegung aller bisherigen Elemente in einen und denselben Urstoff, dürfen wir freilich kaum je erwarten.

Aus dem, wie oben gezeigt, mit grosser Zuverlässigkeit bestimmten Atomgewichte des Silbers und dem davon abgeleiteten anderer wich-

<sup>1)</sup> M. Zängerle, über die Natur der Elemente etc. Programm des kgl. Realgymnasiums München, 1882.

<sup>2)</sup> Edm. J. Mills, On the Numerics of the Elements, Philosophical Magazine, November 1884, p. 393.



tiger Elemente<sup>1)</sup> ergibt sich als weitere Folgerung: Das Atomgewicht des Silbers, sowie diejenigen zahlreicher anderer Elemente widersprechen der Prout'schen Hypothese in ihrer charakteristischen ursprünglichen Fassung; dieselbe muss daher als experimentell widerlegt angesehen werden. Die neueren Formen derselben aber sind theils gleichfalls durch den Versuch widerlegt, theils entziehen sie sich zur Zeit der Prüfung durch denselben. Damit werden sie zu lediglich philosophischen Speculationen über einen Grundgedanken, dem Berechtigung und innere Wahrscheinlichkeit wohl von Niemanden abgesprochen wird<sup>2)</sup>: die Einheit der Materie.

Tübingen, April 1885.

216. Alex. Classen und Rob. Ludwig: Quantitative Analyse durch Electrolyse.

[Vierte Mittheilung.]

[Aus dem unorgan. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der dritten Mittheilung dieser Untersuchungen hat der eine von uns<sup>3)</sup> bereits darauf hingewiesen, dass zur quantitativen Bestimmung des Antimons durch Electrolyse der Lösung desselben in Schwefelammonium, Schwefelkalium und Schwefelnatrium keine Polysulfide vorhanden sein dürfen. Da nun der Bestimmung des Antimons in der Regel eine Trennung von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe vorhergeht, und die Trennung entweder durch Digeriren oder Schmelzen mit Polysulfiden der Alkalien bewirkt wird, so würde die quantitative Bestimmung des Antimons auf electrolytischem Wege nur dann Anwendung finden können, wenn das aus den Sulfosalzen ausgeschiedene Schwefelantimon zunächst von dem beigemengten Schwefel befreit würde. Hiernach braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass für solche Fälle die Electrolyse keine Vorzüge bieten würde. Wir

<sup>1)</sup> Vgl. unsere Atomgewichtstafeln, aus unserem oben citirten Werke be-  
richtigt abgedruckt, Leipzig bei Breitkopf u. Härtel, 1884.

<sup>2)</sup> Vgl. Lothar Meyer, Moderne Theorien V. Aufl. S. 134.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2474.

haben uns nun zunächst bemüht, einen einfachen Weg zu finden, das Antimon direct aus der Lösung der Sulfosalze mit Hilfe des galvanischen Stromes abzuscheiden, ohne dass eine Fällung als Schwefelantimon voraufgehen muss.

Es hat schon früher der eine von uns<sup>1)</sup> auf die energisch oxydirende Wirkung des Wasserstoffsperoxyds hingewiesen, und u. A. auch hervorgehoben, dass dasselbe Monosulfide der Alkalien ohne jede Ausscheidung von Schwefel in Sulfate überführt. Das Wasserstoffsperoxyd verhält sich nun gegen die Polysulfide der Alkalien analog wie gegen die Monosulfide derselben. Fügt man zu einer Lösung von Natriumpentasulfid (durch Schmelzen von entwässertem Natriumhyposulfit erhalten) ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd im Ueberschuss und erwärmt, so tritt völlige Entfärbung der dunkelrothen Flüssigkeit ohne Ausscheidung von Schwefel ein. Die Methode der Bestimmung des Antimons aus den Lösungen der Polysulfide der Alkalien gestaltet sich nun sehr einfach. Handelt es sich z. B. um Bestimmung von Antimon bei Gegenwart von Blei, Kupfer u. s. w. so mengt man die Schwefelmetalle mit der zehnfachen Menge von entwässertem Natriumhyposulfit und erhitzt im bedeckten Porzellantiegel über einer kleinen Gasflamme, bis das Gemisch völlig zusammengesintert ist, oder man digerirt die Schwefelmetalle mit gelbem Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Die auf die eine oder andere Art erhaltene Lösung des Antimons wird in einer tarirten, tadellos gereinigten, glatten Platinschale mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd erwärmt, bis die Flüssigkeit farblos ist. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffsperoxyd kann es eintreten, dass das Schwefelalkali vollständig zersetzt, und Schwefelantimon ausgeschieden wird. Ist die Lösung völlig entfärbt oder hat sich bereits ein Niederschlag in derselben gebildet, so fügt man nach dem Erkalten etwa 10 ccm einer concentrirten Lösung von Natriummonosulfid hinzu und electrolysirt mittelst eines Stromes, entsprechend 1.5—2 ccm Knallgas pro Minute. Wenn man Abends die Electrolyse einleitet, so findet man am folgenden Morgen, also nach 10—12 Stunden das Antimon quantitativ gefällt. Beträgt die Menge des Antimons in maximo 0,16 g, so haftet das Metall als grauer glänzender Ueberzug fest auf der Schale.

Die Schale mit dem ausgeschiedenen Antimon behandelt man in bekannter Weise mit Wasser und völlig reinem, absoluten Alkohol, trocknet kurze Zeit bei 80—100° C. und wägt. Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen haben wir abgewogene Quantitäten von  $Sb_2S_3$  mit der zehnfachen Menge von entwässertem Natriumhyposulfit erhitzt und die Lösung der Schmelze in Wasser in gedachter Art behandelt.

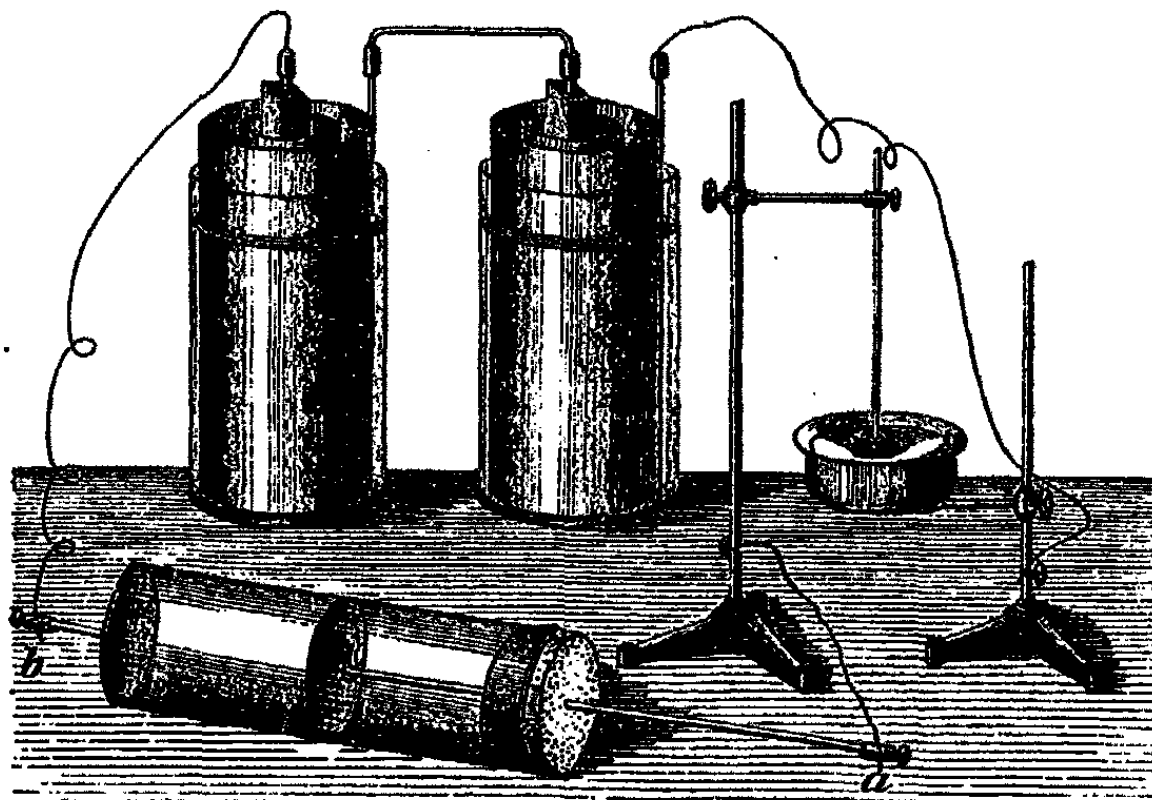
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1062.

Die theoretische Menge von Antimon im Trisulfid beträgt 71.49%.  
Die Resultate der Bestimmungen sind folgende:

Angewendet Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Gefunden Sb	% Sb
0.1745	0.1246	71.40
0.1949	0.1397	71.68
0.2006	0.1437	71.64
0.2063	0.14763	71.57
0.2108	0.1508	71.54
0.2202	0.1576	71.57

Zur Erzeugung eines constanten Stromes, welcher pro Minute 1.5—2 ccm Knallgas liefert, kann man sich einer aus 5 bis 6 Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie bedienen. Wir haben, um die Aufstellung einer grösseren Anzahl von Meidinger'schen Elementen bei Ausführung von 5 oder 6 Versuchen zu gleicher Zeit zu umgehen, mit sehr gutem Erfolge zwei übereinander verbundene Bunsen'sche Elemente unter Einschaltung eines Widerstandes angewendet. Die Reduktion eines Stromes von 2 Bunsen'schen Elementen, welcher bis 20 ccm Knallgas pro Minute liefert, auf 1.5—2 ccm Knallgas pro Minute lässt sich in einfachster Weise durch Einschaltung einer gesättigten Lösung von Zinkvitriol in den Stromkreis bewirken. Da beim Durch-

Fig. I.

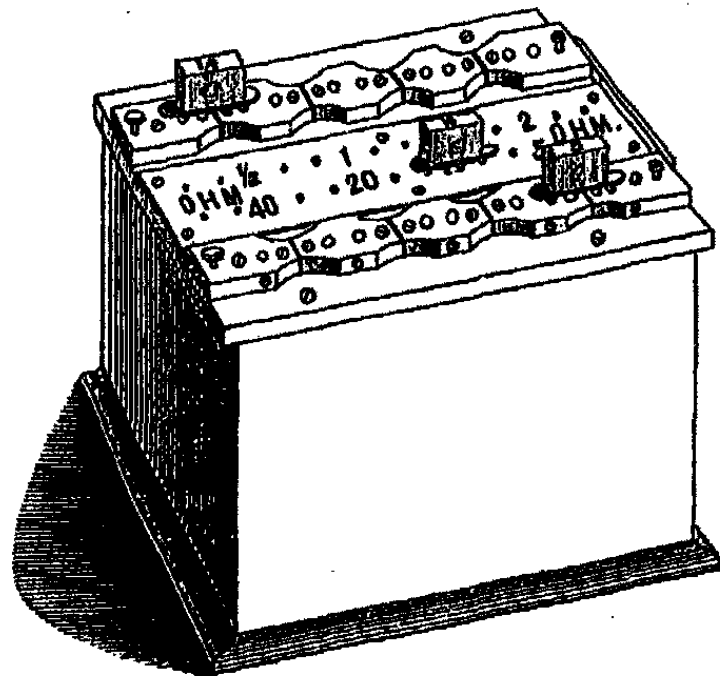


gang des Stromes die Lösung polarisirt wird, so füllt man dieselbe in einen Glascylinder, Fig. I, von grösserem Querschnitt (wir benutzten solche von 8.5 cm Durchmesser und 22 cm Länge) und lässt den Strom

in einem Versuch bei *a* und in einem zweiten Versuch bei *b* eintreten. Die Handhabung des Widerstandes ist sehr einfach: Man nähert die Stange *a* mit dem einen Zinkpol dem Zinkpole *b*, bis die gewünschte Stromstärke erreicht ist. Zur Ausführung von Antimonbestimmungen sind derartige Widerstände ganz geeignet. Handelt es sich aber darum, einen Strom von etwa 20 ccm auf 15 oder 10 ccm zu reduciren, so müssen die beiden Pole sehr nahe aneinander gerückt werden, infolge dessen bald Contact durch Ausscheidung von Zink an dem einen Pol eintritt, und die Wirkung des Widerstandes aufgehoben wird.

Zur Reduction von Stromstärken überhaupt benutzen wir Stöpsel-Rheostaten. In der bekannten Konstruktion sind dieselben aber zum Gebrauch in Laboratorien wenig geeignet, da die Stöpsel durch die Säuredämpfe der Elemente u. s. w. sehr bald angegriffen und hierdurch die eingeschalteten Widerstände verändert werden. Die genannten Apparate besitzen ferner den Fehler, dass die functionirenden Stöpsel gelockert werden, wenn einer oder mehrere derselben ausgeschaltet werden. Beide Fehler lassen sich umgehen, wenn man statt der Stöpsel zur Verbindung der Metallstücke Quecksilbercontacts anwendet. Fig. II zeigt die Einrichtung eines solchen Rheostaten. Durch Einstecken oder

Fig. II.



Herausnehmen der Kontakthäkchen *c* aus den Quecksilbernäpfchen kann man in Intervallen von  $\frac{1}{2}$  Ohm jeden Widerstand von 0.5 bis 80 Ohm in den Stromkreis einschalten. Einige Daten über die Wirkung dieses Rheostaten enthält die folgende Versuchsreihe: Ein durch drei Bunsen'sche Elemente erzeugter Strom von 28 ccm Knallgas pro Minute wird reducirt durch Einschalten von 0.5 Ohm auf 16 ccm, durch 1 Ohm auf 12.5 ccm, durch 1.5 Ohm auf 9.75 ccm, durch 2 Ohm auf

7.0 ccm, durch 3 Ohm auf 6 ccm, durch 4 Ohm auf 5.4 ccm, durch 5 Ohm auf 4.9 ccm, durch 7.5 Ohm auf 4.0 ccm, durch 10 Ohm auf 3.5 ccm, durch 15 Ohm auf 2.2 ccm, durch 20 Ohm auf 1.3 ccm, durch 30 Ohm auf 1.1 ccm, durch 40 Ohm auf 0.8 ccm, durch 50 Ohm auf 0.7 ccm, durch 60 Ohm auf 0.6 ccm, durch 70 Ohm auf 0.5 ccm, durch 80 Ohm auf 0.45 ccm. — Einen Strom von 16 ccm reduciren 40 Ohm auf 0.4 ccm und 80 Ohm auf 0.15 ccm.

#### Trennung des Antimons von Zinn.

Die quantitative Scheidung des Antimons von Zinn, welche bekanntlich auf gewöhnlichem gewichtsanalytischem Wege nicht geringe Schwierigkeiten bietet und sehr unsichere Resultate liefert, lässt sich durch Electrolyse ebenso leicht als genau ausführen. Die quantitative Fällung des Antimons bei Gegenwart von Zinn gelingt aus einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, welcher eine gewisse Menge von reinem Natronhydrat beigegeben ist, unter Anwendung einer Stromstärke von 1.5—2 cc. Knallgas pro Minute.

Ehe wir auf die Einzelheiten der Ausführung eingehen, möchten wir einige Bemerkungen über das anzuwendende Schwefelnatrium vorausschicken. Das krystallisirte Natriummonosulfid des Handels ist, abgesehen davon, dass dasselbe auf Reinheit keinen Anspruch machen kann, keineswegs Monosulfid, sondern ein Gemenge mit Natronhydrat.

Hieraus erklärt sich auch wohl der grosse Gehalt an Thonerde welchen das Präparat stets aufweist. Die Lösung desselben ist aus den erwähnten Gründen vor der Anwendung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen.

Da nun die Beschaffenheit der Schwefelnatriumlösung von wesentlichem Einfluss bei der Ausführung der Methode ist, so haben wir es vorgezogen, dieselbe nach folgendem Verfahren selbst darzustellen. Aus Alkohol gereinigtes Natronhydrat wird in solcher Menge in Wasser gelöst, dass die Lösung ein spec. Gewicht von etwa 1.35 besitzt. Die Flüssigkeit wird in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte bei Luftabschluss mit möglichst reinem Schwefelwasserstoffgas gesättigt bis keine Volumvermehrung mehr zu beobachten ist. Das Schwefelwasserstoffgas leitet man zur Reinigung durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und sodann durch mehrere mit Baumwolle oder Watte beschickte Glasröhren. Nach vollständiger Sättigung filtrirt man die Lösung von dem ausgeschiedenen Niederschlage ab und vermischt sie mit der anderen Hälfte der Natronhydratlösung. In das Gemisch beider leitet man wiederum bei Luftabschluss Schwefelwasserstoffgas bis zur vollkommenen Sättigung und filtrirt sodann aufs neue. Das schwach gefärbte Filtrat dampft man in einer geräumigen Platin- oder dünnen Porzellanschale über lebhaftem, freien

Feuer möglichst schnell ein. Die Flüssigkeit siedet ohne jedes Stossen, wenn man eine Platinspirale hineingibt. Sobald sich auf der Oberfläche eine dünne Krystallhaut ausscheidet, unterbricht man das Sieden und füllt die Flüssigkeit noch heiss in kleine mit gut eingeschliffenen Glasstopfen versehene Flaschen. Es empfiehlt sich, den Abschluss der Luft (durch geschmolzenes Paraffin) vollkommen zu machen. Die zur Trennung des Antimons von Zinn geeignete Concentration der Lösung ist erreicht, wenn dieselbe ein spec. Gew. von 1.22 bis 1.225 besitzt.

Zur Ausführung der Trennung übergiesst man die Schwefelmetalle oder den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand einer Lösung beider Metalle in einer tarirten, wohlgereinigten, möglichst glatt polirten Platinschale mit etwa 60 cc. obiger Schwefelnatriumlösung und giebt soviel einer concentrirten Lösung von reinem Natronhydrat hinzu, dass etwa 1 g NaOH in der Flüssigkeit enthalten ist. Falls die Lösung der Metalle nicht sogleich eintritt, befördert man dieselbe durch Erwärmen über einer kleinen Flamme, spült das Deckglas, mit dem man während der beschriebenen Operationen die Schale bedeckt hielt, mit 10—15 cc. Wasser ab und lässt die Flüssigkeit völlig erkalten. Danach unterwirft man dieselbe der Electrolyse, indem man entweder mit Hilfe einer Anzahl von Meidinger'schen Elementen einen Strom von 1.5—2 cc. Knallgas pro Minute erzeugt oder den Strom zweier Bunsen'schen Elemente oder einer Dynamomaschine auf genannte Stärke reducirt. Man lässt die Ausscheidung des Antimons am besten über Nacht vor sich gehen; nach zwölfstündiger Einwirkung des Stromes ist dieselbe beendet und liefert das Antimon als einen hellen, glänzenden Ueberzug, der fest an der Schale haftet.

Bei Beginn der Einwirkung des Stromes überziehen sich sofort alle von der Flüssigkeit benetzten Theile der Schale mit einem dunklen Anfluge von Antimon, welcher bald ein glänzendes, metallisches Aussehen erhält. Während der ersten Zeit der Ausscheidung erscheint die ganze Flüssigkeit durchsetzt von kleinen Gasbläschen, welche langsam aufsteigen, an der Oberfläche zerspringen und das Deckglas mit minimalen Mengen der Lösung bespritzen. Nach etwa zwei Stunden ist die Gasentwicklung beendet und die Lösung vollkommen klar. Um Verluste an Antimon zu vermeiden, empfiehlt es sich, nach dieser Zeit wiederholt einen Tropfen Wasser vom Rande des Deckglases ab, an der unteren Seite desselben über alle seine Theile gleiten und ihn schliesslich an der positiven Electrode herablaufen zu lassen.

Nach zwölfstündiger Einwirkung unterbricht man den Strom, führt die Flüssigkeit in eine zweite, wohlgereinigte und tarirte Platinschale über und spült zwei oder dreimal mit etwa 10 cc. Wasser nach. Das Antimon wird wie oben angegeben behandelt und sein Gewicht bestimmt.

Da, wie bereits in einer früheren Mittheilung berichtet wurde <sup>1)</sup> das Zinn auch aus verdünnten Lösungen in Schwefelkalium und Schwefelnatrium nur partiell, aus Schwefelammonium jedoch vollständig ausgeschieden wird, so muss zur Bestimmung desselben in der von Antimon befreiten Flüssigkeit das Schwefelnatrium in Schwefelammonium umgesetzt werden. <sup>2)</sup> Zu diesem Zwecke versetzt man die Flüssigkeit mit ca. 25 g reinem, eisenfreien Ammoniumsulfat und erwärmt in der bedeckten Schale sehr vorsichtig, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist; sodann erhält man die Lösung 15 Minuten in mässigem Sieden. Nach völligem Erkalten löst man etwa ausgeschiedenes Natriumsulfat durch Zusatz von Wasser und electrolysirt mit einem Strome von 9—10 cc. Knallgas pro Minute. Nach 4—5 Stunden hat sich alles Zinn in Form einer hellgrauen, matten, festhaftenden Schicht abgeschieden. Es wird nach dem Reinigen mit Wasser und absolutem Alkohol getrocknet und gewogen.

An dem inneren Rande der Schale setzt sich zuweilen oberhalb des ausgeschiedenen Zinns Schwefel so fest an, dass er durch Abspülen mit Wasser nicht entfernt werden kann. Letzteres gelingt doch leicht, wenn man nach dem Befeuchten mit Alkohol den Rand mit einem leinenen Tuche sanft abreibt.

Handelt es sich um Trennung der beiden Metalle in Lösungen der Polysulfide der Alkalien, so dampft man die mittelst ammoniakalischen Wasserstoffsperoxyds entfärbte Flüssigkeit fast zur Trockne giebt ca. 60 cc. Schwefelnatriumlösung und die erforderliche Menge reiner Natronlauge hinzu und verfährt, wie oben erörtert.

Die nachfolgenden Analysen-Belege (siehe auf Seite 1111) liefern ein Bild der Genauigkeit der Methode und der Anwendbarkeit derselben in allen Mengenverhältnissen der beiden Metalle.

#### Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Die auf Trennung des Arsens von den beiden anderen Metallen auf electrolytischem Wege hinzielenden Versuche haben zu einem befriedigenden Ergebnisse noch nicht geführt. Wendet man jedoch zur Abscheidung des Arsens das im hiesigen Laboratorium durch F. Hufschmidt <sup>3)</sup> modificirte Verfahren von E. Fischer <sup>4)</sup> welches wir noch etwas vereinfacht haben, an, so gestaltet sich die bislang so schwer

<sup>1)</sup> Diese Berichte, XVII, 2476.

<sup>2)</sup> Das Schwefelnatrium kann durch Schwefelkalium bei der Trennung des Antimons von Zinn nicht ersetzt werden, da letzteres bei der Umsetzung zu Schwefelammonium schwerlösliches Kaliumsulfat liefert.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2245.

<sup>4)</sup> Ann. Chem Pharm. 208, 182.

Angewendet				Gefunden					
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> pCt.	SnO <sub>2</sub> pCt.	Sb	Sn	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> pCt.	SnO <sub>2</sub> pCt.
0.11475	0.26895	29.91	70.09	0.0825	0.2112	0.1154	0.26856	30.07	70.07
0.15405	—	36.42	63.58	0.11055	0.21195	0.1546	0.2695	36.57	63.72
0.1569	—	36.84	63.16	0.1122	0.21260	0.1569	0.27035	36.84	63.48
0.1604	—	37.36	62.64	0.11475	0.2111	0.1605	0.2684	37.38	62.52
0.1620	—	37.59	62.41	0.1161	0.21025	0.1624	0.2673	37.68	62.04
0.1637	—	37.84	62.16	0.11745	0.2110	0.1643	0.2683	37.97	62.01
0.1709	—	38.35	61.15	0.1222	0.2118	0.17095	0.2693	38.86	61.23
0.17135	—	38.92	61.08	0.1233	0.2111	0.1725	0.2684	39.17	60.97
0.1742	—	39.31	60.69	0.12460	0.2111	0.1743	0.2682	39.33	60.52
0.17465	—	39.37	60.63	0.12505	0.2108	0.1750	0.2681	39.44	60.43
0.1775	—	39.76	60.24	0.12685	0.2097	0.1774	0.2666	39.74	59.73
0.1865	—	40.95	59.05	0.1332	0.2113	0.1863	0.2687	40.91	58.99
0.1868	—	40.99	59.01	0.13415	0.2120	0.1876	0.2696	41.17	59.15
0.1871	—	41.03	58.97	0.1340	0.2119	0.1874	0.2695	41.10	59.08
0.1978	—	42.38	57.62	0.1414	0.2116	0.1978	0.2691	42.38	57.65
0.1979	—	42.39	57.61	0.1416	0.2115	0.1981	0.26895	42.43	57.61
0.1988	—	42.50	57.50	0.14275	0.21175	0.1997	0.2692	42.69	57.87
0.20065	—	42.73	57.27	0.1429	0.21235	0.1999	0.2700	42.57	57.50
0.2151	0.26895	44.44	55.56	0.1542	0.2112	0.2155	0.26735	44.56	55.48
0.1604	0.1233	56.54	43.46	0.11505	0.0977	0.1609	0.1243	56.73	43.81
0.1764	—	58.86	41.14	0.1265	0.0975	0.1769	0.1240	59.04	41.37
0.1864	—	60.19	39.81	0.1333	0.0972	0.1865	0.1236	60.20	39.91
0.1944	—	61.19	38.81	0.1390	0.0988	0.1945	0.12437	61.20	39.31
0.1972	—	61.53	38.47	0.1415	0.0976	0.1979	0.1241	61.76	38.72
0.1974	—	61.55	38.45	0.1417	0.0974	0.1982	0.1239	61.80	38.62
0.2003	—	61.90	38.10	0.1431	0.0976	0.2002	0.1241	61.86	38.32
0.2014	—	62.03	37.97	0.1439	0.0964	0.2013	0.1227	61.99	37.75
0.2047	—	62.41	37.59	0.1465	0.0964	0.2049	0.1226	62.48	37.75
0.2094	—	62.94	37.06	0.1497	0.0977	0.2094	0.1243	62.94	37.36
0.1657	0.0617	72.87	27.13	0.1135	0.0487	0.1658	0.0619	72.89	27.23
0.1980	—	76.24	23.76	0.1420	0.0487	0.1986	0.0620	76.51	23.87
0.2174	—	77.89	22.11	0.1555	0.0482	0.2175	0.0613	77.93	21.96



auszuführende Analyse zu einer der einfachsten und sichersten. Liegen Schwefelmetalle zur Analyse vor, so oxydirt man mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat und verdampft die Säure im Wasserbade. Den Rückstand spült man mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einen Siedekolben von 500 bis 600 cc Inhalt, versetzt mit 20--25 cc Eisenchlorürlösung und fügt noch soviel concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass das Gesamtvolumen etwa 200 cc beträgt. Wir haben uns durch Versuche überzeugt, dass man an Stelle des Eisenchlorürs, welches schwer rein darzustellen ist, Eisenoxydsulfat anwenden kann, und Trennungen unter Anwendung von Mohr'schem Doppelsalz, von welchem ca. 25 g ausreichend sind, ausgeführt. In die chlorwasserstoffsaure Lösung der Metalle leitet man einen starken Strom von Chlorwasserstoffgas ein und setzt dies selbst nach scheinbarer Sättigung der Flüssigkeit noch mindestens eine halbe Stunde lang fort. Sodann destillirt man ohne Anwendung eines Kühlers die Lösung im Salzsäurestrom bis auf ca. 50 cc ab. Als Vorlage benutzt man zweckmässig einen Kolben von 1 Liter Inhalt, der mit 400--500 cc Wasser gefüllt ist. Wird der Kolben, während der Destillation gut gekühlt, so geht keine Spur von Arsen in eine zweite Vorlage über, selbst wenn dessen Menge, auf Anhydrid bezogen, bis 0.5 g beträgt.

In dem erhaltenen Destillate kann man, wie schon Fischer und Hufschmidt durch Versuche gezeigt haben, das Arsen als Trisulfid in der von Bunsen angegebenen Weise bestimmen. Wir haben zur Bestimmung des Arsens den folgenden Weg eingeschlagen. Aus dem mit der zweifachen Menge Wasser verdünnten Destillate wird die Luft durch einen starken Kohlensäurestrom vollständig verdrängt und das Arsen durch Einleiten von reinem Schwefelwasserstoffgas gefällt. Danach leitet man zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wiederum einen starken Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit, bis ein mit Bleiacetat getränkter Papierstreifen von den austretenden Gasen nicht mehr geschwärzt wird. Diese Operation dauert ca. 6 Stunden. Man lässt nun das Schwefelarsen sich absetzen und hebert die klare Lösung möglichst vollständig ab. Die zurückbleibende stark salzsaure Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak im Ueberschuss, wobei das Schwefelarsen in Lösung geht und kocht mit einem Ueberschuss von völlig schwefelsäurefreiem Wasserstoffsperoxyd. Die Lösung wird sodann mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise als Baryumsulfat bestimmt.

Zur Bestimmung von Antimon und Zinn wird die bei der Destillation im Siedekolben zurückgebliebene, stark salzsaure eisenhaltige Lösung mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt. Aus ihr fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Antimon und Zinn. Nach kurzem Absitzenlassen wird die Flüssigkeit durch ein Filter gegossen,

der Niederschlag mehrere Male durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen und schliesslich auf dem Filter des weiteren mit heissem Wasser behandelt, bis im Filtrat Chlorwasserstoffsäure nicht mehr nachweisbar ist. An den Wänden des Gefässes, in welchem die Fällung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen, haften oft Spuren der Schwefelmetalle fest an. Man spült daher dasselbe mit concentrirter Lösung von Schwefelnatrium aus und giesst diese auf das die Schwefelmetalle enthaltende Filter. Das Filtrat sammelt man in einer tarirten Platinschale, wäscht das Filter, auf welchem sich beim Auflösen von Schwefelantimon und -zinn immer noch Schwefeleisen abscheidet mit Schwefelnatriumlösung aus, setzt zum Filtrat die nöthige Menge reine Natronlauge und bewerkstelligt die elektrolytische Trennung von Antimon und Zinn in der oben beschriebenen Weise.

Angewendet		Gefunden	
I.		I.	
0.20350 =	31.60 pCt. $Sb_2S_3$	0.1453 Sb	0.2032 = 31.56 pCt. $Sb_2S_3$
0.26895 =	41.77 » $SnO_2$	0.2118 Sn	0.2693 = 41.83 » $SnO_2$
0.17150 =	26.63 » $As_2O_3$	0.6100 $BaSO_4$	0.1730 = 26.88 » $As_2O_3$
<hr/>		<hr/>	
0.64395	100.00		
II.		II.	
0.19720 =	30.76 pCt. $Sb_2S_3$	0.1409 Sb	0.1971 = 30.74 pCt. $Sb_2S_3$
0.26895 =	41.95 » $SnO_2$	0.2105 Sn	0.2677 = 41.76 » $SnO_2$
0.17490 =	27.29 » $As_2O_3$	0.6124 $BaSO_4$	0.1736 = 27.08 » $As_2O_3$
<hr/>		<hr/>	
0.64105	100.00		
III.		III.	
0.19970 =	30.51 pCt. $Sb_2S_3$	0.1427 Sb	0.1996 = 30.49 pCt. $Sb_2S_3$
0.26895 =	41.09 » $SnO_2$	0.2119 Sn	0.2695 = 41.18 » $SnO_2$
0.18585 =	28.40 » $As_2O_3$	0.6489 $BaSO_4$	0.1839 = 28.10 » $As_2O_3$
<hr/>		<hr/>	
0.65460	100.00		
IV.		IV.	
0.19905 =	30.40 pCt. $Sb_2S_3$	0.1420 Sb	0.1986 = 30.33 pCt. $Sb_2S_3$
0.26895 =	41.07 » $SnO_2$	0.2121 Sn	0.2697 = 41.19 » $SnO_2$
0.18680 =	28.53 » $As_2O_3$	0.6671 $BaSO_4$	0.1891 = 28.88 » $As_2O_3$
<hr/>		<hr/>	
0.65480	100.00		
V.		V.	
0.19650 =	28.80 pCt. $Sb_2S_3$	0.1407 Sb	0.1968 = 28.34 pCt. $Sb_2S_3$
0.26895 =	38.73 » $SnO_2$	0.21105 Sn	0.2684 = 38.65 » $SnO_2$
0.22890 =	32.97 » $As_2O_3$	0.81025 $BaSO_4$	0.2297 = 32.85 » $As_2O_3$
<hr/>		<hr/>	
0.69435	100.00		
VI.		VI.	
0.17970 =	26.61 pCt. $Sb_2S_3$	0.1284 Sb	0.1796 = 26.59 pCt. $Sb_2S_3$
0.26895 =	39.82 » $SnO_2$	0.2108 Sn	0.2682 = 39.71 » $SnO_2$
0.22670 =	33.57 » $As_2O_3$	0.8123 $BaSO_4$	0.2302 = 34.09 » $As_2O_3$
<hr/>		<hr/>	
0.67535	100.00		

VII.		VII.	
0.19190 =	26.50 pCt. Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.1872 Sb	0.1919 = 26.50 pCt. Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
0.26895 =	37.13 » SnO <sub>2</sub>	0.2119 Sn	0.2695 = 37.21 » SnO <sub>2</sub>
0.26340 =	36.37 » As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9881 BaSO <sub>4</sub>	0.2645 = 36.52 » As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.72425	100.00		
VIII.		VIII.	
0.18610 =	25.91 pCt. Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.1329 Sb	0.1859 = 25.87 pCt. Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
0.26895 =	37.48 » SnO <sub>2</sub>	0.2106 Sn	0.2678 = 37.28 » SnO <sub>2</sub>
0.26340 =	36.66 » As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9860 BaSO <sub>4</sub>	0.2658 = 36.84 » As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.71845	100.00		
IX.		IX.	
0.15520 =	20.29 pCt. Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.1108 Sb	0.1550 = 20.26 pCt. Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
0.26895 =	35.16 » SnO <sub>2</sub>	0.2104 Sn	0.2686 = 34.98 » SnO <sub>2</sub>
0.84070 =	44.55 » As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2200 BaSO <sub>4</sub>	0.3458 = 45.21 » As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.76485	100.00		
X.		X.	
0.17470 =	19.80 pCt. Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.1247 Sb	0.1744 = 19.77 pCt. Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
0.26895 =	30.49 » SnO <sub>2</sub>	0.2098 Sn	0.2660 = 30.15 » SnO <sub>2</sub>
0.48850 =	49.71 » As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.54865 BaSO <sub>4</sub>	0.4890 = 49.76 » As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.88215	100.00		

Aachen, 7. April 1885.

217. *Jos. Langer: Ueber isomere Sulfosäuren des Thiophens.*

(III. Mittheilung.)

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

Zur Ergänzung der von mir kürzlich über Thiophendisulfosäuren gemachten Mittheilungen habe ich noch einige weitere Versuche angestellt, über die ich mir hiermit zu berichten erlaube.

Die durch ihr Chlorid und Amid bereits gekennzeichnete  $\beta$ -Thiophendisulfosäure (aus Dibromthiophendisulfosäure<sup>1)</sup>) wurde im freien Zustande dargestellt und dann in ihr Baryumsalz übergeführt.

<sup>1)</sup> Nachzutragen ist noch, dass das in meiner ersten Abhandlung des genaueren beschriebene Dibromthiophendisulfosäureanhydrid aus Benzol umkrystallisirt, in schönen, ganz flachen Nadeln erhalten wurde.

Freie  $\beta$ -Thiophendisulfosäure,  $C_4SH_2 \begin{matrix} \leftarrow SO_3H \\ \leftarrow SO_3H \end{matrix}$ .

Verseift man das Sulfochlorid durch kochendes Wasser, so erhält man eine Lösung von Salzsäure und freier Sulfosäure. Letztere, auf dem schon des Oefteren beschriebenen Wege von der Chlorwasserstoffsäure getrennt, bildet eine gelblichweisse, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse von saurem Geschmacke und saurer Reaction. Sättigt man ihre wässrige Lösung in der Kochhitze mit kohlensaurem Baryt, so bildet sich

$\beta$ -Thiophendisulfosaures Baryum,



dasselbe krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem löslich. Zur Reinigung wurde es aus heissem Wasser unkrystallisirt. Es enthält  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser, wie folgende Analysen ergaben:

I. 0.1239 g lufttrockene Substanz verloren bei  $130^\circ C$ . getrocknet, 0.0129 g Wasser, d. i. 10.41 pCt.

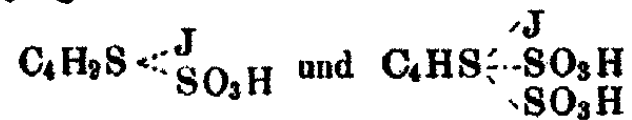
II. 0.0960 g Salz geben bei  $130^\circ C$ . 0.0101 g Wasser ab, oder 10.50 pCt.

Berechnet für  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  10.61 pCt.

Baryumbestimmung (im wasserfreien Salze): 0.111 g Substanz gaben 0.0673 g  $BaSO_4$ , entsprechend 0.03957 g Ba, also 35.65 pCt. — Berechnet: 36.14 pCt.

Ich habe ferner die Versuche, Jodthiophen zu sulfuriren, auch dahin abgeändert, dass ich diesen Körper allmählich in rauchende Schwefelsäure eintropfen liess. Die Sulfurirung geht hier ziemlich glatt vor sich, und es entwickeln sich bei langsamem und vorsichtigem Arbeiten keine, oder nur wenig Joddämpfe. Man schüttelt um und giesst dann das Reaktionsgemisch in Wasser, worin sich dasselbe mit grünlichbrauner Farbe löst. Da Vitriolöl im Ueberschusse angewendet worden war, vermuthete ich, dass sich nur Disulfosäure bilden würde. Das scheint jedoch nicht der Fall zu sein; denn die Analyse eines auf diesem Wege durch nachherige Entjodung der gebildeten Jodsulfosäure gewonnenen Amides zeigte einen Stickstoffgehalt von 9.87 pCt. gegenüber 8.59 pCt. Stickstoff für ein Mono- und 11.57 pCt. Stickstoff für ein Disulfosäureamid, so dass also wahrscheinlich ein Gemenge von Mono- und Disulfosäure vorliegt. Es wird daher jedenfalls nöthig sein, die Bedingungen der Sulfurirung des Jodthiophens

noch genauer zu studiren, wenn man sicher zu einer oder der andern von den beiden, jüngst von mir beschriebenen Säure:



gelangen will.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

218. R. Ulbricht: Zur Gerbstoffbestimmung nach der Löwenthal'schen Methode.

(Eingegangen am 14. April.)

Auf S. 1373 des 15. Jahrganges dieser Berichte theilten die Herren C. Counciler und J. v. Schroeder mit, dass das von Neubauer angenommene Reduktionsverhältniss zwischen der Oxal- und Galläpfelgerbsäure und dem Kaliumpermanganat (63 : 41.2) zu hoch sei und dass sie dasselbe zu 63 : 34.19 — 34.30 gefunden hätten. Aus einem »Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung« von Dr. C. Counciler »Nebst einer kritischen Originaluntersuchung über die Löwenthal'sche Methode« von Dr. J. v. Schroeder (Cassel 1885, Verl. v. Th. Förster) ist nun zu ersehen, dass das oben berührte Verhältniss ein innerhalb weiter Grenzen schwankendes und von der Versuchsausführung abhängiges ist.

Ich sehe mich nun genöthigt, hierzu zu bemerken, dass ich schon in Bd. 3 d. Annal. Oenol. ganz ausdrücklich die Umstände hervorgehoben habe, welche auf die Resultate nach Löwenthal-Neubauer's Methode ausgeführter Gerbstoffbestimmungen von Einfluss sind.<sup>1)</sup> An demselben Orte habe ich gesagt: »Ich ziehe es vor, den Titer des Permanganates auf Eisendoppelsalz oder Oxalsäure zu stellen, einstweilen aber der Gerbsäureberechnung die Neubauer'sche Relation . . . zu Grunde zu legen, weil dann später, wenn unsere Kenntnisse über die Gerbsäure und den Farbstoff im Weine genauere sein werden, die Resultate älterer Analysen umgerechnet werden können, was bei Titerstellungen auf Tannin unmöglich ist.«

<sup>1)</sup> Hr. Prof. Dr. J. v. Schroeder theilte mir mündlich mit, dass es ihm nicht gelungen wäre, sich meine Originalmittheilung zu verschaffen.

Gegen die von v. Schroeder empfohlene »Cubikcentimetermethode«, bei welcher die Permanganatlösung in einzelnen ganzen Cubikcentimetern zugesetzt und zwischen jedem Zusatze 5—10 Secunden lang umgerührt wird, habe ich nichts einzuwenden. Aber es ist mir nie schwer gefallen, bei der »Tröpfelmethode« den Zusatz so zu reguliren, dass auf die Minute 80—85 Tropfen oder 5—5.5 ccm entfielen, und habe ich es auch nie ermüdend gefunden, die Flüssigkeit etwa 4 Minuten lang ununterbrochen in mässiger Bewegung erhalten zu müssen.

Dagegen kann ich mich mit der Forderung der Titerstellung auf Tannin in der von v. Schroeder empfohlenen Ausführungsweise nicht einverstanden erklären. Die Eingangs erwähnte Commission wünscht, dass jedes Laboratorium eine, besser zwei Sorten möglichst reinen Tannins vorräthig hält, von Zeit zu Zeit den Trockensubstanzgehalt derselben bestimmt, ebenso zeitweise den Wirkungswerth zwischen Tannintrockensubstanz und Kaliumpermanganat feststellt und die 1 ccm Permanganatlösung entsprechende Tannintrockensubstanz mit 1.048 multiplicirt, um zu der 1 ccm Permanganatlösung entsprechenden Menge »durch Haut fällbaren Gerbstoffs« zu gelangen.

Zuerst die Frage: Ist die organische Substanz in Tannin mit 12—15 pCt. Feuchtigkeit ein so ganz unveränderlicher Körper, auch dann, wenn der Titer der Permanganatlösung, wie v. Schroeder fand, selbst 1 Jahr lang völlig unveränderlich ist und so die Tanninprobe Jahre alt werden kann?

v. Schroeder hat den Wirkungswerth von 1 ccm Permanganatlösung gegenüber der Tannintrockensubstanz (A) und dem »durch Haut fällbaren Gerbstoff« für 6 sehr reine Tanninsorten des Handels festgestellt, die dazu gehörigen Quotienten  $B:A = C$  berechnet, und schlägt nun vor, die Titerstellungen mit Tannin vorzunehmen, dessen Trockensubstanz nicht mehr als 5 pCt. durch Haut nicht fällbare organische Substanz enthält, und den erhaltenen Werth mit 1.048 zu multipliciren. Obwohl der von v. Schroeder beobachtete Mittelwerth (1.048) von den Einzelwerthen (1.063—1.038) nicht viel abweicht, können diese kleinen Differenzen doch immer noch, z. B. für Vallonia, Abweichungen von +0.3 pCt., d. h. zu Gunsten des Käufers, aber auch von -0.2 pCt., d. h. zu Gunsten des Verkäufers, bedingen.

Ich weiss recht wohl, dass solche Differenzen heute bei Gerbmaterien zulässig sind. Ich bin aber auch der Ansicht, dass gerade da, wo es so schon ohne Fehler nicht abgeht, jeder bekannte Fehler zu vermeiden ist, wenn seine Beseitigung ohne alle Schwierigkeiten, ohne Einführung von Weitläufigkeiten oder von neuen Fehlerquellen geschehen kann.

Es sollten darum einige bei Gerbstoffbestimmungen viel betheiligte Chemiker sich vereinigen, um die Beziehung zwischen »durch

Haut fällbarem Gerbstoffe« und Tannintrockensubstanz einerseits und Kaliumpermanganat andererseits unter Verwendung reiner Handelstannine und möglichst rein dargestellter Galläpfelgerbsäure, sowie unter strenger Einhaltung gewisser Durchführungseinzelheiten, nochmals festzustellen, zugleich auch, um unter denselben Verhältnissen den Eisen- oder Oxalsäurewerth<sup>1)</sup> des Permanganates, d. h. der verwendeten Permanganatlösung, zu ermitteln. Sollten diese Bestimmungen, woran gar nicht zu zweifeln ist, darthun, dass bei strenger Einhaltung bestimmt vorgeschriebener Versuchseinzelheiten der Sauerstoffverbrauch »des fällbaren Gerbstoffs« und das Verhältniss des Eisen- oder Oxalsäurewerthes des Permanganates zum Wirkungswerthe des Letzteren gegenüber »fällbarem Gerbstoff« innerhalb sehr enger Grenzen schwanken, so wäre zu bestimmen, dass die Titerstellung der Permanganatlösung mit Eisen oder Eisendoppelsalz oder Oxalsäure, am besten wohl mit Kaliumtetraoxalat zu geschehen, die Berechnung des »fällbaren Gerbstoff«-Werthes aber mit Hülfe des festgestellten Verhältnisses zu erfolgen hat.

Dann fällt der oben erwähnte, kleine Fehler fort; dann hört die Auswahl zwischen den Handelstanninen auf; dann ist die durch etwaige Veränderung des Tannins während der Aufbewahrung bedingte Unsicherheit beseitigt; dann arbeiten alle Chemiker, welche die Methode angenommen, in völlig gleicher Weise und müssen darum auch alle aus der Methode herleitbaren Differenzen verschwinden; dann ist der gehandelte oder verarbeitete »fällbare Gerbstoff« etwas in chemischem Sinne scharf Bestimmtes, und wenn später unsere Kenntnisse über die Gerbstoffe in den verschiedenen Gerbmaterien, im Weine, Hopfen, Thee u. s. w. sich erweitert haben, so sind wir jeder Zeit in der Lage, die Ergebnisse von früher in die später gebräuchliche Ausdrucksweise zu übersetzen.

Schliesslich wird ja doch Nichts übrig bleiben, und ich meine, wir sind schon so weit, diese Arbeit in Angriff nehmen zu können, als dass wir nach vorher vereinbartem Plane versuchen, die Gerbstoffe (und Farbstoffe) der oben genannten Körper in möglichster Reinheit herzustellen und mit ihrer Hülfe alle jene Eigenschaften, Beziehungen und Werthe festzustellen, welche bei der Analyse in Betracht kommen.

Zu den Ausführungen v. Schroeder's bemerke ich noch, dass Titerstellungen der Permanganatlösung auf Eisen oder Oxalsäure weit grössere Uebereinstimmung der Resultate ergeben, als Titerstellungen nach Löwenthal's Methode, und dass es beim Eisendoppelsalze und

<sup>1)</sup> Nach E. Meissl's Vorgange wurde von mir mit Vortheil das nicht hygroskopische, bei Zimmertemperatur nicht verwitternde Kaliumtetraoxalat verwendet.

Tetraoxalate, wenn sie nur einmal rein hergestellt und sachgemäss aufbewahrt wurden, nur der Abwägung bedarf, um Lösungen von bestimmtem Gehalte herzustellen. Die Lösung des Oxalates hält sich im sterilisirten Zustande mindestens 14 Tage unverändert. Ich empfehle, auch die Indigolösung zu sterilisiren und dadurch haltbarer zu machen.

Dresden, im April 1885.

219. Otto N. Witt: Ueber eine neue Gruppe von Farbstoffen.  
(Eingegangen am 15. April.)

Erhitzt man das von Nölting und mir beschriebene<sup>1)</sup> Amidoazoderivat des Paratoluidins vom F. P. 118.5 mit den salzsauren Salzen primärer aromatischer Basen, so findet Farbstoffbildung statt. Die Reaktion ist meist eine ziemlich complicirte und schliesst sich in ihrem Verlaufe in den meisten bis jetzt untersuchten Fällen der Indulinbildung aus salzsaurem Anilin und Amidoazobenzol an; d. h. die primäre Base wird, unter gleichzeitiger Reduktion des Amidoazokörpers zu einer Reihe von complicirteren wasserstoffärmeren Körpern condensirt. Eine Ausnahme von dieser Regel findet statt, wenn man das neue Amidoazotoluol mit salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin erwärmt. Das Produkt der Reaktion ist ein einheitliches, eine Base, welche in keinem Zusammenhang mit den Körpern der Indulingruppe steht.

Zur Darstellung des neuen Körpers vermengt man 13 g Amidoazotoluol, F. P. 118.5, mit 18 g salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin und fügt als Lösungsmittel noch etwa 50–60 g freies Naphtylamin hinzu. Man erwärmt nun so lange auf dem Wasserbade oder auf freiem Feuer bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur, bis die anfangs grüne Farbe des Gemisches in eine orangerothe übergegangen ist. Das noch warme Gemisch wird mit einer zur Absättigung der vorhandenen Salzsäure genügenden Menge Natronlauge versetzt und dann mit etwa dem 3–4 fachen Volum Alkohol vermischt. Beim Erkalten scheidet sich der neue Körper, gemischt mit Kochsalz, aus. Derselbe wird abgesaugt, durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge und mit Wasser vom Kochsalz befreit und bildet alsdann ein krystallinisches Pulver von hochgelber Farbe. Man erhält an Gewicht etwas mehr als das angewandte Amidoazotoluol; eine gewisse Menge bleibt noch in den alkoholischen Mutterlauge gelöst.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 77.



Das neue Produkt ist in reinem Alkohol sehr schwer löslich, etwas leichter in Amylalkohol, am besten aber in Anilin, aus welchem man es auch am Bequemsten behufs vollständiger Reinigung umkry-  
stallisirt. Man erhält es alsdann in Form schimmernder, wohl aus-  
gebildeter Nadeln von reingelber Farbe, welche, der Analyse unter-  
worfen, die Zusammensetzung des Körpers als



ergaben.

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	79.56	79.60	79.91	79.79 pCt.
H	4.97	5.55	5.42	— »
N	15.47	—	—	— »

Die alkoholischen, namentlich aber die ätherischen Lösungen des neuen Körpers zeigen eine ausserordentlich schöne, leuchtend grüne Fluorescenz und erinnern lebhaft an die ätherische Lösung der Phosphinbase.

Sehr auffallend ist das Verhalten des Körpers zu concentrirter Schwefelsäure. Er löst sich in derselben mit reinrother Farbe; bei langsamem Wasserzusatz schlägt die Färbung in schwarz, dann in ein glänzendes Grün um, um schliesslich, bei starker Verdünnung bleibend roth zu werden.

Von den verschiedenen durch dieses Farbenspiel angedeuteten Salzreihen der neuen Base lassen sich bloss die am schwächsten gesäuerten in festem Zustande darstellen und auch diese sind so wenig stabil, dass sie schon durch reines Wasser eine theilweise Zersetzung erleiden. Das salzsaure Salz bildet granatrothe, verfilzte Nadeln mit Bronzeglanz, das schwefelsaure Salz ist ein krystallinischer, schwerlöslicher rother Niederschlag. In angesäuertem Wasser lösen diese Salze sich mit scharlachrother Farbe. Diese Lösungen färben die Gespinnstfasern schön scharlachroth. Beim Waschen, namentlich aber beim Seifen schlägt diese Farbe in ein reines Gelb um, ohne von der Faser abzufallen. Aus den Lösungen der Salze fallen Alkalien die freie Base in schwefelgelben, amorphen Flocken, welche sich in diesem Zustande besonders leicht mit der beschriebenen prächtigen Fluorescenz in Aether lösen.

Rauchende, nicht aber gewöhnliche Schwefelsäure führt die neue Base bei der Temperatur des Wasserbades in eine, bei Gegenwart von Schwefelsäure schwerlösliche Sulfosäure über, deren Natriumsalz aus Alkohol in feinen, orangegelben, wolligen Nadeln krystallisirt; während das Baryumsalz sowohl in Wasser wie Alkohol sehr schwerlösliche Drusen bildet. Diese Sulfosäure färbt Seide in essigsaurer Lösung schön orange.

Die neue Base löst sich leicht in erwärmtem Essigsäureanhydrid. Die Lösung erstarrt sehr bald zum citronengelben Krystallbrei. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet die Acetylverbindung einen blassgelben Filz haarförmiger Krystalle.

Die durch die Analyse festgestellte Zusammensetzung des Körpers lässt in demselben ein safraninartiges Derivat des Orthotoluylendiamins vermuthen; auch einige der beobachteten Eigenschaften erinnern an die Saffranine, während die meisten derselben von denen der Saffranine ganz verschieden sind. Ein Versuch, denselben Farbstoff durch Oxydation eines Gemisches gleicher Moleculen Orthotoluylendiamin, Paratoluidin und  $\alpha$ -Naphthylamin darzustellen, gab negative Resultate.

Die beschriebene Reaction beschränkt sich nicht auf das Amidoazotoluol vom F. P. 118.5, sondern ist allen Amidoazokörpern gemeinsam, welche eine Amidogruppe in der Orthostellung zur Azogruppe enthalten. Sie tritt ein bei allen vom  $\beta$ -Naphthylamin sich ableitenden Amidoazokörpern, sowie namentlich auch bei allen Chrysoïdinen. Es scheint daher als ob man diese Reaction zur Bestimmung der Stellung eines Amidoazokörpers benutzen könnte. Man braucht denselben nur mit etwas  $\alpha$ -Naphthylamin und salzsaurem Naphthylamin zu erwärmen. Wird die Mischung roth und schlägt die Farbe beim Zusatz von Natronlauge und Alkohol in gelb mit grüner Fluorescenz um, so kann man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen einer Orthoamidoazoverbindung schliessen.

Das weitere Studium dieser Reaction bleibt vorbehalten.

Mannheim, 11. April 1885.

**220. Ad. Claus und Fr. Mann: Ueber Ortho-Aethylmethylbenzol.**

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. April.)

Von den äthylirten Toluolen ist die Orthoverbindung bis heute noch nicht beschrieben: Wir haben dieselbe schon vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> auf dem Wege der Fittig'schen Synthese aus Orthobromtoluol, Bromäthyl und Natrium in ätherischer Lösung dargestellt.

Das zu unseren Versuchen dienende *o*-Bromtoluol war aus reinem Orthotoluidin durch die Diazoreaction bereitet. Es zeigte den constanten Siedepunkt: 180.5—181° C. (uncorr.).

<sup>1)</sup> Fr. Mann, Inaug.-Diss., Freiburg i. B. 1878.

	Gefunden	Berechnet
C	49.17	49.12 pCt.
H	4.28	4.09 »
Br	46.98	46.79 »

Bringt man in die Lösung gleicher Gewichtstheile dieses Bromids und Bromäthyls in der fünffachen Menge Aether Natrium in dünnen Scheiben, so beginnt nach kurzer Zeit die Reaction, die sich allmählig so steigert, dass, um das Abdestilliren des Aethers und Bromäthyls zu vermeiden, ein Abkühlen des Reaktionsgefäßes nöthig wird; zuletzt wird nach Zusatz einiger frischer Natriumstückchen, um alles Bromid vollkommen zu zersetzen, noch eine halbe Stunde am aufrechtstehenden Kühler zum Sieden erhitzt.

Das durch wiederholtes Fractioniren gereinigte Ortho-Aethylmethylbenzol ist ein farbloses Oel mit den allgemeinen Eigenschaften dieser conjugirten Kohlenwasserstoffe. Es siedet constant bei 158—159° C. <sup>1)</sup> (uncorr.); sein spec. Gewicht bei 16° C. beträgt 0.8731; es kann auf -17° C. abgekühlt werden, ohne zu erstarren. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	89.79	89.84	90 pCt.
H	10.17	10.15	10 »

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 und 4 Theile Wasser) entsteht neben Nitroprodukten leicht Orthotoluylsäure; auch beim Oxydiren mit verdünnterer Salpetersäure (1 Theil Säure vom spec. Gewicht 1.4 und 6 Theile Wasser) werden, wenn auch in geringerer Menge, stets nitrirte Nebenprodukte erhalten.

Die in üblicher Weise gereinigte Säure, vollkommen weiss, zeigte den constanten Schmelzpunkt 103° C. (uncorr.) und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

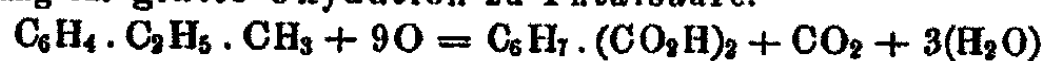
	Gefunden		Berechnet	
C	70.52	70.62	C	70.58 pCt.
H	5.99	6.08	H	5.88 »

Von Chromsäure wird der Kohlenwasserstoff leicht unter lebhafter Kohlensäureentwicklung oxydirt; aber eine vollständige Oxydation zu Kohlensäure, wie sie gewöhnlich für derartige, in der Orthostellung alkylirte Benzolderivate angegeben wird, tritt nicht ein. Beweisen das einmal die von uns ausgeführten quantitativen

<sup>1)</sup> Danach dürfte sich wohl für den gewöhnlich zu 161—162° C. angegebenen Siedepunkt des Paraäthyltoluols eine Correctur erwarten lassen.

Bestimmungen der erzeugten Kohlensäure, die stets beträchtlich unter der Berechnung ausfielen, so konnten andererseits auch in der Reaktionsmasse als Oxydationsprodukte organische Säuren nachgewiesen werden; freilich bei den geringen, von uns zur Oxydation gebrachten Mengen unseres Kohlenwasserstoffes waren die Ausbeuten an letzteren zu klein, um ihre nähere Definition zu gestatten — nur Spuren von Terephtalsäure konnten mit voller Sicherheit constatirt werden.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung das Ortho-Aethyltoluol in Phtalsäure überzuführen, wie das die Analogie mit Orthoxytol wohl erwarten liess, ist uns nicht gelungen. Die Einwirkung einer 3—4 procentigen Permanganatlösung stellt sich erst beim Erwärmen auf 60—70° C. ein, geht dann aber unter lebhafter Kohlensäurebildung fort, einerlei ob man diese Temperatur einhält, oder zum Kochen erhitzt. Bei Anwendung von 2 g des Aethyltoluols konnten nach und nach — allemal nach eingetretener Entfärbung eine neue Portion — 25 g übermangansaures Kali zugegeben werden, ohne dass damit der Kohlenwasserstoff vollständig verschwunden gewesen wäre, während nach der Gleichung für glatte Oxydation zu Phtalsäure:



auf 2 g Aethyltoluol nur 14.6 g Permanganat erfordert werden. In den Oxydationsflüssigkeiten konnten stets geringe, aber immerhin bestimmbare Mengen von Terephtalsäure nachgewiesen werden.

Natürlich glaubten wir Anfangs, die Entstehung dieser Säure einer Verunreinigung unseres Orthoäthyltoluols durch etwas Paraverbindung zuschreiben zu müssen; allein als wir unsere Versuche mit neuem, unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln dargestelltem Kohlenwasserstoff, der bei der Oxydation mit Salpetersäure auch keine Spur von Paratoluylsäure lieferte, wiederholten, gelangten wir zu dem gleichen Resultat; und da es uns bei diesen wiederholten Versuchen gelang, nachzuweisen, dass aus demselben Ortho-Aethyltoluol bald mehr, bald weniger Terephtalsäure erhalten wird, je nachdem man in verdünnterer Lösung langsamer, bald in concentrirterer Lösung stürmischer oxydirt, so dürfte damit die Annahme, dass diese Säure ihre Entstehung bei unserer Reaktion einer Verunreinigung unserer Orthoverbindung zu verdanken habe, wohl als ausgeschlossen zu betrachten sein; und die Bildung der Terephtalsäure muss dann auf eine sekundäre Reaktion zurückgeführt werden, derart dass sich einzelne, bei der Oxydation des Aethyltoluols abgespaltene Carboxylreste an blosgelegte Benzolreste in Parastellung anlagern, in der nämlichen Weise, wie ja auch die Entstehung von Benzoësäure und Terephtalsäure bei der forcirten Oxydation des Benzols erklärt werden muss.

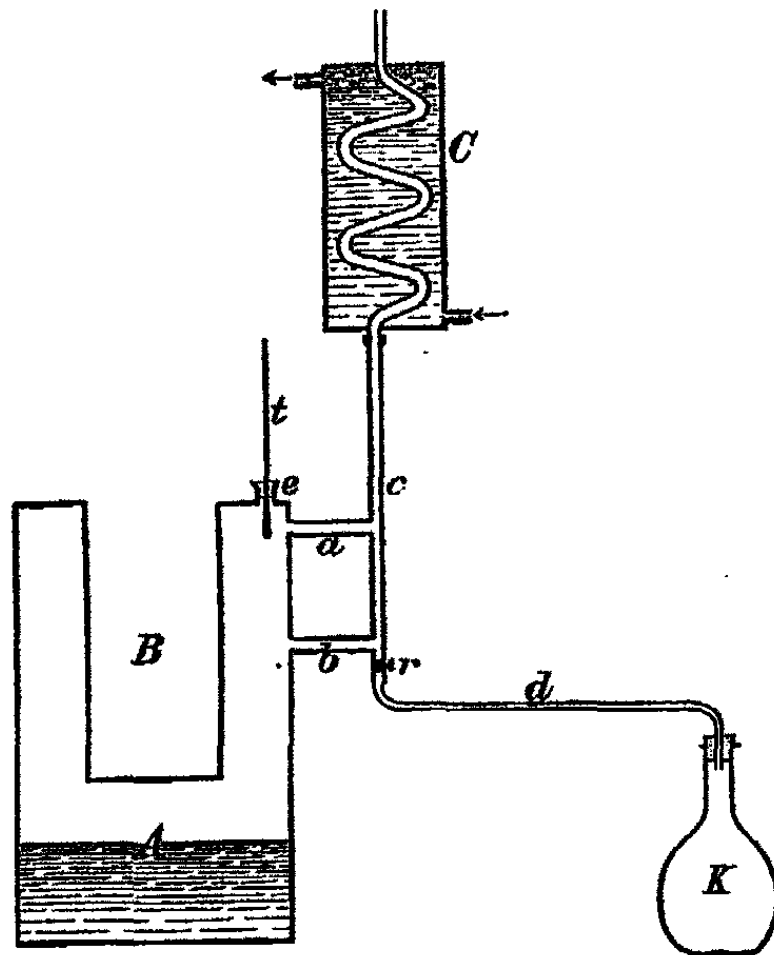
Wie aus dem Vorstehenden sich ergibt, scheint die Oxydationsregel für die in Orthostellung alkylirten conjugirten Kohlenwasserstoffe nicht so einfach zu sein, und ich beabsichtige diese Oxydationsvorgänge an homologen Verbindungen weiter zu verfolgen.

Freiburg, den 10. April 1885.

221. A. Fock: Ueber einen neuen Thermoregulator.

(Eingegangen am 10. April.)

Zur Herstellung hoher, sowohl beliebig constanter, als auch beliebig gleichmässig variabler Temperaturen dürfte sich für manche experimentellen Aufgaben ein Apparat empfehlen, der in Nachfolgendem dem Principe nach beschrieben werden soll.



A (s. d. Fig.) ist ein cylindrisches Blechgefäss, in das ein anderes B fest eingelöthet ist, so dass der Raum zwischen denselben allseitig abgeschlossen wird und nur durch die kurzen Rohrstücke a und b mit

der Röhre *o* in Verbindung steht. An diese schliesst sich oben ein Rückflusskühler *o* (am besten ein Schlangenkühler); unten ist dieselbe durch den Hahn *r* zu schliessen bzw. unter Vermittlung des Rohres *d* mit dem Auffangkolben *k* in Verbindung zu setzen. *e* ist eine Oeffnung für das Thermometer *t*; sie dient gleichzeitig zum Einführen einer geeigneten Flüssigkeit in das Gefäss *A*. Beschickt man sodann das Gefäss *B* mit hochsiedenden Substanzen, wie Paraffin, Olivenöl oder einer leichtflüssigen Metalllegirung, so würden dieselben, wenn man bei geschlossenem Hahn *r* die Flüssigkeit in *A* zu lebhaftem Sieden bringt, die constante und durchaus gleichmässige Temperatur des Dampfes annehmen. Wählt man als Flüssigkeit für das Gefäss *A* keine einheitliche Substanz von constantem Siedepunkt, sondern etwa Petroleum, so ist man dadurch im Stande jede Temperatur, soweit sie das Quecksilberthermometer angiebt, constant herzustellen und gegebenenfalls gleichmässig zu steigern. Wünscht man z. B. eine Temperatur von *n* Grad, so hat man so lange abzudestilliren, d. h. den Hahn *r* offen zu halten, bis das Thermometer *t* die Temperatur *n* anzeigt, alsdann schliesst man den Hahn *r*, so dass das condensirte Destillat in das Gefäss *A* zurückfliesst, und die Temperatur in *B* wird langsam und gleichmässig folgen bis sie den Grad *n* erreicht hat. Um auch mit Petroleum eine möglichst grosse Constanz der Temperatur zu erzielen, ohne dass man nöthig hat die Heizflamme zu reguliren empfiehlt es sich eine passende Fraktion aus demselben zu verwenden, welche ja mit Hülfe des Apparates selbst leicht herzustellen ist. So wurden mit einer solchen Fraktion, welche nur Bestandtheile enthält, die innerhalb eines Temperaturintervalls von 40—50° sieden, nach jeder Richtung befriedigende Resultate erzielt. Die Temperaturdifferenzen der verschiedenen Theile des Bades *B* beliefen sich höchstens auf 0 bis 0.2° C., obwohl in keiner Weise geführt wurde.

Der Apparat dürfte für manche Zwecke, wo es sich um die Herstellung eines Bades von möglichst gleichmässiger constanter Temperatur handelt, z. B. bei genauen Thermometervergleichen, bei Ausdehnungsbestimmungen u. s. w. vorzügliche Dienste leisten. Auch zu genauen Schmelzpunktsbestimmungen empfiehlt er sich sehr, indem man mit Hülfe desselben im Stande ist, die Temperatur beliebig langsam und gleichmässig zu steigern, je nachdem man den Hahn *r* mehr oder weniger öffnet, also mehr oder weniger von dem condensirten Destillat abfließen kann. Dass man es hierbei mit einem undurchsichtigen Gefäss zu thun hat, dürfte nicht so sehr als Uebelstand empfunden werden, da man sich bei genaueren Bestimmungen doch wohl meistens derjenigen Methoden bedienen wird, bei denen der Moment des Schmelzens durch ein elektrisches Signal gekennzeichnet ist. Indessen lässt sich der Vorgang des Schmelzens auch hier sehr wohl beobachten, wenn man nur dicht über dem Apparat einen kleinen Spiegel anbringt, der

ca. 45 Grad gegen die Horizontale geneigt ist. Bei geeigneter Beleuchtung wird man sodann den Moment des Schmelzens im Spiegel sehr wohl erkennen und gleichzeitig ein in das Bad eingesenktes Thermometer bequem verfolgen können.

Lässt man das Gefäss *B* leer und verschliesst selbiges in passender Weise etwa durch einen grossen Kork, so erhält man ein Luftbad von aussergewöhnlicher Constanz und Gleichmässigkeit, welches das bisher in dieser Beziehung mit Hülfe von Thermoregulatoren Erreichte (wenigstens soweit es höhere Temperaturen betrifft) sehr erheblich übertreffen dürfte und in Bezug auf Zuverlässigkeit der Funktionirung sowie Sicherheit und Schnelligkeit der Einstellung nichts zu wünschen übrig lässt.

Hinsichtlich der Grösse, Form und Gestalt lässt sich der Apparat leicht der näheren Bestimmung anpassen. Handelt es sich nur um Temperaturen bis zu 170—180 Grad, so genügt es, wenn derselbe aus Weissblech hergestellt, gut gefalzt und weich gelöthet wird, so dass der Preis desselben ein geringer bleibt. Kommen dagegen höhere Temperaturen in Betracht, so muss der Apparat hart gelöthet sein und damit steigt der Preis desselben erheblich.

Berlin, den 8. April 1885.

#### 222. C. Graebe: Ueber $\beta$ -Sulfophtalsäure.

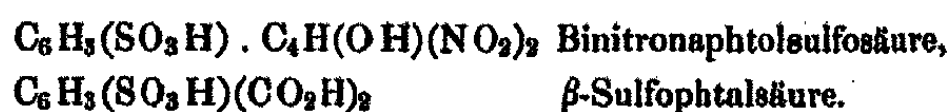
(Eingegangen am 15. April.)

Bei einer in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung über Naphtolgelb *S*. hatte Lauterbach<sup>1)</sup> vor einigen Jahren gefunden, dass die Bintronaphtolsulfosäure bei der Oxydation keine Phtalsäure liefert, er hatte aber damals nicht festgestellt, welches Produkt bei dieser Oxydation entsteht. In der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wurde diese Reaktion genauer verfolgt und gelangten die Herren Fr. Müller und R. Laiblin zur Entdeckung einer Sulfosäure, welche sich in eine Fluoresceinsulfosäure und in Eosine verwandeln lässt.

Die analytische Untersuchung dieser Sulfosäure bot Schwierigkeiten, da sie syrupförmig erhalten wurde und nur schlecht krystalli-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2028.

sirende Salze lieferte. Das Barytsalz gab Zahlen, die es zweifelhaft erscheinen liessen, ob die Säure als Sulfophtalsäure oder Oxysulfophtalsäure aufzufassen sei. Aus der Zusammensetzung der Fluoresceinsulfosäure, die leichter zu krystallisiren ist, folgt aber, dass das Oxydationsprodukt der Binitronaphtolsulfosäure, deren Kalisalz das Naphtolgelb S. bildet, der Hauptmenge nach aus Sulfophtalsäure besteht. Bestätigt wird dies noch durch das Verhalten derselben in der Natronschmelze. Es entsteht  $\beta$ -Oxyphtalsäure. Obige Sulfosäure ist daher  $\beta$ -Sulfophtalsäure und es wird durch dieses Resultat die in der Arbeit von Lauterbach ausgesprochene Ansicht, nach der in der Binitronaphtolsulfosäure die Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  in dem einen Kern und das Hydroyl und die Azotyle in dem anderen enthalten sind, bestätigt.



Eine frühere Mittheilung über diese Säure war unterblieben, da von Seiten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik erst festgestellt werden sollte, ob eine praktische Verwendung der aufgefundenen Reaktionen sich ergeben würde.

Die aus der Sulfosäure dargestellten Farbstoffe haben einen technischen Werth nicht erlangt, ich theile daher jetzt die wesentlichsten Resultate über  $\beta$ -Sulfophtalsäure mit.

Das Kalisalz derselben ist inzwischen auf einem anderen Wege von Remsen und Comstock<sup>1)</sup> erhalten worden. Diese Chemiker erhielten dasselbe bei der Oxydation von  $\beta$ -Naphtalinsulfamid. Was bisher von denselben mitgetheilt ist, ermöglicht es nicht die Säuren aus Binitronaphtolsulfosäuren und aus  $\beta$ -Naphtalinsulfamid zu vergleichen. Da aber nur zwei Sulfophtalsäuren möglich sind und aus  $\alpha$ -Naphtalinsulfamid nach Remsen und Comstock eine Sulfophtalsäure entsteht, die in  $\alpha$ -Oxyphtalsäure übergeht, so ist es wohl als sicher anzunehmen, dass obige  $\beta$ -Sulfophtalsäure dem  $\beta$ -sulfophtalsauren Kali von Remsen und Comstock entspricht.

Zur Darstellung der  $\beta$ -Sulfophtalsäure wird die wässrige Lösung der Binitronaphtolsulfosäure auf dem Wasserbad erwärmt und mit Salpetersäure von 1.3 sp. Gew. versetzt. Die Reaktion vollzieht sich rasch unter Aufschäumen. Es ist, wie auch aus der Zusammensetzung sich ergibt, verhältnissmässig nur wenig Salpetersäure zur Oxydation erforderlich. Die Sulfophtalsäure hinterbleibt als hellgelb gefärbter Syrup, der auch nach längerer Zeit nicht krystallisirt. Er löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2296.



Zur Trennung von geringen Mengen Schwefelsäure und Oxalsäure verwandelt man die Säure in das Barytsalz. Letzteres ist schwierig zu krystallisiren und bleibt leicht gelblich gefärbt. Bei einer grossen Zahl von Analysen des bei 220—240° getrockneten Salzes wurde meist etwas zu wenig Baryt und Kohlenstoff gefunden. Der Baryumgehalt betrug 44—45 pCt. statt der berechneten Menge von 45.8 pCt. und entsprach so besser dem Barytsalz einer Oxysulfophtalsäure, für welche sich 45 pCt. berechnen.

Bei einer Probe, die wiederholt krystallisirt war und die dann im Kohlensäurestrom bei 260—270° getrocknet wurde, stimmten aber die Zahlen mit den für eine Sulfophtalsäure berechneten, wie Analyse I zeigt. Analyse II entspricht einem Salz, welches im Luftbad bei 250° getrocknet war.

	Berechnet	Gefunden	
	für $(C_6H_3(CO_2)_2SO_3)_2Ba_3$	I.	II.
C	21.41	21.67	20.83 pCt.
H	0.67	1.08	0.87 »
Ba	45.82	45.42	45.02 »

Das lufttrockene Baryumsalz entspricht in Bezug auf den Baryumgehalt genau einem Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser. Der Kohlenstoffgehalt wurde auch hier etwas zu gering gefunden.

	Berechnet	Gefunden	
	für $(C_6H_3(CO_2)_2SO_3)_2Ba_3 + 2H_2O$		
C	19.96	19.30	18.71 — pCt.
H	1.45	1.42	1.49 — »
Ba	42.24	42.33	42.30 42.28 »

Mit obigem Krystallwassergehalt stimmt auch der Gewichtsverlust beim Trocknen des Salzes bis auf 250—270°.

	Berechnet	Gefunden	
H <sub>2</sub> O	7.43	7.02	7.2 pCt.

Herrn Rée, der die Untersuchung der  $\beta$ -Sulfophtalsäure auf meine Veranlassung wieder aufgenommen hat, ist nun gelungen die Säure krystallisirt zu erhalten. Die durch genaues Ausfällen des Baryums aus dem Barytsalz gewonnene Säure wurde längere Zeit bei 90—95° getrocknet und so in krystallinischem Zustand erhalten. Der Analyse nach enthält sie 1 Molekül Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6H_3(CO_2H)_2 \cdot SO_3H + H_2O$		
C	36.36	36.38	36.28 pCt.
H	3.33	3.33	2.89 »

Erwärmt man sie über 100° so geht 1 Molekül Wasser weg, dann bis auf 165° erwärmt trat von Neuem Wasserabspaltung ein und entspricht der Gewichtsverlust einem zweiten Molekül Wasser.

Berechnet für Verlust von		Gefunden	
1 Mol. H <sub>2</sub> O	6.64	bei 120°	6.83 pCt.
2 Mol. H <sub>2</sub> O	13.46	bei 165°	13.62 »

Die bei 120° getrocknete Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H		Gefunden	
C	39.02		38.65
H	2.55		2.58

Einer Oxysulfophtalsäure würden nur 37.3 pCt. Kohlenstoff entsprechen.

#### Fluoresceinsulfosäure.

Die Sulfophtalsäure lässt sich in Fluoresceinsulfosäure verwandeln. Ich habe eine Probe untersucht, die ich Hrn. Dr. Glaser verdanke. Die freie Säure ist in heissem Wasser ziemlich leicht, weniger in kaltem Wasser löslich. Alkohol und Methylalkohol lösen sie leicht, dagegen ist sie in Aether unlöslich. Sie krystallisiert in röthlich gelben Nadeln oder Säulen. Ihre wässrige Lösung ist gelb gefärbt und zeigt nur schwache Fluorescenz. Ihre alkalische oder ammoniakalische Lösung besitzt dagegen dieselbe intensive grüne Fluorescenz wie das Fluorescein selbst. Die Färbung der Lösung ist eine Spur röthlicher wie die der alkalischen Fluoresceinlösungen.

Die bei 100° getrocknete Säure entspricht der Formel einer Sulfosäure des Fluoresceins.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> (S O <sub>3</sub> H)		Gefunden	
C	58.25	57.80	57.51 pCt.
H	2.91	2.93	3.45 »
S	7.77	8.02	— »

Eine Oxyfluoresceinsulfosäure würde nur 56.08 pCt. Kohlenstoff und 2.80 pCt. Wasserstoff enthalten.

Die lufttrockene Fluoresceinsulfosäure verliert beim Erhitzen auf 100° 1 Molekül Wasser. Es wurden gefunden 4.3 pCt. Wasser, während sich für 1 Molekül Wasser 4.2 pCt. berechnen. Obige Säure enthält drei leicht durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome. Das durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk und Fällen des in Wasser sehr leicht löslichen Salzes mit Alkohol erhaltene Calciumsalz besitzt eine mennigrothe Farbe. Das bei 100° getrocknete Salz entspricht der Formel (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>.

Berechnet		Gefunden	
Ca	12.79		12.82 pCt.

## Oxyphthalsäure und Sulfophthalsäure.

Die Herren Müller und Laiblin haben die Sulfosäure in eine Oxysäure verwandelt und daraus Eosine dargestellt. Ich habe diese Versuche wiederholt und gleichfalls eine Säure erhalten, welche  $\beta$ -Oxyphthalsäure ist, der aber den Analysen nach eine einbasische Säure vermuthlich eine Oxybenzoësäure beigemengt ist, was noch genauer ermittelt werden soll.

Die Säure wird durch Eisenchlorid gelblich roth gefärbt, schmilzt bei  $180-183^{\circ}$  und verwandelt sich in das bei  $164^{\circ}$  schmelzenden Anhydrid.

	Berechnet für $C_8H_5(OH)(CO_2H)_2$	Gefunden	
C	52.73	53.28	53.92 pCt.
H	3.29	3.51	3.60 »

## Analyse des Anhydrids:

	Ber. für $C_8H_4O_4$	Gefunden	
C	58.54	59.07	pCt.
H	2.43	2.87	»

In Uebereinstimmung mit der Annahme, dass der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt von einer Oxybenzoësäure herrühre, ergab das Silbersalz bei einer Analyse (I) zu wenig Silber, während ein anderes Salz, das aus öfters umkrystallisirter Säure dargestellt war, die richtigen Werthe (II) lieferte.

	Berechnet für $C_8H_5(OH)(CO_2Ag)_2$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	54.54	53.96	51.22 pCt.

Oxyphthalsaures Silber enthält 40 pCt. Silber.

Genf, Universitätslaboratorium.

## 223. Walther Hempel: Zur Titration der Eisenerze.

(Kingegangen am 15. April.)

Da es bei der Verwendung der Eisenerze für den Hohofenprocess immer auf den Gesamteisengehalt ankommt, so erwächst bei der Analyse derselben gewöhnlich eine gewisse Schwierigkeit daraus, dass die beigemengte Gangart mehr oder weniger eisenhaltig ist, so dass nach dem Behandeln der Erze mit einer Säure, ein die Farbe der Eisenverbindungen zeigender Rückstand bleibt, den man nur durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron zur Lösung bringen kann. Bei genauen Analysen findet man sich daher meist in der

unangenehmen Lage diese weitläufigen Operationen ausführen zu müssen. Eine fernere Schwierigkeit bei der Analyse besteht darin, dass man es nur selten mit reinen Oxyden oder Oxydulverbindungen zu thun hat, dass vielmehr in weitaus der überwiegenden Mehrzahl der Fälle Eisenoxyd und -oxydul gleichzeitig vorhanden sind.

Bedient man sich zur Titration der Chamäleonmethode, so muss das Oxyd mittelst Zink nachträglich reducirt werden, wendet man Zinnchlorür an, so muss man das Eisenoxydul in Eisenoxyd überführen und den Ueberschuss des gebrauchten Oxydationsmittels sorgfältig entfernen. So leicht nun auch die Reduktion und die Oxydation des Eisens an sich ausgeführt werden kann, so schwierig ist es einerseits ganz eisenfreies Zink zu beschaffen, andererseits den Ueberschuss der Oxydationsmittel vollständig wegzubringen.

Alle diese Uebelstände vermeidet man ganz, wenn man die Eisenerze von Haus aus gleich aufschliesst und durch Glühen oxydirt, was noch den grossen Vorzug hat, dass gleichzeitig etwa vorhandene organische Substanzen vollständig entfernt werden.

Glüht man eisenoxydulhaltige Erze an sich bei Zutritt der Luft, so bekommt man bekanntlich niemals Oxyd, sondern nur Eisenoxyduloxyd von etwas nach der angewendeten Temperatur wechselnder Zusammensetzung; das Eisenoxyd verliert ja sogar bei sehr hohen Temperaturen einen Theil seines Sauerstoffs und geht in Eisenoxyduloxyd über.

Das Eisen verhält sich ganz anders bei Gegenwart eines Ueberschusses von Kalk, man erhält dann immer Eisenoxydkalk, es gelingt leicht durch einfaches Glühen das Eisen vollständig in Oxyd überzuführen, gleichzeitig etwa vorhandene kieselsaure Verbindungen aufzuschliessen.

Vielfache Versuche lehrten, dass noch zweckmässiger ein Gemisch von Kalk und etwas kohlenurem Natron angewendet wird. Ich hebe übrigens hervor, dass man an Stelle des Kalkes auch Magnesia nehmen kann. Die so geglühten Erze lassen sich mit der grössten Leichtigkeit zersetzen, so dass selbst die dichtesten Magnete nachträglich in wenigen Minuten in Salzsäure gelöst werden können. Zum Zweck der Analyse werden die Erze feinstens gepulvert und im lufttrocknen Zustande in Quantitäten von etwa 0.3 g zur Analyse verwendet. Das abgewogene Erz wird dann zunächst in einer Achatreischale mit ungefähr 0.4 g eisenfreier Soda innig verrieben und mit etwa 2 g eisenfreiem gefälltem kohlenurem Kalk gemischt. Das Gemisch wird in einen Platintiegel gebracht und in einem Ofen mit Oxydationseinrichtung, wie ich solchen früher beschrieben habe<sup>1)</sup> etwa eine Stunde lang geglüht. Nach dem Erkalten lässt sich die

<sup>1)</sup> Fresenius' Zeitschr. XVIII, 404.

gebildete Fritte mittelst eines Glas- oder Platinspatels sehr leicht aus dem Tiegel herausheben, so dass gewöhnlich nur wenige Körnchen derselben im Tiegel hängen bleiben. Man bringt die Masse in einen weithalsigen Kolben, spült die Reste mit concentrirter Salzsäure aus dem Tiegel zu derselben und erhitzt sie zum Sieden, wenige Minuten genügen immer um alles Eisen zu lösen.

Ist das Eisen gelöst, so kocht man noch 5 Minuten lang, um die aus dem etwa vorhandenen Mangan gebildeten höheren Oxydationsstufen desselben in Manganchlorür überzuführen, verdünnt etwas und titrirt mit Zinnchlorür in gewöhnlicher Weise.

Da der Glühprocess keinerlei Beaufsichtigung bedarf, so ist die ganze Arbeit sehr bequem. Hat man keinen eisenfreien Kalk zur Verfügung, so bestimmt man am besten in einer besonderen Probe den Eisengehalt dadurch, dass man den Kalk mit Soda allein glüht und genau wie das Erz behandelt, den so gefundenen Werth bei der Berechnung in Abzug bringt.

Sind in dem Erz irgend erhebliche Mengen von Mangan vorhanden, so sieht die Fritte tief grün aus, veranlasst durch die Bildung von mangansaurem Natron.

Ich habe bis jetzt vergeblich versucht, durch den Glühprocess eine bestimmte Oxydationsstufe herzustellen. Die Anwesenheit des Wasserdampfes in den Flammgasen des Ofens mag die Ursache sein, dass sich immer ein Theil des gebildeten mangansauren Natrons wieder zerlegt. Gelänge es alles Mangan mit Sicherheit in mangansaures Natron überzuführen, so könnte man mit der Eisentitration die Manganbestimmung mit der grössten Leichtigkeit verbinden. Man brauchte nämlich dann nur die Fritte in einen Chlorentwicklungsapparat zu bringen, wie man solche zur Braunsteinbestimmung verwendet, dieselbe darin mit Salzsäure zu behandeln und das Chlor in Jodkalium aufzufangen und zu titriren und hierauf erst die Eisenbestimmung auszuführen.

#### Beleganalysen.

Ein Spatheisenstein wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt, der Rückstand mit Soda aufgeschlossen, gelöst und mit chloresurem Kali oxydirt, hierauf mit Zinnchlorür titrirt. Die Analyse ergab:

35.9 und 35.86 pCt. Eisen.

Derselbe Spatheisenstein nach der oben beschriebenen Methode bhandelt ergab: 35.7 und 36.0 pCt. Eisen.

Ein Magnet gab nach dem Lösen in Salzsäure, Aufschliessen des Rückstandes mit Soda u. s. w. in 2 Versuchen 61.8 pCt. Bei der Arbeit nach obiger Methode: 61.74 und 61.73 pCt. Eisen.

224. J. V. Janovsky und L. Erb: Ueber intermediäre Reduktionsprodukte der Nitroazokörper.

(Eingegangen am 16. April.)

Die Nitroderivate des Azobenzols, welche zuerst von Gerhardt und Laurent<sup>1)</sup>, später von Petriew<sup>2)</sup> untersucht worden sind, geben beim Abbau der Nitrogruppen theils Amidoderivate, theils Hydrazoamidverbindungen, von welcher letzteren das Diamidohydrazobenzol dargestellt wurde<sup>3)</sup>. Diestellungsfrage dieser Substanzen wurde bis auf jene des Diamidohydrazobenzols (Diphenin Laurent's) nicht erörtert. Da wir eine Untersuchung der Stellung der durch Abbau entstehenden Amidoazoderivate vorhatten, so waren wir gezwungen, uns vorerst über die Natur des Nitro- und Dinitroazobenzols Klarheit zu verschaffen.

Bekanntlich erhielten Gerhardt und Laurent beim Nitriren von Azobenzol Mononitroazobenzol, Dinitroazobenzol und ein von ihnen nicht näher untersuchtes Oel. Petriew erhielt durch heisse Nitrierung mit rauchender Schwefel- und Salpetersäure Trinitroazoxybenzol; nebenbei sollen aber auch geringe Mengen eines Trinitroazobenzols erhalten worden sein (Schmelzpunkt 112° C.), jedoch ist vom Verfasser selbst die sichere Formel nicht nachgewiesen.

Das Mononitroazobenzol, dessen Schmelzpunkt von uns zu 187° C. bestimmt wurde und welches in kleinen gelben Nadeln aus Alkohol krystallisiert, gab uns bei völligem Abbau mit Zinn und Salzsäure Paraphenylendiamin (Schmp. 140° C.) und Anilin, woraus hervorgeht, dass sich die Nitrogruppe zur Azogruppe in der Parastellung befindet; die Formel desselben ist  $C_6H_5N \equiv \overset{1}{N}C_6H_4(\overset{4}{NO_2})$ .

G. Schmidt hat nicht das Nitroazobenzol direkt abgebaut, sondern durch Reduktion der Seitenkette Amidoazobenzol erhalten, welches ihm identisch schien mit dem aus Diazoamidobenzol resultirenden Amidoazobenzol; da nun letzteres Amidoazobenzol beim Abbau Paraphenylendiamin giebt, so schloss er ebenfalls auf obige Struktur.

Durch Nitrierung des Mononitroazobenzols mit rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht = 1.51) gelang es uns bislang nicht Dinitroazobenzol zu erhalten, sondern es entsteht ein später zu beschreibendes Trinitroazobenzol, welches identisch ist mit dem von uns aus Diparadinitroazobenzol durch Nitrierung erhaltenen Trinitroprodukte.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 75, 73.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für organische Chemie 1870, 205.

<sup>3)</sup> J. Lermontoff, diese Berichte V, 234.

Das Dinitroazobenzol, welches aus Eisessig in schönen Nadeln krystallisirt erhalten wurde und das sich vom Mononitroazobenzol durch Aceton vollständig befreien lässt (da es in kaltem Aceton fast unlöslich ist), hat den Schmelzpunkt 206° C. und ist offenbar mit dem von Laurent erhaltenen identisch. Es giebt beim Abbau Paraphenylendiamin glatt, so dass angenommen werden muss, dass hier sich beide Nitrogruppen in der Parastellung befinden und dem Dinitroazobenzol die Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{N}} = \overset{2}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{NO}_2$  zukommt. Da nach den Versuchen des Frl. J. Lermontoff das aus dem Dinitroazobenzol Laurent's durch Reduktion entstehende Diphenin bei völligem Abbau mit Schwefelammonium Paraphenylendiamin liefert, so war die von uns jetzt direct nachgewiesene Stellung von vornherein wahrscheinlich, da eine Umlagerung der Nitrogruppen während der Amidirung noch nie beobachtet wurde.

Das bei der Nitrirung von Azobenzol neben dem Mono- und Dinitroazobenzol entstehende rothe Oel wurde schon von Laurent beobachtet, aber als Nebenprodukt keiner Untersuchung unterzogen. Dieses Oel entsteht in bedeutenden Mengen (ca. 30 pCt.), und zwar um so mehr je grösser die Salpetersäuremenge, die bei der Nitrirung in Verwendung kam, war; es löst sich in Aether, Alkohol, Aceton sehr leicht auf und kann das Nitroazobenzol nur durch mehrmaliges Behandeln mit Aether von dem ihm anhaftenden Oele befreit werden. Bei wochenlangem Stehen (bei 15° C.) erstarrt es zu einer breiigen orangerothern Masse. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Theoretisch
Kohlenstoff	52.91	52.94 pCt.
Wasserstoff	2.95	2.94 »

Es ist dieses Oel somit ein Dinitroazobenzol; dieses Dinitroazobenzol baut sich mit Zinn und Salzsäure vollständig, aber nur durch stundenlanges Erwärmen im Wasserbade, ab und zerfällt beim Abbau nur in ein Phenylendiaminhydrochlorat und konnte selbst bei fraktionirter Krystallisation nur ein und dasselbe Produkt erhalten werden, woraus hervorgeht, dass beide Nitrogruppen in zwei Ketten vertheilt sind. Durch Krystallisation mit Kaliumcarbonat wurde das Phenylendiamin rein abgeschieden und schmolz bei 63° C. Es gab mit Kaliumnitrit Phenylenbraun und verhielt sich gegen Reagentien wie Metaphenylendiamin. Das rothe Oel ist demnach ein Metadinitroazobenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{N}} = \overset{2}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{NO}_2$ .

Das Trinitroazobenzol, welches wir durch direkte Nitrirung von Paramononitro- wie auch Paradinitroazobenzol erhielten und welches nicht identisch ist mit dem von E. Fischer<sup>1)</sup> aus Phenylhydrazin

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 133.

mit Chlornitrobenzol dargestellten, bei 143° C. schmelzenden Trinitroazobenzol, entsteht auch durch warme Nitrierung von Azobenzol neben einigen anderen Nitroderivaten. Ganz glatt erhält man dasselbe aus Paradinitroazobenzol durch kalte Nitrierung mit rauchender Salpetersäure (1.51); dasselbe krystallisiert aus Aceton in seidglänzenden, chamoisfarbigen, aus Alkohol in schwefelgelben langen Nadeln, deren Schmelzpunkt 169° C. ist; beim Erhitzen schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und verpufft über den Schmelzpunkt erhitzt sehr heftig, weshalb auch die Verbrennung desselben sehr schwierig ist.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	44.20	45.42 pCt.
Wasserstoff	3.6	2.21 „

Die zu geringe Menge von Kohlenstoff, welche bei allen Analysen des Trinitroazobenzols gefunden wurde, erklärt sich aus dem Umstande, dass das Wasser, welches der Substanz anhaftet, beim Trocknen wegen der Explodirbarkeit nicht vollständig entfernt werden kann.

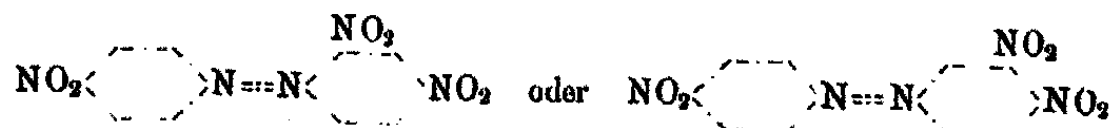
Durch warme Nitrierung von *p*-Dinitroazobenzol entstehen ebenfalls gelbe, seidglänzende Krystalle, deren Löslichkeit in Alkohol geringer ist als diejenige des oben angeführten Trinitroazobenzols; der Schmelzpunkt derselben ist 180° C.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	45.41	45.42 pCt.
Wasserstoff	2.97	2.21 „

was vollständig mit der theoretischen Formel eines Trinitroazobenzols übereinstimmt.

Da sowohl durch kalte als auch durch heisse Nitrierung zwei Trinitroazobenzole aus dem *p*-Dinitroazobenzol entstehen, so kann ihnen nur die Formel



zukommen; welche von beiden Formeln dem einen oder anderen entspricht, kann vorläufig nicht entschieden werden, da beide bei völligem Abbau Paraphenylendiamin und das von dem Einen von uns <sup>1)</sup> dargestellte und untersuchte asymmetrische Triamidobenzol geben müssen. Bislang wurde nur der Abbau des durch kalte Nitrierung erhaltenen Produktes ausgeführt.

Durch Reduktion des Mononitroazobenzols mit Ammonhydrosulfid hat G. Schmidt ein Amidoazobenzol erhalten; dasselbe haben wir

<sup>1)</sup> J. V. Janovsky, Ueber Triamidobenzol, diese Berichte XVII, 640 u. f.



nochmals dargestellt, da die Schmelzpunkte der Amidoazobenzole aus Diazoamidobenzol und Nitroazobenzol verschieden gefunden wurden. Durch mehrmalige Reinigung aus Petroleumäther erhielten wir ein Reduktionsprodukt, dessen Schmelzpunkt 123° C. war; die Salze des aus Nitroazobenzol erhaltenen Amidoazobenzols sind bis auf das Nitrat und Oxalat gleich; letztere unterscheiden sich durch die Krystallform von dem Oxalat und Nitrat, welche aus dem gewöhnlichen (umgelagerten) Amidoazobenzol erhalten werden; das Amidoazobenzol aber selbst krystallisirt ganz gleich mit dem aus Diazoamidobenzol erhaltenen, wesshalb beide höchst wahrscheinlich als identisch anzusehen sind.

Durch Reduktion des *p*-Dinitroazobenzols haben schon Gerhardt und Laurent eine zweisäurige Base, das Diphenin, erhalten, welche in Salzsäure mit rother Farbe löslich ist; die Natur des Diphenins wurde erst später von J. Lermontoff erkannt und nachgewiesen, dass das Diphenin ein Hydrazodiamidobenzol ist. Durch Behandeln des Dinitroazobenzols mit kaltem Schwefelammonium erhielt J. Lermontoff Hydrazodinitrobenzol, welches in gelben Nadeln krystallisirt und bei 220° C. schmilzt.

Die Reduktion zu Diphenin findet durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium statt. Versetzt man aber die heisse alkoholische Lösung des Mono-, Di- oder auch Trinitroazokörpers mit Schwefelammonium und fügt ein fixes Alkali hinzu, so tritt eine prächtige Blaufärbung ein, welche erst nach andauerndem Kochen verschwindet. Diese Reaktion ist allen oben erwähnten Nitroazokörpern eigenthümlich. Wie nähere Untersuchungen ergaben, so entstehen bei der Einwirkung von wässrigem Schwefelammonium (oder anderen Reduktionsmitteln wie alkalische Zinklösung, alkalisches Zinnchlorür oder Traubenzucker) auf eine heisse Lösung von Nitroazokörpern intermediäre Reduktionsprodukte, welche wir als Nitrolsäuren des Azobenzols bezeichnen wollen<sup>1)</sup>.

Die Nitrolsäuren können in folgender Weise erhalten werden:

Man erhitzt die alkoholische Lösung des Nitroazokörpers zum Sieden, setzt einen mässigen Ueberschuss von wässrigem Schwefelammonium hinzu, bis ein dauernder Niederschlag entsteht und die Farbe der Lösung in's Olivbraune übergeht; lässt man nun die Lösung erkalten, so fallen die Nitrolsäuren in gelben Flocken aus.

Die aus dem Monitroazobenzol dargestellte Paranitrolsäure, welche

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	67.90	67.92 pCt.
Wasserstoff	4.42	4.71 „

= C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>.O enthält, krystallisirt aus Alkohol in kleinen roth-

<sup>1)</sup> Eine von den Nitrolsäuren wurde von einem von uns in dem Bericht der Wiener Akademie 1885, S. 207 u. ff. beschrieben.

braunen Nadeln, die sich in wässrigen Alkalien beim Erwärmen, in alkoholischem Alkali sofort mit intensiv blauer Farbe lösen. Die Salze dieser Nitrolsäuren sind sehr unbeständig und wird die alkalische Lösung durch Kohlensäure zersetzt, wobei sich die Nitrolsäure unverändert abscheidet. Durch Oxydation der Nitrolsäure mit alkalischem Ferriocyankallium erhält man wieder Nitroazobenzol. Die auf ebendieselbe Art erhaltene Para-dinitrolsäure oder eigentlich Nitronitrolsäure krystallisirt aus Aceton in bernsteingelben brillantglänzenden monoklinen Prismen, die eine bläuliche Fluorescenz zeigen und eine Combination von  $\infty P$ ,  $\infty \bar{P}$ ,  $P \infty$  darstellen und meist kreuzförmig durchwachsen sind. Der Schmelzpunkt derselben ist  $218^{\circ} \text{C}$ . Diese Nitrolsäure löst sich ungemein leicht in wässrigen Alkalien und Barytwasser auf und oxydirt sich wieder zu Diparadinitroazobenzol. Mit Salpetersäure entsteht ein in sehr schönen dem Metanitranyl ähnlich krystallisirendes Nitroprodukt.

Die Analyse der Nitrolsäure ergab:

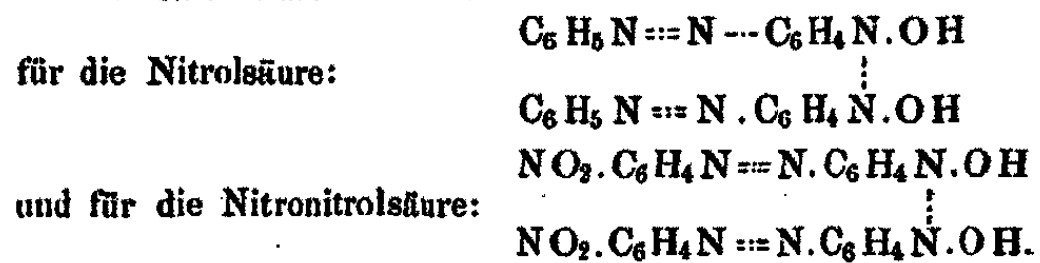
	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	56.14	56.09	56.04 pCt.
Wasserstoff	3.44	3.98	3.50 »

und entspricht dies der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_3$  woraus erhellt, dass nur eine Nitrogruppe reducirt wird; durch längeres Erwärmen mit Schwefelammon erhält man ein in braunen Nadeln krystallisirendes in Alkalien mit blauer Farbe lösliches Nitrolprodukt, das aus Mangel an Substanz noch nicht untersucht wurde und behalten wir uns vor, über dieses wie auch über das von uns durch Reduktion erhaltene *p*-Diamidoazobenzol, welches in gelben Nadeln krystallisirt, seinerzeit zu berichten.

Durch partielle Reduction des Metadinitroazobenzols erhielten wir eine ölige Nitrolsäure, deren Eigenschaften und Verhalten wir später, wie die aus Trinitroazobenzolen resultirenden Nitrolsäuren, die sich auch mit blauer Farbe in Alkalien lösen, veröffentlichen werden.

Ueber die Constitution der Nitrolsäuren der Azogruppe können wir definitiv noch keinen Aufschluss geben, doch ist es wahrscheinlich, dass die Bindung zweier Moleküle im Stickstoff stattfindet. Die Löslichkeit in Alkalien, wie auch andere von uns angestellte Versuche, lassen das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in einem Azobenzol vermuthen.

Die Formel wäre demnach



Schliesslich sei bemerkt, dass wir unsere Versuche auch auf Nitroazotoluole und behufs Studium der Reaktion auf Dinitrobenzole ausgedehnt haben. Letztere geben durch geeignete Reduktion ebenfalls zwischen Nitranilin und Dinitrobenzol stehende intermediäre Produkte, deren Analysen wir demnächst publiciren.

Reichenberg, April 1855.

Analytisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

**225. K. Buchka und A. Erok: Beiträge zur Kenntniss des Brasilins.**

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 16. April.)

Obwohl das Brasilin und das Hämatoxylin den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen bis in die neueste Zeit hinein gebildet haben, so ist doch die chemische Natur dieser beiden in technischer Hinsicht so wichtigen Farbstoffe nur wenig aufgeklärt. Die mannigfachen Versuche, welche man angestellt hat, um Substitutionsderivate zu erhalten oder um in glatter Weise Spaltungen zu bewirken, welche ein Licht auf die Zusammensetzung dieser beiden Körper werfen könnten, sind in der Regel an ihrer leichten Zersetzbarkeit gescheitert.

Von Substitutionsderivaten des Brasilins ist bisher nur ein Dichlor- und Dibrombrasilin von Liebermann und Burg<sup>1)</sup>, sowie ein Monobromacetylbrasilin von dem einen von uns<sup>2)</sup> dargestellt worden. Ferner hat man bei der Oxydation des Brasilins zunächst das Brasileïn erhalten, das bei weiterer Einwirkung der oxydirenden Mittel fassbare Produkte nicht giebt, sondern einen völligen Zerfall erleidet; und endlich hat man bei der trockenen Destillation und in der Kalischmelze aus dem Brasilin nur Resorcin, im letzteren Falle neben Ameisensäure und Oxalsäure gewonnen. Es schien von Wichtigkeit nochmals zu prüfen, ob unter abgeänderten Versuchsbedingungen vielleicht die Darstellung von Substitutionsderivaten gelingen würde, und ob diese sich als weniger leicht zersetzlich erwiesen. Wir haben deswegen gemeinsam zunächst die Untersuchung des Brasilins begonnen; und wenn auch wir zahlreiche negative Versuche zu verzeichnen hatten, und die Untersuchung zu einem Abschluss nicht ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1887.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 685.

diesen ist, so ist es uns doch gelungen, einige bisher nicht gekannte Abkömmlinge des Brasilins darzustellen. Ueber dieselben soll im Folgenden kurz berichtet werden.

Tetraacetylbrasilin,  $C_{16}H_{10}O_5(O C_2H_3)_4$ .

Wir begannen unsere Arbeit mit der Untersuchung des von Liebermann und Burg<sup>1)</sup> zuerst dargestellten Acetylbrasilins. Dasselbe entsteht beim Erhitzen des Brasilins mit Essigsäureanhydrid auf  $130^\circ$ , und krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden Nadeln, welche bei  $149-151^\circ$  schmelzen. Auf Grund der Elementaranalyse nahmen die genannten Forscher an, dass dieser Körper ein Tetraacetylbrasilin sei. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, über welche eine Elementaranalyse allein nicht unzweifelhaft entscheiden kann, haben wir das Acetylbrasilin durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd verseift, und die Menge der hierbei freigewordenen Essigsäure bestimmt, in ähnlicher Weise wie dies von Erdmann und Schultz bei der Untersuchung des Pentaacetylhamatoxylin mit Erfolg geschehen ist<sup>2)</sup>. Es ergab sich die Richtigkeit der von Liebermann und Burg aufgestellten Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}O_5(O C_2H_3)_4$
Essigsäure	52.64	52.86 pCt.

Ein Diacetylbrasilin würde 32.4 pCt., ein Triacetylbrasilin 43.54 pCt. und ein Pentaacetyläther 60.48 pCt. Essigsäure geben.

Triacetylbrasilin,  $C_{16}H_{11}O_5(O C_2H_3)_3$ .

Ein zweiter Acetyläther entsteht, wenn man Brasilin etwa 5—10 Minuten mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt, das erhaltene Produkt mit heissem Wasser auswäscht, und die nach dem Erkalten festgewordene Masse aus Alkohol unkrySTALLISIRT. Der neue Körper scheidet sich in feinen farblosen Nadeln aus, welche lufttrocken bei  $105-106^\circ$  schmelzen. Auch in diesem Falle war aus den zahlreich ausgeführten Analysen nicht zu ersehen, wie viele Acetylgruppen in das Brasilin eingetreten waren. Wir verseiften daher wiederum diesen Ester, und bestimmten die Menge der freien Essigsäure. Es ergab sich, dass der untersuchte Körper ein Triacetylbrasilin ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{11}O_5(O C_2H_3)_3$
Essigsäure	43.08	43.54 pCt.
	43.40	

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1885.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 232 ff.

Mit diesem Resultat stehen auch die Elementaranalysen des durch vorsichtiges Schmelzen völlig getrockneten Körpers im Einklang.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{11}O_5(O C_2H_5)_3$
C	63.78	64.07 pCt.
H	5.48	4.85 „

Um zu halogensubstituirten Derivaten des Brasilins zu gelangen, wurde zunächst die Einwirkung des Broms auf das Tetraacetylbrasilin untersucht.

**Monobromtetraacetylbrasilin,  $C_{16}H_9BrO_5(O C_2H_5)_4$ .**

Ueber die Bildung dieses Körpers bei Einwirkung von Brom auf eine essigsaure Lösung des Acetylbrasilins in der Kälte hat der eine von uns bereits früher a. a. O. berichtet. Das bei 203 bis 204° schmelzende Monobromacetylbrasilin wird durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd verseift. Die Hauptmenge des hierbei entstehenden

**Monobrombrasilins,  $C_{16}H_{13}BrO_5$ ,**

bleibt beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure in Lösung, und kann derselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Das Monobrombrasilin hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als dicker Syrup, der allmählig krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden aus Wasser, dem zur Vermeidung einer Oxydation schweflige Säure hinzugesetzt wurde, umkrystallisirt. Das Monobrombrasilin wird so in blassrothen, glänzenden Blättchen erhalten, die beim Erhitzen auf 100° anscheinend unter Abgabe von Krystallwasser verwittern. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}BrO_5$
Br	22.38	21.91 pCt.

**Tribromtetraacetylbrasilin,  $C_{16}H_7Br_3O_5(O C_2H_5)_4$ .**

Es wurde sodann eine weitere Einführung von Brom in das Tetraacetylbrasilin versucht. Wir liessen unter einer Glasglocke überschüssiges Brom in Dampfform auf das Acetylbrasilin einwirken. Der Acetyläther färbt sich sehr bald roth und zerfließt schliesslich. Nach längerer Zeit wurde das Reaktionsprodukt in einer Schale mit wässriger schwefliger Säure verrieben, wobei die Masse eine hellere Farbe annimmt und allmählig fest wird. Es scheinen hierbei verschiedene Produkte entstanden zu sein, von welchen es bisher nur eines zu isoliren gelang. Dasselbe scheidet sich beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol in kleinen weissen, an der Luft und am Lichte sich leicht oxydirenden Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt dem des Tetraacetylbrasilins sehr nahe, bei 145 bis 147° liegt.

Die Analyse ergab, dass ein Tribromacetylbrasilin entstanden war.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_7Br_3O_5(O_2C_2H_5)_4$
C	42.08	41.68 pCt.
H	3.47	2.75 »
Br	34.45	34.78 »

Alkalien verseifen den Aether sehr leicht, und lösen das entstehende Tribrombrasilin mit violetter Farbe.

#### Tetrabrombrasilin, $C_{16}H_{10}Br_4O_5$ .

Liebermann und Burg erhielten, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Chlor- und Bromwasser auf das Brasilin ein Dichlor- resp. Dibrombrasilin. Da es bisher nicht hat gelingen wollen, diese Körper krystallisirt zu erhalten, so versuchten wir, ob bei Einwirkung von dampfförmigem Brom auf das Brasilin besser charakterisirte Verbindungen erhalten werden konnten. Dies ist in der That der Fall.

Das Brasilin wird sehr schnell vom Brom angegriffen, und färbt sich dabei prachtvoll dunkelroth. Nach längerem Stehen wird das Rohprodukt einige Stunden mit schwefliger Säure digerirt, wobei es sich heller färbt, und dann mehrmals mit Wasser, unter wiederholtem Zusatz von schwefliger Säure ausgekocht, da es sich herausstellte, dass auch bei Anwendung von überschüssigem Brom geringe Mengen von Brasilin unverändert bleiben, die aus den erhaltenen wässerigen Laugen auskrystallisiren. Das so gereinigte Rohprodukt wurde schliesslich aus Alkohol, dem wieder eine wässrige Lösung von schwefliger Säure hinzugefügt war, umkrystallisirt, und so in blassrothen feinen Nadeln erhalten. Die Analyse ergab, dass ein Tetrabrombrasilin entstanden war.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}Br_4O_5$
C	32.39	31.89 pCt.
H	2.24	1.66 »
Br	53.32	53.15 »

In Alkalien löst sich das Tetrabrombrasilin mit wenig beständiger violetter Farbe auf. Beim Erhitzen mit geschmolzenem Natriumacetat und Acetylchlorid bildet es ein Tetrabromtetraacetylbrasilin, das aus Alkohol umkrystallisirt bei 220 bis 222° schmilzt. Die Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_6Br_4O_5(O_2C_2H_5)_4$
C	37.65	37.40 pCt.
H	2.69	2.33 »
Br	41.40	41.55 »

#### Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$ .

Die leichte Oxydirbarkeit des Brasilins ist bekannt. Es wandelt sich bei der Einwirkung verschiedener Reagentien in das Brasileïn  $C_{16}H_{12}O_5$  um. Liebermann und Burg stellten dasselbe dar durch

Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf eine heisse wässrige Lösung von Brasilin<sup>1)</sup>; dabei wird das Brasileïn in grauen silberglänzenden rhombischen Blättchen erhalten, die indessen nie völlig von Jod befreit werden können. Oder man leitet durch eine ammoniakalische Lösung des Brasilins längere Zeit einen Luftstrom, und zersetzt die Ammoniakverbindung des entstandenen Brasileïns durch Essigsäure.<sup>2)</sup> Das so erhaltene Brasileïn bildet kleine dunkle Krystalle mit einem grauen Metallglanz. Es enthält 1 Molecül Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Endlich kann das Brasileïn auch erhalten werden durch Anwendung der Methode, welche Reim zur Darstellung eines Haemateïns benutzte: Oxydation einer ätherischen Lösung des Farbstoffes mit Salpetersäure.<sup>3)</sup> Diese Darstellungsweise, auf welche Reim bereits hinweist, scheint bisher wenig beachtet zu sein; sie eignet sich indessen, unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln, vorzüglich zur Darstellung reinen Brasileïns. Wir verfahren folgendermaassen:

Das Brasilin (10 Gramm) wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, und diese Lösung mit 400 Gramm Aether verdünnt. Zu der ätherischen Lösung wurden sodann 5 Gramm concentrirte Salpetersäure hinzugefügt, und nach anderthalbtägigem Stehen wurde der Aether zu zwei Dritttheilen abdestillirt. Es ist nicht rätlich, die Lösung länger stehen zu lassen, da dann die Oxydation weiter geht und schmierige Produkte entstehen. Die eingeengte ätherische Lösung überlässt man sodann der freiwilligen Verdunstung. Das Brasileïn scheidet sich bald in glänzenden Blättchen aus, die mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, darauf mit siedendem Alkohol kurze Zeit ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen an der Luft bildet das so gereinigte Brasileïn Blättchen von prachtvollem Silberglanz. Es erwies sich als völlig stickstofffrei. Die lufttrockene Substanz enthält Krystallwasser, das beim Trocknen auf 130° völlig entweicht.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>
C	67.63	67.47	67.70 pCt.
H	4.88	4.58	4.22 »

Das hier beschriebene Brasileïn zeigt in seiner äusseren Beschaffenheit die grösste Aehnlichkeit mit dem nach dem Verfahren von Liebermann und Burg dargestellten. Auch ein Vergleich mit dem durch Oxydation in ammoniakalischer Lösung erhaltenen Brasileïn liess bisher einen Unterschied der Präparate verschiedenen Ursprunges nicht er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1886.

<sup>2)</sup> Hummel und Perkin, diese Berichte XV, 2337.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IV, 331.

kennen; indessen soll eine genaue vergleichende Untersuchung des auf verschiedene Weise erhaltenen Brasilins fortgesetzt werden, nachdem Erdmann und Schultz gefunden haben, dass das dem Brasilin so nahe verwandte Hämatoxylin bei der Oxydation unter verschiedenen Bedingungen nicht in das gleiche Hämatein, sondern in isomere Verbindungen übergeführt wird.<sup>1)</sup>

Lässt man stärkere Oxydationsmittel auf das Brasilin einwirken, so wird das zunächst entstandene Brasilein sofort weiter zersetzt, ohne dass es bisher gelungen wäre, irgend welche charakteristischen Produkte zu isoliren.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass beim Einleiten von salpetriger Säure in eine essigsaure Lösung von Brasilin ebenfalls sofort eine tiefgehende Zersetzung des Farbstoffes stattfindet, und nur geringe Mengen von Styphninsäure,  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ , aus der Lösung gewonnen werden. Die Bildung dieser Verbindung hat nichts Befremdendes, da die Entstehung des Resorcins aus dem Brasilin bei trockener Destillation bekannt ist, und da das Brasilin bei der Nitrirung ebenfalls Styphninsäure bildet.

Es ist also auch unter den angegebenen Bedingungen nicht möglich, das Brasilin in einfachere Bestandtheile glatt zu zerlegen. Auch die oben beschriebenen gebromten Derivate scheinen im Allgemeinen die leichte Zersetzbarkeit des Brasilins zu theilen, und sind alle bisher angestellten Versuche, dieselben weiter abzubauen, erfolglos geblieben. Doch wird die Untersuchung derselben fortgesetzt, wie wir auch bereits das Verhalten des Hämatoxylin in gleicher Richtung zu studiren begonnen haben.

Göttingen, den 15. April 1885.

#### 226. E. Nölting: Zur Kenntniss der Azyline.

(Eingegangen am 16. April.)

Lippmann und Fleissner<sup>2)</sup> haben durch Einwirkung von Stickoxyd (NO) auf tertiäre Amine, Dimethylanilin, Diäthylanilin u. s. w. eine Reihe von Basen erhalten, die sie als Substitutionsprodukte des symmetrischen Diamidoazobenzols,  $C_6H_4(NH_2)N=N-C_6H_4(NH_2)$ , betrachten und mit dem allgemeinen Namen Azy-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 232 ff.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie, I, 220; III, 705; IV, 284 und 788. Diese Berichte XVI (1883), 1415 und 2768.

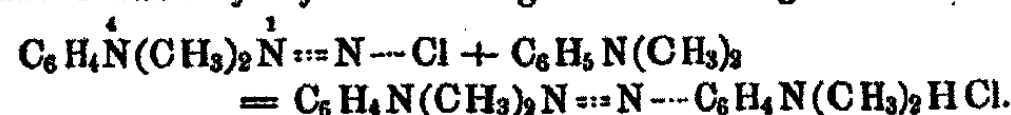


line bezeichnen. Das Derivat des Dimethylanilins, das Tetramethylazylin, hätte folgende Constitution:



Die Eigenschaften und Umsetzungen dieser Basen machen die Annahme der Herren Lippmann und Fleissner sehr wahrscheinlich.

In Gemeinschaft mit Hrn. Otto Kohn habe ich versucht zu einer Bildungsweise der Azyline zu gelangen, die über ihre Constitution keinen Zweifel lassen konnte. Wenn die Formel der Herren Lippmann und Fleissner richtig ist, so müssen sich die Azyline aus den Diazoverbindungen der asymmetrischen zweifach substituirten Para-Diamine durch Einwirkung auf tertiäre Amine erhalten lassen z. B. das Tetramethylazylin nach folgender Gleichung:



Der Versuch hat diese Annahme bestätigt; nur war die Ausbeute an Azylin eine geringe, da sich neben demselben theerige Substanzen bilden, von denen es nur durch häufiges Umkrystallisiren getrennt werden kann, was natürlich mit Verlusten verbunden ist. Es dürften sich übrigens auch hier wohl Bedingungen finden lassen, wo die Reaction glatter verläuft.

Wir haben folgendermaassen operirt:

Zu 10 g  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{HCl}$ , die in 20 ccm Wasser gelöst waren, wurden 1.7 g Salzsäure von 1.19 gesetzt, und sodann 3.3 g Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung. Das Becherglas, welches sich in einem Gemisch von Eis und Kochsalz befand, wurde etwa eine Stunde stehen gelassen, sodann der Inhalt zu einer gekühlten Lösung von 5.8 g Dimethylanilin in 40—50 cc Eisessig gegossen. Man lässt einige Zeit stehen und fügt sodann Wasser und essigsäures Natron im Ueberschuss hinzu.

Die ausfallende Base wird durch mehrfache Krystallisationen aus Benzol gereinigt. Man erhält sie in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 262—265°, mit allen von Lippmann und Fleissner für Tetramethylazylin angegebenen Eigenschaften. Analysirt wurde das Chloroplatinat:

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.65	28.48 pCt.

In den Mutterlaugen bleibt noch Azylin zurück, welches aber stark verunreinigt war.

In Gemeinschaft mit Baumann<sup>1)</sup> habe ich gelegentlich einer anderen Arbeit ebenfalls das Tetramethylazylin erhalten, nämlich

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte erscheinen.

durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Base  $C_6H_4(NH_2)N$   
 $= N - C_6H_4N(CH_3)_2$ , die man als Dimethylazylin bezeichnen könnte,  
 und die von Meldola durch Einwirkung von Diazoparanitrobenzol  
 auf Dimethylanilin und nachheriger Reduktion erhalten wurde. Es  
 ist dies eine weitere Bestätigung der Formel.

Die Azyline sind mit den Chrysoïdinen isomer, und die oben  
 beschriebene Bildungsweise derjenigen der Chrysoïdine ganz analog.  
 Die Grundsatzsubstanz dieser Klasse, das symmetrische Diamidoazoben-  
 zol, welches man kurzweg als Azylin bezeichnen könnte, wurde  
 zuerst von Mixer<sup>1)</sup> aus Nitracetanilid durch Reduktion mit Zink-  
 staub und Alkali und Entacetylierung erhalten, später von Nietzki<sup>2)</sup>  
 aus der Diazoverbindung des Monacetylphenylendiamins und Anilin.

Ich habe es neuerdings auch aus Paranitroamidoazobenzol,  $C_6H_4(N^4O_2)N^1$   
 $= N^1 - C_6H_4N^2H_2$ , erhalten, im Laufe einer gemeinschaftlich mit Hrn.  
 Felix Binder ausgeführten Untersuchung über Diazoamido- und  
 Amidoazoverbindungen, die demnächst in diesen Berichten erscheinen  
 wird.

Wie die Chrysoïdine besitzen die Azyline färbende Eigenschaften,  
 jedoch scheint es mir in Anbetracht ihrer verhältnissmässig kost-  
 spieligeren Darstellungsweise unwahrscheinlich, dass sie je praktische  
 Verwendung finden werden.

**227. E. Nölting und Thiébaud Baumann: Ueber Derivate  
 des krystallisirten Pseudocumidins.**

(Eingegangen am 16. April.)

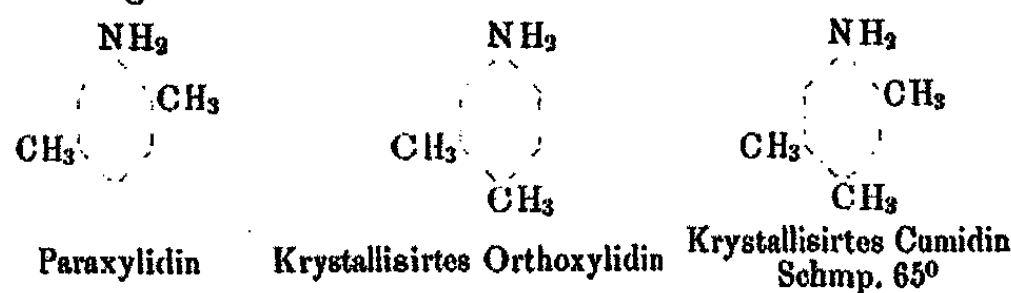
Schaper<sup>3)</sup> stellte zuerst durch Nitriren von Pseudocumol ein  
 festes Mononitroprodukt und aus diesem durch Reduktion ein bei 62°  
 schmelzendes Cumidin dar. Die Berliner Actiengesellschaft paten-  
 tirt seither ein Verfahren, ein krystallisirtes Cumidin aus dem  
 durch Erhitzen von Xylidinchlorhydrat mit Methylalkohol auf 300°  
 erhaltenen technischen Amidotrimethylbenzol zu isoliren. Hof-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, S. 2927.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, S. 343.

<sup>3)</sup> Zeitschrift für Chemie N. F., III (1867), S. 12. Beim Nitriren mit  
 Salpetersäure allein erhielt Schaper nur ein festes Nitroprodukt. Beim Ni-

mann <sup>1)</sup> untersuchte diesen Körper, stellte eine Anzahl Abkömmlinge desselben dar und machte die Identität mit dem Schaper'schen Produkte höchst wahrscheinlich. Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Forel <sup>2)</sup> dasselbe Cumidin durch Umlagerung sowohl von Paraxylidin wie von festem Orthoxylidin erhalten, wodurch die Constitution desselben festgestellt ist.



Zu der gleichen Constitutionsformel sind auch kürzlich auf anderem Wege Froelich <sup>3)</sup> und Haller <sup>4)</sup> gekommen.

Wir haben zu verschiedenen Zwecken grössere Mengen krystallisirtes Cumidins, das wir der Güte des Hrn. Glaser, Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik, verdanken, verarbeitet, und auch aus reinem Pseudocumol das Schaper'sche Derivat dargestellt. Ein genauer Vergleich der Basen, der Acetylderivate, der Cumenole, der Azoverbindungen bestätigte die Identität der auf verschiedene Weise erhaltenen Verbindungen.

Durch Ersetzung der Amidogruppe durch Brom erhielten wir Monobrompseudocumol,  $C_6H_2(CH_3)_3Br$ , identisch mit dem direkt aus Pseudocumol erhaltenen, welches Durol liefert. Hierdurch erhält auch die Formel des Durols als 1.2.4.5-Tetramethylbenzol, die bisher auf etwas complicirtem Wege abgeleitet war, eine neue Bestätigung.



bildet sich leicht durch Kochen der Base mit Eisessig. Weisse Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich sind und bei 161° schmelzen. Acetmesidin ist weit schwerer löslich und schmilzt bei 210°.

	Berechnet	Gefunden
N	7.70	7.96 pCt.

triren mit Salpeterschwefelsäure bildet sich neben dem festen noch ein flüssiges, aus welchem ein ebenfalls flüssiges Pseudocumidin entsteht. Ueber dasselbe soll später berichtet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2395.

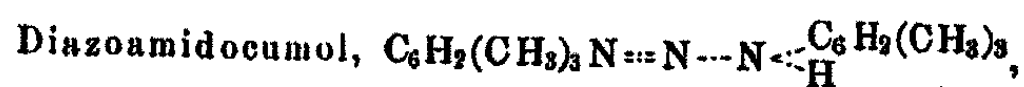
<sup>2)</sup> Die betreffende Arbeit, die bereits in den Sitzungsberichten der Société Industrielle erschienen ist, werde ich demnächst auch hier veröffentlichen. N.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2673.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 92.

## Amidoazocumol.

Da in dem Cumidin die Parastelle gegenüber dem Amid durch Methyl besetzt ist, schien es uns von Interesse, die Darstellung einer Amidoazoverbindung zu versuchen.



erhält man leicht auf folgende Weise: 10 g Cumidin werden gelöst in 18 g 30procentiger Salzsäure und 500 g Wasser. Zu der mit Eis gekühlten Lösung fügt man 5 g Natriumnitrit in concentrirter Lösung hinzu. Das Diazocumol wird sodann in eine eisessigsäure Lösung von 10 g Cumidin eingetragen, die mit etwa 12 g Natriumacetat versetzt ist. Nach einiger Zeit wird das Diazoamidocumol abfiltrirt, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Zur Umlagerung ist es genügend rein; zur Analyse wird es aus Aether umkrystallisirt, woraus es sich in hellgelben, bei 130.5° unter Zersetzung schmelzenden Tafeln abscheidet. Es löst sich leicht in Aether, Benzol, Aceton, weniger in Alkohol.

	Berechnet	Gefunden
N	14.94	15.40 pCt.

Liebermann und von Kostanecki<sup>1)</sup>, die das Diazoamidocumol ebenfalls in Händen gehabt haben, geben den Schmelzpunkt zu 114° an, was wahrscheinlich auf einem Druckfehler beruht.

Zur Umlagerung in Amidoazocumol erwärmt man

20 g Diazoamidocumol  
40 g Cumidin  
13 g Cumidinchlorhydrat

während etwa 4 Stunden auf 60—80°. Im Anfang entwickelt sich ein wenig Stickstoff. Man fügt sodann die zur Sättigung der Salzsäure nöthige Menge Alkali hinzu, und destillirt das überschüssige Cumidin mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird in Aether gelöst und die Amidoazoverbindung als Chlorhydrat durch gasförmige Salzsäure ausgefällt. Dasselbe bildet ein orangegelbes krystallinisches Pulver, welches schon beim Liegen an der Luft die Salzsäure theilweise verliert; durch Wasser wird es vollständig in Salzsäure und die freie Amidoazoverbindung zersetzt. Letztere krystallisirt aus Alkohol in orangenen Blättchen, die bei 138—139° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, weniger in Alkohol woraus sie sehr gut krystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel:  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{N}::\text{N}---\text{C}_6\text{H} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 884.

	Berechnet	Gefunden
N	14.94	15.45 pCt.

Ein reines Chloroplatinat zu erhalten gelang uns nicht. Das Chlorhydrat löst sich in Phenol mit gelbbrauner Farbe. Die Amidoazoverbindungen, in welchen die N=N- und die Amidogruppe in Para stehen, lösen sich roth oder rothviolett, die Orthoamidoazoverbindungen (diejenigen des Paratoluidins, des  $\alpha$ -Metaxylidins und des  $\alpha$ -Orthoxylidins, die einzigen bis jetzt bekannten) dagegen grün. Immerhin gehört jedoch, wie aus Nachfolgendem zu ersehen ist, das Amidoazocumol zur Klasse der Orthoamidoazokörper. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure zerfällt es in Cumidin und Cumylendiamin,  $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$ , die sich durch fraktionierte Destillation und Krystallisation trennen lassen. Auf diese Weise verliert man jedoch ziemlich viel Substanz. Da das Diamin ziemlich beständig ist, kann man vorthellhafter aus dem Gemisch das Cumidin mit Dampf abtreiben, aus dem Rückstand das Diamin mit Aether ausziehen, mit Salzsäure ausfällen, aus dem Chlorhydrat die Base von Neuem mit Natriumbicarbonat in Freiheit setzen und durch Krystallisation oder Sublimation reinigen. Das Diamidocumol bildet schöne weisse Nadeln, die sich an der Luft vollständig unverändert halten und bei 90—92° schmelzen. Es ist kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

	Berechnet	Gefunden
N	18.66	19.03 pCt.

Durch Eisenchlorid wird die salzsaure Lösung rothbraun gefärbt; beim Erwärmen tritt Chinongeruch auf, und mit den Wasserdämpfen destillirt ein gelber chinonartiger Körper, der sich in Soda mit violetter Farbe löst, wie das von Fittig und Siepermann<sup>1)</sup> aus Diamidomesitylen erhaltene Oxyxylochinon. Sonst giebt es keine der charakteristischen Reaktionen der Meta- oder Paradiamine. Das Chlorhydrat mit Benzaldehyd erwärmt, entwickelt Salzsäure (Ladenburg's Aldehydinreaktion der Orthodiamine). Es dürfte demnach keinem Zweifel unterliegen, dass dem Cumylendiamin die Constitution  $C_6H.(CH_3)_3(NH_2)_2$  zukommt, und das Amidoazocumol zu der Klasse der Orthoamidoazoverbindungen gehört.

Wir beabsichtigen auch die Azoverbindungen des Pseudocumenols zu studiren und hatten bereits das Phenyl-azo-Pseudocumenol  $C_6H_5N=N-C_6H(CH_3)_3OH$  dargestellt, als die Abhandlung von Liebermann und Kostanecki, in der mehrere Körper dieser Klasse be-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 133.

schrieben sind, erschien. Wie Liebermann und Kostanecki erhielten wir obigen Azokörper in rothen, bei 93° schmelzenden Nadeln. Wir haben unsere Versuche folglich nicht weiter geführt.

#### Ueberführung des Cumidins in Amidotetramethylbenzol.

Erhitzt man salzsaures Cumidin mit einem Molekül Methylalkohol zuerst 10 Stunden auf 200°, sodann 10—12 Stunden auf 300°, so erhält man eine flüssige primäre Base, die zum grössten Theil zwischen 245 und 250° (uncorrigirt) siedet. Nach mehrmaligem Fractioniren ist der Siedepunkt 250° (Thermometer ganz im Dampf; B = 740). Im Kältegemisch erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse.

Das Chlorhydrat bildet schöne, weisse, in Wasser leicht, in Salzsäure schwer lösliche kleine Prismen. Das Chloroplatinat bildet gelbe Täfelchen, deren Platingehalt beweist, dass ein Tetramethylamidobenzol  $C_6H(CH_3)_4NH_2$  vorliegt.

	Gefunden	Berechnet
Pt	27.74	27.67 pCt.

Die Acetverbindung  $C_6H(CH_3)_4N \begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}$  bildet schöne, weisse, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei 210—211° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	7.32	7.50 pCt.

#### Ueberführung des Mesidins in Amidotetramethylbenzol.

Salzsaures Mesidin liefert unter den gleichen Bedingungen eine mit der aus Cumidin erhaltenen identische Base, deren Chlorhydrat und Chloroplatinat wir mit der vorigen verglichen und analysirt haben.

Ber. für $C_6H(CH_3)_4NH_2HCl$	Gefunden
Cl 19.13	19.04 18.98 pCt.
Ber. für $[C_6H(CH_3)_4NH_2HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 27.74	27.65 pCt.

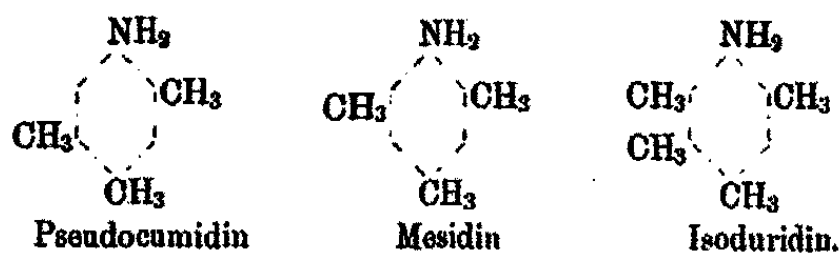
Die Acetverbindung schmolz ebenfalls bei 210—211°.

Diese Tetramethylamidobenzole sind jedenfalls identisch mit demjenigen, welches Hofmann<sup>1)</sup> kürzlich aus den höher siedenden Nebenprodukten der Darstellung des krystallisirten Cumidins erhalten hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII (1884), S. 1912.

Wir haben unsere beiden Basen durch Diazotirung in die entsprechenden Phenole übergeföhrt, die bei 80—81° schmelzen, wie das von Hofmann erhaltene Tetramethylphenol.

Da die Base gleichzeitig aus dem Cumidin und dem Mesidin entsteht, muss sie ein Derivat des Isodurols sein, und kann als Isoduridin bezeichnet werden.



Mülhausen i./E., Ecole de Chimie.

229. E. Nölting und Thiébaud Baumann: Ueber die Bildung von Chinonen aus paramethylirten Aminen.

(Eingegangen am 16. April.)

Es wird im Allgemeinen angenommen dass bei der Oxydation nur solche Amine Chinone liefern können, welche die Parastellung dem Amid gegenüber unbesetzt haben.

Eine Ausnahme bildet wohl nur das Diamidomesitylen von Fittig und Siepermann<sup>1)</sup>, welches unter Elimination eines Methyls und gleichzeitiger Ersetzung einer Amid-Gruppe durch Hydroxyl in Oxylochinon übergeht:



Wir haben einige Beobachtungen gemacht, aus welchen hervorgeht, dass selbst bei paramethylirten Aminen die Chinonbildung eine allgemeine ist, besonders wenn man eine grosse Menge des Oxydationsmittels anwendet. Namentlich bei den höher methylirten Amidobenzolen ist die Ausbeute eine reichliche.

Die angewendeten Verhältnisse waren ungefähr die folgenden:

Base . . . . .	5 g
Schwefelsäure von 66° Bé. . . . .	25 g
Wasser . . . . .	500 g
Chromsäure . . . . .	15 g.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 133.

Die Base wurde zuerst in der mit dem Wasser verdünnten Säure gelöst, dann die Chromsäure hinzugefügt, kurze Zeit erwärmt, und das Chinon mit den Wasserdämpfen übergetrieben oder mit Aether ausgezogen.

Paratoluidin,  $C_6H_4(\overset{1}{CH_3})\overset{4}{NH_2}$ .

Es entwickelt sich deutlicher Chinongeruch, — aber die gebildete Chinonmenge war so gering dass wir es nicht isoliren konnten. Selbstverständlich war das Paratoluidin mit grösster Sorgfalt von den letzten Spuren Orthotoluidin befreit worden<sup>1)</sup>.

$\alpha$ -Metaxyloidin,  $C_6H_3(\overset{1,3}{CH_3})_2\overset{4}{NH_2}$

liefert Toluchinon  $C_6H_3(\overset{1,4}{O_2})(\overset{3}{CH_3})$ , Schmp. 67—68°; das Hydrochinon schmilzt bei 124°. Die Ausbeute ist gering; aus 20 g Base erhielten wir nur einige Decigramme Chinon.

$\alpha$ -Orthoxylidin,  $C_6H_3(\overset{1,2}{CH_3})_2\overset{4}{NH_2}$ .

Aus 4 g Base — mehr hatten wir augenblicklich nicht zu unserer Verfügung — erhielten wir eine sehr kleine Menge gelber Nadeln von chinonartigem Geruch. Der Schmelzpunkt war jedoch etwas niedriger als derjenige des Toluchinons, und zur weiteren Reinigung reichte die kleine Substanzmenge nicht aus.

Mesidin,  $C_6H_3(\overset{1,2,3}{CH_3})_2\overset{4}{NH_2}$

geht mit Leichtigkeit in bei 72—73° schmelzendes Metaxylochinon über,  $C_6H_2(\overset{1,4}{CH_3})_2(\overset{3}{O_2})$ ; Schmelzpunkt des Hydrochinons 149—151°. Die Ausbeute ist gut; aus 5 g Base 2 g reines Chinon; so dass dies jedenfalls die beste Darstellungsweise des Metaxylochinons ist.

Pseudocumidin,  $C_6H_2(\overset{1,2,4}{CH_3})_3\overset{5}{NH_2}$

liefert Paraxylochinon  $C_6H_2(\overset{1,4}{CH_3})_2(\overset{3,5}{O_2})$ , Schmp. 123°; Schmelzpunkt des Hydrochinons 210°. Ausbeute ungefähr wie beim Mesidin. Wir haben seither auch gefunden, dass Paraxylochinon aus Cumidin schon von Carstanjen<sup>2)</sup> erhalten worden ist, durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure.

<sup>1)</sup> Das Orthotoluidin liefert nach Nietzki Toluchinon in reichlicher Menge. Mit Metatoluidin haben wir ebenfalls eine sehr gute Ausbeute an Toluchinon erhalten, welches selbstverständlich sich als identisch mit dem Nietzki'schen erwies.

<sup>2)</sup> Journal für praktische Chemie N. F., XXIII, S. 429.



Isoduridin,  $C_6H(CH_3)_4NH_2$ .

Wie die vorherigen Basen behandelt giebt Isoduridin ein chinonartig riechendes, mit den Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches nicht erstarrte. Zur Reinigung führten wir es durch schweflige Säure in das entsprechende Hydrochinon über. Dasselbe ist schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser löslich, aus welchem es in prachtvollen weissen Nadeln krystallisirt, die bei  $169^\circ$  schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Cumohydrochinons,  $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$ .

	Berechnet	Gefunden
C	71.05	70.77 pCt.
H	7.89	8.17 „

Durch Oxydation des Hydrochinons mit Schwefelsäure und Chromat regenerirt man das Chinon. Dasselbe ist eine gelbe Flüssigkeit, die im Kältegemisch zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, welche bei  $11^\circ$  wieder schmilzt.

Mülhausen, i./E. Ecole de Chimie.

Nächste Sitzung: Montag, 27. April 1885, Abends  $7\frac{1}{2}$  Uhr, im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

## Sitzung vom 27. April 1885.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Fabrikbesitzer Dr. E. Meusel aus Liegnitz.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Henry Lloyd Snape, B. Sc., Berlin;

G. Dyson, Strassburg;

Ed. Ehrlich,

Ad. Fritz, } Wien;

A. Lindermann,

J. F. Raabe, Griesheim;

Georg Hirsch, Gera;

A. H. Gill,

F. H. Bardwell, } Massachusetts.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

H. G. Colman, Bridge Str., Peterboro, London (durch Watson Smith und L. Claisen);

A. Schloesser, Jallowfield, Manchester (durch Henry E. Roscoe und Watson Smith);

M. Spokoruy, Apotheker, }  
Rob. Resiger, Chemiker, } Lodz [Russ.-Polen]  
pr. Adr.: J. Heinzl's } (durch Hemilian und Jos.  
Färberei, } Birnbaum);

H. Kunz, Assistent am pharmakolog. Institut, Universität Leipzig (durch A. Martius und F. Tiemann);

H. W. Hillyer, Johns Hopkins University, Baltimore, Md. (durch Ira Remsen und H. N. Morse);

Albert Leuzinger, Ecole de chimie, Genf (durch C. Graebe und F. Tiemann);

Freisdorf, stud. chem., technol. Institut, Schlachtgasse, N.W., Berlin (durch H. Wichelhaus und J. Zimmermann);

Chr. Rump (Rump & Lehnert) Hannover (durch J. F. Holtz und H. Finzelberg).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen; Jahrg. IX, No. 7.  
 85. Naturen. 9<sup>de</sup> Aarg. No. 4.  
 148. Boletin de la academia nacional de ciencias en Córdoba. Tomo VIII. No. 1.  
 152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica scientifica e industriale. Diretto dal Dr. Icilio Guareschi. Anno primo. Dispensa 1—4. (Dicembre 1884 — Marzo 1885.) Torino.  
 502. Langer, Carl und Victor Meyer. Pyrochemische Untersuchungen. Braunschweig 1885.  
 503. Metzger, Sigmund. Pyridin, Chinolin und deren Derivate. Ge-krönte Preisschrift d. phil. Facult. d. Universität Würzburg. Braunschweig 1885.  
 504. Classen, Alexander. Handbuch der analytischen Chemie. 3. Aufl. I. Th. Qualitative Analyse. Stuttgart 1885.  
 1742. Behrend, Robert. Versuche zur Synthese von Körpern der Harnsäurereihe. Habilit.-Schrift. Leipzig 1885.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
C. Liebermann.	A. Pinner.

### Mittheilungen.

229. G. Erckmann: Ueber Zersetzungsspannungen des Ammoniumcarbamats bei 47.25, 54.75 und 56.5°.

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Dissociation des Ammoniumcarbamats in seine Componenten Ammoniak und Kohlendioxyd ist von Alex. Naumann<sup>1)</sup> untersucht worden, und zwar sowohl bezüglich der Grösse der den zahlreichen Beobachtungstemperaturen zugehörigen Gleichgewichtsspannungen als auch bezüglich der Zeitdauer des Eintritts der Gleichgewichtsspannung in aufsteigender und absteigender Richtung. Die betreffenden Beobachtungen erstrecken sich von  $-15^{\circ}$  bis  $+58^{\circ}$ ; die drei letzten Beobachtungstemperaturen wurden nicht wie die vorhergehenden bis zu  $46^{\circ}$  in einem Dampfbad von siedenden Flüssigkeiten, sondern in einem Flüssigkeitsbad hergestellt und desshalb die drei letzten Beobachtungen als am wenigsten zuverlässig bezeichnet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1871, IV, 779—783; Ann. Chem. Pharm. 160, 1—29.

Die demnach wünschenswerthe Ergänzung der Naumann'schen Versuche durch Beobachtungen der Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamat oberhalb  $46^{\circ}$  bei durch Dampfbäder hergestellten Temperaturen im Hofmann'schen Dampfdruckbestimmungsapparat habe ich im Laufe des Sommers 1883 durchgeführt. Als geeignete Flüssigkeit wurden gewählt: Schwefelkohlenstoff von der Siedetemperatur  $47.25^{\circ}$ ; Ameisensäureäthyläther von der Siedetemperatur  $54.75^{\circ}$ ; Aceton von der Siedetemperatur  $56.5^{\circ}$  und Chloroform von der Siedetemperatur  $61^{\circ}$ . Die Versuchsröhren waren länger und von grösserem Querschnitt als gewöhnlich, um durch ein geräumiges Vacuum den Einfluss der unvermeidlichen kleinen Luftmengen möglichst zu beseitigen.

Vor der Anstellung einer jeden Versuchsreihe wurde der Apparat nach Einbringung der Substanz durch den durchströmenden Dampf siedenden Wassers einige Zeit erhitzt, um durch nachfolgendes langsames Erkaltenlassen die Innenwand der Barometerröhre mit einem Beschlag von festem Carbamat zu überziehen, weil hierdurch nach Naumann der Eintritt der einer hergestellten Temperatur zukommenden Gleichgewichtsspannung ausserordentlich beschleunigt wird. Trotzdem dauerte es oft drei bis vier Stunden bis die betreffende Gleichgewichtsspannung erreicht war. Um während dieser Zeit ein allmähliches Steigen der Temperatur zu vermeiden, wurde in das Siedegefäss das Destillat öfter langsam zurückgegossen. Auf diese Weise wurde die der betreffenden Temperatur zugehörige Gleichgewichtsspannung zunächst von unten aufsteigend durch allmählich vermehrte Zersetzung erreicht. Um dieselbe nach Ueberschreiten auch in absteigender Richtung zurückkehren zu lassen, wurde die Temperatur über die eigentliche Beobachtungstemperatur dadurch erhöht, dass ein grösserer Bruchtheil der Siedeflüssigkeit abdestillirt wurde. Hierdurch stieg allmählich die Temperatur und somit auch die Spannung über die vorher beobachtete. Nach langsamem Zurückfüllen des Destillats trat dann die frühere Beobachtungstemperatur wieder ein, während die Spannung nur allmählich durch vermehrte Rückbildung von Ammoniumcarbamat wieder auf den früheren Betrag herabsank. Auf diese Weise ergab sich die Gleichgewichtsspannung als eine Grenze, der man sich durch das beschriebene Verfahren einerseits von unten und andererseits von oben näherte.

Die Ablesung der Temperatur geschah an einem im Siedegefäss befindlichen Thermometer; ferner wurde von Zeit zu Zeit ein zweites Thermometer durch die am unteren Mantelende befindliche seitliche Ausströmungsöffnung des Dampfes eingeführt, um der Gleichmässigkeit der im ganzen Mantel herrschenden Temperatur sicher zu sein. Vor Anstellung der Versuche war jedes Mal eine Ablesung bei der gerade

herrschenden Lufttemperatur vorgenommen worden und die beobachteten Spannungen stimmten mit den für gleiche Temperaturen von Naumann gegebenen befriedigend überein.

Die Dissociationsspannung bei der durch Chloroformdampf erzeugten Temperatur von 61° ergab sich als schon zu hoch, um mit der angewandten Vorrichtung gemessen werden zu können.

In vier Versuchsreihen bei jedes Mal frischer Füllung des Apparats mit Substanz von theilweise verschiedenen Darstellungen wurden folgende Mittelwerthe erzielt aus Einzelwerthen, die für die nämliche Temperatur bis zu höchstens 3 mm von einander abwichen:

**Beobachtete mittlere Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats.**

Temperatur	Spannung
47.25°	361 mm
54.75°	562.8 »
56.5 °	632.2 »

Diese Werthe schliessen sich in befriedigender Weise an die von Naumann nach dem gleichen Verfahren gefundenen an. Selbstverständlich wird der letzte Naumann'sche Werth für 46° nunmehr auch durch meine höher gehenden Beobachtungen geregelt.

Für Temperaturen von 40° an aufwärts ergibt sich durch Interpolation aus den von Naumann und von mir unter Anwendung des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats gefundenen Werthen folgende Tabelle der

**Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats.**

Temperatur	Spannung
40°	248 mm
42°	278 »
44°	311 »
46°	348 »
48°	388 »
50°	433 »
52°	485 »
54°	545 »
56°	614 »
58°	696 »

Giessen, chem. Univ.-Lab. des Prof. Naumann, Febr. 1885.

**230. Alex Naumann: Zur Dissociationsspannung des Ammoniumcarbamats.**

(Eingegangen am 18. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die gemäss vorstehender Mittheilung von G. Erckmann unter Anwendung des Hofmann'schen Dampfdruckbestimmungsapparats, also nach dem gleichen Verfahren weiter geführten Versuche, nach welchem ich<sup>1)</sup> bis zu 46° die Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats ermittelt hatte, ergaben Werthe, welche mit den von mir<sup>1)</sup> ebenfalls oberhalb 46°, aber mit dem Gay-Lussac'schen Dampfdruckbestimmungsapparat bestimmten in leidlichem Einklang stehen, wiewohl ich letztere seinerzeit für weniger zuverlässig erklärte. Es zeigt dies folgende Zusammensetzung:

**Beobachtete Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats.**

Temperatur	Erckmann	Naumann
	mit Hofmann's Apparat	mit Gay-Lussac's Apparat
54.75°	562.8 mm	—
55	—	591 mm
56.5	632 »	—
57	—	663 »
58	—	695 »

Die stetige Verlängerung der den vorstehenden Werthen entsprechenden Spannungscurve lässt bei 59.4° die Spannung von einer Atmosphäre = 760 mm erreicht erscheinen.

Dagegen sind die von Isambert<sup>2)</sup> durch ein anderes Verfahren, nach Zusammenbringen von zwei Volumen Ammoniak mit einem Volumen Kohlendioxyd, gefundenen Werthe beträchtlich höher, wenn sie auch Isambert selbst nur für »ein wenig höher« ausgiebt als die meinigen. Zur Vergleichung sind die aus der graphischen Darstellung der Erckmann'schen und meiner Beobachtungen abgeleiteten Werthe gewählt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1871, IV, 779 bis 783; Ann. Chem. Pharm. 160, 1 bis 29.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 1881, 93, 731 bis 734.

## Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats.

Temperatur	Naumann-Ereckmann	Isambert
	mit Hofmann's Apparat	durch Zusammenbringen von $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$
37.8°	—	252 mm
38	219 mm	—
46	348 »	—
46.9	—	435 »
48	388 »	—
49.6	—	500 »
50	433 »	—
52	485 »	—
53	—	601 »
54	545 »	—
55.6	—	684 »
56	614 »	—
58	696 »	—
59	—	871 »

Nebenbei bemerkt beging Isambert, worauf schon Engel und Moitessier<sup>1)</sup> hingewiesen haben, einen groben Irrthum, indem er als Differenz der beiden von mir gegebenen Spannungswerthe 770 mm und 600 mm die Zahl 100 mm setzte, während die richtige Zahl 170 mm ihn vor der haltlosen Verdächtigung meiner Versuche bewahrt haben würde, die ich übrigens selbst in so weit für weniger zuverlässig erklärt hatte, als dieselben oberhalb 46° mit dem Gay-Lussac'schen Apparat angestellt worden waren. Doch lehrt die obige vergleichende Zusammenstellung mit den nunmehrigen Ergebnissen von Ereckmann, dass auch diesem geringen Theil meiner Ergebnisse eine grössere Genauigkeit zukommt als ich ursprünglich vermuthet hatte, während verschiedene andere Forscher<sup>2)</sup> sich von der Zuverlässigkeit meiner Zersetzungsspannungswerthe des Ammoniumcarbamats für niedrigere Temperaturen gelegentlich überzeugt haben.

Die Abweichungen der Isambert'schen Versuchswerthe von den meinigen und Ereckmann'schen ist unzweifelhaft in den Versuchverfahren begründet. Isambert brachte zwei Volume Ammoniak und

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1881, 93, 599.

<sup>2)</sup> A. Horstmann, Ann. Chem. Pharm. 1877, 187, 55; R. Engel und A. Moitessier, Compt. rend. 1881, 93, 596.

ein Volum Kohlendioxyd zusammen und liess diese Componenten des Ammoniumcarbamats sich vereinigen. Nach meinen früheren a. a. O. mitgetheilten Erfahrungen über die Zeitdauer des Eintritts der Gleichgewichtsspannung des Ammoniumcarbamats in aufsteigender und in absteigender Richtung mussten unter diesen Verhältnissen Tage vergehen, bis die Spannung auf die der herrschenden Temperatur zugehörige herabsank. Isambert giebt die Dauer der einzelnen Versuche und deren näheren Verlauf nicht an. Man darf aber nach seinen Versuchsumständen vermuthen, dass seine Werthe deshalb so überaus hoch ausfielen, weil er die Grenze der bei jeder Versuchstemperatur möglichen Bildung von Ammoniumcarbammat aus den Componenten, d. h. den in absteigender Richtung erfolgenden Eintritt der wirklichen Dissociationsspannung nicht abgewartet hat.

Der umgekehrte Argwohn würde auf meine und Erckmann's Versuche nicht zutreffen, weil wir die Gleichgewichtsspannung nicht nur in aufsteigender, sondern auch in absteigender Richtung eintreten, d. h. das Gleichgewicht sowohl nach einer Temperaturerhöhung durch vermehrte Zersetzung als auch nach einer Temperaturerniedrigung durch vermehrte Rückbildung von Ammoniumcarbammat sich herstellen liessen. Jeder von uns erreichte also bei seinen Versuchen die zu ermittelnde Spannungsgrenze das eine Mal von der einen und das andere Mal von der entgegengesetzten Seite her und gewann durch die Uebereinstimmung der beiden Ergebnisse die Gewissheit der Erzielung der richtigen Grenze.

Giessen, 17. April 1885.

**231. Fr. Rüdorff: Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen.**

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von H. Pinner.)

Im 148. Bande von Poggendorff's Annalen habe ich Versuche über diesen Gegenstand veröffentlicht, aus welchen hervorgeht, dass es Mischungen gewisser Salze giebt, von welchen sich eine gesättigte Lösung herstellen lässt, wenn man nur einen Ueberschuss beider Salze anwendet, gleichgültig in welchem Mengenverhältniss man im übrigen diese Salze dem Wasser zum Lösen darbietet. Hierher gehören z. B. Gemische von Bleinitrat und Kaliumnitrat, Baryumchlorid und Ammoniumchlorid u. a.

Bei anderen Salzen ist es in Beziehung auf die Zusammensetzung der resultirenden Lösung von Einfluss, in welchem Verhältniss man



beide Salze der zu ihrer Lösung unzureichenden Menge Wasser darbietet. Ein Ueberschuss des einen Salzes verdrängt eine gewisse Menge des anderen, so dass man von dem Gemisch dieser Salze keine gesättigte, d. h. keine Lösung herstellen kann, auf welche das eine wie das andere Salz ohne Einfluss ist. Hierher gehören unter anderen Kalium- und Ammoniumnitrat, Kupfer- und Ammoniumsulfat.

Indem ich an einem anderen Ort über die Fortsetzung dieser Versuche ausführlich berichten werde, theile ich hier nur die Resultate der Versuche über die Löslichkeit weiterer Salzgemische, bei welchen keine chemische Umsetzung eintreten kann, mit, indem ich annehmen darf, dass die Resultate ein über die Kenntniss der Thatsache hinausgehendes, ein allgemeines chemisches Interesse in Anspruch nehmen dürften. Die Herstellung der Lösungen geschieht, um das Verhalten der Salze deutlich hervortreten zu lassen, am besten in der Weise, dass man die beiden Salze in Pulverform in grossem Ueberschuss mit Wasser unter Schütteln erwärmt und dadurch entweder völlig oder zum grösseren Theil löst. Diese Lösung wird dann auf die Temperatur des Zimmers abgekühlt. In 20 bis 25 ccm dieser Lösung werden dann 3 bis 5 g des einen und in einer gleichen Menge der Lösung 3 bis 5 g des andern Salzes unter Erwärmen gelöst und die 3 Lösungen in einem kühleren Raume der völligen Abkühlung während 12 bis 15 Stunden überlassen. Einer Uebersättigung wird durch Einwerfen eines Krystallfragmentes beider Salze und wiederholtes Umschütteln vorgebeugt. Bei solchen Salzen, welche, wie Lithiumsulfat, in warmem Wasser weniger leicht löslich sind, als in kaltem, werden die beiden zu lösenden Salze in grossem Ueberschuss mit Wasser tagelang wiederholt geschüttelt. Ein bestimmter Theil dieser Lösung wird dann mit etwa 3 g des einen und ein anderer Theil der Lösung mit etwa 3 g des anderen Salzes ebenso behandelt. Die erhaltenen Lösungen werden durch trockene Filter von dem Ungelösten getrennt.

Die von mir angestellten Versuche beziehen sich zunächst auf solche Salzpaare, welche sich zu Doppelsalzen vereinigen. Als Beispiel mögen hier die mit einem Gemisch von Ammoniumsulfat und Aluminiumsulfat erhaltenen Versuchsergebnisse Platz finden:

- I. Gesättigte Lösung von Ammonium-Aluminium-Alaun.
- II. 20 ccm der Lösung I und 6 g krystallisirtes Aluminiumsulfat.
- III. 20 ccm der Lösung I und 4 g Ammoniumsulfat.

In 100 g der auf 18<sup>o</sup>.5 abgekühlten Lösungen fand ich bei:

- |      |       |   |     |       |                                 |
|------|-------|---|-----|-------|---------------------------------|
| I.   | 1.42  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | und | 3.69  | Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| II.  | 0.45  | »   | »   | 16.09 | »                               |
| III. | 20.81 | »   | »   | 0.29  | »                               |

Es findet also eine sehr starke gegenseitige Verdrängung der Salze statt. Ein ganz ähnliches Resultat hatten die Versuche mit Ammonium-

und Kupfersulfat, Ammonium- und Kupferchlorid, Ammonium- und Kadmiumsulfat und anderen derartigen Salzpaaren.

Die mit einer Mischung isomorpher Salze wie Magnesium- und Zinksulfat, Kupfer- und Eisensulfat, Kalium- und Ammoniumnitrat, Ammonium-Kadmiumsulfat und Ammonium-Kupfersulfat, Eisenammoniak- und Aluminium-Ammoniak-Alaun angestellten Versuche führten zu einem ähnlichen Resultate, auch bei diesen findet eine gegenseitige Verdrängung statt.

Dagegen zeigte sich, dass von Salzgemischen wie Baryumchlorid und Natriumchlorid, Blei- und Natriumnitrat, Natriumsulfat und Natriumphosphat und anderen sich Lösungen herstellen lassen, auf welche weder der eine noch der andere Bestandteil einwirkt, eine Verdrängung des einen Salzes durch das andere findet nicht statt.

Als Beispiel theile ich die Versuchszahlen für Baryum- und Natriumchlorid mit:

- I. 35g kryst. Chlorbarium und 30g Chlornatrium werden mit 50g Wasser längere Zeit erwärmt,
- II. 20ccm der Lösung I. und 4g kryst. Chlorbarium,
- III. 20ccm der Lösung I. und 4g Chlornatrium.

In 100 Theilen der auf 19.4° abgekühlten Lösungen fand ich:

- I. 2.9 BaCl<sub>2</sub> und 24.9 NaCl,
- II. 2.6 „ „ 25.1 „
- III. 2.9 „ „ 24.8 „

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass diejenigen Salze, welche entweder untereinander Doppelsalze oder Krystalle isomerischer Mischungen bilden, also bei ihrem Ausscheiden aus einer gemeinsamen Lösung eine molekulare Attraktion auf einander ausüben, sich gegenseitig aus der Lösung verdrängen, während dieses bei den Salzen, welche nicht zusammen krystallisiren, nicht der Fall ist.

Es schien mir von Interesse, diese Beziehung bei noch einigen anderen Salzpaaren zu erproben.

Bekanntlich geben Rammelsberg und Scheibler an, dass es ihnen nicht gelungen sei, Doppelsalze zwischen Lithiumsulfat und den Sulfaten des Kupfers, Zinks und anderer Metalle zu erhalten.

Bei Versuchen über die Löslichkeit eines Gemisches von Lithium- und Kupfersulfat zeigte sich, dass sich diese Salze aus ihrer Lösung nicht verdrängen.

Natriumsulfat bildet mit Kupfer- und Nickelsulfat keine Doppelsalze. Diese Salze verdrängen sich aus ihrer Lösung nicht, dagegen findet eine Verdrängung statt zwischen Natriumsulfat und Kadmiumsulfat, zwischen Natriumsulfat und Zinksulfat. Ein Doppelsalz Na-

trium-Zinksulfat beschreibt Karsten, das Doppelsalz Natrium-Kadmiumsulfat hat v. Hauer dargestellt.

In der krystallographischen Chemie von Rammelsberg sind Mischkrystalle von Silbernitrat und Kalium- und Natriumnitrat, von Natriumsulfat und Natriumnitrat, von Natriumsulfat und Ammoniumsulfat beschrieben. Versuche mit diesen Salzpaaren ergaben eine gegenseitige Verdrängung aus ihren Lösungen. Dagegen zeigten die Salzpaare Kupfer- und Kadmiumsulfat, Zink- und Kadmiumsulfat, sowie Kupfer- und Berylliumsulfat eine solche Verdrängung nicht. Versuche, diese Salzpaare in Mischkrystallen zu erhalten, haben ein negatives Resultat ergeben.

Bei allen in dieser Richtung von mir untersuchten Salzgemischen zeigte es sich, dass nur solche Salze sich gegenseitig aus der Lösung verdrängen, welche in irgend einer Weise zusammen krystallisiren.

---

**232. Fr. Rüdorff: Ein Vorlesungsversuch.**

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Um die Verdrängung des einen Salzes durch ein anderes aus seiner Lösung in auffallender Weise als Vorlesungsversuch zu zeigen, fülle man 2 gleiche mit Glasstöpsel zu verschliessende Cylinder oder auch 2 Reagircylinder von gleichen Dimensionen zu  $\frac{2}{3}$  mit einer gesättigten Lösung des Doppelsalzes Ammonium-Kupfersulfat. Zu der einen Lösung füge man etwa 2 Messerspitzen voll fein gepulvertes Ammoniumsulfat und schüttele tüchtig 1 bis 2 Minuten. Nach einigen Augenblicken der Ruhe ist die Lösung fast oder völlig farblos, jedenfalls sehr viel weniger gefärbt als die danebenstehende ursprüngliche Lösung.

---

233. G. Dacomo: Ueber Trichlorphenol<sup>1)</sup>.

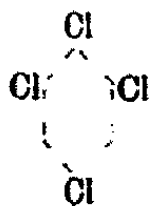
(Eingegangen am 24. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Bei Darstellung des Trichlorphenols nach den verschiedenen bekannten Methoden fand ich dasselbe stets identisch und von constantem Schmelzpunkte (67° C.).

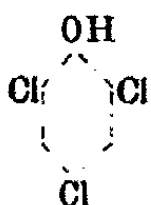
Folgendes sind seine Löslichkeitsverhältnisse in Wasser:

1000 Theile Wasser bei 11.2° C. lösen davon 0.510 Theile.
1000 » » » 25.4° » » » 0.858 »
1000 » » » 96° » » » 2.430 »

Durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Trichlorphenol erhielt ich das bei 50°—51° C. schmelzbare Tetrachlorbenzol, welches folgende Constitution besitzt:



Diese Thatsache, in Verbindung mit dem Umstande, dass man durch die Einwirkung von Chlor auf Ortho- und Para-Dichlorphenol dasselbe bei 67° C. schmelzbare Trichlorphenol erhält, beweist, dass letzterem folgende Constitution zukommt:



Durch die Einwirkung der Chlorüre der entsprechenden sauren Radicale habe ich aus Trichlorphenol folgende Derivate dargestellt:

Propionyltrichlorphenol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{OCC}_2\text{H}_5$ , eine farblose, schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 262.5° bis 264.5° C. (nicht corr.) siedet.

Butyryltrichlorphenol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{OCC}_3\text{H}_7$ , eine der vorhergehenden ähnliche Flüssigkeit, welche bei 272°—275° C. (nicht corr.) siedet.

Valeryltrichlorphenol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{OCC}_4\text{H}_9$ , ebenfalls eine farblose, schwere und stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedet bei 281°—284° C. (nicht corr.).

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde im Jahre 1883 ausgeführt und in grösserem Umfange in den »Atti della Regia Accademia delle Scienze di Torino« (Sitzung vom 16. Decbr. 1883) und in der »Rivista di Chimica Medica e Farmaceutica«, Vol II, veröffentlicht.

Benzoyltrichlorphenol,  $C_6H_2Cl_3 \cdot OCOC_6H_5$ . Wohl krystallisiert in vollkommen farblosen, sehr leichten Nadeln, welche bei  $70^\circ \dots C.$  schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders in kochendem, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzin.

Phtalyltrichlorphenol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} (OC_6H_2Cl_3)_2$ . Ein krystallinisches Pulver, leicht in's Röhliche spielend, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Weingeist, sogar in kochendem, auch in Aether wenig löslich, leicht löslich dagegen in Benzin und in Chloroform. Schmilzt bei  $193^\circ - 194^\circ C.$

Turin, Königl. Universität, Laborat. des Prof. Guareschi.

#### 234. G. Dacomo: Ueber Trichlornitrophenol<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 24. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich bereitete das Trichlornitrophenol durch Verseifung von Ortho-nitrobenzoyltrichlornitrophenol und Metanitrobenzoyltrichlornitrophenol mit Aetzkali.

Das Trichlornitrophenol  $C_6HNO_2Cl_3OH$  erscheint wohlkrystallisiert in glänzenden farblosen Nadeln, die bei  $0^\circ C.$  schmelzen. Es löst sich ein wenig in Wasser und giebt eine gelbe Lösung; in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist es sehr löslich. Mit Eisenchlorid behandelt giebt die wässrige Lösung eine violett-blaue Färbung.

Das Ammoniumsalz  $C_6HNO_2Cl_3ONH_4$  erhält man durch direktes Auflösen von Trichlornitrophenol in verdünntem Ammoniak. Es ist wohlkrystallisiert in Gestalt kleiner, schön goldgelber Nadeln.

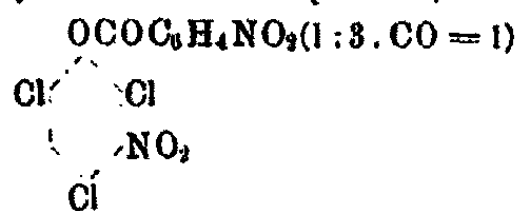
Das Silbersalz  $C_6HNO_2Cl_3OAg$  wird durch Fällen der Ammoniumsalzlösung mit Silbernitrat dargestellt und ist ebenfalls wohlkrystallisiert, in Gestalt kleiner gelber Nadeln.

Durch die Einwirkung des Gemisches von Salpeter- und Schwefelsäure auf Benzoyltrichlorphenol entstehen zwei isomere Binitroderivate,

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde in grossem Umfange in den »Atti della Regia Accademia delle Scienze di Torino« (Sitzung vom 30. Novbr. 1884) und in den »Annali di Chimica e di Farmacologia« 1885 Vol. I veröffentlicht.

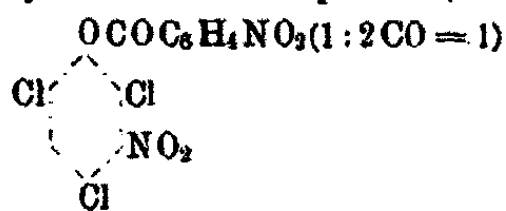
nämlich Metanitrobenzoyltrichlornitrophenol und Orthonitrobenzoyltrichlornitrophenol, welche alsdann durch Verseifung mit Aetzkali Trichlornitrophenol, und Meta- resp. Orthonitrobenzoesäure liefern.

Metanitrobenzoyltrichlornitrophenol,



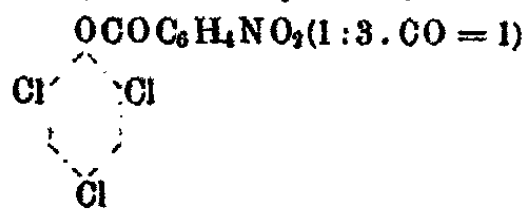
Es ist dies das Produkt, welches sich bei der obigen Reaktion in der grössten Menge bildet (etwa 60 pCt. des verwendeten Benzoyltrichlorphenols); es krystallisirt in grossen farblosen Tafeln, schmilzt bei 146.3° C. (corr.), löst sich in Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol, ist unlöslich in Wasser, zersetzt sich bei 290° C.

Orthonitrobenzoyltrichlornitrophenol,



Es bildet sich in viel geringerer Menge als die vorhergehende isomere Verbindung (etwa 15 pCt. des verwendeten Benzoyltrichlorphenols). Es erscheint wohlkrystallisirt in Gestalt glänzender, vollkommen farbloser, fettig anzufühlender Flitterchen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind. Schmilzt bei 106.1° C. (corr.) und zersetzt sich bei 245° C. vollständig unter Entwicklung saurer Dämpfe.

Metanitrobenzoyltrichlorphenol,



Wird erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure von 1.48 spec. Gewicht auf Benzoyltrichlorphenol. Es erscheint wohlkrystallisirt in Gestalt glänzender, fettig anzufühlender Flitterchen, welche in Wasser unlöslich, in Weingeist, Chloroform und Benzol löslich sind. Aus Aether krystallisirt es in Nadeln oder auch in grossen monoklinischen Prismen. Schmelzpunkt 131—132° C. — Beim Verseifen mit Aetzkali liefert es Metanitrobenzoesäure und Trichlorphenol.

Es scheint jedoch das Metanitrobenzoyltrichlorphenol nicht das einzige Produkt zu sein, welches bei obiger Reaktion entsteht, denn ich habe aus der alkoholischen Mutterlauge auch noch einen anderen, bei 164—165° C. schmelzbaren Stoff ausgeschieden, doch in so geringer Menge, dass er nicht analysirt werden konnte.

Turin, Königl. Universität, Laborat. des Prof. Guareschi.

**235. G. Dacomo: Ueber Trichlormetanitro- und Trichlormetaamidophenol.**

(Eingegangen am 24. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von dem bereits in der Mittheilung von mir beschriebenen Trichlormetanitrophenol habe ich folgende Salze dargestellt:

Kaliumtrichlornitrophenolat,  $C_6HNO_2Cl_3OK + H_2O$ . Zersetzt man Kaliumcarbonat mit Trichlorphenol und lässt die Flüssigkeit verdampfen, so setzt sich dieses Salz in Gestalt lebhaft rother Drusen ab. Es löst sich sehr leicht in Wasser, auch in der Kälte, und ist ebenfalls sehr leicht löslich in Weingeist.

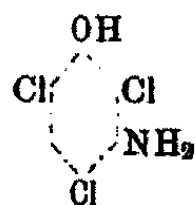
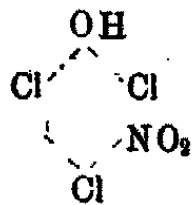
Magnesiumtrichlornitrophenolat wurde erhalten durch Zersetzung von Baryumtrichlorphenolat mit Magnesiumsulfat. Es krystallisirt gut in gelben Prismen, welche sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und auch in Weingeist lösen. Es zersetzt sich bei 100° C.

Baryumtrichlornitrophenolat,  $(C_6HNO_2Cl_3O)_2Ba + H_2O$ . Zersetzt man Baryumcarbonat mit Trichlornitrophenol und lässt die Lösung verdampfen, so setzt sich dieses Salz in Gestalt gelber Blättchen ab, welche wenig löslich sind in Wasser, löslicher in Weingeist.

Trichlormetaamidophenol,  $C_6H NH_2 Cl_3 OH$ . Ich erhielt diese Verbindung durch Reduktion von Trichlornitrophenol mit Zinn und Salzsäure. Sie krystallisirt in prachtvollen, seideähnlichen, sehr leichten und vollkommen farblosen Nadeln; schmilzt bei 95° C.; löst sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht dagegen in heissem; doch bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sich das Trichlormetaamidophenol unter Abscheidung einer braunen harzartigen Substanz. Es ist sehr leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorür eine prachtvolle violettrothe und mit Calciumhypochlorid eine schmutzige, bei Ueberschuss des Reagens verschwindende Färbung. Es

reducirt Silbernitrat auch in der Hitze nicht. Es hat mehr Neigung sich als Säure denn als Base zu verhalten, und es gelang in der That weder das Chlorhydrat noch das Sulfat zu erhalten, indem sich dieselben schon in Gegenwart von Wasser zersetzen.

Durch die Einwirkung von Aethylnitrit erhielt ich die Diazo-Verbindung, welche beim Kochen mit Weingeist wieder das Trichlorphenol, von welchem ich ausgegangen war (1:2:4:6), lieferte. Diese Thatsache beweist, dass beiden von mir erhaltenen Verbindungen, dem Trichlornitrophenol und dem Trichloramidophenol, folgende Constitution zukommt:



Turin, Kgl. Universität, Laboratorium des Prof. Guareschi,  
März 1885.

236. G. Daccomo: Ueber Tribrommetanitro- und Tribrommetaamidophenol.

(Eingegangen am 24. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich bereitete das Tribrommetanitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{BrNO}_2)_2$ , durch Verseifen von Orthonitrobenzoyltribrommetanitrophenol und Metanitrobenzoyltribrommetanitrophenol mit Aetzkali.

Das Tribrommetanitrophenol ist ein krystallinisches, schweres, in reinem Zustande farbloses Pulver, fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in warmem; es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; es schmilzt bei  $89^\circ\text{C}$ . und seine wässrige Lösung giebt in kaum merklicher Weise die Reaction der Phenole mit Eisenchlorid und gar nicht die Liebermann'sche Reaction (mit einer Lösung von Kaliumnitrit und Schwefelsäure); es verhält sich als eine ziemlich starke Säure, indem es die kohlensauren Salze schon in der Kälte zersetzt, während seine eigenen Salze auch in der Wärme durch einen Kohlensäurestrom nicht zersetzt werden.

Ammoniumtribromnitrophenolat,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{Br}_3\text{ONH}_4$ , krystallisirt in schön goldgelben mikroskopisch kleinen Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, sehr leicht in Weingeist.



Baryumtribromnitrophenolat,  $(C_6HNO_2Br_3O)_2Ba + 8H_2O$ , wird dargestellt durch Zersetzung von Baryumcarbonat mit Tribromnitrophenol oder durch Fällung einer concentrirten Kaliumtribromnitrophenol-Lösung mit Chlorbaryum. Es lagert sich in Gestalt orange-gelber Drusen ab, löst sich schwer in Wasser, auch in der Wärme, leichter in Weingeist.

Magnesiumtribromnitrophenolat. Erscheint wohlkrystallisirt in Gestalt lebhaft rother aufeinander gelagerter Plättchen. Löst sich ziemlich leicht in Wasser; zersetzt sich bei  $95^{\circ}C$ .

Kaliumtribromnitrophenolat,  $C_6HNO_2Br_3OK + H_2O$ . Beim spontanen Verdampfen der Flüssigkeit nach Zersetzung von Kaliumcarbonat mit Tribromnitrophenol setzt sich dieses Salz in Gestalt lebhaft rother Drusen ab. Es löst sich leicht in Wasser, besonders in warmem.

Benzoyltribromphenol,  $C_6H_2Br_3OCOC_6H_5$ . Erscheint wohlkrystallisirt in Gestalt kleiner, abgeflachter, farbloser Prismen, welche bei  $81.5^{\circ}$  schmelzen. Es ist fast unlöslich in Wasser, sogar in kochendem, löslich in Weingeist, aus welchem es beim Erkalten leicht krystallisirt. Löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform und Benzin.

Metanitrobenzoyltribromnitrophenol. Krystallisirt in sehr winzigen, farblosen, glänzenden Nadeln, welche bei  $153.8^{\circ}C$ . (corr.) zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

100 Theile 95 procent. Alkohols lösen davon bei  $14.2^{\circ}C$ . 0.253 Th.  
 » » » » » » beim Kochen 2.706 »

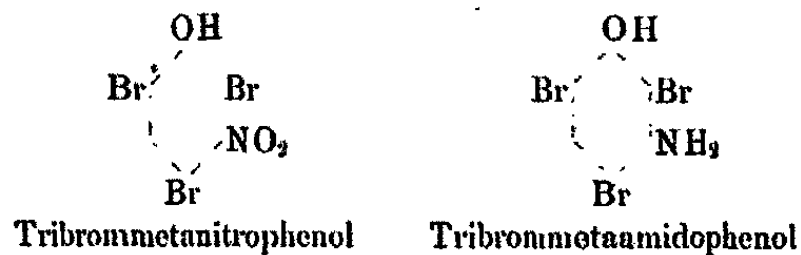
Orthonitrobenzoyltribromnitrophenol. Krystallisirt ebenfalls in sehr kleinen farblosen Nadeln; schmilzt bei  $129.2^{\circ}C$ . (corr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen durchsichtigen Masse erstarrt; fängt an sich zu zersetzen bei  $215^{\circ}C$ . Beim Verseifen mit Kali liefert es Tribromnitrophenol und Orthonitrobenzoësäure, während die vorhergehende isomere Verbindung Tribromnitrophenol und Metanitrobenzoësäure liefert. Es löst sich in Weingeist in folgenden Verhältnissen:

100 Theile 95 procent. Alkohols lösen davon bei  $14.2^{\circ}C$ . 0.400 Theile.  
 » » » » » » beim Kochen 6.128 »

Tribrommetaamidphenol,  $C_6HNNH_2Br_3OH$ , wurde durch die Reduktion von Tribromnitrophenol mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es krystallisirt in prachtvollen seideähnlichen Nadeln, welche gleich nach der Darstellung farblos erscheinen, sehr bald aber durch die Einwirkung des Lichtes gebräunt werden. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, viel mehr in heissem, leicht in Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform. Schmilzt bei  $115^{\circ}C$ . zu einer braunen

Flüssigkeit. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorür eine grüne und mit Calciumhypochlorit eine schmutzige Färbung, welche letztere bei einem Ueberschusse des Reagens schwindet. Es hat mehr Neigung sich als Säure denn als Base zu verhalten und reducirt Silbernitrat auch in der Hitze nicht.

Durch die Einwirkung von Aethylnitrit auf Tribromamidophenol erhielt ich die Diazoverbindung, welche nach Kochen mit Alkohol mir wieder das Tribromphenol lieferte, von dem ich ausgegangen war (1:2:4:6). Diese Thatsache beweist, dass beiden von mir erhaltenen Verbindungen, dem Tribromnitro- und dem Tribromamidophenol, folgende Constitution zukommt:



wie in einer früheren Arbeit angenommen worden war<sup>1)</sup>.

Wahrscheinlich ist dieses Tribrommetanitrophenol identisch mit dem von J. Lindner<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Brom auf Metanitrophenol erhaltenen. Es giebt jedoch einen Unterschied von einigen Grad im Schmelzpunkte, sowie auch eine Abweichung in der Menge des Krystallwassers im Barytsalze; während nämlich mein Tribrommetanitrophenol bei 89° C. schmilzt und sein Baryumsalz mit 8 Wassermolekülen krystallisirt, schmilzt das Lindner'sche bei 85° C. und enthält sein Baryumsalz nur 1 Wassermolekül.

Turin, Kgl. Universität, Laboratorium des Prof. Guareschi,  
März 1885.

<sup>1)</sup> Guareschi e Dacomo: Sui cloronitro e bromonitrochinoni, Atti della R. Accademia delle scienze di Torino, Novembre 1884.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 614.

237. J. Guareschi und G. Dacomo: Ueber die Chlornitro- und Bromnitrochinone.

(Eingegangen am 24. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die einzigen bekannten Nitroderivate der Chinone  $C_nH_{2n-4}O_2$  sind das bei  $232^\circ$  schmelzende Nitrobenzochinon und das Nitrotoluochinon von Étard, welche durch Behandlung von Nitrobenzol und Orthonitrotoluol mit Chromoxychlorür gewonnen werden.

Die Chlornitro- und Bromnitroderivate der Chinone  $C_nH_{2n-4}O_2$  sind unbekannt und scheinen nicht direkt aus den entsprechenden Chinonen erhalten werden zu können.

Wir haben ein Dichlornitrobenzochinon und ein Dibromnitrobenzochinon erhalten, indem wir von den Chlor- und Bromderivaten des Phenols von bekannter Constitution ausgingen und so zu Nitroderivaten gelangten, in welchen die Stellung der Nitrogruppe ( $NO_2$ ) unzweifelhaft bestimmt ist.

Das Dibromnitrochinon erhielten wir durch Behandlung von Propionyl- und Butyryltribromphenol mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure, und das Dichlornitrochinon durch Nitriren von Acetyl-, Propionyl-, Butyryl- und Valeryltrichlorphenol.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Trichlor- und Tribromphenol entstehen bekanntlich das Dichlor- und das Dibromchinon und nicht die Nitroderivate dieser Stoffe. Werden hingegen die Derivate mit fettsaurem Radikal nitriert, so erhält man zuerst Nitroderivate derselben und hernach Dichlor- und Dibromnitrochinon, durch Oxydation des entsprechenden Trichlornitro- und Tribromnitrophenols.

Bei diesen Versuchen haben wir stets ein Gemisch von 2 Theilen Salpetersäure von 1.480 specifischem Gewicht mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure angewandt.

Wir haben prüfen wollen, ob sich unter diesen Bedingungen, durch direktes Nitriren von Trichlorphenol, sei es Dichlorchinon (welches bereits von Faust durch Behandlung von Trichlorphenol mit blosser rauchender Salpetersäure gewonnen wurde) oder ein Dichlornitrochinon erhalten liesse.

Wir operirten mit Trichlorphenol unter gleichen Bedingungen, wie wir sie weiter unten für Propionyltrichlorphenol angeben werden, und erhielten durch Fällung des Produktes mit Wasser einen Stoff, der nach der Reinigung alle Kennzeichen des Faust'schen Dichlorchinons darbot. Es war krystallisirt in grossen gelben Prismen, schmelzbar bei  $119^\circ C.$ , und die Bestimmung seines Chlorgehalts entsprach annähernd der Formel  $C_6H_2Cl_2O_2$ .

### I. Bichlornitrochinon und Propionyltrichlornitrophenol.

Zu 200 g rauchender Salpetersäure von 1.480 specifischem Gewicht setzten wir nach und nach 100 g concentrirter Schwefelsäure hinzu, wobei wir den Kolben in Eis getaucht hielten, um eine übermäßige Temperaturerhöhung zu vermeiden.

Nachdem die saure Mischung völlig abgekühlt war, schütteten wir in mehreren Portionen, und jedes Mal unter Umrühren, 8 g Propionyltrichlorphenol hinein. Das Gemisch färbte sich sofort intensiv blutroth unter Entwicklung von rothen Dämpfen und leichter Temperaturerhöhung. Nach mehrere Sekunden langem Umrühren war die Flüssigkeit vollkommen klar geworden; dann wurde überschüssiges destillirtes Wasser (etwa 1½ L) zugegossen: fast sofort schieden sich gelbliche, aus einer teigigen, klebrigen Substanz bestehende Flocken aus. Das auf dem Filter gesammelte, mit Wasser gewaschene und mit Papier abgetrocknete Produkt erstarrte rasch zu einer porösen krystallinischen Masse von intensiv orangerother Farbe. Die Gewichtsmenge derselben betrug nur wenig mehr als ein Gramm.

Wir wiederholten mehrere Male diese Procedur, bis wir im Ganzen 25 g rohen Produktes gewonnen hatten. Dasselbe wurde zuerst mit Aether gestampft, um den grössten Theil der harzartigen Masse auszuziehen, dann das Ganze auf ein Filter geschüttet und weiter mit Aether gewaschen, bis dieser beim Verdampfen keinen harzartigen Rückstand mehr zurückliess.

Der in Aether unlösliche Theil stellte ein gelbliches Pulver dar. Dieses wurde mit Chloroform aufgenommen und daraus umkrystallisirt, wobei die Lösung durch etwas Thierkohle entfärbt wurde. Nach wiederholtem fraktionirtem Umkrystallisiren gelang es eine Portion zu erhalten, welche bei 219° C. unter Entwicklung von Gasbläschen zu einer leicht strohgelben Flüssigkeit schmolz.

Das Bichlornitrochinon  $C_6HCl_2NO_2O_2$  ist eine wohlkrystallisirte Substanz in Gestalt mikroskopisch kleiner gelber Nadeln, welche bei 219—220° unter Zersetzung schmelzen. Es ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem; seine wässerige Lösung ist gelb gefärbt und hat keine saure Reaction. Es löst sich auch in kaltem Weingeist und färbt diesen gelb; aber die weingeistige Lösung wird in der Wärme braun und nimmt eine saure Reaction an. In Aether und in Schwefelkohlenstoff ist es wenig löslich, ziemlich leicht dagegen in Chloroform, woraus es beim Erkalten krystallisirt; löslich ist es ferner in Ammoniumbisulfit. Es reducirt in der Siedehitze Kaliumhyperpermanganat; bei Behandlung mit Aetznatronlösung zersetzt es sich schon in der Kälte unter Bildung von Chlorür; in wässerigem Ammoniak löst es sich unter orangerother Färbung der Flüssigkeit.

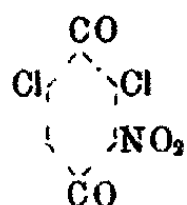
Die alkoholische Lösung reagiert schon in der Kälte mit chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin unter rother Färbung. Dasselbe geschieht mit Anilin und Paratoluidin, welche eine schöne, intensiv blutrothe Färbung hervorbringen.

Monochlornitrochinonanilid,  $C_6HClNO_2(NHC_6H_5)O_2$ .

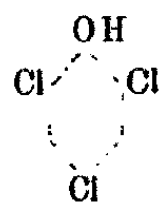
Wir haben das Produkt der Reaktion zwischen Bichlornitrochinon und Anilin nach folgendem Verfahren prüfen wollen:

1.00 g Bichlornitrochinon, in 100 ccm 85 procentigem Weingeist suspendirt, wurde mit 2 g in 10 ccm 85 procentigem Weingeist gelösten Anilins behandelt. Es trat sofort eine intensiv blutrothe Färbung ein.

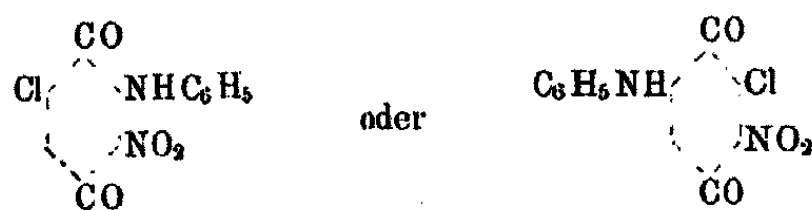
Als das Gemisch ungefähr eine halbe Stunde lang im Wasserbade erwärmt wurde, löste sich das sämmtliche Chinon und färbte sich die Lösung dunkelroth. Sich selbst überlassen, setzte sie beim Erkalten krystallinische Flocken von glänzender Broncefärbung ab, welche, auf dem Filter gesammelt, sorgfältig mit verdünntem Weingeist gewaschen und abgetrocknet, bei 206—208° C. unter Entwicklung von Gasbläschen zu einer rothen Flüssigkeit schmolzen. Nach Wiederauflösen in Weingeist und Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt dieser Substanz nicht merklich, und unter dem Mikroskope erschien dieselbe wohlkrystallisirt in Gestalt rhombischer Tafeln, sehr ähnlich den Häminkrystallen. Da dem von uns erhaltenen Bichlornitrochinon folgende Constitutionsformel zukommt:



indem wir bei seiner Darstellung von dem Trichlorphenol



ausgegangen sind, so muss dem erhaltenen Anilid folgende Constitutionsformel zukommen:



Propionyltrichlornitrophenol,  $C_6HCl_3NO_2OC_3H_5O$ .

Es blieb uns übrig, jenen Theil der rohen Produkte zu untersuchen, welcher vom Aether gelöst wurde, und zu diesem Behufe liessen wir den Aether in einem breiten Gefässe spontan an der Luft verdampfen. Der nach dem Verdampfen erhaltene Rückstand stellte eine krystallinische Masse von intensiv orangerother Farbe dar, gemischt mit einer fast flüssigen, harzartigen Substanz. Nachdem wir dieses Produkt, behufs Entfernung des ölartigen Bestandtheils, in Filtrirpapier gelegt und wiederholt unter der Presse ausgedrückt, liessen wir es aus kochendem 70procentigem Weingeist auskrystallisiren, wobei wir die Lösung mittelst etwas Knochenkohle entfärbten. Aus der Lösung setzten sich beim Erkalten prachtvolle, vollkommen farblose Krystallnadeln ab, die bei  $65^{\circ} C.$  zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen.

Um ferner die Natur dieses Nitroderivats besser festzustellen, haben wir es der Wirkung von Aetzkali unterworfen und die Reaktion durch die Wärme unterstützt. So erhielten wir einen aus kleinen Nadeln bestehenden, orange-gelben, dicken Brei.

Nach Auflösung der Masse in Wasser und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure gab die Lösung eine weissliche Trübung und setzte langsam ein leicht röthlich gefärbtes, krystallinisches Pulver ab, welches nach Auswaschen und Abtrocknen bei  $66^{\circ} C.$  zu einer braunen Flüssigkeit schmolz. Um dieses Produkt rein zu gewinnen, lösten wir es in der Hitze in sehr verdünntem Ammoniak, liessen das so entstandene Ammoniaksalz auskrystallisiren und zersetzten dessen Lösung mittelst verdünnter Salzsäure. Auf diese Weise gelang es uns, ein fast farbloses Produkt zu erhalten, das bei  $69^{\circ} C.$  schmolz und sich bei der Analyse als Trichlornitrophenol erwies, identisch mit dem aus Benzoyltrichlornitrophenol erhaltenen, das von Einem von uns in einer der vorstehenden Abhandlungen beschrieben worden ist.

Wie man sieht, tritt bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Propionyltrichlorphenol das Radikal  $NO_2$  an die Stelle eines Wasserstoffatoms des Trichlorphenols und bildet auf solche Weise Propionyltrichlornitrophenol, welches alsdann seinerseits, unter fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure, durch Ausscheidung eines Chloratoms in paariger Stellung, Dichlornitrochinon liefert.

Um diese wichtige Thatsache deutlicher in's Licht zu stellen, liessen wir Propionyltrichlornitrophenol mit dem üblichen Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure reagiren.

Sobald das Nitroderivat mit der sauren Mischung in Berührung kam, schmolz es zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche sich nach und nach in der Mischung löste und derselben eine schön kirschrothe Farbe ertheilte. Bei Behandlung mit Wasser setzten sich gelbliche

Flocken einer Substanz ab, welche nach Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus einer Lösung in Chloroform bei 219—220° C. schmolzen und alle Eigenschaften des oben beschriebenen Dichlornitrochinons zeigten.

Auch Acetyl-, Butyryl- und Valeryltrichlorphenol haben wir mit dem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure behandelt, und indem wir unter denselben Bedingungen operirten, wie wir sie beim Propionyltrichlorphenol beschrieben, stets die Bildung von Dichlornitrochinon beobachtet, wiewohl in geringerer Menge.

## II. Bibromnitrochinon und Propionyltribromnitrophenol.

Das Propionyltribromphenol  $C_6H_2Br_3OC_3H_5O$ , welches wir zu diesem Versuche verwendeten, war in der Weise bereitet worden, dass wir einige Stunden lang Tribromphenol mit Propionylchlorid unter Anwendung des ansteigenden Kühlapparates kochten. Es ist eine sehr gut krystallisirte Substanz in Gestalt vollkommen weisser, langer Nadeln, welche bei 65° C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Es ist fast ganz unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kochendem; löst sich nur wenig in Benzol, auch in der Hitze; löst sich schon in kaltem Weingeist und noch viel mehr in kochendem, aus welchem es beim Erkalten sehr gut krystallisirt; in Aether und in Chloroform ist es sehr leicht löslich.

### Bibromnitrochinon, $C_6H_2Br_2NO_2O_2$ .

Zu 300 g der sauren Mischung setzten wir nach und nach 10 g Propionyltribromphenol in sehr fein gepulvertem und recht trockenem Zustande hinzu. Sobald dieser Stoff mit der Säure in Berührung kam, schmolz es zu einer farblosen, öltartigen Flüssigkeit. Diese erstarrte beim Umrühren zu einer sehr harten, festen Masse, welche sich hernach sehr langsam unter Entwicklung rother Dämpfe und leichter Temperaturerhöhung wieder auflöste und der Lösung eine schön kirschrothe Farbe ertheilte.

Beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser schieden sich fast augenblicklich gelbliche Flocken aus, an welchen das beim Propionyltrichlorphenol beschriebene Verfahren befolgt wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform erhielten wir eine wohl krystallisirte Substanz in Gestalt schön gelber, rechtwinkliger Plättchen, welche bei 244—246° C. unter Zersetzung schmolzen.

Das Bibromnitrochinon ist eine wohl krystallisirte Substanz in Gestalt gelber, rechtwinkliger Plättchen, welche bei 244—246° C. unter Zersetzung schmelzen<sup>1)</sup>. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser,

<sup>1)</sup> Es fängt schon bei 230° an sich zu verändern.

sehr wenig in heissem; es ist auch sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in kochendem, mit welchem es eine gelbe Lösung giebt. Es löst sich schon in der Kälte und mit gelber Färbung in Aetzkali, und die Lösung giebt mit Silbernitrat die Reaktion der Bromüre.

Mit Anilin behandelt giebt die alkoholische Lösung des Bibromnitrochinons schon in der Kälte eine intensiv blutrothe Färbung; mit chlorwassersaurem Hydroxylamin giebt sie eine orangerothe Färbung und mit Paratoluidin eine blutrothe.

#### Propionyltribromnitrophenol, $C_6HNO_2Br_3 \cdot OC_3H_5O$ .

Der Aether, womit das rohe Produkt gewaschen wurde, hinterliess bei spontanem Verdampfen an der Luft einen Rückstand, der aus einer röthlichen Flüssigkeit von harzigem Ansehen bestand, welche, für mehrere Tage sich selbst überlassen, zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe wurde behufs Entfernung des grössten Theils der beigemischten ölartigen Substanz unter der Presse zerdrückt und alsdann in kochendem, 56procentigem Weingeist aufgelöst. Die alkoholische Lösung setzte beim Erkalten eine kleine Menge glänzender, vollkommen farbloser Schüppchen ab, welche auf dem Filter gesammelt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und dann abgetrocknet wurden, worauf sie bei  $70-71^\circ C.$  zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Das Propionyltribromnitrophenol ist eine wohl krystallisirte Substanz in Gestalt perlmutterähnlicher, glänzender Schüppchen; es schmilzt bei  $70-71^\circ C.$ ; es ist fast unlöslich in Wasser, auch in der Siedehitze, wenig löslich in Benzol, löslich in Weingeist, besonders in der Hitze, und krystallisirt daraus beim Erkalten; es ist sehr löslich in Aether und in Chloroform.

### III. Propionylphenol und Salpetersäure.

Wir haben prüfen wollen, ob, wenn man in der oben erwähnten Weise mit der Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure an dem Propionderivate des Phenols operirt, ein Nitrochinon erhalten werde.

Das verwendete Propionylphenol war bereits im Jahre 1881 von Prof. Florio in dem hiesigen Laboratorium dargestellt worden. Es war eine fast farblose Flüssigkeit, welche bei  $200^\circ C.$  (das Thermometer war in den Dampf getaucht) und 744 mm Luftdruck kochte.

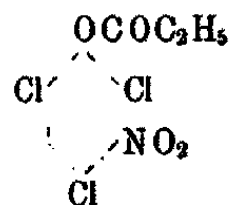
Zu 150 g der Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wurden tropfenweise 5 g Propionylphenol zugesetzt. Bei Berührung



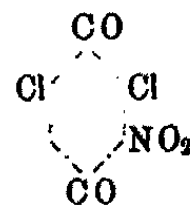
mit der Säure reagirte dieses heftig unter Entwicklung röthlicher Dämpfe und bedeutender Temperaturerhöhung. Als das Gemisch in Wasser gegossen wurde, schieden sich reichliche gelbliche Flocken aus, welche auf dem Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und hierauf zuerst aus Weingeist, dann aus Wasser umkrystallisirt wurden. Wir erhielten auf diese Weise ein wohl krystallisirtes Produkt, in Gestalt rechtwinkliger Schüppchen, schmelzbar bei  $112-114^{\circ}\text{C}$ ., wenig löslich in kaltem Wasser, welchem es jedoch eine gelbe Färbung ertheilt, löslicher in kochendem; die wässrige Lösung färbte sich mit Eisenchlorid röthlich, mit Cyankalium blutroth — Reaktionen, welche das Produkt als Metadinitrophenol charakterisirten, womit auch das Resultat der Analyse übereinstimmte.

Die Menge des Produktes betrug 50 pCt. des verwendeten Propionylphenols; ein Chinonderivat wurde dabei nicht gewonnen.

Aus den vorhergehenden Versuchen ergibt sich, dass wenn man Propionyltrichlor- und Propionyltribromphenol mit Salpetersäure behandelt, die beiden entsprechenden Mononitroderivate entstehen, aus welchen sodann das Dichlor- und das Dibromnitrochinon hervorgehen. Es folgt daraus, dass die Nitrogruppe ( $\text{NO}_2$ ) direkt an die Stelle 3 oder 5 getreten sein muss, wie es z. B. folgende Formeln zeigen:



Trichlornitropropionylphenol,



Dichlornitrochinon,

es sei denn, dass man eine molekulare Umsetzung annehmen wollte, d. h. den Ortsaustausch zwischen einem der Chloratome und der Nitrogruppe, was eine sehr unwahrscheinliche Annahme wäre, zumal da die Reaktion bei niedrigerer Temperatur stattfindet. Es bleibt also dargethan, dass bei dem direkten Nitriren eines Halogenderivates des Phenols eine Verbindung erhalten werden kann, welche die Nitrogruppe in den Stellungen 3 oder 5 enthält. Diese wichtige Thatsache war noch nicht erwiesen worden, und einige Autoren, worunter besonders Körner, halten eine solche Substitution für unmöglich. Um jeden Zweifel zu beheben, wird man das Trichlornitrophenol wieder in das entsprechende Trichlorphenol verwandeln. Und das wird zum Studium der Trichloramidophenole (und auch der Tribromamidophenole) führen, wo noch Alles zu thun bleibt, da wir von der Constitution der beiden bekannten Trichloramidophenole bisher noch gar nichts wissen.

Das Anilin anlangend sind einige Thatsachen bekannt, welche mit dieser Beobachtung eng zusammenhängen, leider aber mit einander

in Widerspruch stehen; so hat Remmers<sup>1)</sup>, bei dem Nitriren des Tribromacetanilids, welches von dem symmetrischen Tribromanilin,  $C_6H_2NH_2BrBrBr$  stammt, ein bei 214–215° C. schmelzbares Tribromnitroanilin erhalten, welches der Formel  $C_6HNNH_2BrNO_2BrBr$  entsprechen dürfte, während Körner diese Constitution dem bei 102,5 C. schmelzbaren Tribromnitroanilin zuschreibt, welches durch Behandlung von Metanitroanilin mit Brom erhalten wird.

Turin, K. Universität, November 1884.

238. W. Hentschel: Zur Darstellung von Chlorameisensäureäther.

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

Als Einwirkungsprodukt von Phosgen gas auf Alkohol erhält man gewöhnlich Flüssigkeiten, welche innerhalb weiter Temperaturgrenzen sieden und schon deshalb als Gemenge von Chlorameisensäure und neutralem Kohlensäureäther anzusehen sind. Offenbar ist das Auftreten der Letzteren auf überschüssigen Alkohol zurückzuführen.

Zur Vermeidung überschüssigen Alkohols hat Kolbe vor Jahresfrist den Vorschlag gemacht, man möge abwechselnd Alkohol und Chlorkohlenoxyd in einen Vorrath von reinem Chlorameisensäureäther einleiten; man erhielte so ein wesentlich reineres Produkt.

Ich habe, wie ersichtlich, von demselben Gedanken ausgehend, ein noch schöneres Resultat durch Eintragen von Alkohol in flüssiges Phosgen erzielt. Das letztere befand sich an einem mit Kältemischung versehenen Rückflusskühler. Die Einwirkung ist eine sehr heftige; jeder Tropfen Alkohol löst sich unter zischendem Geräusch, während gleichzeitig Ströme von Chlormethyl entweichen. Sobald der zufließende Alkohol keine Einwirkung mehr zeigt, wird der Aether in Wasser gegossen, gut gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet; das so gewonnene Rohprodukt von Chlorameisensäuremethyläther (ich habe nur mit Methylalkohol gearbeitet) siedete zwischen 69–71° C.

Jena, den 17. April 1885.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 351, und Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, S. 883.

## 239. W. Hentschel: Phenylecyanat und Salzsäure.

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

Das nach Hofmann's schöner Untersuchung mehrere Jahrzehnte lang in Vergessenheit gerathene Phenylcyanat erfreut sich seit Aufstellung meiner einfachen und ergiebigen Darstellungsmethode einer lebhaften Aufmerksamkeit von Seiten der Fachgenossen. Dass die an dasselbe gestellten Erwartungen nicht ungerechtfertigt sind, zeigt unter Anderem die neueste Ueberführung in Benzanilid durch Leuckart.

Ich sehe mich veranlasst, auf eine dieser Arbeit angehängte Bemerkung einzugehen, wonach das bei meiner Darstellungsweise aus Anilinchlorhydrat und Phosgen resultirende Rohprodukt<sup>1)</sup> keine chlorwasserstoffsäure — wie ich früher angeführt habe — sondern eine Phosgencyanat-Verbindung sein soll, für welche Leuckart die Formel  $2 C_6 H_5 N : CO + CO Cl_2$  feststellt.

Ich habe zwar seither in meinem Rohprodukt mehrfach Phosgen gefunden, indess immer nur neben viel beträchtlicheren Mengen Salzsäure; immer entweicht das Phosgen beim Erwärmen vor der Salzsäure; andere Male ist es mir nicht aufgefallen, trotzdem ein Körper wie Phosgengas sich nicht leicht übersieht; vollends kann von der obigen constanten Verbindung nicht die Rede sein.

Ich habe das Chlorhydrat übrigens schon vor Monaten durch Einleiten von trockner Chlorwasserstoffsäure in reines Phenylecyanat dargestellt; das letztere erwärmt sich hierbei beträchtlich und erstarrt beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt ich bei 45° C. finde.

30.86 g Cyanat ergaben 39.45 g des salzsauren Salzes — entsprechend 27.8 pCt. HCl.

Für  $C_6 H_5 N : CO + HCl$  berechnete ich 30.7 pCt.

Das Phenylecyanat schliesst sich hierin der Isocyanensäure an, welche, wie bekannt, gleichfalls chlorwasserstoffsäures Salz bildet. Die Beziehung der Isocyanensäure zu ihrem Phenyläther ist auch in anderer Hinsicht bestimmend für das Verhalten des Letzteren, so dass z. B. in der Ueberführung von Phenylecyanat in phenylsubstituirte Harnstoffe nur Variationen der Wöhler'schen Harnstoffsynthese zu erblicken sind.

Jena, den 17. April 1885.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1284.

240. J. Plöchl und W. Loß: Ueber Nitro- und Sulfoderivate der Phenylamidoessigsäure.

(Eingegangen am 18. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Phenylalanin nimmt wie Erlenmeyer und Lipp<sup>1)</sup> gezeigt haben, beim Nitriren und Sulfuriren die Nitro- und Sulfoxygruppe fast ausschliesslich in der Parastellung zur Seitenkette auf. Es schien uns nun einiges Interesse zu bieten, die Nitro- und Sulfoderivate der Phenylamidoessigsäure (Phenylglycocoll), d. i. des nächst niederen Homologen des Phenylalanins, darzustellen und zu untersuchen.

Radziszewski<sup>2)</sup> und später Baeyer<sup>3)</sup> erhielten bekanntlich bei der Nitrirung der Phenylessigsäure neben der Orthonitrosäure auch viel von der Paraverbindung. Es schien daher nicht unwahrscheinlich, dass man auch bei Nitrirung des Phenylglycocolls zu Derivaten gelangen würde, welche die Nitrogruppe in derselben Stellung enthielten. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass sowohl die Nitro- als Sulfoxygruppe lediglich sich in die Metastellung zur Seitenkette begeben.

Metanitrophenylamidoessigsäure,



Die Nitrirung der Phenylamidoessigsäure wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie es Erlenmeyer und Lipp für das Phenylalanin angegeben. Das Phenylglycocoll<sup>4)</sup> wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und zur abgekühlten Lösung die berechnete Menge concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 langsam zufließen gelassen. Nachdem die Lösung noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, wurde sie in Wasser gegeben und die Schwefelsäure durch Bleicarbonat entfernt, das Filtrat dann durch Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Die concentrirte wässrige Lösung der Nitrosäure wurde mit Alkohol im Ueberschuss versetzt, wodurch dieselbe grösstentheils abgeschieden wird. Die so gefällte

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 219, 209—220.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 648.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 583.

<sup>4)</sup> Die Beschaffung des Phenylglycocolls in grösserer Menge bietet nach der von dem einen von uns angegebenen Methode (diese Berichte XIII, 2118) nicht die geringste Schwierigkeit. Durch wiederholte Versuche haben wir uns überzeugt, dass diese sowohl hinsichtlich der besseren Ausbeute als bequemerer Ausführung den Vorzug vor der Tiemann'schen (diese Berichte XIII, 383) verdient.

Säure stellt feine an beiden Enden zugespitzte seideglänzende Nadeln dar. Sie schmilzt bei 172° unter Zersetzung, ist in Wasser besonders heissem leicht löslich und wird durch Alkohol-Zusatz daraus in der angegebenen Weise gefällt.

Die Analyse der reinen Substanz ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{NO}_2}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}\text{H--NH}_2$
C	48.81	48.98 pCt.
H	4.20	4.08 »
N	14.01	14.28 »

Die Nitrophenylamidoessigsäure bildet sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze. Das Kupfersalz wird erhalten, wenn man eine heisse wässrige Lösung der Säure mit Kupfersalzlösung und dann vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Es scheidet sich in concentrisch gruppirten Nadeln von blauschwarzer Farbe aus. Eine Kupferbestimmung ergab

14.01 pCt. Kupfer, während die Formel  $\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{NO}_2}{\underset{\text{COO}}{\text{C}}\text{H--NH}_2\right)_2\text{Cu}$  13.91

pCt. Kupfer verlangt.

In Salzsäure ist die Nitrophenylamidoessigsäure leicht löslich und bildet damit ein schön krystallisirendes Salz, welches beim Liegen an der Luft Salzsäure verliert.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, mussten Oxydationsversuche ausgeführt werden. Diese Operation wird wesentlich vereinfacht, wenn man die Nitramidosäure zuerst durch Diazotiren in die entsprechende Nitromandelsäure überführt und diese dann der Oxydation sei es mit Permanganatlösung sei es mit Chromsäuregemisch unterwirft.

Es wurde nun sowohl reine Nitrophenylamidoessigsäure in die zugehörige Nitromandelsäure übergeführt und diese dann mit Chromsäuregemisch oxydirt, als auch der in den Mutterlaugen noch enthaltene Theil von Nitrosäure, welcher nicht mehr daraus gewonnen werden konnte, in der gleichen Weise behandelt, um eventuell das Vorhandensein von Nitroverbindungen zu constatiren, welche die Nitrogruppe in anderer Stellung enthielten.

Es ergaben sich jedoch bei der Oxydation in beiden Fällen nur Metanitrobenzaldehyd und Metanitrobenzoesäure, welche beide sowohl durch ihre charakteristischen Eigenschaften, als auch durch die Analyse als solche erkannt und identificirt wurden. Ortho- und Paraverbindungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Metanitromandelsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} NO_2 \\ \diagdown \\ CHOH \end{matrix} \text{---} COOH$ .

Die Metanitromandelsäure wird erhalten, wenn man die stark verdünnte schwefelsaure Lösung der Nitrophenylamidoessigsäure in der Kälte mit der nöthigen Menge salpetrigsauren Natron versetzt, und allmählig bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung zum Kochen erhitzt. — Durch Ausschütteln der sauren Lösung mit Aether bleibt die Metanitromandelsäure nach dem Verdunsten des letzteren als ein dunkelgefärbtes Oel zurück, welches erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Die Reinigung der so erhaltenen Säure bietet immerhin erhebliche Schwierigkeiten, so dass es uns vorläufig noch nicht gelungen ist ihre Eigenschaften genau und zuverlässig zu bestimmen. Von Oxydationsmitteln wird sie mit der grössten Leichtigkeit angegriffen und hierbei, wie erwähnt, in Metanitrobenzaldehyd bezw. Metanitrobenzoësäure übergeführt.

Metaamidophenylamidoessigsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ CHNH_2 \end{matrix} COOH$ .

Trägt man die Nitrophenylamidoessigsäure portionenweise in ein berechnetes Gemisch von Zinn und (30 pCt.) Salzsäure ein, so findet die Reduktion der Nitrogruppe sofort unter bedeutender Wärmeentwicklung statt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung in viel Wasser gegossen und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wird dann möglichst rasch zur Trockne verdampft. Der gelbe und braune Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, mit Ammoniak schwach übersättigt und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. In wenigen Minuten scheiden sich prächtig silberglänzende Blättchen der freien Amidophenylamidoessigsäure aus, welche bei längerem Stehen noch zunehmen, bis die ganze Flüssigkeit davon erfüllt ist. Zur völligen Reinigung der Säure wurde sie wiederholt in heissem, ammoniakalischem Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Unter dem Mikroskop betrachtet stellt sie platte Nadeln dar. Sie schmilzt unter Zersetzung bei  $214^\circ$  und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ CHNH_2 \end{matrix} COOH$
C	57.42	57.84 pCt.
H	6.52	6.02 »
N	16.67	16.87 »

Die Diamidosäure liefert sowohl mit Basen als mit Säuren Salze. Das Kupfersalz bildet einen blaugrünen krystallinischen Niederschlag.

Metasulfophenylamidoessigsäure<sup>1)</sup>,  $C_6H_4 \begin{matrix} SO_3H \\ | \\ CHNH_2 \dots COOH \end{matrix}$

Während das Phenylalanin (l. c.) in schwefelsaurer Lösung durch krystallisierte Nordhäuser Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig sulfurirt wird, tritt die Sulfurirung der Phenylamidoessigsäure erst nach mehrstündigem Erhitzen mit der gleichen Schwefelsäure bei 120° ein. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser eingetragen und in der Wärme mit Bleicarbonat so lange versetzt, bis sich etwas Blei in Lösung befand. Nach dem Abfiltriren der heissen Flüssigkeit und Auswaschen des schwefelsauren Bleis wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff entleitet, hierauf zur Krystallisation eingeengt. Die Sulfophenylamidoessigsäure scheidet sich nach einigem Stehen der erkalteten Lösung als ein aus mikroskopisch feinen Nadeln bestehender Krystallbrei aus, welcher abfiltrirt und getrocknet bei der Analyse die für eine Monosulfosäure erforderlichen Werthe ergab.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} CHNH_2 \dots COOH \\   \\ SO_3H \end{matrix}$
C	41.37	41.55 pCt.
H	4.07	3.89 »
N	5.95	6.06 »
S	13.93	13.85 »

Die Sulfophenylamidoessigsäure ist, einmal abgeschieden, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser und bildet übersättigte Lösungen. — Die gesättigte wässrige Lösung wird durch Alkoholzusatz gefällt. In Aether ist sie gleichfalls unlöslich.

Aus den Mutterlaugen konnten durch Einengen noch weitere Mengen dieser Sulfosäure gewonnen werden, welche die gleichen Eigenschaften wie die aus den ersten Krystallisationen erhaltene zeigte.

Trotz mehrfach wiederholter Versuche konnte die Bildung einer isomeren Säure nicht beobachtet werden.

Um die Stellung der Sulfoxylgruppe zu ermitteln, wurde sie mit Kali geschmolzen. Die mit Wasser aufgenommene und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte Schmelze wurde etwas erwärmt, um die schweflige Säure zu verjagen, sodann mit Aether extrahirt. — Die vom Phenol durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung gereinigte Säure zeigte alle Eigenschaften der Metaoxybenzoësäure, wofür auch die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmten.

München, chemisches Laboratorium d. techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> Die Sulfurirung der Phenylamidoessigsäure hat Hr. Zwanziger ausgeführt.

**241. J. Plöchl und L. Wolfrum: Condensation des Salicylaldehyds mit Hippursäure.**

(Eingegangen am 18. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit beschrieb der Eine<sup>1)</sup> von uns eine Condensation der Hippursäure mit Bittermandelöl, welche seither auch auf andere aromatische Aldehyde ausgedehnt worden ist. Die Produkte, welche bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hippursäure und Salicylaldehyd erhalten werden, sowie ihre Derivate sollen im Nachstehenden eine kurze Erörterung finden.

Erhitzt man Salicylaldehyd und Hippursäure in äquivalenten Mengen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (etwa der dreifachen Gewichtsmenge des angewendeten Salicylaldehyds), so tritt schon, wenn die Temperatur ungefähr 100° erreicht hat, eine lebhafte Reaktion ein, welche einige Minuten andauert. Nach beendigter Haupteinwirkung ist das weitere Erhitzen nicht rathsam, da sonst alsbald Bräunung und tiefgehende Zersetzungen des entstandenen Condensationsproduktes eintreten.

Nach vielen Versuchen hat sich herausgestellt, dass das folgende Verfahren zur Erzielung einer guten Ausbeute einzuschlagen ist:

Äquivalente Mengen von Hippursäure und Salicylaldehyd werden mit der 3fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer dem halben Gewicht des angewandten Salicylaldehyds entsprechenden Menge geschmolzenen Natriumacetats<sup>2)</sup> im Wasserbade etwa eine Stunde erhitzt. Die noch heisse Masse wird in kaltes Wasser eingetragen, das alsbald erstarrte gelbe Condensationsprodukt abgesaugt und von etwas Harz durch Waschen und Decken mit Alkohol gereinigt. Die Ausbeute beträgt gegen 90 pCt. der theoretischen. Das so erhaltene gelbe krystallinische Rohprodukt ist aber, wie schon eine mikroskopische Betrachtung erwies, keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern, wovon der eine in Platten, der andere in Nadeln krystallisirt. Auch mehrfach ausgeführte Analysen dieses Produktes von verschiedenen Darstellungen ergaben weder unter sich noch mit den für ein Säureanhydrid von analoger Zusammensetzung, wie sie das früher aus dem

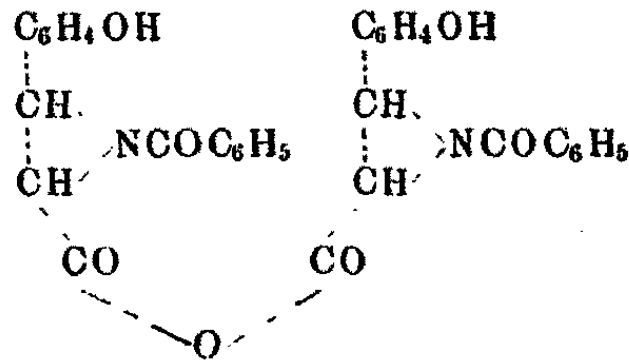
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2815.

<sup>2)</sup> Die Anwendung des geschmolzenen Natriumacetats empfiehlt sich durchweg bei dieser Reaktion. Dabei ist zu bemerken, dass keine Spur von Zimmtsäure bzw. Cumarin entsteht, deren Bildung man unter den gegebenen Bedingungen eigentlich erwarten sollte. Die Condensation des Aldehyds mit der Hippursäure erfolgt nämlich ungleich leichter als die Perkin'sche Reaktion.



Benzaldehyd erhaltene zeigte, berechneten Werthen übereinstimmende Zahlen. Die gefundenen Zahlen lagen zumeist zwischen denen eines solchen und eines theilweise acetylrten Säureanhydrids.

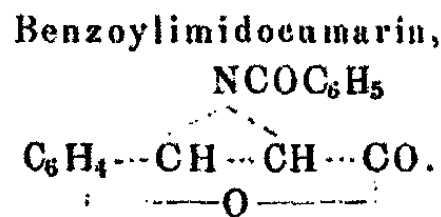
Ein ziemlich reines Säureanhydrid von der Formel:



wurde erhalten, als man Salicylaldehyd und Hippursäure mit überschüssigem Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen stehen liess. Es zeigte den Schmelzpunkt 160° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

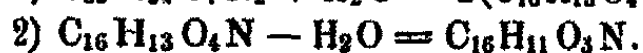
	Gefunden	Bor. für $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2$
C	69.80	70.08 pCt.
H	4.83	4.39 »
N	4.81	5.10 »

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wasserhaltigen Lösungsmitteln wie gewöhnlichem Alkohol oder Eisessig wird dieses Anhydrid fortwährend verändert. Diese Zersetzung giebt sich sowohl durch die Analysen aus verschiedenen Krystallisationen kund, als auch durch den allmähigen Uebergang der anfangs schön gelben Farbe des Säureanhydrids in eine blaugelbe bis weisse. Durch successive Aufnahme und Abspaltung von Wasser geht nämlich dieses ursprüngliche Condensationsprodukt in das innere Anhydrid der Benzoylimidocumarinsäure über, d. i. das



Dieses wird am bequemsten erhalten, wenn man das ursprüngliche Condensationsprodukt in Eisessiglösung unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure etwa eine Stunde am aufsteigenden Kühler erhitzt; es krystallisirt beim Erkalten der Lösung in feinen weissen Nadeln aus. Durch Verdünnen des Eisessigs mit Wasser scheiden sich noch weitere Mengen dieses Körpers in minder reinem Zustande ab, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden können. Die Bildung des Benzoylimidocumarins aus dem Säureanhydrid erfolgt offenbar durch zwei aufeinanderfolgende

Reaktionen; indem letzteres 1 Molekül Wasser aufnimmt, entsteht vorübergehend Benzoylimidocumarsäure, welche sofort unter Abgabe 1 Moleküls Wasser innerhalb ihres Moleküls in das neue Anhydrid sich verwandelt. Dieser Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

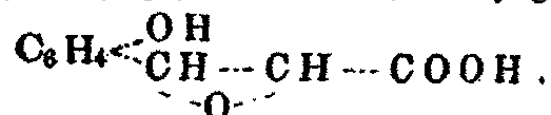


Die Analyse der reinen Substanz gab nachstehende Zahlen:

	Gefunden.	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
C	72.29	72.46 pCt.
H	4.23	4.16 „
N	5.37	5.27 „

Das Benzoylimidocumarin schmilzt ohne Zersetzung bei 170 bis 171° C. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in warmem Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es in der Kälte gar nicht, beim Erhitzen nur langsam angegriffen. Concentrirte Alkalien lösen es in der Hitze auf, aber fast gleichzeitig tritt auch schon wenigstens theilweise eine tiefergehende Zersetzung unter Ammoniakabspaltung ein. Aus der alkalischen Lösung die Benzoylimidocumarsäure abzuscheiden und rein darzustellen, ist uns bis jetzt nicht gelungen; wie es scheint, geht diese mit grosser Leichtigkeit wieder in das Cumarin über<sup>1)</sup>.

#### Orthohydroxyphenylglycidsäure (Salicylglycidsäure),



Die Ueberführung des Benzoylimidocumarins, bzw. des ursprünglichen Säureanhydrids in Salicylglycidsäure geht in analoger Weise vor sich, wie die Umwandlung der Benzoylimidozimmtsäure in Phenylglycidsäure. Nur ist es in diesem Fall zweckmässig, die Zersetzung

<sup>1)</sup> Die leichte Bildungsweise und grosse Beständigkeit des Benzoylimidocumarins gestattet auch einen tieferen Blick in den Verlauf dieser Hippursäurecondensationen im Allgemeinen. Es ist klar, dass dieses Benzoylimidocumarin gleich von vornherein bei der Condensation entstehen müsste, wenn die Hippursäure als solche mit dem Aldehyd in Reaktion träte; da aber nur die erwähnten Säureanhydride und kein Benzoylimidocumarin gebildet wird, so ist man wohl zur Annahme berechtigt, dass die Hippursäure zuerst selbst anhydritificirt und erst ihr Anhydrid der Condensation mit dem Aldehyd fähig wird. Diese Ansicht wird auch noch durch andere experimentelle Thatsachen gestützt. Es gelingt nämlich nicht, die Hippursäure mit irgend einem Aldehyd zu condensiren, wenn man als wasserentziehendes Mittel statt Essigsäureanhydrid nur Eisessig und essigsaures Natrium anwendet. Pl.

desselben mit einem bedeutenden Ueberschuss von concentrirter (50procentiger) Natronlauge vorzunehmen. Wenn kein Ammoniak mehr entweicht, wird die noch stark alkalische rothbraun gefärbte nach Salicylaldehyd riechende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und vorsichtig mit Mineralsäure versetzt. Es wird zunächst die Benzoë-säure abgeschieden und die Salicylglycidsäure als stärkere Säure bleibt in Lösung. Wenn nach dem Abfiltriren der Benzoë-säure durch weiteren Zusatz von Mineralsäure keine Fällung mehr erfolgt, sondern eine schwache milchige Trübung der Flüssigkeit eintritt, ist es vortheilhaft, die Lösung mit Aether auszuschütteln, und dann erst durch weiteren Mineralsäurezusatz die Glycidsäure in Freiheit zu setzen.

Durch öfteres Ausschütteln mit Aether wird sie der Lösung entzogen. Nach dem Verjagen des letzteren hinterbleibt sie als ein dickliches Oel, welches erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Einmal abgeschieden ist die Salicylglycidsäure in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich und krystallisirt daraus in platten Nadeln oder Prismen. Uebrigens scheint dieselbe in freiem Zustande wenig beständig zu sein; da bei längerem Stehen einerseits deutlich der Geruch nach Salicylaldehyd auftritt, andererseits die Säure besonders beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser partiell in ihr Anhydrid, das Oxy-cumarin, übergeht. Die Analyse der Säure lieferte auch immer Zahlen, welche zwischen den für die Säure und das Oxy-cumarin erforderlichen Werthen schwankten. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihre wässrige oder alkoholische Lösung giebt wie die Phenylglycidsäure mit Eisenchlorid eine äusserst intensiv grüne Färbung. — Diese grüne Farbenreaktion scheint derartigen Glycidverbindungen fast allenthalben eigen zu sein; denn auch das früher beschriebene polymere Phenyläthylendioxyd, sowie das Oxy-cumarin, ferner die Oxytetrolsäure von Duisberg<sup>1)</sup>, welcher wahr-

scheinlich die Constitution 
$$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{C} \text{---} \text{COOH}$$
 zukommt, zeigen

sie in ausgezeichneter Weise. Nur die Glycidsäure der Fettreihe von Erlenmeyer und Melikoff giebt, wie wir uns überzeugt haben, mit Eisenoxydsalz keine Färbung.

Von den Salzen der Salicylglycidsäure ist besonders das Kalksalz leicht in krystallisirtem Zustand zu erhalten. Man sättigt die wässrige heisse Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk. Beim langsamen Verdunsten scheidet es sich in verwachsenen Prismen aus, welche im lufttrocknen Zustand 6 Moleküle Krystallwasser enthalten. Bei 100° verliert das Salz allen Wassergehalt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 213, 165.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_4)_2Ca$
C	54.02	54.27 pCt.
H	3.90	3.52 »
Ca	10.03	10.05 »

Oxycumarin,



Erhitzt man die Salicylglycidsäure mit verdünnter Mineralsäure (Schwefelsäure 1:3) kurze Zeit am aufsteigenden Kühler, so verwandelt sie sich in ihr Anhydrid, das Oxycumarin, welches zum grössten Theil in der Hitze sich ölig abscheidet, während der kleinere in Lösung gebliebene Theil beim Erkalten in langen Nadeln auskrystallisirt. — Es schmilzt ohne Zersetzung bei 152—153°, ist leicht löslich in Aether und warmem Alkohol, aus welchem es in glänzenden Prismen erhalten wird.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6O_3$
C	66.49	66.66 pCt.
H	4.18	3.71 »

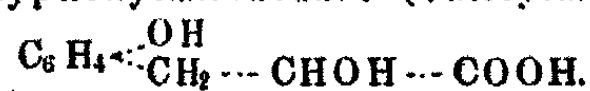
Kocht man das Oxycumarin nur kurze Zeit mit Wasser, so ertheilt es demselben eine stark saure Reaktion, verwandelt sich also theilweise in die Salicylglycidsäure, während umgekehrt diese beim längeren Erhitzen mit Wasser sich theilweise anhydritificirt und in jenes übergeht, wie oben angeführt. Nach diesem Verhalten scheinen beide Verbindungen, das Oxycumarin zwischen dem Cumarin und Melilotsäureanhydrid, und die Salicylglycidsäure zwischen der Cumarinsäure und Melilotsäure, in der Mitte zu stehen. Während nämlich einerseits das Cumarin nur schwierig in Cumarinsäure<sup>1)</sup> übergeführt werden kann, andererseits die Melilotsäure<sup>1)</sup> nur beim Destilliren Anhydrid bildet, gehen Oxycumarin und Salicylglycidsäure mit Leichtigkeit ineinander über.

Trocknes Ammoniakgas über erhitztes Oxycumarin geleitet, wird absorbirt, und erzeugt das in schönen Prismen krystallisirende Amid der Salicylglycidsäure von der Zusammensetzung:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 226, 358.

## Orthohydroxyphenylmilchsäure (Salicylmilchsäure).



Die Salicylglycidsäure nimmt wie die Phenylglycidsäure in wässriger Lösung mit Natriumamalgam reducirt 2 Atome Wasserstoff auf und geht über in Salicylmilchsäure, welche nach Analogie der Phenylmilchsäure aus der Phenylglycidsäure das Hydroxyl ebenfalls wahrscheinlich in der  $\alpha$ -Stellung haben dürfte. Ist die Reduction beendet, so wird die alkalische Lösung mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der etwas gelb gefärbte Salzürsatz wird zunächst mit kaltem Alkohol behandelt, der kleine Mengen harziger Verunreinigungen auszieht, sodann in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterlässt die Milchsäure in Form eines fast farblosen Syrups, welcher selbst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte. Die Salicylmilchsäure zeigt in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit der früher beschriebenen Salicylglycolsäure<sup>1)</sup>. Sie löst sich, wie diese, in allen Verhältnissen in Wasser, lässt sich aber daraus nicht krystallisirt erhalten. Die Salze dagegen sind krystallisirt.

Das Zinksalz, welches sich aus der wässrigen Lösung allmählig beim Verdunsten in Krystallkrusten abscheidet, besitzt die Zusammensetzung:  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_2 \text{Zn}$ .

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_2 \text{Zn}$ .
C	50.58	50.56 pCt.
H	4.59	4.21 »
Zn	15.22	15.26 »

Das Kalksalz, welches in Wasser leicht löslich ist, krystallisirt in glänzenden Prismen und besitzt im lufttrocknen Zustand die Zusammensetzung:  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_2 \text{Ca} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Eine Wasserbestimmung ergab 20.92 pCt. statt 21.17 pCt.

Das wasserfreie Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_2 \text{Ca}$ .
C	53.53	53.73 pCt.
H	4.97	4.43 »
Ca	9.90	9.95 »

Ein Anhydrid der Salicylmilchsäure haben wir nicht erhalten können.

München. Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1316, siehe auch *o*-Oxymandelsäure. Diese Berichte XVII, 974.

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

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 13. April.)

Ferd. Tiemann und Paul Krüger haben in mehreren Abhandlungen<sup>1)</sup> Versuche über Derivate des Hydroxylamins beschrieben, welche unsere Kenntnisse dieser Körper in sehr schätzenswerther Weise erweitern. Den an diese Versuche namentlich in der letzten Abhandlung angeknüpften Betrachtungen über die Struktur der Hydroxylaminderivate kann ich indessen — soweit sich dieselben nicht ohnehin mit früher von mir ausgesprochenen Anschauungen decken — keineswegs zustimmen.

Tiemann und Krüger vertreten die Ansicht, dass der Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure die Formeln  $N(CO.C_6H_5)H.OH$  und  $N(CO.C_6H_5)H(O.CO.C_6H_5)$  zukommen. Vor nahezu zehn Jahren hatte auch ich diese Formeln als definitiv festgestellt betrachtet.<sup>2)</sup> Aus der Annahme derselben folgt, dass Dibenzanis-hydroxylamin  $N(CO.C_6H_5)(CO.C_7H_7O)(O.CO.C_6H_5)$  und Anis-dibenzhydroxylamin  $N(CO.C_7H_7O)(CO.C_6H_5)(O.CO.C_6H_5)$  identisch sein müssen. Der Versuch ergab aber, dass diese beiden Verbindungen verschieden von einander, und dass jede von ihnen verschieden von dem gleich zusammengesetzten Benzanisbenzhydroxylamin  $N(CO.C_6H_5)(CO.C_6H_5)(O.CO.C_7H_7O)$  ist.

Bei Besprechung dieser ganz unerwarteten Metamerie habe ich hervorgehoben, dass man entweder annehmen müsse, die genannten Verbindungen enthalten die in dieselben eingeführten Säureradikale wenigstens zum Theile nicht mehr unverändert, oder aber dass die nämlichen Radikale mit einem und demselben Stickstoffatom in mehr als einer Weise verbunden sein können. Ich war anfänglich mehr geneigt, der letzteren Ansicht den Vorzug zu geben, weil es mir allzu künstlich, auch dem Zweck und Nutzen der Radikaltheorie widersprechend erschien, anzunehmen, dass eine Verbindung, welche in einfachster Weise aus unzweifelhaften Benzoylverbindungen entsteht, und in ebenso einfacher Weise wieder Benzoylverbindungen liefert, doch nicht Benzoyl enthalte; weil diese Verbindungen überdies aus dem Hydroxylamin durch Reaktionen entstehen, welche, bei Anwendung anderer Stickstoffbasen anstatt des Hydroxylamins, Verbindungen liefern, in welchen ebenfalls das unveränderte Säureradikal angenommen wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1685 und XVIII, 727.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 175, 280 und 181, 389.

Mit der Zeit habe ich indessen meine Anschauung geändert. Liefert schon das längst bekannte Hydrobenzamid den Beweis dafür, dass eine Verbindung, welche unmöglich Benzoyl enthalten kann, in einfachster Weise aus Benzoylverbindungen entstehen und ebenso einfach unter Rückbildung derselben zersetzt werden kann, so befestigte sich die Ansicht, dass die Benzhydroxamsäure keine Benzoylverbindung ist, bei mir besonders durch verschiedene in neuerer Zeit ausgeführte Arbeiten, namentlich durch die Untersuchungen von Wallach, Pinner, Victor Meyer u. A.

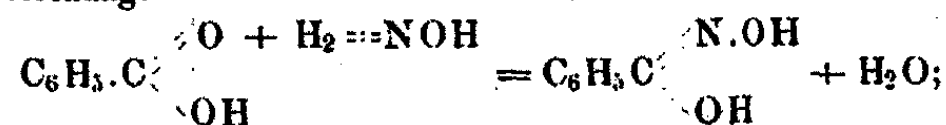
Vor etwa zwei Jahren habe ich hervorgehoben<sup>1)</sup>, dass die Metamerie und die Umsetzungen der amidartigen Derivate des Hydroxylamins sich in genügender Weise erklären lassen, wenn man der Benzhydroxamsäure die Formel  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH) \cdot OH$  beilegt. Ich verweise auf die am angeführten Ort gegebenen Formeln der übrigen Verbindungen.

Als eine Bestätigung dieser Auffassung betrachte ich die Beobachtung von Pinner, dass durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzimidäther  $C_6H_5 \cdot C \cdot (NH) \cdot OC_2H_5$ , Aethylbenzhydroxamsäure  $C_6H_5 \cdot C \cdot (NOH) \cdot OC_2H_5$  entsteht.<sup>2)</sup>

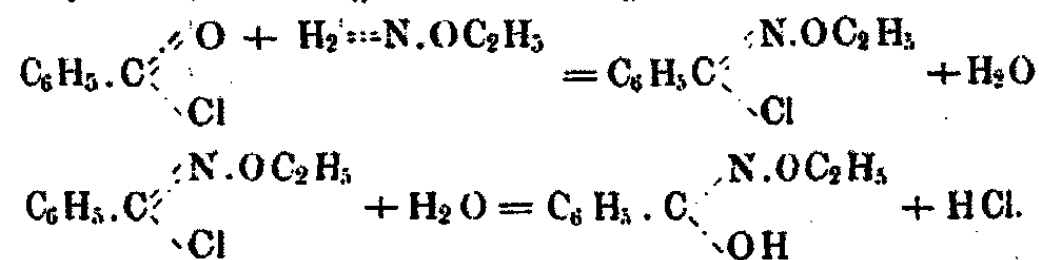
Ich halte auch heute noch trotz der theils von mir selbst angeführten, theils von Tiemann und Krüger erhobenen Einwände die in diesen Berichten XVI, 873 gegebenen Formeln für diejenigen, welche zur Zeit die Structur der Hydroxylaminderivate am besten erklären.

Nur die Hypothese, dass die Bildung der Hydroxamsäuren derjenigen der Aldoxime analog verlaufe, scheint mir jetzt nicht mehr wahrscheinlich.

Ich habe hervorgehoben, dieselbe erfolge vielleicht entsprechend der Gleichung:



diejenige des benzhydroxamsauren Aethyls aus Chlorbenzoyl und Aethylamin<sup>3)</sup> nach folgenden Gleichungen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 873.

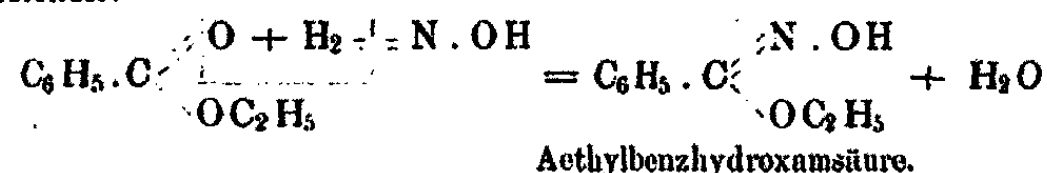
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 184 und 1587.

<sup>3)</sup> Tiemann und Krüger nennen diesen Körper Hydroxylaminäthyläther. Waldstein, der ihn zuerst beschrieb, gab ihm schon die jetzt als richtig betrachtete Strukturformel mit der Bemerkung, derselbe sei »streng

Dagegen spricht zunächst, dass das von Tiemann und Krüger inzwischen dargestellte Chlorid  $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OC_2H_5)Cl$  ein sehr beständiger Körper ist, der sich mit Wasser nicht umsetzt; sodann die Bildung der Hydroxamsäuren aus Säureestern und Hydroxylamin.

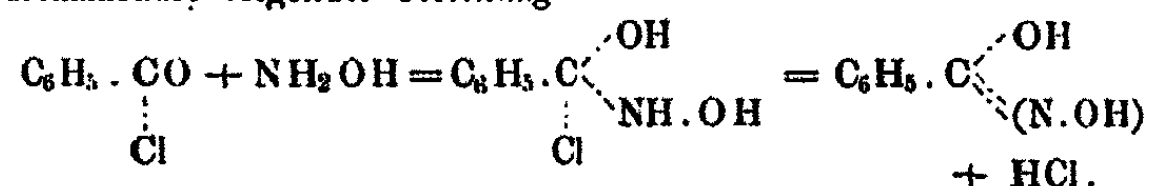
Tiemann und Krüger haben gezeigt, dass Benzhydroxamsäure auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf benzoësaures Aethyl entsteht. Es ist dies nicht die erstmalige Beobachtung einer solchen Reaktion; vielmehr ist die überhaupt zuerst beschriebene Hydroxamsäure, die Oxalhydroxamsäure<sup>1)</sup>, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf oxalsaures Aethyl erhalten worden.

Wäre die Bildung der Hydroxamsäuren derjenigen der Aldoxime analog, so müssten bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureester nicht die Hydroxamsäuren selbst, sondern äthylirte Hydroxamsäuren entstehen:



Das ist aber nicht der Fall. Auch Aethoxylamin reagirt nach neuerdings angestellten Versuchen auf Oxalester, aber nicht unter Bildung einer vierfach, sondern einer zweifach äthylirten Oxalhydroxamsäure.

Vielleicht entspricht der Vorgang bei der Bildung der Benzhydroxamsäure folgender Gleichung:



genommen als Aethoxylamin zu bezeichnen.« (Ann. Chem. 181, 392.) Als Zweifel an der Richtigkeit der angenommenen Formel auftauchten, nannte ich denselben schlechtweg Aethylhydroxylamin, weil dieser Name in weiterem Sinne ein Hydroxylamin bedeutet, in welchem irgend ein Wasserstoffatom durch Aethyl ersetzt ist, sei es im Amid, sei es im Hydroxyl der Muttersubstanz. Ich halte den Waldstein'schen Namen für besser als den von Tiemann und Krüger gewählten, weil er die basische Natur der Verbindung deutlicher ausspricht. — Ich möchte bei dieser Gelegenheit die Bitte aussprechen, dass den von mir benannten Körpern ihre Namen belassen werden, selbst wenn dieselben nicht als der vollkommenste Ausdruck für die ihnen augenblicklich zugeschriebene Structur erscheinen. Wenn eine Verbindung einmal seit mehr als 10 Jahren unter einem bestimmten Namen in Zeitschriften, Registern, Lehr- und Handbüchern zu finden ist, so schafft eine Namensänderung leicht Verwirrung. Allgemeiner üblich ist eine solche Aenderung auch nicht; wir behalten z. B. den Namen Phtalylchlorid bei, wenn wir auch den Körper nicht mehr als den Chloriden anderer zweibasischen Säuren analog constituirt betrachten.

<sup>1)</sup> H. Lossen, Ann. Chem. 150, 314.



Die Leichtigkeit, mit welcher Hydroxylamin sich an Nitrile addirt<sup>1)</sup>, lässt die in der ersten Phase angenommene Addition desselben an CO als möglich erscheinen. — Die Einwirkung auf den Ester kann in analoger Weise aufgefasst werden.

Giebt man der Benzhydroxamsäure die Formel  $N(CO \cdot C_6H_5) \cdot H \cdot OH$ , so ist ihre Bildung leicht verständlich. Allein die anscheinend beseitigte Schwierigkeit kehrt dafür an einer anderen Stelle wieder. Die Verschiedenheit von Benzäthylanishydroxylamin und Anisbenzäthylhydroxylamin wissen Tiemann und Krüger auch nicht anders zu erklären als ich. Wie ich geben sie denselben die Formeln  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OC_2H_5)(O \cdot CO \cdot C_7H_7O)$  und  $C_7H_7O \cdot C \cdot (N \cdot OC_2H_5)(O \cdot CO \cdot C_6H_5O)$ , nehmen also an, dass bei ihrer Bildung die Abkömmlinge der Verbindungen  $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot OH$  und  $C_7H_7O \cdot C(NOH) \cdot OH$  anstatt derjenigen der Verbindungen  $N(CO \cdot C_6H_5) \cdot H \cdot OH$  und  $N(CO \cdot C_7H_7O) \cdot H \cdot OH$  entstehen. Die nämliche Hypothese müssen sie machen, um die Verschiedenheit von Anisidibenzhydroxylamin und Dibenzanishydroxylamin zu erklären. Die Bildung von  $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot OH$  aus Hydroxylamin und Chlorbenzoyl scheint mir mindestens ebenso erklärlich, als der von Tiemann und Krüger angenommene Verlauf der letzteren Reaktionen.

Ich wende mich nun zu den Versuchen, durch welche Tiemann und Krüger ihre von den meinigen abweichenden Ansichten begründen.

## I.

Tiemann und Krüger haben versucht,  $NH_2$  durch  $OH$  in dem von ihnen dargestellten Benzenylamidoximäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OC_2H_5) \cdot NH_2$ , zu ersetzen. Diese Reaktion muss zu einer Verbindung  $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OC_2H_5) \cdot OH$  führen, d. h. zu einem Körper, welcher die von mir dem benzhydroxamsauren Aethyl beigelegte Structur besitzt. Tiemann und Krüger treten meiner Ansicht bei, wenn der von ihnen gesuchte Körper identisch mit dem benzhydroxamsauren Aethyl ist; ist er dagegen verschieden von demselben, so muss dem benzhydroxamsauren Aethyl eine andere Formel, und zwar die Formel  $N(CO \cdot C_6H_5) \cdot H \cdot (OC_2H_5)$ , zukommen.

Tiemann und Krüger glauben bewiesen zu haben, dass bei der von ihnen ausgeführten Reaktion eine von dem benzhydroxamsauren Aethyl verschiedene Verbindung entsteht. Sie haben aber den von ihnen gesuchten Körper nicht darzustellen vermocht, haben vielmehr nur Zersetzungsprodukte und Derivate desselben erhalten; diese sind aber nichts Anderes als die Zersetzungsprodukte und Derivate des Benzhydroxamsäureesters, wie sich aus Nachstehendem ergibt.

<sup>1)</sup> Tiemann, diese Berichte XVII, 126.

1. Als Tiemann und Krüger Natriumnitrit auf schwefelsauren Benzenylamidoximäthyläther einwirken liessen, beobachteten sie Stickstoffentwicklung, konnten aber als einzige wohlcharakterisirte Produkte nur Benzoesäure und Aethoxylamin isoliren, d. h. diejenigen Verbindungen, welche aus dem benzhydroxamsauren Aethyl unter dem Einfluss von Säuren durch Wasseraufnahme entstehen. Fertig gebildeter Benzhydroxamsäureester wird durch so verdünnte Säuren, wie zur Anwendung kamen, bei niedriger Temperatur allerdings schwerlich zersetzt. Es erscheint aber keineswegs unmöglich, dass Benzhydroxamsäureester im Entstehungsmoment viel leichter zersetzt wird, dass derselbe also thatsächlich bei dem ausgeführten Versuch entstanden ist. Diese Annahme erscheint mir um so mehr zulässig, weil es bekannt ist, dass sich der Ersatz von Amid durch Hydroxyl vermittelt salpetriger Säure zwar sehr oft, aber doch keineswegs immer glatt vollzieht.

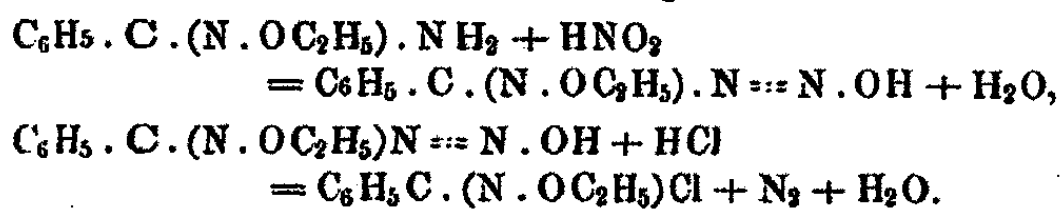
2. Als Tiemann und Krüger Benzenylamidoximäthyläther auf Natriumnitrit in salzsaurer Lösung einwirken liessen, erhielten sie anstatt der erwarteten Hydroxylverbindung ein Chlorid  $C_6H_5.C.(N.OC_2H_5)Cl$ . Sie sind der Ansicht, dasselbe könne sich nur aus der zuerst entstandenen Hydroxylverbindung gebildet haben nach der Gleichung:



Da nun Benzhydroxamsäureester nicht durch Salzsäure in ein solches Chlorid übergeht, so muss die Hydroxylverbindung von demselben verschieden sein.

Darauf ist zu erwidern, dass es durchaus nicht erwiesen ist, dass das Chlorid sich aus einer Hydroxylverbindung gebildet hat. Mir scheint es nicht sehr wahrscheinlich, dass der nämliche Körper, der sich unter dem Einfluss von Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure leicht zersetzt, durch verdünnte Salzsäure in ein äusserst beständiges Chlorid verwandelt werden sollte.

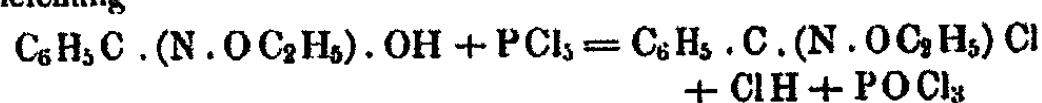
Ich halte die Annahme für zulässig, dass der Bildung des Chlorids diejenige einer Diazoverbindung vorausgeht, dass die Reaktion sich also ungefähr nach folgenden Gleichungen vollzieht:



3. Wie dem auch sein mag, wichtiger ist, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzhydroxamsäureester ein Chlorid entsteht, welches die Zusammensetzung und, soweit unsere Beobach-

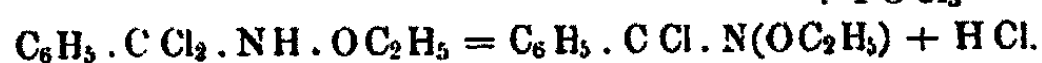
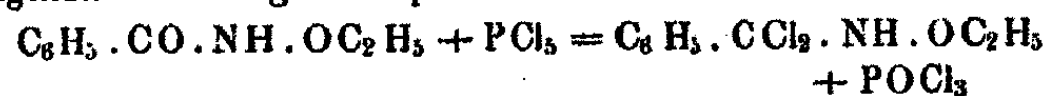
tungen<sup>1)</sup> reichen, alle Eigenschaften des von Tiemann und Krüger erhaltenen Chlorids besitzt. Die Einwirkung vollzieht sich mit grösster Leichtigkeit; Nebenprodukte entstehen entweder überhaupt nicht, oder doch nur in geringen Mengen. Der Siedepunkt des Chlorids lag uncorrectirt bei 232° (230° nach Tiemann und Krüger); als das Thermometer ganz im Dampf war, bei 239°. Das Chlorid ist sehr beständig gegen Wasser, Alkohol, Alkalien; bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Salmiak und eine in Säuren lösliche, in Alkalien unlösliche Verbindung, welche aus alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz in Blättchen gefällt wird, die nach oberflächlicher Reinigung den Schmelzpunkt 65—66° zeigten. Ich zweifle nicht daran, dass dieselbe Benzenylamidoximäthyläther ist<sup>2)</sup>.

Die Bildung des Chlorids aus Benzhydroxamsäureester erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass die Reaktion gemäss der Gleichung



verläuft.

Man kann dieselbe aber auch mit Zugrundelegung der von Tiemann und Krüger bevorzugten Formel des Benzhydroxamsäureesters als folgenden Gleichungen entsprechend auffassen:



In analoger Weise wird bekanntlich die Bildung des Benzanilidimidchlorids erklärt<sup>3)</sup>. Ob aber letztere Erklärung und die bisher angenommene Strukturformel des Benzanilidimidchlorids richtig sind, das scheint mir gerade durch die Beobachtung von Tiemann und Krüger einigermaassen in Frage gestellt zu sein. Dieselben haben bereits hervorgehoben, dass ihr Chlorid viel beständiger ist, als die bis jetzt bekannten Imidchloride. Ich kann das nur bestätigen; bei stundenlangem Erhitzen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak auf 180° war dasselbe noch nicht vollständig zersetzt.

<sup>1)</sup> Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche habe ich meistens gemeinschaftlich mit Herrn G. Hamilton gemacht.

<sup>2)</sup> Dass dieser Körper sich, wie Tiemann und Krüger hervorheben, nicht bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Benzhydroxamsäureester bildet, scheint mir nicht das mindeste gegen die Benzhydroxamsäureesterformel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}$  zu beweisen. In dieser Formel erscheint das Hydroxyl ähnlich wie in einem Alkohol oder einem Phenol gebunden; es wäre meines Erachtens auffallend, wenn eine solche Verbindung beim Eindampfen mit Ammoniakflüssigkeit OH gegen  $\text{NH}_2$  austauschte.

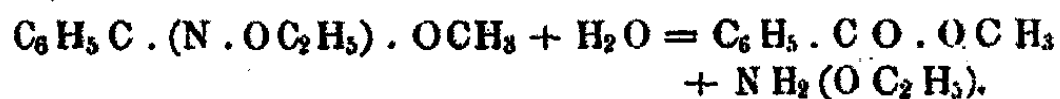
<sup>3)</sup> Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 81.

Man wird zugeben, dass es schwer verständlich ist, dass einerseits eine Verbindung  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OC_2H_5)Cl$  so beständig sein soll, während andererseits die völlig analog constituirte  $C_6H_5 \cdot C \cdot (NC_2H_5)Cl$  äusserst leicht durch Alkohol und Wasser zersetzt wird, sogar schon beim Liegen an feuchter Luft <sup>1)</sup>. Bei der Einwirkung von Wasser bleiben gerade diejenigen Theile der Molekeln, in welchen beide Verbindungen verschieden zusammengesetzt sind, ganz unbetheiligt. — Das widersprechende Verhalten der beiden Chloride fordert deshalb zu neuen Untersuchungen auf.

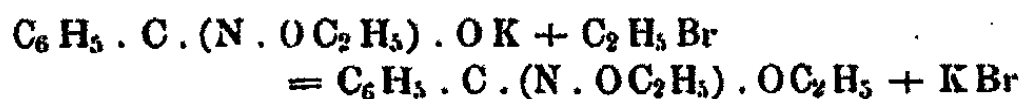
4. Aus ihrem Chlorid erhielten Tiemann und Krüger durch Einwirkung von Natriumalkoholat äthylbenzhydroxamsaures Aethyl. Nach meiner Anschauung muss äthylbenzhydroxamsaures Aethyl,  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OC_2H_5) \cdot OC_2H_5$ , sowohl durch Aethylirung der Aethylbenzhydroxamsäure,  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH) \cdot OC_2H_5$ , als auch durch Aethylirung des benzhydroxamsauren Aethyls,  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OC_2H_5) \cdot OH$  entstehen.

Ich habe zwar die auf beiden Wegen dargestellten Verbindungen nie sorgfältig mit einander verglichen, nehme aber ihre Identität an auf Grund folgender Beobachtungen.

Schon Waldstein<sup>2)</sup> stellte die Methylverbindung des benzhydroxamsauren Aethyls aus der Silberverbindung desselben und Jodmethyl dar und constatirte, dass dieselbe durch starke Salzsäure unter Ausscheidung eines Oels vom Geruch eines Benzoesäureesters zersetzt wird:



Bei Darstellung des benzhydroxamsauren Aethyls aus dem Kaliumsalz und Jodäthyl oder Bromäthyl wird als Nebenprodukt eine Flüssigkeit erhalten, welche durchaus dem äthylbenzhydroxamsauren Aethyl gleicht. Da der Benzhydroxamsäureester selbst noch fähig ist, sich mit Basen zu verbinden, so ist eine Nebenreaktion nach der Gleichung



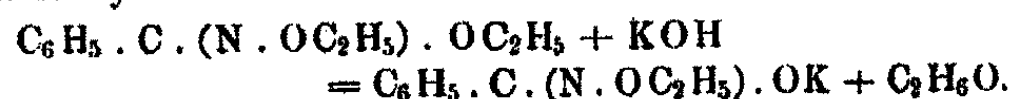
leicht verständlich. Dieses Produkt benutze ich zur Darstellung von Aethoxylamin, welches sich aus demselben neben Benzoesäure bei Behandlung mit Salzsäure bildet.

Wird äthylbenzhydroxamsaures Aethyl — aus  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure erhalten — mit alkoholischer Kalilauge im Einschliessrohr erhitzt, so erfolgt erst bei ziemlich hoher Temperatur eine Einwirkung, welche theils zu tiefergreifender Zersetzung unter Bildung

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 82.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 181, 393.

von Benzoesäure führt, theils aber bei der Bildung von benzhydroxamsaurem Aethyl stehen bleibt:



Fasst man das Vorstehende zusammen, so ergibt sich, dass Tiemann und Krüger nicht bewiesen haben, dass bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzenylamidoximäthyläther eine von benzhydroxamsauren Aethyl verschiedene Verbindung entsteht, dass vielmehr viele Beobachtungen dafür sprechen, dass das, was durch Ersatz von  $\text{NH}_2$  in  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$  durch  $\text{OH}$  entsteht, benzhydroxamsaures Aethyl ist.

## II.

Bei Darstellungen von Hydroxylaminderivaten, bei welchen man die Bildung von nur einer Verbindung erwarten sollte, werden öfter mehrere von der nämlichen Zusammensetzung erhalten, welche physikalisch von einander verschieden sind, in allen wesentlichen chemischen Reaktionen dagegen übereinstimmen, allerdings auch kleine Unterschiede im chemischen Verhalten zeigen, beispielsweise verschieden leicht von Alkalien gelöst oder von Säuren zersetzt werden. Ich habe dieselben als physikalisch verschiedene Modificationen der nämlichen chemischen Verbindung aufgefasst. Es kommt auch vor, dass zwei Modificationen derselben Substanz bei einer bestimmten Zersetzung wieder zwei entsprechende Modificationen desselben Zersetzungsproduktes liefern;  $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureäthylester giebt  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure,  $\beta$ -Dibenzhydroxamsäureäthylester  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure. Dass das Verhalten dieser Körper in einzelnen Beziehungen an dasjenige solcher Verbindungen erinnert, die wir allgemein als chemisch metamere betrachten, habe ich auch hervorgehoben.<sup>1)</sup>

Tiemann und Krüger erklären diese Modification bestimmt als chemisch metamere Körper. Sie geben der  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , der  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure die Formel  $\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}$ , ersterer also diejenige Formel, die ich neuerdings, letzterer diejenige, die ich früher der Aethylbenzhydroxamsäure beigelegt habe. In ähnlicher Weise nehmen sie an, dass  $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\beta$ -Dibenzhydroxamsäureester  $\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ , dass eine Modification des Tribenzhydroxylamins  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ , eine zweite dagegen  $\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  sei.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 291.

Auch mit dieser Auffassung kann ich mich aus folgenden Gründen nicht einverstanden erklären.

1. Beide Modificationen der Aethylbenzhydroxamsäure zersetzen sich unter dem Einfluss wässriger Säuren in Hydroxylamin und Benzoesäure. Während eine solche Reaction leicht verständlich ist bei einer Verbindung  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH) \cdot (OC_2H_5)$ , scheint es mir sehr wenig wahrscheinlich, dass eine Verbindung  $N(CO \cdot C_6H_5) \cdot (C_2H_5) \cdot OH$  durch Wasseraufnahme Benzoesäure und Hydroxylamin liefert. Schon damals, als ich der Aethylbenzhydroxamsäure noch die letztere Formel beilegte, habe ich wiederholt hervorgehoben, dass dieselbe nicht recht im Einklang mit der gedachten Zersetzung des Körpers ist<sup>1)</sup>. Ich betrachte es gerade als einen wesentlichen Vorzug meiner jetzigen Anschauung, dass dieselbe die Umsetzung der Aethylbenzhydroxamsäure einfach erklärt.

Tiemann und Krüger behaupten nun streng genommen nicht, dass die  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure sich unter Bildung von Benzoesäure zerlegt; sie nehmen vielmehr an, dass dieselbe sich vor der Zersetzung durch eine Atomverschiebung in  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH) \cdot (OC_2H_5)$  verwandelt. Aber auch eine solche Atomverschiebung erscheint mir vorläufig sehr unwahrscheinlich; ich will jedoch mein Urtheil über diesen Punkt suspendiren, bis ich eine Untersuchung über äthylirte und methylirte Aethoxylamine, mit der ich gerade beschäftigt bin, weiter geführt habe<sup>2)</sup>.

Die  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure zeigt indessen auch unter Umständen, unter welchen eine Verwandlung in  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure ausgeschlossen ist, ein Verhalten, welches der Formel  $N(CO \cdot C_6H_5) \cdot (C_2H_5) \cdot OH$  nicht entspricht. Dieselbe wird dargestellt durch Einwirkung von Kalilauge auf  $\beta$ -Dibenzhydroxamsäureester, und zwar kochender Kalilauge, welche 1 Theil Aetzkali auf 1 Theil Wasser enthält. Trotzdem entweicht kein Stickstoff in Form von Ammoniak

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 175, 328 u. 333; 181, 391.

<sup>2)</sup> Schon Gürke hat einen Versuch gemacht, Aethoxylamin weiter zu äthyliren; er erhielt auch eine Base, deren Platinsalz dem des Aethoxyläthylamins entsprach. Beim Erhitzen dieser Base mit Salzsäure entstand Chloräthyl und eine Verbindung, die Gürke für Aethylamin hält. (Dissertation, pag. 70.) Ich habe diese Versuche in grösserem Maassstab aufgenommen. Aethoxylamin lässt sich leicht weiter äthyliren und methyliren; es ist auch nicht schwer, nachzuweisen, dass bei der Äthylirung Aethoxyläthylamin und Aethoxyldiäthylamin neben einander entstehen. Die Trennung und vollständige Reinigung der einzelnen Basen in solchen Mengen, dass die gleichzusammengesetzten genau mit einander verglichen werden können, erfordert indessen Zeit. Es liegt auf der Hand, dass das Studium dieser Körper Aufschluss darüber geben kann, ob ein an Stickstoff gebundenes Aethyl sich so leicht lostrennt, wie Tiemann und Krüger vermuthen.

oder Ammoniakbase; das wäre sehr auffallend, wenn die Verbindung dem Benzamid analog constituirt wäre und Benzoyl enthielte.

2. Tiemann und Krüger schliessen folgendermassen: Das Chlorid  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OC_2H_5)Cl$  giebt mit Natriumäthylat  $\alpha$ -äthylbenzhydroxamsaures Aethyl; folglich ist  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH) \cdot (OC_2H_5)$ ; für  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure bleibt nur die Formel  $N(CO \cdot C_6H_5)(C_2H_5) \cdot OH$  übrig.

Dagegen lässt sich zunächst einwenden, dass Tiemann und Krüger nicht berechtigt sind, den von ihnen erhaltenen Ester als  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäureester anzusehn. Bis jetzt ist nur festgestellt, dass  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäureester dem  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäureester zum Verwechseln ähnlich ist; es ist zweifelhaft, ob sie überhaupt von einander verschieden sind. Gürke fand eine kleine Differenz im specifischen Gewicht, lässt es aber dahingestellt, ob dieselbe nicht nur zufällig ist<sup>1)</sup>. Der von Tiemann und Krüger erhaltene Ester kann also ebenso gut als derjenige der  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure angesprochen werden; einen Beweis für die Structur der beiden Aethylbenzhydroxamsäuren liefert er nicht.

Sodann habe ich bereits oben mitgetheilt, dass aus  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure bereiteter Aethylbenzhydroxamsäureester bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge benzhydroxamsaures Aethyl liefert. Will man den Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure so fassen, wie Tiemann und Krüger es thun, so liegt demnach viel mehr Berechtigung vor zu schliessen: Da  $\alpha$ -äthylbenzhydroxamsaures Aethyl benzhydroxamsaures Aethyl bei der Verseifung giebt, so ist es das Aethylderivat des benzhydroxamsauren Aethyls, da aber letzteres — nach Tiemann und Krüger —  $N(CO \cdot C_6H_5)H(O \cdot C_2H_5)$  ist, so ist  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure  $N(CO \cdot C_6H_5)(C_2H_5) \cdot OH$ , und für die  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure bleibt nur die Formel  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH) \cdot OC_2H_5$  übrig.

Nun bleibt also nur die von Tiemann und Krüger aufgestellte Hypothese, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure chemisch metamere Verbindungen sind, deren eine die Formel hat, die ich früher der Aethylbenzhydroxamsäure beilegte, während der anderen die von mir neuerdings für die Aethylbenzhydroxamsäure aufgestellte Formel zukommt. Unentschieden bleibt, welcher Verbindung die eine, welcher die andere Formel zugeschrieben werden muss.

3. Tiemann und Krüger nehmen an, zwei Modificationen des Tribenzhydroxylamins seien die Formeln  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot (O \cdot CO \cdot C_6H_5)$  und  $N(CO \cdot C_6H_5)_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$  beizulegen. Sie lassen es unentschieden, welche Formel der  $\alpha$ -, welche der  $\beta$ -Modification zukommt. Ich will der ersteren die erste, der letzteren die

<sup>1)</sup> Dissertation, pag. 47.

letzte Formel willkürlich zuweisen; für die folgende Betrachtung ist es einerlei, welche Wahl getroffen wird.

Ist  $\alpha$ -Tribenzhydroxylamin  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ , so sind  $\alpha$ -Dibenzanishydroxylamin und  $\alpha$ -Anisdibenzhydroxylamin  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)(O \cdot CO \cdot C_7H_7O)$  und  $C_7H_7O \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot (O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ ; ihre Verschiedenheit liegt auf der Hand.

Ist  $\beta$ -Tribenzhydroxylamin  $N(CO \cdot C_6H_5)_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ , so ist  $\beta$ -Dibenzanishydroxylamin  $N(CO \cdot C_6H_5) \cdot (CO \cdot C_7H_7O)(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ ,  $\beta$ -Anisdibenzhydroxylamin  $N(CO \cdot C_7H_7O) \cdot (CO \cdot C_6H_5) \cdot (O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ . Diese Formeln drücken nicht mehr verschiedene Struktur aus; beide Körper müssten nach Tiemann und Krüger identisch sein, sind aber in Wirklichkeit durchaus verschieden von einander.

Mit anderen Worten, die Metamerie derjenigen Triverbindungen, welchen Tiemann und Krüger die neuerdings von mir vorgeschlagenen Formeln beilegen, bleibt erklärt; mit der Erklärung der Metamerie derjenigen, für welche sie meine früheren Formeln beibehalten, sind wir dagegen wieder genau auf dem Punkt, an welchem die Schwierigkeiten überhaupt anfangen.

4. Aus einer Stelle, an welcher ich meine Ansicht über das Verhältniss der physikalisch verschiedenen Modifikationen zu den chemisch metameren Verbindungen ausgesprochen habe, mögen hier einige Sätze wiederholt werden, bezüglich deren weiterer Ausführung ich auf das Original verweise:

»Die im Vorstehenden beschriebenen 12 Verbindungen<sup>1)</sup> liefern einen deutlichen Beweis für die schon hinreichend hervorgehobene Thatsache, dass man zweierlei Art von Isomerie unterscheiden kann. Drei verschiedene Darstellungen haben 7 isomere Verbindungen geliefert, indem bei einer Darstellung 3, bei den beiden anderen je 2 Isomere erhalten würden; drei weitere verschiedene Darstellungen haben 5 Isomere geliefert, von welchen je 2 bei derselben Darstellung entstehen. Isomere entstehen demnach sowohl bei verschiedener, als auch bei einer und derselben Darstellungsweise. Der Unterschied zwischen den bei derselben Darstellung entstehenden Isomeren ist aber ein anderer, als der zwischen den bei verschiedenen Darstellungen entstehenden.«<sup>2)</sup>

Den letzten Satz halte ich auch heute noch für richtig. Tiemann und Krüger berücksichtigen bei ihrer Erklärung diesen thatsächlichen, scharf ausgeprägten Unterschied zwischen chemischer Metamerie und

<sup>1)</sup> D. h. die sämtlichen Modifikationen der Hydroxylaminderivate, in welche 2 Mal Benzoyl und 1 Mal Anisyl oder 2 Mal Anisyl und 1 Mal Benzoyl eingeführt ist.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 186, 31.





physikalischer Isomerie nicht, und wenn ihre Erklärung deshalb auch eine grössere Anzahl von Thatsachen umfasst, so passt sie sich meines Erachtens den Thatsachen nicht mehr ungezwungen genug an.

## III.

Um ihre Ansicht durchzuführen, nehmen Tiemann und Krüger an, dass bei Bildung und Zersetzung vieler Hydroxylaminderivate sogenannte Atomverschiebungen mit der grössten Leichtigkeit erfolgen. Vorgänge, bei welchen sie solche annehmen, werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

1.  $N(CO \cdot C_6H_5)Ag(O \cdot CO \cdot C_6H_5) + C_2H_5J \dots = C_6H_5C \cdot (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)(O \cdot C_2H_5) + AgJ$   
Dibenzhydroxamsaures Silber,  $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureester.
2.  $N(CO \cdot C_6H_5)Ag(O \cdot CO \cdot C_6H_5) + C_6H_5CO \cdot Cl = C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)(O \cdot CO \cdot C_6H_5) + AgCl$   
Dibenzhydroxamsaures Silber,  $\alpha$ -Tribenzhydroxylamin<sup>1)</sup>.
3.  $N(CO \cdot C_6H_5)H(O \cdot C_2H_5) + C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl \dots = C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot C_2H_5)(O \cdot CO \cdot C_6H_5) + HCl$   
Benzhydroxamsäureester, Benzäthylbenzhydroxylamin.
4.  $N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5 \cdot OH \dots = C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ , bei Einwirkung von Säuren,  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure,  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure.
5.  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot (O \cdot CO \cdot C_6H_5) + H_2O = N(CO \cdot C_6H_5)H(O \cdot CO \cdot C_6H_5) + C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$   
 $\alpha$ -Tribenzhydroxylamin<sup>1)</sup>, Dibenzhydroxamsäure.
6.  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot C_2H_5)(O \cdot CO \cdot C_6H_5) + H_2O = N(CO \cdot C_6H_5)H(O \cdot C_2H_5) + C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$   
Benzäthylbenzhydroxylamin, Benzhydroxamsäureester.
7.  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH)(O \cdot C_2H_5) + C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl = N(CO \cdot C_6H_5)C_2H_5(O \cdot CO \cdot C_6H_5) + HCl$   
 $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure,  $\beta$ -Dibenzhydroxamsäureester.

Bleiben Tiemann und Krüger bei ihrer Meinung stehen, dass dem Benzhydroxamsäureester die Formel  $N(CO \cdot C_6H_5)H(O \cdot C_2H_5)$  zukommt, so fordern meine Beobachtungen noch folgende Gleichungen:

8.  $N(CO \cdot C_6H_5)K(O \cdot C_2H_5) + C_2H_5J \dots = C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot C_2H_5)(O \cdot C_2H_5) + KJ$   
Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureesters, Aethylbenzhydroxamsaures Aethyl.
9.  $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot C_2H_5)(O \cdot C_2H_5) + H_2O \dots = N(CO \cdot C_6H_5)H(O \cdot C_2H_5) + C_2H_5 \cdot OH$   
Aethylbenzhydroxamsaures Aethyl, Benzhydroxamsäureester.

<sup>1)</sup> Nach der oben gemachten Annahme.

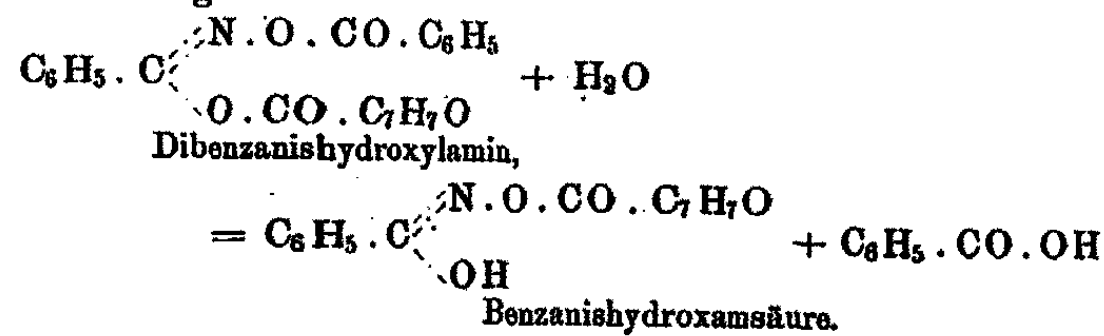
Angesichts der Annahme so zahlreicher mit grösster Leichtigkeit stattfindender Atomverschiebungen müssen Tiemann und Krüger mir schon die Frage gestatten, woher sie denn wissen, dass solche Atomverschiebungen ausschliesslich bei den zuerst von mir und meinen Schülern beobachteten Reaktionen vorkommen, dass dieselben dagegen bei den von ihnen selbst beschriebenen Umsetzungen völlig ausgeschlossen sind. Sobald sie zugeben, dass letzteres nicht der Fall ist, so ziehen sie ihrer eigenen Beweisführung den festen Boden unter den Füßen weg; von derselben bleibt nichts übrig als die Hypothese, dass die Derivate der Benzhydroxamsäure sich theils von einer Verbindung  $N(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{H} \cdot \text{OH}$ , theils von der metameren  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$  ableiten. Woran man aber erkennt, dass ein bestimmtes Derivat sich von der einen oder von der anderen Mutter-substanz ableitet, das bleibt noch zu untersuchen.

Demgegenüber verweise ich nochmals auf die früher<sup>1)</sup> von mir aufgestellten Formeln der betreffenden Verbindungen. Dieselben geben meiner Ansicht nach hinreichend Rechenschaft von der Metamerie und dem Verhalten der ganzen Körperklasse, erklären auch in ungezwungener Weise die neuerdings von Tiemann, Pinner, mir und unsern Schülern gemachten Beobachtungen.

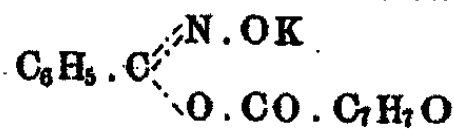
Einen einzigen Vorgang, bei welchem sich die Annahme einer sogenannten Atomverschiebung nicht umgehen lässt, habe ich mit aller Bestimmtheit nachgewiesen.<sup>2)</sup> Bei Zersetzung von Dibenzanishydroxylamin durch Kalilauge entsteht Benzanishydroxamsäure, und nicht, wie man erwarten könnte, eine mit derselben metamere Verbindung

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{OH} \\ \searrow \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O} \end{array}$  Der Vorgang entspricht also

der Gleichung:



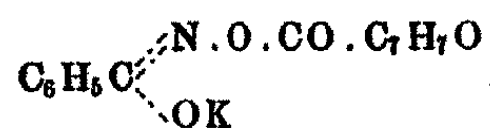
Es scheint mir indessen wohl zulässig anzunehmen, dass bei diesem Vorgang eine zuerst entstandene Verbindung



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 873.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 186, 23.

sich umsetzt in



Ein ähnlicher Austausch von Metall gegen Säureradical wird ja öfter beobachtet.

Königsberg i./Pr., den 26. April 1885.

243. O. A. Bischoff und C. Bach: Ueber die symmetrische Dimethylbernsteinsäure (Hydropyrocinchonsäure).

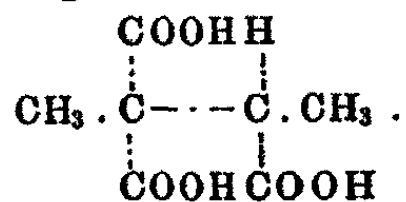
[Vorläufige Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium in Würzburg.]

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

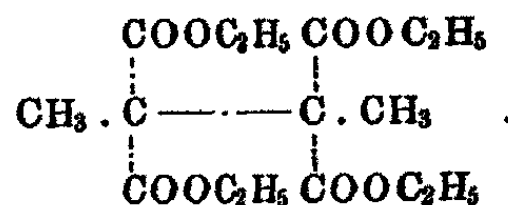
Der Umstand, dass die Herren Otto und Beckurts in ihren interessanten Abhandlungen über Pyrocinchonsäure <sup>1)</sup> weitere Mittheilungen in Aussicht stellen, veranlasst uns aus einer für die Annalen der Chemie fertig gestellten Publikation den folgenden Auszug schon jetzt zu bringen.

Wir haben die Hydropyrocinchonsäure als symmetrische Dimethylbernsteinsäure erkannt, indem wir dieselbe auf folgenden Wegen darstellten:

1. Durch Methylierung des Propenyltricarbonsäureesters und Erhitzen der daraus gewonnenen dreibasischen Säure:

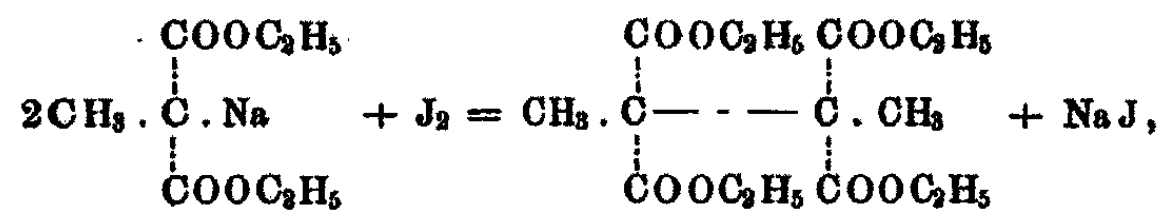


2. Durch Methylierung des Acetylentetracarbonsäureesters und Spaltung des so erhaltenen Dimethylacetylentetracarbonsäureesters:

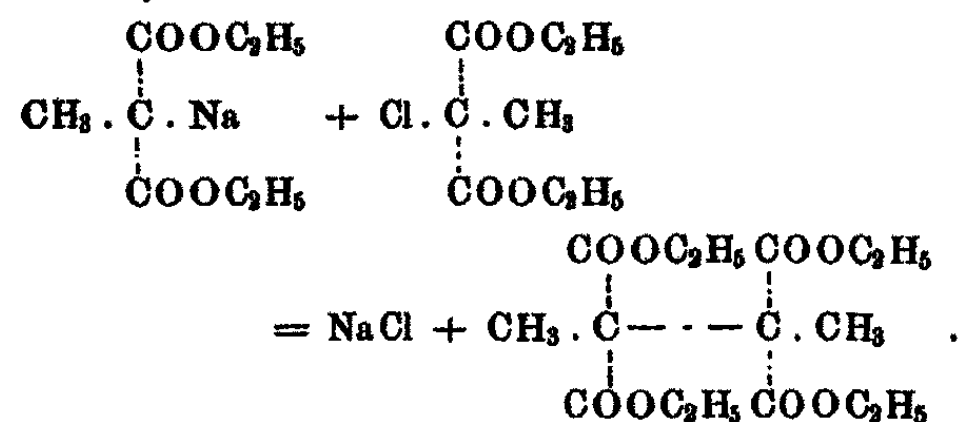


<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 825 ff.

Letzterer Körper wurde ferner dargestellt aus Methylnatriummalonsäureester und Jod:



und durch Einwirkung von Natriummethylmalonsäureester auf Chlormethylmalonsäureester:



3. Durch Reduktion der aus Acetbernsteinsäureester und Blausäure erhaltenen Pyrocinchonsäure<sup>1)</sup>.

Endlich konnten wir durch die uns von Herrn Professor Dr. Wislicenus bereitwilligst gestattete Benutzung des von Hardmuth'schen Originalpräparates konstatiren, dass auch die aus Acetessigester, Brompropionsäureester und Jodmethyl erhaltene symmetrische Dimethylbernsteinsäure identisch ist mit den seither genannten Säuren gleichen Namens und verschiedener Herkunft.

Die Beschreibung der Prozesse, die Angaben der Analysen und der Eigenschaften der Zwischenprodukte und die Erklärung geringer Abweichungen von den Beobachtungen der Herren Otto und Beckurts, sowie die von uns gezogenen Rückschlüsse auf die Constitution derjenigen Körper, welche durch einfache Zersetzung Pyrocinchonsäure liefern, werden wir in unserer ausführlichen Abhandlung in den *Annalen der Chemie* mittheilen.

Würzburg, am 22. April 1885.

<sup>1)</sup> C. Rach, Inaugural-Dissertation. Würzburg 1885.

244. A. G. Ekstrand: Ueber Mononitro- $\beta$ -naphto $\beta$ säuren.  
(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine früheren Versuche über diese Säuren<sup>1)</sup> sind mit sehr wenig Material ausgeführt, weshalb eine genügende Trennung und Reinigung der gleichzeitig gebildeten Nitrosäuren nicht erzielt werden konnte. Nachdem ich daher eine grössere Menge  $\beta$ -Naphto $\beta$ säure dargestellt habe, liegt es mir jetzt daran, meine früheren Angaben auch bezüglich der Mononitroderivate der  $\beta$ -Naphto $\beta$ säure zu berichtigen und zu ergänzen. Die  $\beta$ -Naphto $\beta$ säure wurde in kochendem Eisessig gelöst, ein Ueberschuss an rauchender Salpetersäure zugesetzt und die Lösung eine Weile in schwachem Sieden gehalten. Bei genügender Concentration schieden sich dann allmählich schon in der Hitze Krystalle aus, und beim Erkalten erstarrte das Ganze. Das Nitrirungsprodukt erwies sich als ein Gemenge von mehreren Säuren, zu deren Trennung die verschiedene Löslichkeit in Alkohol, Aether oder Aceton nicht wohl benutzt werden konnte, weil auch die in diesen Lösungsmitteln schwerlöslichen Antheile ein Mischprodukt enthielten. Die Calciumsalze gaben kein besseres Resultat. Nach manchen vergeblichen Versuchen habe ich jedoch in den Natriumsalzen ein Mittel gefunden, wenigstens die eine Säure fast mit einem Schlage in genügender Reinheit zu erhalten. Zu dem Ende wurde das Rohprodukt in die Natriumsalze übergeführt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Nach Erkalten und Stehenlassen füllte sie sich bald mit glänzenden goldgelben Tafeln, die durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren weiter gereinigt wurden. Aus diesem Natriumsalze schied Chlorwasserstoffsäure eine Mononitro- $\beta$ -naphto $\beta$ säure aus, die gegen 290° schmolz und daher mit der von Graeff<sup>2)</sup> mit dem Schmelzpunkt 295° und früher von mir<sup>3)</sup> mit dem Schmelzpunkt 280° beschriebenen Säure identisch ist. — Aus der Mutterlauge von diesem Natriumsalze wurden die Nitrosäuren wieder gefällt und durch Kochen mit Alkohol in einen leichtlöslichen und einen schwerlöslichen Theil getrennt. Der leichtlösliche Antheil wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung in seinen Aethyläther übergeführt. Nach Eindampfen der Lösung schied sich ein Oel aus, das nach einiger Zeit theilweise erstarrte. Es wurde daher gepresst und der Pressrückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurde so ein Aethyläther vom Schmelzpunkt 93° erhalten, der nach Verseifen mit Schwefelsäure eine bei 268°—269° schmelzende Nitrosäure lieferte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1393.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2252.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 1395.

Der oben genannte in Alkohol schwerer lösliche Theil des Nitirungsproduktes wurde in Calciumsalze übergeführt und die schwerlöslichsten Fraktionen für sich genommen. Aus diesen wurden die Säuren abgeschieden und in die Aethyläther mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas übergeführt, wobei wiederum ein Theil des Produktes als Oel auftrat. Nach Digeriren mit Ammoniak, um unveränderte Säure aufzunehmen, wurde das Produkt gepresst und der feste Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt zeigte dabei ein stetes Steigen, weshalb das Ligroin als Reinigungsmittel versucht wurde. Von diesem wurde ein Theil leicht aufgelöst, während ein anderer Theil der Aether nur schwer darin löslich war und nach Auskrystallisiren bei 118—120° schmolz. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde er noch mehr gereinigt und schmolz dann bei 120°. Die daraus dargestellte Nitrosäure schmolz bei 288°.

Der in Ligroin leichtlösliche Theil enthielt wenigstens noch einen Aethyläther von niedrigerem Schmelzpunkte; es ist mir aber bis jetzt nicht gelungen ihn in reinem Zustande zu isoliren.

Eine andere Methode Mononitroderivate der  $\beta$ -Naphthoesäure zu erhalten, besteht ganz einfach darin, dass man die  $\beta$ -Säure mit dem doppelten Gewichte Salpetersäure von 1.41 spec. Gew. durchfeuchtet und nachher gelinde erhitzt, bis die Entwicklung der rothen Dämpfe nachlässt. Das Produkt wird mit Wasser ausgewaschen und in Sodaauslösung aufgenommen. Nach Eindampfen krystallisirt das charakteristische Natriumsalz der Säure vom Schmelzpunkt 293° aus; welche Säuren in der Mutterlauge enthalten sind, ist noch nicht untersucht worden.

#### Mononitro- $\beta$ -naphthoesäure vom Schmelzpunkt 269°.

Diese Säure wurde aus dem Aethyläther erhalten, indem derselbe mit concentrirter Schwefelsäure eine Weile auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Das Verseifungsprodukt wurde in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und die Säure aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet feine farblose Nadelchen, die in Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 269° C. (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7NO_2COOH$
C	60.4	60.8 pCt.
H	3.6	3.2 >

Der Aethyläther wurde aus dem in Alkohol löslichsten Antheil des Nitirungsproduktes durch Alkohol und Chlorwasserstoffgas, wie oben gesagt, dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er bildet kleine gelbe Tafeln oder Blätter, die beim Krystallisiren oft sich aneinander reihen, wodurch die Krystalle

das Aussehen von langen Nadeln erhalten, welche jedoch unter dem Mikroskop ihren wahren Bau verrathen. Der Schmelzpunkt lag bei 93° (uncorr.)

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2COOC_2H_5$
C	62.9	63.7 pCt.
H	4.7	4.5 »

#### Amido- $\beta$ -naphthoësäure vom Schmelzpunkt 211°.

Aus der obigen Nitronaphthoësäure wurde durch Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung eine Amidosäure erhalten, die beim Zusatz von Essigsäure in feinen farblosen Nadelchen ausfiel. An der Luft wurden sie etwas violett gefärbt. Die Säure war leichtlöslich in Alkohol. Besonders gut krystallisirt sie aus schwachem Weingeist. Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten Säure lag bei 211° C. (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NH_2COOH$
C	70.2	70.6 pCt.
H	4.9	4.8 »

#### Mononitro- $\beta$ -naphthoësäure vom Schmelzpunkt 288—289°.

Der bei 120° schmelzende Aethyläther gab beim Verseifen mit Schwefelsäure eine Nitrosäure, die in Ammon gelöst ein schwerlösliches Ammoniumsalz lieferte. Dies wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure war farblos oder schwach gelblich und trat in wohlausgebildeten Nadelchen auf, die in Alkohol schwer löslich waren und bei 288—289° (uncorr.) schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2COOH$
C	60.2	60.8 pCt.
H	3.4	3.2 »

Das Natriumsalz,  $C_{10}H_6NO_2COONa + 2H_2O$ , erhalten durch Digeriren der Säure mit Sodalösung, war sehr leicht löslich in kaltem Wasser und krystallisirte nach Concentriren der Lösung in kleinen grünlich gelben Nadeln. Durch das Aussehen und die Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes unterscheidet sich diese Mononitro- $\beta$ -naphthoësäure von der folgenden vom Schmelzpunkt 293°. Das lufttrockene Salz verlor beim Erhitzen auf 140° 13.1 pCt. Wasser (berechnet 13.1 pCt.). Der wasserfreie Rückstand gab 9.8 pCt. Natrium (berechnet 9.6 pCt.).

Der Aethyläther wurde aus einem bei 220—240° schmelzenden Säuregemisch durch Alkohol und Chlorwasserstoffgas erhalten. Das Produkt, ein Gemisch von mehreren Verbindungen, wurde mit Ammoniak digerirt, um unzersetzte Säure zu entfernen, nachher aus Alkohol und

dann aus Ligroin umkrystallisirt. Der Aether bildete längliche rhombische Tafeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 122° (uncorr.) schmolzen und ziemlich schwerlöslich in Alkohol und Ligroin waren.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8NO_2COOC_2H_5$
C	63.2	63.7 pCt.
H	4.6	4.5 »

#### Amido- $\beta$ -naphtoëssäure vom Schmelzpunkt 219°.

Erhalten wie die vorige Amidosäure bildete sie beim Ausfällen mit Essigsäure einen Krystallbrei von kleinen oft büschelförmig vereinigten gelben Nadeln. Diese Farbe ist um so bemerkenswerther, weil die übrigen bis jetzt bekannten Amidonaphtoëssäuren beim Ausfällen durchgängig einen Stich ins Violette zeigen. Nach Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist trat die Säure in haarfeinen farblosen Nadeln auf, die aber getrocknet ins Violette spielten, obwohl lange nicht so stark wie die übrigen Amidosäuren. Der Schmelzpunkt lag bei 219° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8NH_2COOH$
C	70.1	70.6 pCt.
H	5.0	4.8 »

Das Chlorhydrat der Amidosäure, erhalten durch Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, war leichtlöslich und bildete kleine Prismen.

Das Sulfat, in ähnlicher Weise dargestellt, bildete kleine prismatische Nadeln.

Das Nitrat krystallisirte in grossen dünnen Blättern, die unter dem Mikroskop einen eigenthümlichen Anblick darboten, indem ganze Reihen von kleinen Prismen auf einem Blatt wie festgesetzt waren. Die Lösungen dieser Verbindungen waren kirschroth.

#### Mononitro- $\beta$ -naphtoëssäure vom Schmelzpunkt 293°.

Diese Säure wird am einfachsten so dargestellt, dass man das rohe Gemisch der Nitrosäuren in die Natriumsalze überführt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Durch Umkrystallisiren und Zersetzen des so erhaltenen Natriumsalzes der Säure erhält man diese schon sehr rein. Zu weiterer Reinigung wird sie in kochendem Alkohol gelöst, woraus sie in langen haarfeinen Nadeln von gelblicher Farbe krystallisirt. Schwerlöslich auch in kochendem Alkohol. Der Schmelzpunkt lag bei 293° (uncorr.), was insofern mit der Angabe Graeff's<sup>1)</sup> übereinstimmt, als sich diese wahrscheinlich auf den corrigirten Schmelzpunkt bezieht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2252.



Das Natriumsalz,  $C_{10}H_6NO_2COONa + 2H_2O$ , bildet dünne, goldglänzende, rhombische Tafeln, die in warmem Wasser leicht löslich sind, beim Erkalten aber zum grossen Theil wieder auskrystallisiren. Das im Exsiccator getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 130 bis 140° 13.6 pCt. Wasser (berechnet 13.1 pCt.). Der wasserfreie Rückstand gab 9.4 pCt. Natrium (berechnet 9.6 pCt.).

Das Calciumsalz,  $(C_{10}H_6NO_2COO)_2Ca + 3H_2O$ , bildet kleine Nadeln oft zu dicken sternförmigen Gruppen vereinigt; ist sehr schwerlöslich in kaltem Wasser. Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor bei 135° 11.2 pCt. Wasser (berechnet 10.2 pCt.). Der wasserfreie Rückstand gab 8.3 pCt. Calcium (berechnet 8.4 pCt.).

Der Aethyläther wurde erhalten, indem das trockene Silber-  
salz eine Stunde auf dem Wasserbade mit Jodäthyl am Rückfluss-  
kühler erhitzt wurde. Er krystallisirte aus Alkohol in langen feinen  
Nadeln von gelber Farbe, die bei 110—111° (uncorr.) schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2COOC_2H_5$
C	63.7	63.7 pCt.
H	4.7	4.5 »

#### Amido- $\beta$ -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 232°.

Durch Reduktion der vorigen Nitronaphtoësäure mit Ferrosulfat und Ausfällen mit Essigsäure erhalten, bildet sie kleine glänzende Krystallschuppen, die unter dem Mikroskope als rhombische Tafeln erscheinen. Löst sich in Alkohol ziemlich leicht, auch etwas in siedendem Wasser. Krystallisirt am besten aus schwachem Weingeist. Die Säure nimmt bald eine violette Farbe an. Der Schmelzpunkt lag bei 232° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NH_2COOH$
C	70.1	70.6 pCt.
H	4.9	4.8 »

Wenn die Amidosäure mit verdünnten Säurehydraten gekocht wurde, entstanden wie von anderen Amiden salzartige Verbindungen, deren Lösungen kirschroth gefärbt waren.

Das Chlorhydrat,  $C_{10}H_6NH_2COOHCl$ , krystallisirte in langen violetten Nadeln, die noch nicht bei 280° schmolzen. In starker Chlorwasserstoffsäure war die Verbindung sehr schwer löslich und krystallisirte daraus in kleinen wolligen Nadeln. Das bei 130° getrocknete Hydrat gab 16.7 pCt. Chlor (berechnet 15.9 pCt.).

Das Nitrat,  $C_{10}H_6NH_2COOHNO_3$ , bildete grosse bräunliche Nadeln, die beim Erhitzen zersetzt wurden.

	Gefunden	Berechnet
C	52.2	52.8 pCt.
H	4.2	4.0 »

Das Sulfat,  $(C_{10}H_7NH_2COOH)_2H_2SO_4$ , krystallisirte gleichfalls in wohl ausgebildeten, fast farblosen Nadeln. Getrocknet bei  $100^\circ$  lieferte es 20.8 pCt. Schwefelsäure (berechnet 20.8 pCt.).

Das Calciumsalz,  $(C_{10}H_7NH_2COO)_2Ca + 4H_2O$ , krystallisirte in kurzen lilafarbigen Prismen oder Nadeln, leichtlöslich in Wasser. Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf  $130^\circ$  15 pCt. Wasser (berechnet 14.9 pCt.). Der Rückstand gab 9.8 pCt. Calcium (berechnet 9.7 pCt.).

Die drei oben genannten Mononitro- $\beta$ -naphtoesäuren sind im äusseren Habitus und Schmelzpunkt einander ziemlich gleich. Der Unterschied tritt mehr bei ihren Derivaten, wie den Aethern und den Amidosäuren, hervor.

Ob eine Mononitrosäure vom Schmelzpunkt  $220^\circ$ , wie ich früher<sup>1)</sup>, oder  $228^\circ$ , wie Küchenmeister<sup>2)</sup> angegeben, in dem von mir dargestellten Nitrirungsprodukte enthalten war, habe ich bis jetzt nicht constatiren können, beabsichtige aber die Untersuchung etwas weiter fortzuführen und die Resultate an einer anderen Stelle ausführlicher darzulegen.

Schliesslich sage ich Herrn Edw. Aberly meinen besten Dank für die Unterstützung, die er mir bei der Darstellung der  $\beta$ -Naphtoesäure hat angedeihen lassen.<sup>3)</sup>

Upsala, Universitätslaboratorium, April 1885.

#### 245. Edward Divers und Masachika Shimose: Ueber eine neue und einfache Methode der quantitativen Trennung von Tellur und Selen.

(Mittheilung aus dem Kaiserl. Japanischen Polytechnikum in Tokio.)

(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Selen und Tellur sind ganz verschieden von einander in ihrem Verhalten gegen schwefelige Säure bei Anwesenheit von Schwefelsäure und Abwesenheit von Salzsäure. Unter leicht inne zu haltenden Bedingungen wird das ganze Selen gefällt, ohne dass eine Spur Tellur ihm anhängt. Die Lösung der oxydirten Elemente in concentrirter

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1395.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 739. Bull. de la société chim. [2] 14, 413.

<sup>3)</sup> Den Farbwerken vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst und der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen bin ich für ihre bereitwillige Ueberlieferung von grösseren Parteen des  $\beta$ -naphtalinsulfonsauren Natriums zu Dank verpflichtet.

Schwefelsäure, zu der die Lösung der schwefeligen Säure zugefügt wird, muss unverdünnt oder nur wenig verdünnt sein. Dennoch muss eine gewisse Verdünnung der Lösung statthaben, um die Fällung vollständig zu machen; dies wird aber am einfachsten und sichersten durch die Schweflige Säurelösung selbst bewirkt. Heinrich Rose erwähnt in Zeitschr. anal. Ch. 1, 73 die unvollständige Fällung des Selen durch schweflige Säure in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und in Uebereinstimmung mit ihm finden wir, dass die Fällung des Selen unvollständig ist, wenn man die Schwefelsäure nicht genügend concentrirt nimmt.

Wir wandten bei unseren Versuchen Tellur und Selen an, die beide sorgfältig gereinigt waren. Das erstere gab keine Spur Selen an eine Cyankaliumlösung, und das letztere löste sich in dieser Lösung in der Wärme ohne Rückstand auf. Gewogene Mengen wurden zu den Versuchen gemischt, nach dieser Methode getrennt, wieder gewogen, und auf ihre Reinheit mit dem oben angegebenen Reagens geprüft. Wir führen die bei zwei Versuchen angewendeten und wieder erhaltenen Mengen hier an. Die Genauigkeit der Methode wurde ferner durch qualitative Proben bestätigt.

	I.	II.
Tellur genommen	0.3115 g = 44.61 pCt.	0.2515 g = 42.55 pCt.
Selen „	0.3867 g = 55.39 „	0.3395 g = 57.45 „
Tellur gefunden	0.3107 <sup>1)</sup> g = 44.50 „	0.2513 g = 42.52 „
Selen „	0.3865 g = 55.35 „	0.3395 g = 57.45 „

Das Verfahren im Einzelnen ist folgendes, wobei Tellur und Selen als im freien Zustande vorausgesetzt sind. Das Gemenge wird mit concentrirter Schwefelsäure in einem bedeckten Becherglase erhitzt, bis es ganz zu einer farblosen Lösung oxydirt ist. Dabei scheidet sich etwas weisses Tellursulfat ab. Das Erwärmen muss fortgesetzt werden, bis jede Spur schwefliger Säure verjagt ist, da sonst etwas Selen ausfällt, wenn die Lösung mit Wasser verdünnt wird, was jedoch ohne Bedeutung ist, wenn andere unlösliche Substanzen anwesend sind.

Die Löslichkeit beider Substanzen in Schwefelsäure vor der Oxydation unterstützt den Process sehr, welcher überdies über die Bildung der Dioxyde nicht herausgeht, ein Punkt, der für die nun folgende Reduktion wesentlich ist. Schwefelsäure ist daher entschieden der Salpetersäure als Oxydationsmittel vorzuziehen. (Man kann aber auch die letztere Säure gebrauchen, wenn man will. Auf die Oxydation muss dann die Verdunstung des Ueberschusses der Salpeter-

<sup>1)</sup> Bei dieser Bestimmung riss das Filter.

säure, Erwärmung mit Salzsäure zur Reduktion der Trioxyde, und zuletzt Erwärmung mit Schwefelsäure zur Vertreibung der Salzsäure folgen.) Dann fügt man zu der concentrirten Schwefelsäurelösung allmählich eine mässig starke Lösung von schwefliger Säure, bis das Volumen ungefähr auf das Fünffache gebracht ist. Dabei fällt fortwährend rothes Selen aus. Die Fällung ist beendet, wenn das Volumen der Schwefelsäure etwa vier Mal grösser geworden ist. Man digerirt einige Zeit auf dem Sandbade. Der Niederschlag wird bald dunkler und dicht, ohne sich jedoch in schwierig auszuwaschende Massen zusammenzuballen, wie das bei der gewöhnlich angewandten Methode des Erwärmens mit Salzsäure geschieht. Nachdem man noch etwas verdünnt hat, um das Filter zu schützen, wird der Niederschlag auf einem tarirten Filter ausgewaschen, getrocknet und gewogen, und kann noch auf Tellur geprüft werden.

Das Filtrat wird mit Salzsäure und mehr schwefliger Säure erhitzt, und dann das Tellur in gewöhnlicher Weise niedergeschlagen. Es kann auf Selen geprüft werden, und die Mutterlauge kann man mit Schwefelwasserstoff behandeln, um die Abwesenheit beider Elemente in derselben darzuthun.

Man wird erkennen, dass die hier beschriebene Methode viel einfacher, als die Cyankalium-Methode ist. Die bei derselben vorhandenen Schwierigkeiten sind wohl bekannt, der eine von uns hat in den »Chemical News« 49, 26<sup>1)</sup> eine andere Schwierigkeit erwähnt. Eine heisse Lösung von Cyankalium löst etwas Tellur auf, von welchem nämlich ein Theil durch Salzsäure wieder fällbar ist, während ein anderer Theil des Tellurs, wie schon bekannt war, nach Zusatz von Salzsäure erst durch schweflige Säure gefällt wird.

---

<sup>1)</sup> Nachdem diese Mittheilung in den »Chemical News« gemacht worden war, haben wir gefunden, dass H. Rose dasselbe gefunden und in seiner »Quantitativen Analyse« veröffentlicht hat; es scheint aber wenig bekannt geworden zu sein, denn Tellurocyanate werden nirgends als existirend angeführt.

246. Edward Divers, M. D. und Tetsukiohi Shimidzu, M. E.: Ueber die Reaktionen von seleniger Säure mit Schwefelwasserstoff und von schwefliger Säure mit Selenwasserstoff.

[Mittheilung aus dem Kaiserl. Japanischen Polytechnikum in Tokio.]

(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Natur der Reaktion von Schwefelwasserstoff mit seleniger Säure, und der von Selenwasserstoff mit schwefliger Säure ist offenbar, wegen der grossen Aehnlichkeit von Schwefel und Selen von grossem Interesse und viele Chemiker, wie Berzelius, Rose, Rathke, Beltendorff, Ditte, v. Gerichten haben sich in Folge dessen mit zum Studium derselben veranlasst gesehen.

Wir haben soeben eine einfache Untersuchung dieser Reaktionen beendet und einige neue Thatsachen von Interesse beobachtet, welche nicht nur frühere Beobachtungen ergänzen, sondern auch die Natur der gegenseitigen Beziehungen in ein klareres Licht stellen.

Schwefelwasserstoff und selenige Säure wirken in doppelter Weise auf einander ein.

Eine sehr kalte, verdünnte Lösung von seleniger Säure giebt mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, bestehend aus zwei Atomen Schwefel auf ein Atom Selen; derselbe ist von gelber Farbe und pulvrig. Dies ist bekannt, ebenso, dass in wärmeren Lösungen der Niederschlag plastisch und roth ausfällt.

Bei warmer Lösung tritt jedoch noch eine andere Reaktion ein, die bis jetzt noch nicht beobachtet worden zu sein scheint. In diesem Falle nämlich bildet sich Schwefelsäure und der Niederschlag enthält jetzt nicht soviel Schwefel als zwei Atomen auf ein Atom Selen entsprechen würde.

Die selenige Säure wirkt also oxydirend nicht nur auf den Wasserstoff, sondern auch auf den Schwefel des Schwefelwasserstoffes. Diese Reaktion tritt immer in genügender Ausdehnung ein, um die gebildete Schwefelsäure nachweisen zu können, ausser wenn die Lösungen nicht erwärmt werden in der kalten Jahreszeit; sie darf deshalb bei analytischen Arbeiten nicht ausser Acht gelassen werden. In heissen Lösungen ist sie sehr bedeutend. So erhielten wir bei einem Versuch beinahe ein Viertel des Sauerstoffs der selenigen Säure in der Gestalt von Schwefelsäure ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ ). In diesem Falle hielten wir die Lösung kochend und liessen den Schwefelwasserstoff nur über ihre Oberfläche streichen.

Bei einem anderen Versuch, bei welchem wir das Gas durch die heisse Lösung aufsteigen liessen erhielten wir ziemlich ein Sechstel des Sauerstoffs als Schwefelsäure.

Die Niederschläge ergaben bei der Analyse in dem ersten Fall kaum mehr als zwei Fünftel eines Atoms Schwefel auf ein Atom Selen und in dem letzteren Fall nur zwei Drittel eines Atoms Schwefel auf ein Atom Selen.

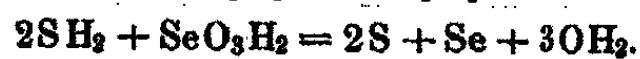
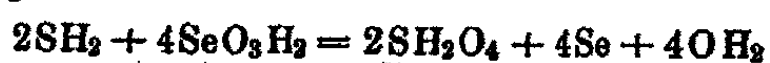
Diese Mengen gefällten Schwefels repräsentiren jedoch durchaus nicht allen unoxydirten Schwefel, da derselbe in Menge mit dem Dampf und Ueberschuss von Gas entwich. Der Rechnung nach muss sogar bei der kochenden Lösung mehr, als ein Atom Schwefel für jedes gefällte Atom Selen verflüchtigt worden sein und fast genau ein Atom für jedes Atom gefällten Selens bei der einfach heissen Lösung. Obwohl der entwickelte Dampf ganz klar war, so enthielt doch das condensirte Wasser viel milchigen Schwefel und in der Voraussetzung, dass dieser Schwefel vielleicht seinen Ursprung der Reaction zwischen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff verdanken könnte, da die Menge des verflüchtigten Schwefels um so vieles grösser war, als wenn pulveriger Schwefel mit Wasser gekocht wird, prüften wir erst den Dampf, jedoch ohne Erfolg, und dann die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine heisse, concentrirte Lösung von Eisenchlorid, welche letztere eine ähnlich starke Verflüchtigung von Schwefel bewirkte.

Wir untersuchten auch unsere Mutterlauge von den Niederschlägen auf andere Säuren von Schwefel, fanden jedoch nur Schwefelsäure. Die Gegenwart von Salzsäure während des Fällens schien keine andere Einwirkung ausser ein Zusammenballen und Niedersetzen des Niederschlags zu haben.

Die selenige Säure, welche wir bei unseren Versuchen benutzten, wurde im Laboratorium des Polytechnikums aus schwefel- und tellurfreiem, fast reinem Selen hergestellt und wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockne eingedampft und bis zur beginnenden Verflüchtigung erhitzt.

Eine Betrachtung ergibt, dass man, da die selenige Säure so leicht schweflige Säure oxydirt, nicht anders erwarten kann, als dass sie unter günstigen Verhältnissen Schwefelwasserstoff vollständig oxydirt.

Wenn man diese Einwirkung eintreten lässt, so wird viermal so viel Selen daraus gefällt, als wenn der Wasserstoff derselben Menge Schwefelwasserstoff durch dasselbe angegriffen wird, wie die folgenden Formeln ergeben:



Selenwasserstoff im Ueberschuss giebt mit schwefliger Säure Selen, Wasser und Schwefelwasserstoff.

Wenn man eine schwache Lösung von schwefliger Säure allmählich und unter Umrühren zu einer concentrirten Lösung von Selenwasserstoff fügt, so dass noch etwas von letzterem unzersetzt bleibt, so wird nur Selen gefällt, ganz frei von Schwefel und anfangs sowie etwas später von schön tiefrother Farbe, gegen Ende von braunrother Farbe, wenn der Selenwasserstoff in Berührung mit dem Niederschlag bleibt.

Die Mutterlauge enthält Schwefelwasserstoff zusammen mit dem übrig gebliebenen Selenwasserstoff.

Wenn man andererseits Selenwasserstoffgas durch eine Lösung von schwefliger Säure leitet, so wird ein orangerother Niederschlag erzeugt, welcher Schwefel enthält. Ein Niederschlag, welcher so in einer Mutterlauge erzeugt wurde, in welcher absichtlich etwas schweflige Säure unzersetzt gelassen worden war, ergab bei der Analyse nur ein — genauer 0.95 — Atom Schwefel auf zwei Selen. Bei einem anderen Experiment, wo keine schweflige Säure unzersetzt gelassen worden war, enthielt die Mutterlauge eine kleine Menge Selen, sogar nach dem Kochen, welches mit Silbernitrat nur langsam einen schwarzen Niederschlag von Selensilber gab. Wir schliessen daraus, dass sie eine Selenthionsäure, vielleicht eine der bereits bekannten, enthielt.

Wir wollen jetzt noch nicht weiter auf die Natur der Reaction zwischen Selenwasserstoff und schweflige Säure und etwaige sekundäre Reactionen eingehen, weil wir erst weiter unten Versuche beschreiben werden, die weiteres Licht auf die Vorgänge werfen, die bei dem Zusammenkommen der beiden Substanzen eintreten.

#### Einfachseleneisen und die Herstellung von Selenwasserstoff daraus.

Zur Darstellung des Selenwasserstoffes ahmten wir den gewöhnlichen Weg zur Herstellung von Schwefelwasserstoff nach. Seleneisen wurde zunächst durch Erhitzen eines Gemenges von Eisenfeilspähnen und Selen in einem Graphittiegel im Windofen erzeugt. Bei dieser Operation ging der grösste Theil des Selens als Dampf verloren. Nachdem das Eisen heiss geworden war, wurde mehr Selen zugefügt, welches sich unter sehr geringem Verlust mit dem Eisen unter lebhaften Verbrennungserscheinungen und völliger Schmelzung des Produktes verband. Die Schmelze wurde in eine Form gegossen und abgekühlt. Die auf diese Weise erhaltene feste Masse war im äusseren Erscheinen nicht von auf gleiche Weise dargestelltem Schwefeleisen zu unterscheiden. Da sie nicht sehr empfindlich gegen die Einwirkung

von Säuren war, so wurde sie pulverisirt und dann in dem Gaserzeugungsapparat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erwärmt. Auf diese Weise erhielten wir einen constanten Gasstrom. Das Selenisen wurde durch Analyse fast genau aus einem Atom Selen auf ein Atom Eisen bestehend gefunden. Es war also Einfachseleneisen. Wie das künstliche Schwefeleisen war es etwas, jedoch nur wenig, verunreinigt. Denn einerseits enthielt das durch Chlorwasserstoffsäure erzeugte Gas einen sehr geringen Bruchtheil seines Volumens freien Wasserstoff, andererseits blieb ein sehr kleiner, aber voluminöser schwarzer Rückstand unlöslich in der Säure zurück, welcher Selen enthielt und zweifelsohne aus Zweifelseleneisen bestand. Unser Präparat enthielt demnach etwas freies Eisen und etwas Doppelseleneisen mit dem Einfachseleneisen gemischt. Das Einfachseleneisen wurde hier zum ersten Male dargestellt.

#### Schwefel zersetzt Selenwasserstoff.

Eine Lösung von Selenwasserstoff ist viel empfindlicher für die Einwirkung der Luft, als eine von Schwefelwasserstoff und wird nach kurzer Berührung mit Luft schnell roth an der Oberfläche. Da demnach der Sauerstoff das Selen leicht aus seiner Verbindung mit Wasserstoff scheidet, durfte man erwarten, dass Schwefel dasselbe, wenn auch weniger energisch, thun würde; unsere Versuche ergaben, dass der Schwefel diese Einwirkung ausübt, und zwar scheint es, dass er so kräftig als der Sauerstoff wirkt.

Da Schwefelblumen gewöhnlich etwas schweflige Säure enthalten, so haben wir bei unseren Versuchen nur Stangenschwefel angewandt. Wenn man diesen zu einer Lösung von Selenwasserstoff fügt, oder auch wenn man Selenwasserstoffgas durch Wasser, welches den Schwefel in Stangen oder in Pulver enthält, aufsteigen lässt, so tritt sofort eine Färbung des Schwefels durch gefälltes Selen ein; erst orange, dann tief roth und schliesslich, jedoch nur nach längerer Einwirkung des Gases, dunkel braunroth. Die Einwirkung des Selenwasserstoffs auf den Schwefel ist jedoch eine ganz oberflächliche, so dass viel von letzterem nöthig ist, um wenig Selenwasserstoff völlig zu zersetzen. Gleichzeitig mit dem Niederschlag von Selen wird Schwefelwasserstoff gebildet. Da dieser so leicht durch den Selenwasserstoffstrom fortgerissen wird, ist es besser, um ihn nachzuweisen, den Schwefel in geschlossenem Kolben mit einer Lösung von Selenwasserstoff zu kochen, etwas Salzsäure zuzufügen, um das suspendirte Selen zu sammeln und abzuscheiden, und unter möglichst geringem Luftzutritt schnell zu filtriren. Die Mutterlauge, die man so erhält und die von allem Selenwasser-



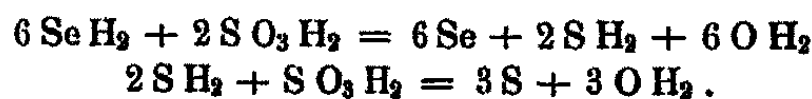
stoff befreit ist, ergibt dann mit voller Evidenz das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff.<sup>1)</sup>

Der Schwefel mit dem darauf niedergeschlagenen Selen gab nach dem Trocknen und Erhitzen im Vacuum kein Gas ab, so dass das Gas kein Wasserstoffhypersulfid oder Hyperselenid enthält. Der Grund für die braunrothe statt der feurigrothen Farbe des Niederschlags bleibt unerklärt. Man kann seine Farbe in feurigroth durch Kochen in Selenwasserstoff umändern.

Nachdem wir das Vorhandensein einer Reaktion zwischen Schwefel und Selenwasserstoff nachgewiesen hatten, versuchten wir, schwefelfreies Selen darzustellen durch Behandlung des orangerrothen Niederschlags, den man erhält, wenn der Selenwasserstoff zuerst auf die schweflige Säure einwirkt, mit einem Ueberschuss von Selenwasserstoff. Durch diese Behandlung wurde die Farbe des Niederschlags in Tiefroth und schliesslich in Braunroth umgewandelt und eine Untersuchung zeigte, dass er nur Spuren von Schwefel enthielt. Bei Ausführung dieses Versuches beobachteten wir die Vorsicht, um ein Festwerden des Niederschlags zu vermeiden, ihn gleich nach der Fällung und in sehr kaltem Wasser suspendirt zu benutzen.

Wir sind nunmehr besser vorbereitet, als vorher, die Natur der Reaktion zwischen Selenwasserstoff und schwefliger Säure zu betrachten.

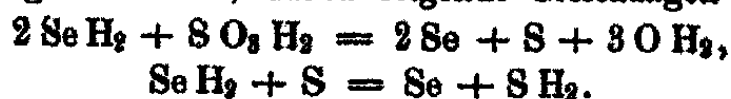
Da Selenwasserstoff im Ueberschuss mit schwefliger Säure Beides, Schwefelwasserstoff und einen nur aus Selen bestehenden Niederschlag liefert, so darf man die Anwesenheit von Schwefel in dem Niederschlag, wenn schweflige Säure im Ueberschuss vorhanden war, auf Rechnung der gegenseitigen Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure setzen:



Diese Reaktionen vereinigt geben die 2 Atome Selen auf 1 Atom Schwefel, welche wir fanden und in den Büchern als Doppeltselenschwefel bezeichnet finden. Wenn jene jedoch die wirkliche Reihenfolge der Erscheinungen darstellen, so sollte etwas Pentathionsäure gebildet werden, während wir in der Mutterlauge keine, und statt dessen etwas Selenthionsäure fanden. Ausserdem ist anzunehmen, dass bei Reduktion der schwefligen Säure der Sauerstoff sich vor dem Schwefel mit dem Wasserstoff verbinden wird, und dass deshalb nascirender Schwefel in Gegenwart des Selenwasserstoffes auftritt, auf welchen er einwirken muss.

<sup>1)</sup> Wenn Selenwasserstoff durch schwarze vulkanisirte Kautschukröhren geleitet wird, so ändert sich deren Farbe nach kurzer Zeit durch die ganze Masse in Roth, indem der Schwefel durch Selen ersetzt wird.

Die Reihenfolge der Veränderungen wird demnach correcter, als durch die obigen Formeln, durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Der Umstand, dass wir etwas weniger als ein Atom Schwefel auf zwei Selen fanden, wird so erklärt durch die Einwirkung von gefälltem Schwefel auf Selenwasserstoff, während die Abwesenheit von Pentathionsäure nicht mehr zu verwundern und die Gegenwart einer geringen Menge Selenthionsäure zu erwarten ist.

Die einzige Verbindung von Schwefel und Selen, die bisher bekannt ist, besteht aus Einfachschwefelselen.

Insoweit es möglich ist, durch bestimmte Reaktionen Niederschläge zu erzeugen, die in einem Falle die Zusammensetzung von Doppeltschwefelselen und in dem andern von Doppeltseleenschwefel haben, mögen diese Niederschläge diesen betreffenden Verbindungen entsprechen.

Die Chemiker haben sich nicht darüber geeinigt, dass sie es thun, aber in systematischen chemischen Lehrbüchern kann man sie häufig so dargestellt finden. Wir selbst halten, abgesehen von irgend welchen hierher gehörigen Thatsachen, welche unsere Arbeit zu den bereits bekannten hinzufügt, dafür, dass kein Beweis dafür vorliegt, dass sie es thun und sind der Ansicht, dass es theoretisch unwahrscheinlich ist, dass Doppeltseleenschwefel existirt.

Der Niederschlag, den man zuerst aus seleniger Säure erhält, ist citronengelb und der von schwefliger Säure orangegelb und Ditté hat gezeigt, dass ersterer, wenn man ihn einige Zeit mit Schwefelkohlenstoff angefeuchtet stehen lässt, sich in durchsichtige, orangegelbe Schuppen umwandelt, die sehr genau die Zusammensetzung von Einfachschwefelselen besitzen. Der Ueberschuss von Schwefel in dem ursprünglichen Niederschlag löst sich in Schwefelkohlenstoff. Wenn man anstatt seleniger Säure ein neutrales selensaures Salz zum Füllen benutzt, so kann man dieses Sulfid bei der folgenden Behandlung mit Schwefelkohlenstoff schneller erhalten, es besitzt aber dann eine dunkle, braunrothe Farbe <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ditté schreibt diese Farbe einer Einwirkung von Schwefelalkali zu, welches sich während der Fällung bildet und wir haben bereits oben erwähnt, dass man dieselbe Farbe bei durch Schwefel gefälltem Selen erhält, wenn dieses lange mit Selenwasserstofflösung gekocht wird und ferner, dass reines Selen, gefällt durch schweflige Säure, nicht im Ueberschuss angewandt, aus Selenwasserstoff schliesslich diese Farbe annimmt, wenn es einige Zeit in Selenwasserstofflösung gehalten wird, während es sonst seine brillante, tief rothe Farbe behält.

Diese Substanz, wie sie Ditté anscheinend in zweierlei Gestalt darstellt, die eine ähnlich dem Schwefel in Farbe, die andere dem Selen, ist nicht nur von constanter und einfacher atomischer Zusammensetzung, sondern hat auch eine auffällig geringere Dichtigkeit, als die, welche die Rechnung unter Berücksichtigung der Dichtigkeiten und Proportion der Componenten ergibt, und macht während der Oxydation viel mehr Hitze frei, als ihre Componenten im unverbundenen Zustande entwickeln würden. Ditté bezeichnet sie deshalb als »explosive« Verbindung. Sie ist ein ausserordentlich unbeständiger Körper.

Die Existenz von Einfachschwefelselen [SeS] ist demnach unbedingt nachgewiesen (es sei denn, dass Ditté's Thatsachen bestritten würden), obwohl es nicht die allgemeine Anerkennung gefunden hat, die es beanspruchen darf.

Niederschläge von Schwefel mit Selen haben keine anderen Eigenschaften, als die von Gemengen dieser einfachen Substanzen<sup>1)</sup> und von der zusammengesetzten, dem Einfachschwefelselen.

Wir haben bereits in diesem Aufsatz die beträchtliche Verflüchtigung von Schwefel erwähnt, welche stattfindet, wenn der Niederschlag in heissen Lösungen bewirkt wird, und möchten jetzt darauf aufmerksam machen, dass dies, da bei der Fällung irgend eines wirklichen Metallsulfides aus heisser Lösung keine derartige Verflüchtigung von Schwefel stattfindet — selbst nicht bei Schwefeltellur — den Beweis liefert, dass der nascirende Schwefel nicht mit dem Selen verbunden ist, wenn er gleichzeitig mit ihm gefällt wird.

Man betrachtet gewöhnlich Reaktionen, wie die vorliegenden, als Fälle von doppelter Zersetzung; bedenkt man aber, wie ähnlich Schwefel und Selen sind, so ist man geneigt, die Richtigkeit dieser Annahme in Frage zu ziehen. Die Reaktionen sind genügend bestimmt allein durch die Eigenschaft von Wasserstoff und Sauerstoff, sich miteinander zu verbinden und den Atomen von Selen und Schwefel steht es dann frei sich so zu vereinigen, dass jeder Stoff für sich bleibt, oder so mit einem Theile des andern Stoffes zu verbinden, dass Einfachschwefelselen gebildet wird.

Ausserdem erscheint es wie eine Umstossung der wohlbegründeten electro-chemischen Reihe der Elemente, anzunehmen, das Selen könnte einmal electropositiv und ein anderes Mal electronegativ dem Schwefel gegenüber unter ganz ähnlichen Umständen auftreten. Und doch läuft es darauf hinaus, wenn man die Bildung eines Schwefelselenides durch

<sup>1)</sup> Die tiefrothe Farbe von ungemischten Niederschlägen von Selen und die orangerothe Farbe einiger seiner Niederschläge mit Schwefel lässt sich gut vergleichen mit dem Tiefroth des gewöhnlichen Phosphors und dem Orangeroth dieses Stoffes, wenn durch theilweise Verbrennung gewöhnlichen krystallinischen Phosphors erzeugt.

doppelte Zersetzung annimmt. Wenn allerdings Thatsachen die Bildung beweisen, so würde der Einwurf der Unwahrscheinlichkeit nicht viel helfen, und derselbe wird jetzt nur gemacht, um die übliche Ansicht zu bekämpfen und zu zeigen, dass die Analogie dieser Ansicht nicht mehr Vorschub leistet, als die über die Reaktionen bekannten Thatsachen.

#### Zusammenfassung.

Schwefelwasserstoff und selenige Säure und auch Selenwasserstoff und schweflige Säure geben einen Niederschlag von Schwefel und Selen, der aus zwei Atomen Schwefel auf ein Atom Selen in dem ersteren Falle und aus einem Atom Schwefel auf zwei Atome Selen in dem letzteren, zum grossen Theil nicht verbunden in beiden Fällen besteht.

Schwefelwasserstoff und selenige Säure reagiren auch ausgiebig in heissen Lösungen auf andere Weise auf einander und bilden dann Schwefelsäure und Selen.

Selenwasserstoff und Schwefel wirken auf einander ein unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Selen. Demgemäss giebt Selenwasserstoff im Ueberschuss mit schwefliger Säure einen Niederschlag von reinem Selen.

Alles was man bisher über die Fällung von Schwefel in Wechselwirkung mit Selen weiss, liefert keinen Grund für die Annahme einer anderen Verbindung der beiden Elemente als des sehr unbeständigen Einfachschwefelselens, welches 1871 von Ditté beschrieben wurde.

#### 247. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Zur Kenntniss der China-Alkaloide. II.

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

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

Aus dem Cinchonidin  $C_{19}H_{23}N_2O$  hatten wir<sup>1)</sup> vor Kurzem durch successive Behandlung mit Phosphorchloriden und mit alkoholischem Kali das sauerstofffreie »Cinchoniden«  $C_{19}H_{20}N_2$  erhalten. Dasselbe erwies sich in chemischer und krystallographischer Beziehung identisch mit dem Cinchen, welches in derselben Weise früher aus dem Isomeren des Cinchonidins, dem Cinchonin, erhalten worden war.

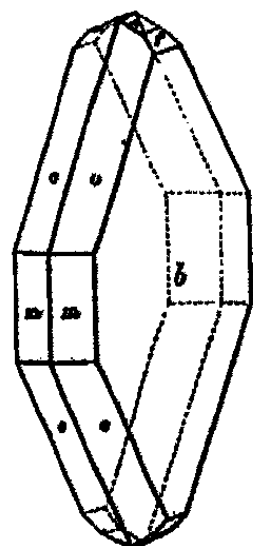
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII (1884), S. 1984.

Die folgenden kristallographischen Daten verdanken wir der Güte des Herrn Dr. Grünling:

Das Cinchen wurde bereits früher von Friedländer (Zeitschr. f. Krystall. 6, 591) kristallographisch untersucht. Seine Krystalle waren jedoch so dünne Täfelchen, dass die als äusserst feine Streifen erscheinenden Randflächen nur angenäherte Messungen zulassen. Die mir vorliegenden aus Ligroin erhaltenen Krystalle sind flächenreicher und erreichen eine bedeutendere Grösse und Dicke und lassen deswegen die Ermittlung einer Anzahl Controlwinkel und genauerer Grundelemente als die Friedländer'schen zu. Krystallsystem: Rhombisch

$$a:b:c = 0.6017:0.5022.$$

Fig. 1.



Beobachtete Formen: (Fig. 1)  $m = (110) \infty P$ ,  
 $o = (111) P$ ,  $b = (010) \infty \check{P} \infty$ ,  $d = (011) \check{P} \infty$ ,  
 $f = (021) 2 \check{P} \infty$ .

Die Krystalle sind dicktafelförmig nach  $b$  (010).  
 Dasselbe gilt vom Cinchoniden, das mit dem  
 Cinchen vollkommen identisch ist, wie beistehende  
 Werthe zeigen.

	Berechnet am Cinchen	Gemessen am Cinchen	Gemessen am Cinchoniden
$o:o = 111:\bar{1}\bar{1}1 =$	—	$42^\circ 10'$	$42^\circ 4'$
$o:o = 111:\bar{1}11 =$	—	$73^\circ 26'$	$73^\circ 50'$
$o:o = 111:\bar{1}\bar{1}\bar{1} =$	$88^\circ 30'$	$88^\circ 33'$	—
$m:m = 110:\bar{1}\bar{1}0 =$	$62^\circ 4'$	$61^\circ 59'$	$61^\circ 58'$
$d:d = 011:0\bar{1}1 =$	$53^\circ 20'$	$53^\circ 20'$	$53^\circ 24'$
$b:f = 010:021 =$	$44^\circ 52'$	$44^\circ 47'$	—
$d:f = 011:021 =$	$18^\circ 28'$	$18^\circ 29'$	—
$m:d = \bar{1}10:011 =$	$76^\circ 37'$	$76^\circ 42'$	—
$m:o = 110:111 =$	$45^\circ 45'$	$45^\circ 46'$	—
$o:f = 111:021 =$	$40^\circ 30'$	$40^\circ 37'$	—
$o:m = \bar{1}11:\bar{1}\bar{1}0 =$	$70^\circ 55'$	$70^\circ 29'$	—
$f:m = 021:110 =$	$68^\circ 38'$	$68^\circ 52'$	—

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Farbe hellgelb. Ebene der optischen Axen (001), erste Mittellinie Axe  $b.c$

Die beiden Basen zeigen indessen eine etwa 7° betragende Differenz der Schmelzpunkte, und war es uns daher erwünscht, als es uns jetzt gelang durch Vergleich der prächtig krystallisirenden Jodmethylate einen weiteren Identitätsbeweis zu finden.

Cinchen-Jodmethylat,  $C_{19}H_{20}N_2CH_3J$ .

Lässt man eine Lösung von 1 Theil Cinchen in 2 Theilen Methylalkohol und 0.5 Theilen Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag lang stehen, so scheidet sich das Jodmethylat in schönen Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol leicht rein erhalten werden. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 186° unter Bräunung. Die im Vacuum getrocknete Substanz enthielt 30.51 pCt. Jod (ber. 30.38 pCt.).

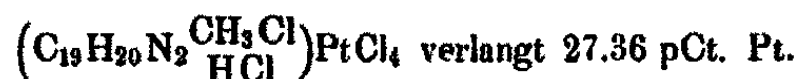
Das Jodmethylat löst sich schwer in Wasser, kaum in Aether, leicht in heissem Alkohol und in verdünnten Säuren. Aus letzterer Lösung fällt auf Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Natrium nichts aus; war die saure Lösung einigermaßen concentrirt, so wird durch Uebersättigen mit Soda das unveränderte Jodmethylat ausgesalzen. Fügt man zu der sauren Lösung überschüssige verdünnte Natronlauge, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte zunächst klar, bei gelindem Erwärmen aber, rascher beim Kochen, tritt starke Trübung ein, und es scheidet sich eine in Aether lösliche Base aus, die sich nochmals mit Jodmethyl unter Erwärmung verbindet, und deren genauere Untersuchung noch aussteht. Schüttelt man die Lösung des Cinchen-Jodmethylats in wenig verdünnter Salzsäure mit überschüssigem, frisch gefälltem und sorgfältig ausgewaschenem Silberoxyd, so reagirt das Filtrat, welches das leicht lösliche Ammoniumhydroxyd enthält, stark alkalisch und die Lösung bleibt auch beim Kochen noch klar; fügt man aber einige Tropfen Natronlauge hinzu und kocht dann, so tritt die oben erwähnte Zersetzung ein.

Die Jodmethylverbindung des Cinchens besitzt also im Allgemeinen den Charakter der quaternären Ammoniumsalze, sie unterscheidet sich aber von den letzteren durch ihre leichte Zersetzbarkeit beim Erwärmen mit Natronlauge in ähnlicher Weise, wie dies Claus<sup>1)</sup> mit seinen Schülern für die Halogenalkylverbindungen der China-Alkaloide nachgewiesen hat.

Schüttelt man die Lösung des Cinchenjodmethylats in Salzsäure mit frisch gefälltem Chlorsilber und versetzt dann das Filtrat mit Platinchlorid, so fällt ein hellgelber Niederschlag, der sich aus heisser verdünnter Salzsäure in glänzenden rothgelben federartig grup-

<sup>1)</sup> Claus, diese Berichte XI, 1820 und XIII, 2187, 2191, 2286, vergl. besonders Brommethylcinchonin S. 2290.

pirten Kryställchen abscheidet, die sich in kaltem Wasser schwer lösen. Dieses Platinsalz verlor bis 130° nichts an Gewicht, es enthielt 27.00 pCt. Pt. Die Formel:



Das Jodmethylat, welches wir aus dem Cinchoniden in der oben angeführten Weise darstellten, erwies sich als vollkommen identisch mit dem Cinchenjodmethylat aus Cinchonin. Beide schmolzen völlig gleichzeitig bei 186°. Die Löslichkeit, das Verhalten gegen Natronlauge, die optischen Eigenschaften und die Krystallform beider Salze sind genau dieselben.

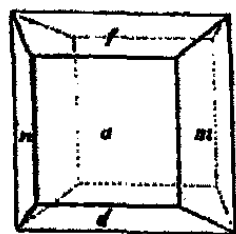
Herr Dr. Grünling theilt uns darüber Folgendes mit:

»Krystallform: Monosymmetrisch

$$a : b : c = 1.5838 : 1 : 0.9114$$

$$\beta = 84^\circ 11\frac{1}{2}'$$

Fig. 2.



Beobachtete Formen: (Fig. 2)  $a = (100) \infty P \infty$ ,  
 $m = (110) \infty P$ ,  $d = (\bar{1}01) + P \infty$ ,  $f = (101) - P \infty$ .

Die bis zu 15 mm grossen Krystalle sind dicktafelförmig nach  $a$ , bei ungefähr gleich grosser Entwicklung der Domen und Prismen.

Letztere wurden auch vorwaltend beobachtet, so dass die Krystalle einen pyramidalen Habitus annahmen. Die Flächen haben in der Lösung gelitten, so dass die Winkel etwas schwanken. Genau dieselben Flächen und denselben tafelförmigen Habitus zeigen die Krystalle des Cinchonidenjodmethylats, das, wie aus den unten folgenden Messungen hervorgeht, mit dem ersteren vollständig identisch ist.

	Berechnet	Gemessen am	
		Cinchen- jodmethylat	Cinchoniden- jodmethylat
$m : m = 110 : \bar{1}10$	—	64° 48'	64° 24'
$a : d = \bar{1}00 : \bar{1}01$	—	64° 0'	—
$a : f = 100 : 101$	—	55° 21'	—
$a : m = \bar{1}00 : \bar{1}10$	57° 36'	57° 22'	57° 47'
$f : m = 101 : 110$	72° 16'	72° 13'	—
$d : m = \bar{1}01 : 110$	76° 25'	76° 23'	76° 35'
$f : d = 101 : \bar{1}01$	60° 39'	60° 35'	60° 36'

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach  $a$  (100). Farbe hellgelb bis braungelb. Ebene der optischen Axen  $\infty P \infty$ . Erste Mittellinie un-

gefähr  $10^\circ$  gegen  $c$  im spitzen Axenwinkel  $\beta$  geneigt. Auf  $d$  und  $a$  Axenaustritt bemerkbar. Starke Doppelbrechung.

Dasselbe gilt für das Cinchonidenjodmethylat.<sup>c</sup>

Wir dürfen hiernach wohl das Cinchen aus Cinchonin als durchaus identisch mit dem Cinchoniden aus Cinchonidin betrachten.

#### Conchininchlorid (Chinidinchlorid), $C_{20}H_{23}N_2OCl$ .

Wir gewannen dasselbe aus dem Isomeren des Chinins dem Conchinin (Chinidin) auf dieselbe Weise wie früher (l. c.) das Chininchlorid aus dem Chinin und zwar durch Erwärmen des bei  $110^\circ$  getrockneten salzsauren Salzes mit Phosphorpentachlorid und Chloroform.

Das hierzu verwendete salzsaure Salz hatten wir durch Umsetzung mit Baryumchlorid dargestellt aus dem Sulfat, welches von E. Merck in Darmstadt bezogen war und welches wir den von Hesse<sup>1)</sup> vorgeschriebenen Proben zufolge frei fanden von den Salzen anderer China-Alkaloide.

Das Conchininchlorid krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung und wird zweckmässig durch Lösen in wenig reinem Benzol und Zufügen von Aether gereinigt. Die Ausbeute an krystallisiertem Chlorid betrug über 40 pCt., während noch 40 pCt. in der syrupförmigen Mutterlauge blieben, die auf Conchinin verarbeitet circa 25 pCt. dieser Base lieferten.

Das aus einem Gemisch von reinem Benzol und reinem Aether in gutausgebildeten Krystallen ausgeschiedene Conchininchlorid schmolz bei  $131-132^\circ$ ; die Analyse ergab 10.88 pCt. Cl (ber. 10.37 pCt.).

Das Chlorid löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in trockenem Aether, schwer in Ligroin. Das neutrale schwefelsaure Salz ist leicht löslich und giebt mit Chlorwasser und Ammoniak noch schwach die Chinin-Reaktion.

#### Conchinen = Chinen, $C_{20}H_{22}N_2O$ .

Durch etwa 24-stündiges Kochen von Conchininchlorid mit der gleichen Menge Kali und 5 Theilen Alkohol wurde eine Base  $C_{20}H_{22}N_2O$  erhalten, welche, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder durch Ueberführung in das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz gereinigt, sich als völlig identisch erwies mit dem Chinen, welches wir früher auf demselben Wege aus dem Chinin dargestellt haben. Die mehrfach aus Aether umkrystallisirte Base schmolz gleichzeitig mit Chinen bei  $80-81.5^\circ$ , indem beide Basen schon bei  $75^\circ$  anfangen zu sintern. Sie enthält wie dieses 2 Moleküle Krystallwasser, die bei  $100^\circ$  ent-

<sup>1)</sup> Hesse, diese Berichte XI, 1164.



wichen; bei dieser Temperatur verlor das lufttrockne Conchinen 10.53 pCt. (ber. 10.52 H<sub>2</sub>O). Die bei 100° im Schiffchen getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung (mit gepulvertem PbCrO<sub>4</sub> bestreut) folgende Zahlen:

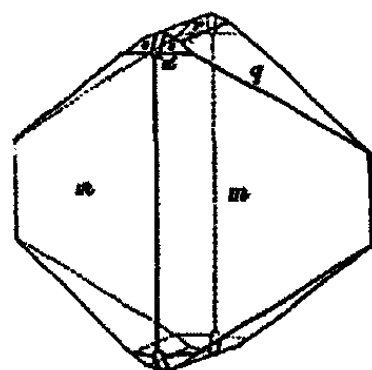
	Gefunden	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O
C	78.37	78.43 pCt.
H	7.67	7.19 »

Der von Hrn. Dr. Grünling vorgenommene krystallographische Vergleich der aus Chinin und aus Conchinin stammenden Basen, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, sowie ihrer schön krystallisirten salzsauren Chlorzinkdoppelsalze, welche übereinstimmend bei etwa 245° schmolzen, ergab völlige Identität:

Chinen Krystalssystem: Rhombisch

$$a : b : c = 0.5322 : 1 : 0.6642.$$

Fig. 3.



Beobachtete Formen: (Fig. 3)  $m = (110) \infty P$ ,  $q = (011) \checkmark \infty$ ,  $o = (111) P$ ,  $r = (012) \frac{1}{2} \checkmark \infty$ ,  $d = (101) \checkmark \infty$ . Die nur 1–2 mm grossen Krystalle sind von kurz prismatischem Habitus. Die Flächen  $r$  und  $d$  wurden nur vereinzelt beobachtet.

Mit dem Chinen identisch ist, wie die nachstehenden Messungen ergeben, das Conchinen, dessen Krystalle jedoch von schlechterer Flächenbeschaffenheit sind.

	Berechnet	Gemessen am	
		Chinen	Conchinen
$m : m = 110 : \bar{1}10 =$	—	56° 3'	56° 4'
$q : q = 011 : 0\bar{1}1 =$	—	67° 11'	66° 53'
$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}1 =$	45° 6½'	45° 7'	45° 14'
$o : q = 111 : 011 =$	46° 6½'	45° 58'	46° 6'
$r : r = 012 : 0\bar{1}2 =$	36° 39'	36° 44½'	—
$o : o = 111 : 001 =$	54° 43'	—	—

Spaltbarkeit wurde nicht wahrgenommen. Farbe blassgelb. Ebene der optischen Axen  $\infty \checkmark \infty (010)$ . Erste Mittellinie Axe  $o$ . Doppelbrechung sehr stark. Dasselbe Verhalten zeigt das Conchinen.

Chlorzinkdoppelsalz.

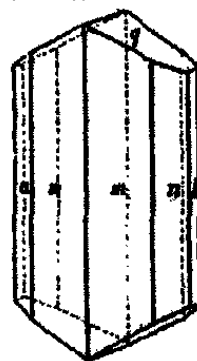
Krystalssystem: Rhombisch

$$a : b : c = 0.3424 : 1 : 0.4964.$$

Beobachtete Formen: (Fig. 4)  $m = (110) \infty P$ ,  
 $n = (130) \infty \check{P} 3$ ,  $b = (010) \infty \check{P} \infty$ ,  $q = (011) \check{P} \infty$ .

Die dünnen Kryställchen sind prismatisch nach  $m$  und gewöhnlich nach einer dieser Flächen tafelig. Dieselben Flächen in derselben Ausbildung zeigen die Krystalle des Conchinendoppelsalzes, doch ist deren Flächenbeschaffenheit eine weniger gute. Die zur Berechnung der Elemente nothwendigen Werthe wurden an den zuerst erwähnten Krystallen gewonnen. Die Vergleichung der nun folgenden Messungen, sowie der weiter unten stehenden optischen Eigenschaften ergibt die vollkommene Identität beider Substanzen.

Fig. 4.



Berechnet	Gemessen am	
	Chinensalz	Conchinensalz
$b : q = 010 : 011 = -$	$63^{\circ} 36''^*$	$63^{\circ} 42'$
$q : m = 011 : 110 = -$	$81^{\circ} 43''^*$	$-$
$q : q = 011 : 0\bar{1}1 = 52^{\circ} 48'$	$52^{\circ} 48'$	$52^{\circ} 31'$
$m : m = 110 : 1\bar{1}0 = 37^{\circ} 48'$	$37^{\circ} 45'$	$37^{\circ} 35'$
$n : b = 130 : 010 = 44^{\circ} 14'$	$44^{\circ} 23'$	$-$
$m : n = 110 : 130 = 26^{\circ} 52'$	$26^{\circ} 7' \text{ ca.}$	$26^{\circ} 25'$

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Farbe weingelb, in dickern Schichten eine violblaue Fluorescenz zeigend. Ebene der optischen Axen  $b$  (010); erste Mittellinie Axe  $a$ . Beide Axen auf den  $m$  Flächen austretend.

Genau dasselbe gilt für das Conchinen-Salz.◀

Dieses wiederholt aus heisser verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Chlorzink umkrystallisirte Doppelsalz des Chinens enthält 2 Moleküle Wasser, von welchen eines beim Trocknen auf  $100^{\circ}$ , das zweite bei  $130-135^{\circ}$  entweicht und besitzt die Zusammensetzung  $C_{20}H_{22}N_2O, 2HCl, ZnCl_2 + 2H_2O$ .

Es verlor 3.41 pCt. bis  $100^{\circ}$  (ber. 3.26 für 1 Mol.  $H_2O$ ) und im Ganzen 6.53 pCt. bis  $130-135^{\circ}$  (ber. 6.53 pCt. für 2 Mol.  $H_2O$ ) und enthielt nach dem Trocknen auf  $135^{\circ}$  27.41 pCt. Chlor (ber. 27.57 pCt. Cl für das wasserfreie Salz).

Ausser diesem Salz lässt sich zur Reinigung des Chinens — ähnlich wie beim Cinchen — mit Vortheil auch das weinsaure Salz verwenden, welches leicht krystallisirt und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Die Ausbeute an Chinens aus krystallisirtem Conchinchlorid beträgt etwa 50 pCt. Da nach dem Obigen kein Zweifel mehr an der Identität von Conchinen und Chinens bestehen kann, so stellen wir dasselbe fortan behufs weiteren Studiums aus dem bedeutend wohlfeileren Conchinen dar.

Das Chinen spaltet in ähnlicher Weise, wie dies Hesse<sup>1)</sup> für das Chinin und Conchinin nachgewiesen hat, beim Erhitzen mit Salzsäure von specifischem Gewicht 1.125 die an Sauerstoff gebundene Methylgruppe in Form von Chlormethyl ab; die hierbei entstehende Base, welche nicht völlig chlorfrei war, haben wir einstweilen noch nicht eingehender untersucht. Von grösserem Interesse schien uns die Frage, ob sich aus dem Chinen in ähnlicher Weise wie aus dem Cinchen durch die Einwirkung von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure bei noch höherer Temperatur das eine Stickstoffatom als Ammoniak loslösen und ob sich so unter gleichzeitiger Abspaltung von Halogenmethyl (in diesem Falle von 2 Mol.) eine dem Apocinchen,  $C_{18}H_{17}NO$ , entsprechende Base ein »Apochinen«,  $C_{18}H_{17}NO_2$ , gewinnen lassen würde. Dies ist nun in der That der Fall.

#### Apochinen, $C_{18}H_{17}NO_2$ .

Gelegentlich einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung über Oxydationsprodukte des Methyläthers oder Anisols des Apocinchens,  $C_{18}H_{18}N(OCH_3)$ , über welche wir in einer späteren Mittheilung berichten wollen, fanden wir eine bessere Darstellungsmethode dieser Base. Wir hatten dieselbe früher gewonnen durch Erhitzen von Cinchen mit concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) auf 220—230°. Bessere Ausbeute (circa 40 pCt.) und namentlich ein sofort nahezu reines Produkt wird erhalten beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) auf nur 190°. Es sei beiläufig bemerkt, dass die Erwartung bei dieser um 30—40° niedrigeren Temperatur vielleicht die Bildung von Methylamin constatiren und damit den sicheren Nachweis einer an Stickstoff gebundenen Methylgruppe im Cinchen und also auch im Cinchonin führen zu können, sich nicht erfüllt hat. Auch in diesem Falle tritt fast ausschliesslich Ammoniak auf und es entsteht nur eine sehr geringe Menge einer primären leichtflüchtigen organischen Base.

Nach diesen beim Apocinchen gemachten Erfahrungen erhitzen wir je 3 g krystallisirtes Chinen (aus Conchinin) mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure 6—8 Stunden auf circa 180°. Die Röhren öffneten sich nach dem Erkalten mit ziemlich starkem Druck; der Inhalt derselben war zum Theil krystallisirt und löste sich fast ohne Rückstand in überschüssiger verdünnter Natronlauge.

Die in den Röhren ausgeschiedenen noch stark mit Harz verunreinigten Krystalle wurden von der rothbraun gefärbten sauren Flüssigkeit getrennt und durch Kochen mit Alkohol und Thierkohle gereinigt. Beim Erkalten scheidet sich das bromwasserstoffsäure Apo-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 323.

chinen in gelben Kryställchen aus. Nachdem das Salz noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt worden war, wurde dasselbe zur Gewinnung der freien Base in heissem Wasser gelöst und aus der klaren gelbgefärbten Lösung das Apochinen durch kohlensaures Natron gefällt. Der fast farblose Niederschlag wurde aus 50 pCt. Alkohol umkrystallisirt. Das so gereinigte farblose Apochinen schmolz bei 246°, indem es schon einige Grade unterhalb dieser Temperatur sinterte und sich dunkel färbte. Die Analyse der bei 100° getrockneten bromfreien Substanz führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}NO_2$
C	77.56	77.42 pCt.
H	6.60	6.61 >
N	4.73	5.01 >

Die Base ist isomer mit dem Oxyapocinchen, welches der Eine von uns früher<sup>1)</sup> durch Schmelzen von Apocinchen mit Kali erhalten hat und welches bei 267° schmilzt.

Das Apochinen ist sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, in verdünnter Natronlauge und verdünnter Salzsäure; bei Ueberschuss von Mineralsäuren fallen die betreffenden Salze zum Theil aus. Schwer löslich ist das schwefelsaure Salz. Die Salze sowie die Lösungen in Natronlauge und Säuren sind gelb gefärbt. Ammoniak löst das Apochinen in der Wärme ebenfalls, indessen schwieriger als Natronlauge.

Aus 24 g Chinen wurden 5 g reines Apochinen erhalten. In den Mutterlaugen liess sich Ammoniak nachweisen und ferner noch eine zweite bromfreie Base vom Schmp. 177—178°, die sich in Natronlauge ebenfalls leicht löst und welche noch nicht eingehender untersucht worden ist.

Das Chinen verhält sich also gegen Bromwasserstoffsäure bei höherer Temperatur völlig analog dem Cinchen und das so entstehende Produkt entspricht in Zusammensetzung und Charakter durchaus dem Apocinchen. In Folge dieser genauen Uebereinstimmung des chemischen Verhaltens haben wir Versuche in Angriff genommen, das Chinen in Cinchen oder das Apochinen in Apocinchen überzuführen, welches letztere vor dem Cinchen den Vorzug bedeutend grösserer Beständigkeit besitzt.

Bei Ausführung der vorstehenden Untersuchung hatten wir uns wiederum der werthvollen und eifrigen Unterstützung des Herrn Karl Bernhart zu erfreuen, welchem wir dafür unsern besten Dank sagen.

München, den 23. April 1885.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1858.

248. O. Hinsberg: Ueber ein Reagens auf aromatische Orthodiamine.

(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei dem Nachweis kleiner Mengen von *m-p*-Toluyldiamin und *o*-Phenylendiamin hat mir das Phenanthrenchinon als Reagens oft gute Dienste geleistet.

Die Reaktion beruht auf der Bildung der schwerlöslichen Diphenylenchinoxaline. Zur Ausführung derselben versetzt man eine alkoholische Lösung der Substanz mit einem Tropfen einer heissen Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig und kocht kurze Zeit auf. Ist Orthodiamin vorhanden, so entsteht schon während des Kochens ein voluminöser aus feinen hellgelben Nadelchen bestehender Niederschlag. Behufs weiterer Prüfung kann man denselben abfiltriren und mit concentrirter Salzsäure befeuchten, er muss sich dann tiefroth färben.

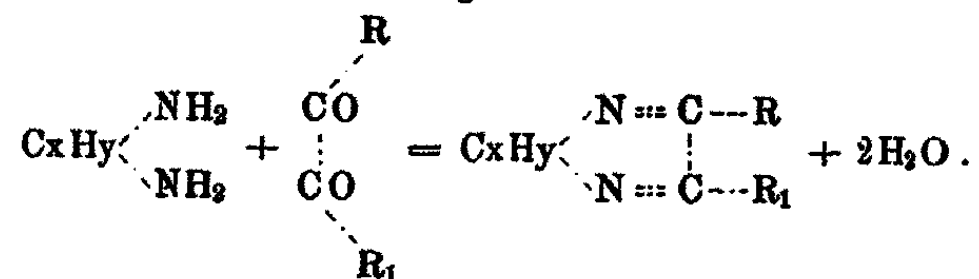
Die Reaktion gelingt schon bei Anwendung sehr kleiner Mengen (ca.  $\frac{1}{2}$  mg) Substanz. Auch *p*-Brom-*o*-phenylendiamin reagirt in der angegebenen Weise mit Phenanthrenchinon, der entstehende Niederschlag färbt sich jedoch mit concentrirter Salzsäure nicht roth.

Wahrscheinlich wird sich die Reaktion allgemein zum Nachweis von aromatischen Orthodiaminen eignen.

249. O. Hinsberg: Ueber Chinoxaline. II.

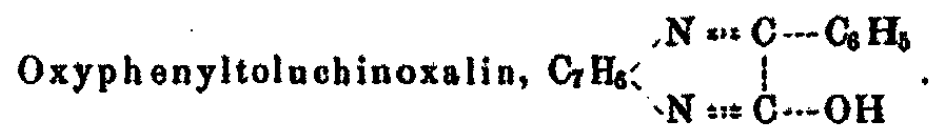
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> berichtete ich über die Reaktion zwischen *o*-Phenyl- und Toluyldiamin einerseits und einigen Aldehyden, Ketonen und Ketonensäuren, welche die Gruppe CO---CO enthalten, andererseits. Ich theilte damals mit, dass sich die genannten Körper unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu sehr beständigen Basen, welche einen Ring von 4 Kohlenstoff- und 2 Stickstoffatomen enthalten, den Chinoxalinen, vereinigen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 318.

Um festzustellen, in wie weit diese Reaktion eine allgemeine sei, habe ich einige weitere Dicarbonylderivate, nämlich Phenylglyoxylsäure,  $\beta$ -Naphthochinon, Alloxan, Glyoxylsäure und Dioxyweinsäure in Bezug auf ihr Verhalten gegen *m-p*-Toluyldiamin, den am leichtesten zugänglichen Vertreter der aromatischen Orthodiamine, geprüft und lasse die erhaltenen Resultate hier kurz folgen.



Der Körper bildet sich mit der gleichen Leichtigkeit wie die früher erwähnten Chinoxaline beim Zusammenbringen erwärmter Lösungen von Toluyldiamin und Phenylglyoxylsäure. Er fällt dabei in gelben Flocken aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält ihn alsdann in schwach gelb gefärbten, haarförmigen Nadelchen, welche bei 196—197° schmelzen. Durch Sublimation kann er ganz weiss erhalten werden. Die Analyse des nur durch Umkrystallisiren gereinigten Produktes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}N_2O$
C	76.57	76.27 pCt.
H	5.6	5.09 „

Die Verbindung ähnelt in ihren Eigenschaften sehr dem früher beschriebenen Oxymethyltoluchinoxalin. Sie löst sich farblos in Alkalien und Ammoniak, mit gelber Farbe in concentrirten Mineralsäuren. Wasser zerlegt die durch Säuren entstehenden Salze. Mit Ammoniak und Chlorbaryum oder Silbernitrat entstehen weisse Niederschläge.

#### $\beta$ -Naphtylmentoluchinoxalin, $C_{17}H_{12}N_2$ .

Die Vereinigung von  $\beta$ -Naphthochinon und Toluyldiamin geht lange nicht so glatt vor sich, wie die der bisher erwähnten Verbindungen. Giesst man alkoholische Lösungen von  $\beta$ -Naphthochinon und Diamin zusammen, so entsteht als Reaktionsprodukt ein braunes, amorphes Pulver, aus welchem sich kein krystallisirter Körper gewinnen lässt. Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man in heisser essigsaurer Lösung operirt. Das  $\beta$ -Naphthochinon scheint in diesen Fällen oxydirend auf das Toluyldiamin einzuwirken. Ziemlich glatt geht die Vereinigung vor sich, wenn man die auf 0° abgekühlten Lösungen der beiden Körper in starker Essigsäure zusammenbringt; nach einiger Zeit krystallisirt dann die Chinoxalinbase in kleinen, kugeligen Aggregaten aus. Gereinigt wurde das Rohprodukt durch häufiges Umkrystallisiren, zunächst aus starker Essigsäure, dann aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol. Der reine Körper

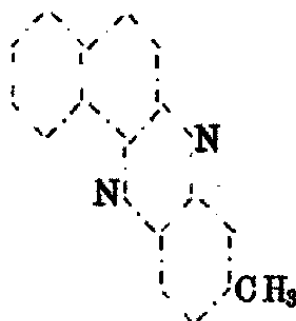
wurde in schwach gelben Krystallen erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}N_2$
C	83.25	83.60 pCt.
H	5.19	4.92 »
N	11.68	11.47 »

Der Schmelzpunkt liegt bei 139—141°. Der Körper destillirt bei hoher Temperatur fast unzersetzt. In Wasser ist er unlöslich; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die Lösung der Salze in concentrirten Mineralsäuren ist braunroth; verdünnt man eine solche Lösung mit wenig Wasser, so geht die Farbe in Gelb über, beim starken Verdünnen wird die freie Base gefällt.

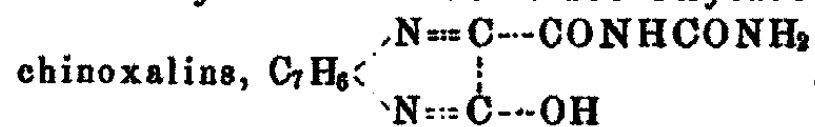
Zinnchlorür fällt aus der salzsauren Lösung des Naphtylentoluchinoxalins braunschwarz gefärbte Nadelchen eines neuen, schwerlöslichen, salzsauren Salzes, welches sich in heissem Wasser mit violettrother Farbe löst. Die aus diesem Salze in Freiheit gesetzte Base ist sehr leicht veränderlich und geht anscheinend beim längeren Liegen an der Luft wieder in Naphtylentoluchinoxalin über. Das früher beschriebene Diphenylentoluchinoxalin zeigt beiläufig ein ganz ähnliches Verhalten.

Nach seiner Entstehung kann dem Naphtylentoluchinoxalin nur die beifolgende Constitution zukommen:



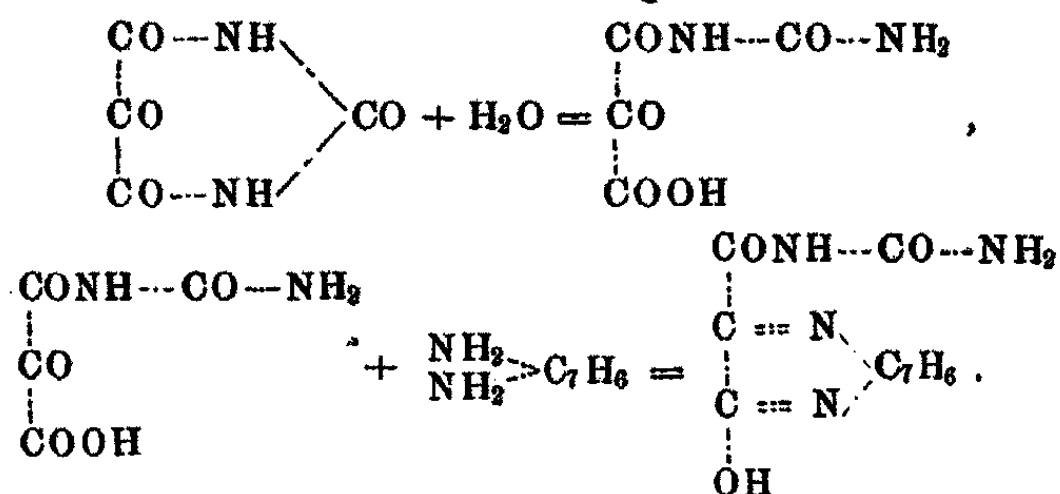
Die Leichtigkeit, mit welcher das  $\beta$ -Naphtochinon in ein Chinoxalinderivat übergeht, ist ein neuer Beweis dafür, dass seine beiden Sauerstoffatome an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen ketonartig gebunden hängen.

Alloxan und Toluyldiamin. Ureid des Oxycarboxytolu-



Alloxan und Toluyldiamin (je ein Molekül) vereinigen sich sehr leicht in wässriger Lösung unter Austritt von einem Molekül Wasser. Die entstehende Verbindung entwickelt beim Erwärmen mit Alkali Ammoniak, während das Salz der Carbonsäure des Oxytoluchin-

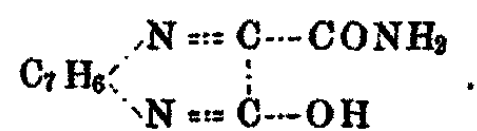
oxalins (neben kohlen-saurem Alkali) in Lösung geht. Aus dieser Thatsache, sowie der Entstehungsweise der Verbindung folgt, dass dieselbe als Ureid der oben erwähnten Carbonsäure aufzufassen ist. Das Alloxan geht bei der Reaction wahrscheinlich zunächst in Alloxansäure über, welche sich weiter mit dem Orthodiamin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser vereinigt:



Der durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Körper bildet feine Nadelchen von hochgelber Farbe, welche sich bei ca. 250° braun färben und bei 258° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse ergab:

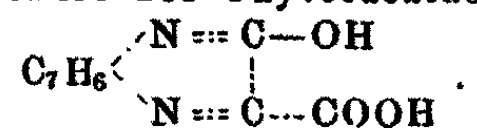
	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
C	53.77	53.65 pCt.
H	4.28	4.07 „
N	23.28	22.80 „

In Alkohol und Wasser ist die Verbindung schwerlöslich. Beim Uebergiessen mit concentrirten Mineralsäuren werden schwerlösliche tiefroth gefärbte Salze erzeugt. Beim längeren Kochen mit Eisessig und Salzsäure wird sie verändert; anscheinend entsteht das Amid von der Formel:



Ammoniak löst das Ureid zu einer gelben, grün fluorescirenden Flüssigkeit; auch in Alkalien löst sich dasselbe in der Kälte ohne Veränderung auf und giebt eine schwach gelbgefärbte Lösung.

#### Carbonsäure des Oxytoluchinoxalins,



Kocht man das Ureid einige Zeit lang mit Kalilauge und versetzt dann mit Salzsäure, so fällt die schwerlösliche Carbonsäure des Oxytoluchinoxalins in nahezu reinem Zustande aus. Durch Umkrystalli-



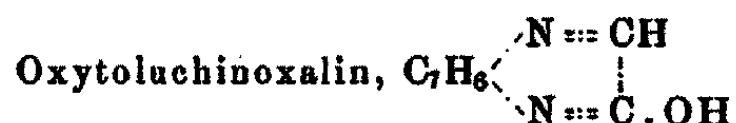
siren aus verdünntem Alkohol kann sie leicht analysenrein erhalten werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_3$
C	58.53	58.82 pCt.
H	4.28	3.93 „
N	13.43	13.72 „

Der Körper krystallisirt in gelben Blättchen oder Nadelchen, welche in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Die Salze mit den starken Mineralsäuren sind roth gefärbt, schwerlöslich und werden durch Wasser zerlegt. Das Ammonium-, Kali- und Natronsalz sind leichtlöslich in Wasser und farblos, durch geringe Verunreinigungen werden sie jedoch leicht schwachgelb gefärbt. Das Baryumsalz erhält man aus dem Ammoniumsalz mit Chlorbaryum als weissen, schwerlöslichen Niederschlag. Auch das Silbersalz ist schwerlöslich in Wasser; es ist in der Wärme beständig und löst sich in überschüssiger Salpetersäure, sowie in Ammoniak.

Mit Eisenchlorid giebt die Carbonsäure in wässriger Lösung eine rothe Färbung, sie zeigt also das Verhalten der Orthooxysäuren.

Beim Erhitzen auf  $214^{\circ}$  wird Kohlendioxyd abgespalten unter Bildung des im Folgenden beschriebenen Oxytoluchinoxalins.

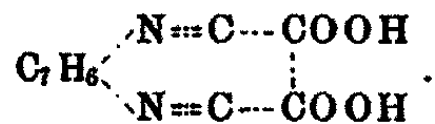


Die durch Sublimation gereinigte Verbindung bildet schöne, weisse Nadelchen, welche bei  $241-242^{\circ}$  zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen<sup>1)</sup>.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5N_2O$
C	67.43	67.50 pCt.
H	4.93	5.00 „
N	17.77	17.50 „

In seinem Verhalten gleicht der Körper sehr dem Oxymethyltoluchinoxalin. Er löst sich in Alkalien farblos, in Säuren mit gelber Farbe. Wasser und Alkohol nehmen ihn in der Wärme ziemlich leicht auf, Benzol und Aether dagegen kaum. Das Ammoniumsalz giebt mit Chlorbaryum und mit Silbernitrat weisse Niederschläge.

#### Dicarbonsäure des Toluchinoxalins,



Die Carboxytartronsäure oder Dioxyweinsäure ist neuerdings durch die Untersuchungen von Kekulé als ein  $\alpha$ -Diketon von der Formel

<sup>1)</sup> Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die nur durch Umkrystallisiren gereinigte Verbindung stets etwas höher, bei  $247^{\circ}$  schmilzt.

COOH---CO---CO---COOH erkannt worden. Sie verhält sich dem Toluyldiamin gegenüber in der That ganz dieser Formel entsprechend, indem sie glatt in ein Chinoxalinderivat übergeführt wird.

Bei der Darstellung dieses Derivates, der Dicarbonsäure des Toluchinoxalins, verfuhr ich wie folgt:

Dioxyweinsaures Natron<sup>1)</sup> wurde in eine auf ungefähr 80° erwärmte wässrige Lösung von Toluyldiamin eingetragen, so lange es sich noch löste. Die Lösung wurde kurze Zeit zum Sieden erhitzt und dann mit Salzsäure übersättigt. Nach längerem Stehen (12 Stunden) krystallisirt die Carbonsäure in grossen Prismen oder Nadeln aus.

Sie wurde zur Analyse aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und bei 50° getrocknet; sie enthält dann noch ein halbes Molekül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_8N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$
C	54.83	54.77 pCt.
H	3.87	3.77 „
N	11.44	11.62 „

Wasserverlust bei 100°:

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	3.98	3.73 pCt.

Die Säure bildet aus Wasser krystallisirt weisse Nadelchen oder derbe Prismen. Sie ist leichtlöslich in Wasser, zerfliesslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether, schwerlöslich in Benzol. Die wasserfreie Säure zersetzt sich im Schmelzröhrchen erhitzt bei 145° unter Kohlensäureabspaltung, während sich die krystallwasserhaltige Verbindung schon bei ungefähr 130° zerlegt. Es tritt dabei schwacher Chinoxalingeruch auf, der Hauptsache nach entsteht aber nicht Toluchinoxalin, sondern eine neue feste Säure, sehr wahrscheinlich die Monocarbonsäure des Toluchinoxalins.

Die Salze der Dicarbonsäure sind beinahe alle leichtlöslich in Wasser. Nur das Silbersalz wurde beim Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung der Säure als schwerlöslicher gallertartiger Niederschlag erhalten, welcher unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak ist.

Zinnchlorür fällt aus wässrigen Lösungen der Dicarbonsäure schon in der Kälte schwarzgrüne Nadelchen eines Reduktionsproduktes, welches schwerlöslich in Wasser ist und sich in Alkali mit gelber Farbe löst. Dasselbe Produkt entsteht auch in kleiner Menge, wenn man dioxyweinsaures Natron mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Toluyldiamin versetzt und dann aufkocht.

<sup>1)</sup> Das zu der Reaktion verwendete Präparat verdanke ich der Güte des Herrn Dr. v. Gerichten.

## Glyoxylsäure und Toluyldiamin.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen aus Glyoxylsäure und Toluyldiamin das zu erwartende Monoxytoluchinoxalin darzustellen.

Das Diamin wirkt auf freie Glyoxylsäure in erwärmter wässriger Lösung unter Kohlensäureentwicklung ein, die Bildung eines schwerlöslichen Condensationsproduktes wird dabei nicht beobachtet.

Ein solches erhält man dagegen beim Kochen einer wässrigen Lösung von glyoxylsaurem Kalk mit Toluyldiaminlösung in Form eines voluminösen Niederschlages. Dasselbe stellt das Kalksalz einer Carbonsäure dar, die jedoch wohl nicht als Chinoxalinderivat anzusprechen ist.

Durch Neutralisiren des Kalksalzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren des entstehenden Niederschlages aus verdünntem Alkohol erhält man die freie Säure. Dieselbe bildet weisse, feine Nadelchen, welche sich bei ca. 160° unter Kohlensäureabspaltung zersetzen. Sie ist leichtlöslich in Säuren und Alkalien; Wasser nimmt sie schwer, Alkohol leicht auf.

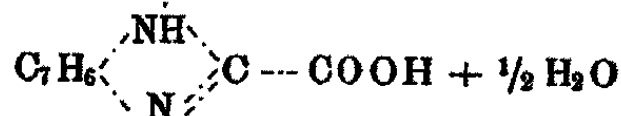
Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	f. $C_7H_8N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$
C	58.29	59.55	—	58.38 pCt.
H	4.84	4.92	—	4.87 »
N	—	—	15.41	15.13 »

Die angeführten Zahlen stimmen, wenn man den Krystallwassergehalt von  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser annimmt für eine Verbindung, welche durch Vereinigung von einem Moleküle Glyoxylsäure mit einem Molekül Toluyldiamin unter Austritt von einem Molekül Wasser und 2 Wasserstoffatomen entsteht. Dieselbe wäre also durch einen Oxydationsprocess entstanden und dem entsprechend ist in der That die Ausbeute eine sehr geringe.

Durch Kohlensäureabspaltung entsteht eine, unter siedendem Wasser schmelzende, leichtlösliche Base, welche durch concentrirte Kalilauge aus ihren wässrigen Lösungen gefällt wird.

Ueber die Constitution der Carbonsäure lässt sich Bestimmtes noch nicht aussagen. Wahrscheinlich ist es wohl, dass sie zu der Klasse der Anhydroverbindungen gehört. Sie hätte alsdann die Formel



und die durch Kohlensäureabspaltung entstehende Base müsste identisch mit dem Anhydroformyldiamidotoluol sein.

250. Heinrich Beckurts: Zur Kenntniss des Strychnins und Brucins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf der 57. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Magdeburg im Jahre 1884 habe ich Mittheilung gemacht über das Verhalten des Strychnins gegen Brom, dessen Studium Herr stud. Fr. Haubner auf meine Veranlassung unternommen hatte. Ein Referat über meinen auf Seite 311 des Tageblattes dieser Versammlung abgedruckten Vortrag ist auch in der Chemikerzeitung 1884 No. 79 und 82 erschienen. Inzwischen habe ich aus dem mir am 15. April zugegangenen 6. Hefte dieser Berichte entnommen, dass W. A. Shenstone (Chem. Soc. 1885. I. 139, 142) dieses Arbeitsgebiet, welches ich mir vorbehalten hatte, ebenfalls betreten hat. Unter diesen Umständen sehe ich mich veranlasst, der Gesellschaft in aller Kürze über die Arbeiten zu berichten, welche Herr Fr. Haubner nach ihrer Abrundung als Promotionsarbeit zu verwerthen beabsichtigt.

Strychnin.

Das reine Strychnin, aus grösseren Mengen von E. Merk in Darmstadt bezogenen salpetersauren Strychnins dargestellt, krystallisirte in wasserfreien vierseitigen Prismen, und erwies sich bei fraktionirter Krystallisation aus Weingeist als ein einheitlicher bei  $285^{\circ}$  (uncorr.) unter Schwärzung schmelzender Körper.

Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

C = 75.37 pCt.	75.41 pCt.	75.38 pCt.
H = 6.36 »	6.3 »	6.35 pCt.,

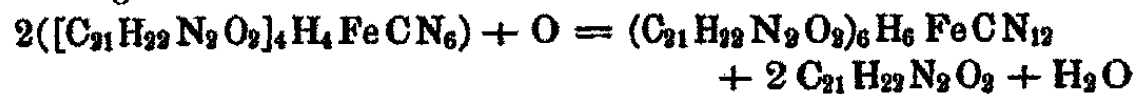
welche auf die Formel  $C_{21}H_{22}N_2O_2$  hinweisen, die 75.44 pCt. C. und 6.58 pCt. H. verlangt.<sup>1)</sup>

Das schon von mir beobachtete eigenthümliche Verhalten<sup>2)</sup> des Ferrocyanstrychnin sich unter Einwirkung von Luft und Licht in Ferricyanstrychnin zu verwandeln, hat Herr Haubner näher studirt und gefunden, dass sich bei diesem Prozesse neben Ferricyanstrychnin nicht, wie ich anfangs glaubte, ein Oxystrychnin bildet, sondern der

<sup>1)</sup> conf. Ad. Claus und R. Glassner, diese Berichte XIV, 773.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 3071.

Uebergang des Ferrocyanstrychnin in Ferricyanstrychnin gemäss der Gleichung:



unter Bildung von Strychnin und Wasser verläuft.

Bromstrychnin,  $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$ . Durch Einwirkung von 2 Atomen Brom (als Bromwasser) auf eine Lösung von bromwasserstoffsauerm Strychnin (1 Molekül) wird eine farblose Lösung von bromwasserstoffsauerm Bromstrychnin erhalten, aus welcher Natronlauge Monobromstrychnin fällt. Aus Weingeist krystallisirt dasselbe in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, welche bei  $222^\circ$  schmelzen. Die Analyse ergab C = 60.6 pCt., H = 5.2 pCt., Br = 19.08 pCt.; die Formel  $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$  verlangt C = 61.0 pCt., H = 5.1 pCt., Br = 19.3 pCt.

Das Bromstrychnin giebt mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure eine schnell verschwindende, hellblaue Färbung, ist in Wasser wenig, in Aether schwer, in Chloroform, Benzol, Weingeist leicht löslich. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch Gerbstoff, Kaliumquecksilberjodid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Chromsaures Kalium, Chlorwasser, Platinchlorid und Rhodankalium gefällt.

Chlorwasserstoffsaueres Bromstrychnin,  $C_{21}H_{21}BrN_2O_2, HCl$ . Dasselbe bildet zu rosettenförmigen Aggregaten verbundene dem rhombischen Systeme zugehörige Krystalle.

Bromwasserstoffsaueres Bromstrychnin,  $C_{21}H_{21}BrN_2O_2, HBr$ . Rhombische Tafeln.

Salpetersaures Bromstrychnin,  $C_{21}H_{21}BrN_3O_2, HN O_3$ . Durch Auflösen von Bromstrychnin in Salpetersäure haltendem Wasser dargestellt. Seidenglänzende schwerlösliche Nadeln.

Schwefelsaures Bromstrychnin,  $(C_{21}H_{21}BrN_2O_2)_2, H_2SO_4 + 7H_2O$ . Rosettenförmig vereinigte lange glänzende Nadeln.

Die alkoholische Lösung des Bromstrychnins giebt mit Methyljodid einen krystallinischen Niederschlag von

Monobromstrychninmethyljodid,  $C_{21}H_{21}BrN_2O_2, (CH_3J)$ , perlmutterglänzende Blättchen, welche in verdünntem Alkohol leicht, schwerer in Wasser löslich, dagegen in Aether, Chloroform und Petroleumäther unlöslich sind und sich an der Luft gelb färben. (Gefunden Jd = 22.75 pCt.; Berechnet Jd = 22.9 pCt.)

Monobromstrychninmethylhydroxyd. Aus dem in verdünnten Alkohol gelösten Jodid wurde durch Digestion mit frisch gefälltem Silberoxyd unter Abscheidung von Jodsilber die Ammoniumbase erhalten, welche nach Entfernung des Jodsilbers sich beim Eindunsten in verfilzten Nadeln abschied. Diese sind in Weingeist und

Wasser sehr leicht löslich, enthalten vier Moleküle Krystallwasser und verkohlen bei 265°, ohne vorher zu schmelzen.

Trihydromonobromstrychnin entsteht beim Kochen von Bromstrychnin mit alkoholischer Kalilauge. Die Untersuchung desselben ist noch nicht vollendet.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Monobromstrychnin unter Anwendung der von A. Claus und R. Glassner<sup>1)</sup> für die Nitrirung von Strychnin angegebenen Bedingungen konnten Nitroderivate nicht erhalten werden.

Durch Einwirkung von 4 Atomen Brom (als Bromwasser) auf 1 Molekül bromwasserstoffsäures Strychnin entsteht in geringer Menge ein in Wasser unlöslicher goldgelber Niederschlag. Das Filtrat enthält einen durch Natronlauge fällbaren, weissen voluminösen Körper, welcher nach dem Trocknen und Umkrystallisiren aus Weingeist keinen einheitlichen Schmelzpunkt besitzt und wie die Analyse auswies, ein Gemenge von Mono- und Dibromstrychnin repräsentirt.

Lässt man 3 Moleküle Brom (als Bromwasser) auf 1 Molekül bromwasserstoffsäures Strychnin einwirken, so entsteht der erwähnte gelbe Niederschlag in reichlicher Menge, dagegen giebt die Lösung keine Fällung mehr mit Natronlauge. Der gelbe Körper besitzt die Zusammensetzung eines Tribromstrychnins, und ist wahrscheinlich Monobromstrychnindibromid  $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot Br_2$ .

In mässiger Wärme, auch schon beim Liegen an der Luft erfolgt Abspaltung von Brom, die Farbe des Körpers wird dadurch heller. Bei 130—140° bläht er sich unter Entwicklung vom Bromdämpfen auf. Die kalt bereitete spirituöse Lösung reagirt alkalisch, nach dem Erwärmen aber sauer. Verdunstet man diese Lösung unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, um Bildung von harzigen Produkten zu umgehen, so färbt sie sich allmählich roth und scheidet harte rhombische Krystalle aus, welche die Zusammensetzung eines Dibromstrychnins besitzen.

Das Dibromstrychnin,  $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2$ , ist in verdünntem Alkohol Chloroform und Benzol leicht, in Wasser schwerer löslich. Die alkoholischen Lösungen verharzen leicht. Bei 230° bläht das Dibromstrychnin sich unter Ausstossung rothbrauner Dämpfe auf, mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giebt es keine Färbung. (Gefunden C = 50.84, H = 4.4, Br = 32.3; Berechnet C = 51.2, H = 4.1, Br = 32.5).

Salzsaures Dibromstrychnin,  $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2 \cdot HCl$ . Glänzende rosettenförmig gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 773.

Lösungen verharzen in der Wärme leicht. (Gefunden Cl = 6, 68 pCt. Br = 30.15 pCt.; Berechnet Cl = 6.69 pCt., Br = 30.2 pCt.)

Während Monobromstrychnin das Brom sehr festgebunden enthält, zersetzt sich Dibromstrychnin beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff; Natronlauge fällt aus der erhaltenen Lösung eine neue Base, welche wahrscheinlich nach der Formel  $C_{21}H_{30}BrN_2O_2$  zusammengesetzt ist. Dieselbe krystallisirt aus Weingeist in weissen feinen Nadeln, welche wasserfrei bei  $216^\circ$  schmelzen, sich leicht bräunen und in Lösung auch leicht verharzen. (Gefunden C = 60.7 pCt., H = 5.0 pCt., Br = 19.35 pCt.; Berechnet C = 61.1 pCt., H = 4.85 pCt., Br = 19.41 pCt.)

Derselbe Körper entsteht auch beim Kochen des Monobromstrychnindibromids mit Wasser und Ausfällen der erhaltenen sauren Lösung mittelst Natronlauge.

Das nähere Studium dieser Base, ihre Zusammensetzung und Beziehung zum Monobromstrychnin beschäftigt Herrn Haubner zur Zeit noch.

#### Brucin.

Lässt man allmählich 1 Molekül Brom (als Bromwasser) in eine kalte wässrige Lösung von bromwasserstoffsäurem Brucin (1 Molekül) einfließen, so entsteht ein anfangs brauner, dann gelber Niederschlag. Dieser besitzt die Zusammensetzung eines Tribrombrucins. Das Filtrat von demselben giebt mit Ammoniak einen weissen voluminösen Niederschlag, der aus unverändertem Brucin besteht. Kocht man die gelbe Verbindung von der Zusammensetzung eines Tribrombrucins mit Wasser, so entsteht eine rothe Lösung, aus welcher Ammoniak unverändertes Brucin fällt.

In Weingeist löst sich die gelbe Verbindung nur wenig, aus der erhaltenen Lösung wird bromwasserstoffsäures Brucin erhalten.

Wahrscheinlich besitzt diese Verbindung die Zusammensetzung eines bromwasserstoffsäuren Brucindibromides von der Formel  $C_{23}H_{26}N_2O_4Br_2 \cdot HBr$ .

Bislang ist es noch nicht gelungen, auch unter veränderten Versuchsbedingungen Substitutionsprodukte des Brucins zu erhalten; Laurent hat bekanntlich früher ein Monobrombrucin beschrieben, diesbezügliche Versuche werden von uns fortgesetzt.

Braunschweig, den 25. April 1885.

251. Ad. Claus und L. Tonn: Zur Kenntniss der Sulfonsäuren des Isopropylbenzols.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 28. April.)

Es ist zuerst von Spica<sup>1)</sup> beobachtet worden, dass beim Sulfoniren des Cumols neben der schon lange bekannten Cumol-*p*-Sulfonsäure noch eine zweite Sulfonsäure entsteht, welche durch ihr leichter lösliches und mit  $3\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser krystallisirendes Barytsalz charakterisirt ist. Ich habe später in Gemeinschaft mit Woge<sup>2)</sup> nachgewiesen, dass während diese zweite, wir nennen sie in üblicher Weise, Cumol- $\beta$ -sulfonsäure, beim Sulfoniren in niedriger Temperatur nur in verhältnissmässig geringer Menge neben *p*-Sulfonsäure entsteht, sie im Gegentheil in vorwiegender Menge erhalten wird, wenn das Sulfoniren bei 100° C. ausgeführt wird. Die Trennung der beiden Sulfonsäuren ist keine leichte: Sie gelingt am besten durch die Barytsalze, doch ist eine wiederholte Combination von fraktionirter Krystallisation mit fraktionirtem Auflösen der einzelnen Krystallfraktionen in kaltem Wasser nöthig, um zu den vollkommen reinen Verbindungen zu gelangen. Namentlich gern krystallisirt ein Gemenge beider Salze in Form von, aus Nadelchen bestehenden, harten, warzenförmigen Aggregaten aus, das in Betreff seiner Löslichkeit in kaltem Wasser zwischen den beiden Barytsalzen steht. In den bei 16° C. gesättigten Lösungen fanden wir den Gehalt an wasserfreiem Salz für den cumol-*p*-sulfonsauren Baryt<sup>3)</sup>: = 4.5 — 4.34 — 4.23 — 4.7 pCt.; für den cumol- $\beta$ -sulfonsauren Baryt: = 16.41 — 16.8 — 16.23 — 16.61 — 16.60 pCt.; für das Gemenge: = 8 — 9 pCt.

Interessant ist es, dass die *p*-Sulfonsäure nicht nur durch Erhitzen auf 100° C. in die  $\beta$ -Sulfonsäure übergeht, sondern dass das Gleiche auch erfolgt, wenn das kalt bereitete Sulfonirungsgemisch längere Zeit, mehrere Wochen lang, bei gewöhnlicher Temperatur sich überlassen bleibt. 150 g Cumol wurden mit 375 g Schwefelsäurehydrat (1 Molekül : 3 Molekülen) unter Vermeidung von Erwärmung drei Stunden lang geschüttelt; dann wurde das Gemisch in drei gleiche Theile getheilt: Der I. Theil wurde sofort mit Wasser verdünnt und mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt, der II. Theil mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann in gleicher Weise ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2367.

<sup>2)</sup> Woge, Inauguraldissert., Freiburg i./Br. 1882.

<sup>3)</sup> Jacobsen (Ann. Chem. Pharm. 146, 88) giebt an: »löslich in 30 Theilen Wasser bei 16° C.«; auch seine Angabe: »das Baryumsalz sei wasserfrei«, ist zu berichtigen. Vgl. Fittig u. s. w., Ann. Chem. Pharm. 149, 329.



arbeitet, mit dem III. Theil geschah dasselbe erst, nachdem er 10 Wochen lang unter zeitweisem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen war.

Aus I wurden erhalten:

28 g schwerlösliches Salz,  
17 g des Gemisches und  
8 g leicht lösliches Salz.

Aus II wurden erhalten:

6 g schwerlösliches Salz,  
15 g des Gemenges und  
62 g leichtlösliches Salz.

Aus III endlich wurden erhalten:

15 g schwerlösliches Salz,  
16 g des Gemisches und  
45 g leichtlösliches Salz.

Die Cumol- $\beta$ -sulfonsäure ist in Wasser ungemein löslich; ihre zum Syrup eingedampfte, wässrige Lösung lieferte bei längerem Stehen unter dem Exsiccator Krystalle in Form von kleinen Nadeln; dieselben scheinen Krystallwasser zu enthalten, sie sind aber noch zerfiesslicher, als die Krystallblättchen der isomeren  $\alpha$ -Sulfonsäure; Versuche zur Schmelzpunktbestimmung ergaben keine sicheren Resultate.

Kali- und Natronsalz krystallisiren, im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen der  $\alpha$ -Säure, in nadelförmigen Krystallen. Sie sind leicht löslich in Wasser und ziemlich löslich in Weingeist, schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Auch das Barytsalz krystallisirt in Nadeln, die sich meist zu kleinen Warzen aggregiren. Es enthält, wie schon von Spica angegeben ist,  $3\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser.

Das Bleisalz wird ebenfalls in warzenförmigen Aggregaten erhalten, die aus mikroskopischen Nadelchen bestehen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:  $\text{Pb} \cdot (\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Berechnet
$\text{H}_2\text{O}$	5.8	5.6 pCt.

Das entwässerte Salz liess finden: Pb 33.8 pCt., berechnet 34.1 pCt. Es ist in Wasser leicht löslich, aber schon in verdünntem Alkohol ziemlich schwer löslich.

Das cumol- $\beta$ -sulfonsaure Magnesium,  $\text{Mg} \cdot (\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen, die nach dem Trocknen ein leichtes, lockeres Pulver bilden. Es ist in Wasser leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet für 8 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	25.38	25.44 pCt.

Das getrocknete Salz ergab (als pyrophosphorsaure Magnesia) 5.3 pCt. Magnesium, berechnet 5.5 pCt. Magnesium.

Das cumol- $\beta$ -sulfonsaure Zink,  $\text{Zn} \cdot (\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ , wird ebenfalls in schönen, glänzenden Krystallaggregaten, die aber aus Nadeln bestehen, erhalten. Es ist in Wasser und auch in Weingeist leicht löslich. Seine Lösungen reagiren gegen Lakmus sauer.

	Gefunden	Berechnet
$\text{H}_2\text{O}$	22.6	21.4 pCt.

Das getrocknete Salz liess finden: 14.7 pCt. Zink, berechnet 14.3 pCt.

Das cumol- $\beta$ -sulfonsaure Kupfer,  $\text{Cu} \cdot (\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in schönen, grossen, hellgrünen, glänzenden, säulenförmigen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, wie in verdünntem Alkohol. Auch seine Lösungen reagiren sauer.

	Gefunden	Berechnet
$\text{H}_2\text{O}$	24.01	23.7 pCt.

Das entwässerte Salz ergab 13.29 pCt. Kupfer; berechnet 13.36 pCt. Kupfer.

Phosphorpentachlorid wirkt auf die scharf entwässerten Salze der Cumol- $\beta$ -sulfonsäure, wie auf die der  $\alpha$ -Sulfonsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft ein. Man behandelt die Reaktionsmasse gleichzeitig mit Aether und Wasser, und erhält aus der, mit Chlorcalcium entwässerten, ätherischen Lösung beim Eindunsten das Sulfonchlorid als ein, auch beim Abkühlen unter  $0^\circ\text{C}$ . nicht erstarrendes, gelbes, dickflüssiges Oel. Durch Behandeln der ätherischen Lösung mit trockenem Ammoniakgas haben wir das Cumol- $\beta$ -sulfonamid dargestellt, welches in schönen, glänzenden, bei  $127^\circ\text{C}$ . (uncorrigirt) schmelzenden Nadeln krystallisirt. Eine Bestimmung des Stickstoffs, in Form von Platinsalmiak, ergab 6.85 pCt. Stickstoff, während die Formel:  $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$  7.03 pCt. Stickstoff verlangt.

Das  $\beta$ -Sulfamid ist in Alkohol und Aether leicht löslich, von Wasser wird es nur wenig und erst bei lebhaftem Kochen aufgenommen. Aus allen diesen Lösungsmitteln werden ebenso, wie durch Sublimation, immer nadelförmige Krystalle erhalten<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Angabe Spica's (Gazz. chim. 9, pag. 8), welche bis jetzt nicht in die deutsche Literatur übergegangen ist, der Schmelzpunkt dieses zweiten Cumolsulfonamids liege bei  $95.5$ — $96^\circ\text{C}$ ., kann sich nur auf ein ganz unreines Präparat beziehen. Beiläufig sei hier auch erwähnt, dass der Schmelzpunkt des Cumol- $\alpha$ -sulfamids zu  $112^\circ\text{C}$ . (uncorrigirt) von uns gefunden wurde, während R. Meyer und Baur (diese Berichte XII, 2240) denselben zu  $107$ — $108^\circ\text{C}$ . angeben.

Was die Stellung der Sulfongruppe in der Cumol- $\beta$ -sulfonsäure der Propylgruppe gegenüber anbetrifft, so hat Spica<sup>1)</sup> dieselbe durch Oxydation des Sulfamids mit Kaliumpermanganat und Schmelzen des erhaltenen Oxydationsproduktes (Sulfaminbenzoessäure?) mit Kali zu bestimmen gesucht, und, da er bei der letzteren Reaktion Salicylsäure nachweisen konnte, geglaubt, dieselbe als die Orthostellung anzusprechen zu müssen. Der Sicherheit dieser Schlussfolgerung dürften sich Bedenken entgegenstellen lassen, und ich habe daher mit Hrn. Woge und später mit Hrn. Tonn die Oxydation der  $\beta$ -Sulfonsäure mit Salpetersäure und mit Chromsäure studirt, in der Voraussetzung, dass gemäss den Erfahrungen von Remsen<sup>2)</sup> und von Hall und Remsen<sup>3)</sup> unter der Einwirkung dieser Oxydationsmittel auf Orthosulfonsäuren überhaupt eine glatte Einwirkung, also die Bildung einer Sulfobenzoessäure, nicht zu erwarten wäre. Auf die Oxydation mit Chromsäure werde ich später zurückkommen, da einige Versuche, deren Daten verloren gegangen sind, wiederholt werden müssen. Unter der Einwirkung von Salpetersäure erleidet die Cumol- $\beta$ -sulfonsäure sehr leicht tiefergehende Zersetzung, so dass schon nach kurzem Kochen mit Salpetersäure von mittlerer Concentration Schwefelsäure gebildet ist. Auch Säure vom specifischen Gewichte 1.1 verwandelt beim lebhaften Kochen auf freiem Feuer den grössten Theil der Sulfonsäure in Schwefelsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure, während nur geringe Mengen einer andern organischen, schwefelhaltigen Säure erhalten werden, die durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet ist, und die wir daher noch nicht krystallisirt erhalten konnten. Oxydirt man mit noch verdünnterer Salpetersäure (spec. Gew. 1.05) und zwar so, dass man nur auf dem Wasserbad erwärmt und das verdampfte Wasser immer wieder ersetzt, dann gelingt es, die tiefergehende Zersetzung bis zu einer gewissen Grenze zu beschränken. Pikrinsäure wird dann gar nicht mehr gebildet, Schwefelsäure und Oxalsäure entstehen in bedeutend geringerer Menge, aber neben der, unter diesen Umständen freilich in günstigerer Ausbeute auftretenden, eben erwähnten Säure bleiben nun wieder beträchtliche Mengen von Cumol- $\beta$ -sulfonsäure unverändert; und in der Trennung der beiden letzteren Säuren erwachsen neue Schwierigkeiten. Am besten gelingt die Trennung noch durch oft wiederholtes Ausschütteln der möglichst eingedampften Oxydationsmasse mit Aether. Es hinterbleibt aus diesen Lösungen nach Entfernen der Oxalsäure eine dickflüssige, gelbgefärbte Substanz, die ihrem ganzen Verhalten und ihren Eigenschaften nach in der Hauptsache Metasulfobenzoessäure sein dürfte. Auch die mit einem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2368.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 178, 275.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 1090.

darans dargestellten Barytsalz ausgeführte Analyse (gefunden 40.5 pCt. Baryum, berechnet 40.45 pCt. Baryum) stimmt mit dieser Schlussfolgerung überein, allein zu einer sichern Entscheidung möchten wir uns noch die weitere Untersuchung vorbehalten.

Freiburg, im April 1885.

252. Ad. Claus und Th. Kramer: Ueber Nitro- und Amido-  
derivate des Chinolins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 28. April.)

Von Nitroderivaten des Chinolins sind bis heute drei bekannt: erstens *p*-Nitrochinolin, von La Coste<sup>1)</sup> synthetisch dargestellt, zweitens das *m*-Dinitrochinolin, gleichfalls von La Coste<sup>2)</sup> synthetisch erhalten, und drittens das *o*-Nitrochinolin, welches von Königs<sup>3)</sup> direkt aus dem Chinolin durch Nitrirung, aber auch auf dem Wege der Synthese von La Coste<sup>1)</sup> dargestellt worden ist.

Als wir die Nitrirung des Chinolins nach der Vorschrift von Königs wiederholten, haben wir gefunden, dass das *o*-Nitrochinolin nicht das einzige Produkt dieser Reaktion ist, sondern dass je nach Umständen ausser ihm noch drei andere Nitroderivate, nämlich ein Mononitro- und zwei Dinitrochinoline erhalten werden können.

Wendet man ein Gemisch von 120 Theilen rauchender Salpetersäure und 150 Theilen englischer Schwefelsäure an, und lässt 30 g Chinolin, in concentrirter Salpetersäure gelöst, unter Abkühlen langsam zutropfen, und erhitzt dann auf dem Wasserbad 12—15 Stunden lang, so dass die Temperatur 80° C. nicht übersteigt, dann erhält man namentlich die beiden Mononitro- und ein Dinitrochinolin: Giesst man nämlich nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in ein gleiches Volumen Wasser und neutralisirt dann mit einer concentrirten Natronlösung so weit, dass die Schwefelsäure vollständig, die Salpetersäure dagegen nur zum geringen Theil abgestumpft ist, dann fällt beim Abkühlen der heissgewordenen Lösung ein lockerer, voluminöser, schwach gelbgefärbter Niederschlag aus, der kein *o*-Nitro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 669.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 561.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 448.

chinolin enthält. Dieses, das als leicht lösliches salpetersaures Salz in Lösung ist, wird erst abgeschieden, wenn das stark salpetersaure Filtrat von der ersten Abscheidung mit Natronlauge übersättigt wird, und zwar erhält man auf diesem Wege das *o*-Nitrochinolin gleich vollständig rein, so dass es nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol sofort den constanten Schmelzpunkt 89° C. besitzt.

Die oben erwähnte erste Ausscheidung aus der noch stark salpetersauren Lösung lässt sich einfach durch Behandeln mit kochendem Wasser in zwei verschiedene Körper zerlegen, von denen der in Wasser unlösliche ein Dinitrochinolin mit dem Schmelzpunkt 182–183°, wir nennen es  $\alpha$ -Dinitrochinolin, ist, während die in Wasser leicht lösliche Verbindung das salpetersaure Salz eines neuen Mononitrochinolins, dessen Schmelzpunkt bei 72° liegt, darstellt. Wir vermuthen in demselben ein Metanitrochinolin und gestatten uns, vor der Hand unter Vorbehalt diese Bezeichnung für dasselbe anzuwenden.

Wendet man für den Nitrirungsprozess ein energischer wirkendes Nitrirungsgemisch an, oder erhitzt man unter Anwendung einer grösseren Menge des gewöhnlichen Gemisches über freiem Feuer auf höhere Temperatur, so wird noch ein zweites Dinitrochinolin gebildet, während Metanitrochinolin unter diesen Umständen gar nicht entsteht, und die Menge des *o*-Nitrochinolins um so mehr abnimmt, je länger das Erhitzen fortgesetzt wird.

Auch in diesem Fall erreicht man die Trennung der entstandenen Produkte am besten durch fraktionirtes Neutralisiren des mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten Säuregemisches mit Natronlauge: zuerst fällt aus der noch stark sauren Lösung das  $\alpha$ -Dinitrochinolin, dann folgt beim Erkalten des bis zu einem gewissen Grade weiter abgestumpften Filtrats eine Krystallisation des  $\beta$ -Dinitrochinolins, und erst nach vollständigem Neutralisiren mit Natron fällt das *o*-Nitrochinolin heraus. Bei einiger Uebung ist es nicht schwer, die richtigen Punkte der fraktionirten Abstumpfung zu treffen, so dass man die einzelnen Verbindungen gleich rein erhält, ist ja doch zwischen dem Grade der Acidität, bei welcher die  $\alpha$ -Verbindung und derjenigen, bei welcher die  $\beta$ -Verbindung ausfällt, ein ziemlich grosser Spielraum. Wir haben in der Regel Ausbeuten von 20 pCt.  $\alpha$ -Dinitro- und 22 pCt.  $\beta$ -Dinitrochinolin des angewandten Chinolins erhalten.

Wir hatten die Darstellung der Nitrochinoline wesentlich in der Absicht unternommen, um Halogenalkyladditionsprodukte derselben darzustellen und zu prüfen, ob auch hier die von dem Einen von uns aufgefundene Gesetzmässigkeit für die Oxydation zuträfe, so dass, während bei der Oxydation des einfachen Nitrochinolins der Pyridinkern unverändert bleibt, und also Pyridindicarbonsäure entsteht, bei der Oxydation der genannten Additionsprodukte im Gegentheil der Pyridinkern angegriffen und eine Amidonitrobenzoësäure ge-

bildet wird. Während nun aus dem synthetisch dargestellten *p*-Nitrochinolin, wie es schon von La Coste angegeben ist, leicht solche Additionsprodukte erhalten werden, ist dieses bemerkenswerther Weise für das *o*-Nitrochinolin nicht der Fall: wenigstens ist es uns unter keinen Umständen, auch nicht mit Jodmethyl, das sich doch sonst am leichtesten addirt, gelungen, ein solches Derivat zu erhalten. Wir haben in Folge dessen das *o*-Nitrochinolin etwas genauer in Beziehung auf sein Vermögen, Salze zu bilden, untersucht, und sind dabei zu dem Resultat gekommen, dass dasselbe von verdünnten Säuren zwar leicht aufgenommen wird, dass aber beim Eindampfen, ja auch beim Eindunsten dieser Lösungen, wenn die Säuren flüchtig sind, Dissociation eintritt, und also z. B. das salzsaure Salz aus der wässerigen Lösung nicht zu erhalten ist<sup>1)</sup>.

Wir haben das salzsaure Salz dadurch erhalten, dass in die ätherische Lösung der Base trockenes, salzsaueres Gas eingeleitet wurde: es scheidet sich dann das Salz als weisse, körnig krystallinische Masse ab, die sich nicht vollständig in Wasser löst, sondern beim Zusammenkommen mit Wasser unter theilweiser Dissociation *o*-Nitrochinolin abscheidet.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, fanden wir, giebt sowohl das *o*-Nitro- wie das *p*-Nitrochinolin Pyridindicarbonsäure. In Betreff des *p*-Nitrochinolins, welches Hr. Kramer synthetisch nach La Coste dargestellt hat, sei es gestattet, hier beiläufig zu bemerken, dass sich der Schmelzpunkt des durch Sublimation gereinigten Präparates bei wiederholten Versuchen constant zu 163—164° C. (uncorr.) ergeben hat — Hr. La Coste giebt denselben auf 149—150° an — und dass das *p*-Nitrochinolin aus heissem Wasser, wie aus verdünntem, heissem Alkohol in schönen, grossen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die Krystallwasser enthalten, aber freilich schon beim Liegen an der Luft, schneller über Schwefelsäure, unter Einbüsung ihres Glanzes verwittern. Endlich fanden wir, dass das entwässerte *p*-Nitrochinolin in Aether durchaus nicht so schwer, sondern vielmehr verhältnissmässig leicht löslich ist.

Um die oben berührte Oxydationsregel in Beziehung auf die substituirten Chinoline zu prüfen, haben wir uns vorgesetzt, nun die Amidochinoline und deren Additionsprodukte mit Halogenalkylen in Angriff zu nehmen.

Wir haben zunächst das *o*-Amidochinolin dargestellt. Man erhält es besser, als durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, durch Einwirkung der berechneten Menge Zinnchlorür auf das in Salzsäure gelöste *o*-Nitrochinolin, und zwar wird es am reinsten in ganz farb-

<sup>1)</sup> Vergl. Lellmann: Ueber die Nitroaniline, diese Berichte XVII, 2719.

losen Blättchen nur durch Destillation mit Wasserdampf erhalten: bei allen Versuchen der Umkrystallisation aus Lösungsmitteln ergaben sich stets mehr oder weniger gefärbte Präparate und auch die Sublimation ist mit Verlusten verbunden. — Die reine Verbindung schmilzt constant bei 67° C. (uncorr.). Wie sie mit Säuren zwei Reihen Salze bildet, scheint sie auch Halogenalkyle in zwei Verhältnissen addiren zu können, nämlich je ein und zwei Moleküle; mit der Untersuchung dieser Verbindungen, die zum Theil schon leicht bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, ist Hr. Kramer soeben beschäftigt.

Das neue Metanitrochinolin wird, wie oben erwähnt, als salpetersaures Salz erhalten. Dieses krystallisirt in kleinen farblosen Tafelchen, die Krystallwasser enthalten. In letzterem schmilzt das Salz bei 75—80° C., wird bei fortgesetztem Erhitzen, indem das Wasser weggeht, wieder fest, beginnt dann bei 135° C. zu erweichen und ist bei 170° C. vollständig geschmolzen. Durch Natronlauge fällt aus der Lösung des salpetersauren Salzes das Metanitrochinolin. Dasselbe ist in kochendem Wasser nur wenig löslich, und krystallisirt aus dieser Lösung, ebenso wie aus der Lösung in Weingeist, in welchem es in der Siedehitze leichter löslich ist, in äusserst feinen, glänzenden, langen, farblosen Nadeln, die sich zu einem papierartigen Filz zusammenpressen. Sie enthalten Krystallwasser, das sie über Schwefelsäure leicht abgeben. Die entwässerte Substanz sublimirt gut in feinen, glänzenden Nadeln, und schmilzt bei 72° C. — Bei der Analyse erhielt Hr. Kramer, dem wir die weitere Untersuchung auch dieser Verbindung überlassen haben, folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6(NO_2)_N$
C	61.95	62.07 pCt.
H	3.72	3.45 »
N	15.36	16.09 »

Das  $\alpha$ -Dinitrochinolin wird am besten durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, in dem es nur sehr wenig löslich ist, gereinigt. Auch in verdünnten Säuren, in Benzol und in Aether ist es sehr schwer löslich, von kochendem Alkohol wird es leichter, von Chloroform und concentrirten Säuren sehr leicht aufgelöst. Es krystallisirt in feinen, glänzenden, farblosen, wasserfreien Nadelchen und sublimirt unzersetzt in langen, farblosen Nadeln. Es schmilzt, wie schon erwähnt, bei 182—183° C. (uncorr.). Von Natronlauge wird es mit intensiv rother Färbung beim Erwärmen aufgelöst, und aus dieser Lösung fällen Säuren bräunliche Flocken, die sich im Ueberschuss der Säure wieder lösen, die wir bis jetzt aber nicht in krystallisirte Form überführen konnten. Beim Eintragen in schmelzendes Kali verpufft es heftig unter Feuererscheinung und unter Entwicklung eines deutlichen Geruchs von Ammoniak. Die Schmelze

enthält beträchtliche Menge von Cyankalium und lässt beim Uebersättigen mit Säure einen schmutzig braunen Niederschlag fallen, der noch nicht weiter untersucht werden konnte. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali entsteht Pyridindicarbonsäure <sup>1)</sup>, ein Beweis, dass beide Nitrogruppen an Kohlenstoffatome des Benzolkernes angelagert sind.

Das  $\alpha$ -Dinitrochinolin scheint überhaupt mit dem Orthonitrochinolin in naher Beziehung zu stehen, wenigstens konnten wir durch weitere Nitrirung des Orthonitrochinolins bei höherer Temperatur beträchtliche Mengen dieser  $\alpha$ -Verbindung erhalten;  $\beta$ -Dinitrochinolin entsteht dabei nicht!

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_5(NO_2)_2N$
	I.	II.	
C	49.36	—	49.33 pCt.
H	2.50	—	2.28 »
N	18.9	18.86	19.1 »

Die Salze des  $\alpha$ -Dinitrochinolins sind sehr unbeständig. Das salzsaure Salz erhielten wir aus der Chloroformlösung durch Einleiten von trockenem, salzsaurem Gas als weisse krystallinische Ausscheidung, die im trocknen Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure abgibt und bei 100° C. dieselbe vollständig verliert. Auch beim Zusammenkommen mit Wasser scheidet sie sofort freies Dinitrochinolin ab.

Das Platindoppelsalz ist etwas beständiger; es fällt aus der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid in Form von hellgelben, kleinen Kryställchen aus. Durch Wasser und Alkohol wird es leicht zersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Pt	22.96	23.1 pCt.

Das  $\alpha$ -Diamidochinolin erhält man aus der vorigen Verbindung durch Eintragen der Lösung derselben in concentrirte Salzsäure in die berechnete Menge Zinnchlorür. Es entsteht dabei zuerst eine tief dunkle Färbung, die aber beim Schütteln schnell in eine hellgelbe Farbe übergeht, und wenn man nun langsam, bei möglichst mässiger Temperatur (beim längeren Kochen der

<sup>1)</sup> Wir haben für die gereinigte Pyridindicarbonsäure, die wir bei sehr verschiedenen Reaktionen erhalten haben, den Schmelzpunkt immer bei 229 bis 230° C. (uncorr.) gefunden, die gewöhnlichen Angaben lauten alle auf 224° C.



Lösung entstehen braune, schmierige Produkte) eindunstet, dann fallen bei einer bestimmten Concentration schöne hellgelbe Nadeln eines Zinndoppelsalzes heraus. Dieses wird am besten mit Natronlauge zersetzt und die freigemachte Diamidoverbindung durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Dieselbe bildet immer gelblich gefärbte, dicke Nadeln, die auch durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht farblos erhalten werden konnten; Alkohol, in dem sich die Substanz ausserordentlich leicht löst, ist dazu am wenigsten geeignet, da man immer dunkler gefärbte Präparate erhält. Mit Wasserdämpfen ist das  $\alpha$ -Diamidochinolin nicht flüchtig, ebenso kann es nicht unzersetzt sublimirt werden. Seinen Schmelzpunkt fanden wir bei  $156^{\circ}$  C. (uncorr.).

Vor der Hand haben wir nur das Platindoppelsalz analysirt, das aus der Lösung in verdünnter Salzsäure durch fraktionirte Fällung mit Platinchlorid in der zweiten Fraktion rein in Form von dunkelrothen Krystallnadeln erhalten wurde.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_5(NH_2)_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
C	29.60	29.58 pCt.
H	3.06	2.73 »
Pt	27.28	27.00 »

Uebrigens scheint auch noch ein zweites Platindoppelsalz erhältlich, welches der Formel  $C_9H_5(NH_2)_2N \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$  entspricht. Gefunden wurde nämlich bei der Platinbestimmung eines, unter etwas anderen Umständen erhaltenen, Doppelsalzes 35 pCt. Platin, während dieser Zusammensetzung 34.5 pCt. Platin entsprechen.

Durch Schwefelammonium lässt sich die Reduktion der  $\alpha$ -Dinitroverbindung in die Amidoverbindung nicht in glatter Weise erreichen, denn trägt man  $\alpha$ -Dinitrochinolin in alkoholisches Ammoniak ein, so entsteht sofort eine tiefdunkelrothe Lösung, die sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff immer dunkler, zuletzt fast schwarz färbt, und aus der fast nur schwefelhaltige Produkte erhalten werden können.

Das  $\beta$ -Dinitrochinolin ist in kochendem Wasser und verdünnten Säuren leichter löslich, als die  $\alpha$ -Verbindung, es wird von heissem Alkohol und Chloroform sehr leicht aufgenommen, ist dagegen in Aether und Benzol nur wenig löslich. Man erhält es immer nur in mikroskopisch kleinen, blendend weissen Nadelchen, die meist zu netzförmig aggregirten Klümpchen zusammen geballt sind. Dieselben bilden nach dem Trocknen eine sich fettig anfühlende Masse, welche bei  $133$ — $134^{\circ}$  C. (uncorr.) constant schmilzt. Dieselbe ist im Gegensatz zur  $\alpha$ -Verbindung nicht unzersetzt sublimirbar.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_5(NO_2)_2N$
	I.	II.	
C	49.10	49.18	49.33 pCt.
H	2.80	2.50	2.28 »
N	18.79	—	19.18 »

Von heissen Alkalien wird die  $\beta$ -Verbindung ebenfalls mit dunkelrother Farbe gelöst, beim Eintragen in schmelzendes Kali tritt jedoch keine Verpuffung ein, doch entwickelt sich auch Ammoniak und die Schmelze enthält viel Blausäure.

Auch das  $\beta$ -Dinitrochinolin enthält beide Nitrogruppen an den Benzolkern gebunden, denn auch aus ihm entsteht bei der Oxydation mit Permanganat wesentlich Pyridindicarbonsäure. Ein Versuch, einen eventuellen Zusammenhang dieser  $\beta$ -Verbindung mit dem Metanitrochinolin nachzuweisen, ergab negatives Resultat, insofern das letztere beim anhaltenden Kochen mit einem Ueberschuss eines concentrirten Nitrirungsgemisches unverändert blieb. Diese Beständigkeit des Metanitrochinolins dürfte auffallend erscheinen, insofern dasselbe andererseits nur dann beim Nitriren des Chinolins in beträchtlicherer Menge erhalten wird, wenn die Nitrirung bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wird; doch werden die Versuche eben noch wiederholt.

Das  $\beta$ -Dinitrochinolin scheint im Allgemeinen etwas basischere Eigenschaften zu haben, wie die  $\alpha$ -Verbindung. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in Aether oder Chloroform durch Einleiten von salzsaurem Gas in Form von schönen, gelben Krystallnadelchen erhalten, die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert bleiben, aber allerdings beim Zusammenkommen mit Wasser ebenfalls dissociiren und beim Erhitzen auf  $100^\circ$  ihre Salzsäure vollständig abgeben.

Das Platindoppelsalz bildet glänzende, hellgelbe Blättchen, deren Analyse 23.05 pCt. Platin finden liess, während die Formel  $(C_9H_5(NO_2)_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  23.19 pCt. Platin verlangt.

Das  $\beta$ -Diamidochinolin, durch Reduktion mittelst Zinnchlorür in der oben beschriebenen Weise aus der  $\beta$ -Nitroverbindung dargestellt, krystallisirt je nach der Concentration der alkoholischen Lösung in kleinen, gelben Nadelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt  $162-163^\circ C.$  (uncorr.). Es erleidet an der Luft und in seinen Lösungen weniger leicht Veränderung als die entsprechende  $\alpha$ -Verbindung, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin und Chloroform. Es sublimirt nicht und ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_5(NH_2)_2N$
C	67.55	67.92 pCt.
H	6.00	5.66 »

Das Platindoppelsalz, aus der ätherischen oder alkoholischen Lösung durch Fällen mit salzsaurer Platinchloridlösung dargestellt, wird als hellgelbes Krystallpulver erhalten; es fängt schon beim Erhitzen auf  $120^{\circ}C$ . an sich zu zersetzen und wird auch von Wasser leicht zerlegt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $(C_9H_5(NH_2)_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ; Gefunden 27.06 pCt. Pt — Berechnet 27.00 pCt. Pt. — Mit der Darstellung der Dinitroverbindungen scheint die Grenze der Nitrirung für das Chinolin erreicht zu sein; wenigstens ist es uns nicht gelungen, bei verschiedenen dahin abzielenden Versuchen ein höher nitrirtes Derivat zu erhalten.

Anhangsweise sei noch erwähnt, dass der Eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn Muchall vor Kurzem noch auf einem andern Weg zu einem Mononitrochinolin gelangt ist, von dem es jedoch vor der Hand noch dahingestellt bleiben muss, ob dasselbe mit dem Paranitrochinolin identisch ist, oder vielleicht das zweite Metanitrochinolin darstellt. Es ist das nämlich das Produkt, welches bei der Sublimation der sogenannten Chinolsäure (Dioxynitrochinolin) erhalten wird. Schon Weidel<sup>1)</sup>, der Entdecker dieses bei der Oxydation des Cinchonins mit Salpetersäure entstehenden Produktes, hat gefunden, dass dasselbe unter starker Verkohlung nur theilweise sublimirt. Das Sublimat, das so entsteht, ist aber nicht die unveränderte Chinolsäure, sondern hat die Zusammensetzung des Nitrochinolins.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_5NO_2N$
C	61.80	62.06 pCt.
H	3.90	3.44 »
N	16.09	16.06 »

Eine nach der Schwartz'schen Methode ausgeführte Dampfdichtebestimmung liess die Molekulargrösse gleich 176 finden, berechnet 174.

Das Sublimat bildet schöne, zolllange, glänzende, farblose Nadeln mit dem Schmelzpunkt  $149^{\circ}C$ . (uncorr.). Aus kochendem Wasser, in dem es jedoch nur wenig löslich ist, ebenso aus heissem Weingeist krystallisirt dieses Nitrochinolin in feinen, glänzenden Nadeln, die den entsprechenden Krystallen des Paranitrochinolins kaum gleichen, eher den Formen des oben beschriebenen Metanitrochinolins ähnlich sehen. Sie enthalten gleichfalls Krystallwasser und verwittern schnell über Schwefelsäure.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 173, 92.

Offenbar ist dieses Nitrochinolin aus der Chinolsäure durch Reduktion in Folge der Verkohlung eines Theiles der letzteren gebildet: Mit der näheren Untersuchung ist gegenwärtig Herr Jözns beschäftigt.  
Freiburg i/B., April 1885.

253. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Benzylidenphtalids.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No DLXXXXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

1. Einwirkung salpetriger Säure auf Benzylidenphtalid.

Uebergiesst man 10 g Benzylidenphtalid<sup>1)</sup> mit 50 g Benzol und leitet salpetrige Säure, wie sie sich aus arseniger Säure und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.34 entwickelt, durch die Flüssigkeit, so entsteht unter freiwilliger Erwärmung, welche man vortheilhaft durch Einstellen des Kolbens in ein Gefäss mit Wasser mässigt, eine klare smaragdgrüne Lösung. Bei milder Wärme (etwa 30—40°) verdunstet, wozu 24—48 Stunden gehören, lässt die Lösung eine weisse, an den Rändern gelbliche, bröckliche Krystallmasse zurück (14 g), welche einen ziemlich leicht zersetzlichen Körper darstellt; versucht man ihn nämlich aus heissen Lösungsmitteln umzukrystallisiren, so nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit bald gelbe Färbung an und scheidet gelbe Krystalle ab, von denen weiter unten die Rede sein wird. Um vollkommen farblose Krystalle zu erhalten, löst man die Substanz in ganz gelind erwärmtem Eisessig, worin sie leicht löslich ist, tröpfelt zu der Lösung vorsichtig Wasser, solange als die entstehende Fällung beim Schütteln noch eben verschwindet, und lässt 1—2 Stunden stehen; im Verlaufe dieser Zeit scheiden sich wasserklare, glasglänzende, rhombenförmige Krystalle aus, welche mit verdünntem Eisessig ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie sintern gegen 100° und schmelzen bei 110—113° zu einer trüben Flüssigkeit, welche Gasblasen entwickelt und gegen 120° völlig klar und gelb wird. Die Analysen der Substanz führen zur Formel  $C_{15}H_{10}N_2O_6$ :

	Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57.32	57.95	—	57.49 pCt.
H	3.19	3.55	—	3.44 „
N	8.92	—	8.91	— „

Die Formel  $C_{15}H_{10}N_2O_6$  unterscheidet sich von derjenigen des Benzylidenphtalids  $C_{15}H_{10}O_2$  durch den Mehrgehalt von  $N_2O_4 = 2NO_2$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1017; XVII, 2527.

Wenngleich es nun noch nicht als festgestellt gelten kann, dass in der That zwei Nitrogruppen in dem neuen Körper enthalten und ob sie durch die Wirkung der salpetrigen Säure oder der ihr beigemischten Untersalpetersäure entstanden sind, so wollen wir ihn doch vorläufig als



Dinitrobenzylidenphthalid,  $\text{C}_6\text{H}_4$  

bezeichnen. Das Verhalten der Verbindung zeigt jedenfalls, dass sicherlich eine Nitrogruppe vorhanden ist und am Kohlenstoffatom der Seitenkette des Benzylidens haftet. Auch das zweite Stickstoffatom haftet an keinem der Benzolringe, sondern an einem der sie miteinander verbindenden Kohlenstoffatome; am ungezwungensten erklären sich die beobachteten Umsetzungen unter Annahme obiger Constitutionsformel, aber bewiesen ist es nicht, wenngleich wahrscheinlich, dass das zweite Stickstoffatom in einer Nitrogruppe enthalten ist.

Verhalten der Dinitroverbindung gegen Alkali. Die Dinitroverbindung löst sich in kalter, schneller in heisser verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe auf; vermischt man diese Lösung mit etwa 2–3 Volumen Alkohol, so setzen sich nach kurzer Zeit derbe, farblose Säulen eines Natriumsalzes ab, welche man nach 24 Stunden abfiltrirt; in den Mutterlaugen ist salpetrige Säure nachweisbar. Das lufttrockene Salz giebt schon beim Aufbewahren über Schwefelsäure Wasser ab, indem die glänzenden Krystalle ohne Aenderung der Form trübe und gelb werden; bequemer entwässert man sie durch langsames Erwärmen in offenem, flachem Gefässe auf 70–80° bis zum constanten Gewicht. Ein auf letztere Weise getrocknetes Salz zeigte bei der Analyse die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NNa}_2$ :

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NNa}_2$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	51.87	52.41	—	—	
H	3.17	3.45	—	—	
N	4.04	—	4.11	—	
Na	13.26	—	—	13.31	

Das lufttrockene Salz enthält ausserdem  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , wie nachstehende Analyse andeutet:

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NNa}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		
Wasser	7.22	7.59

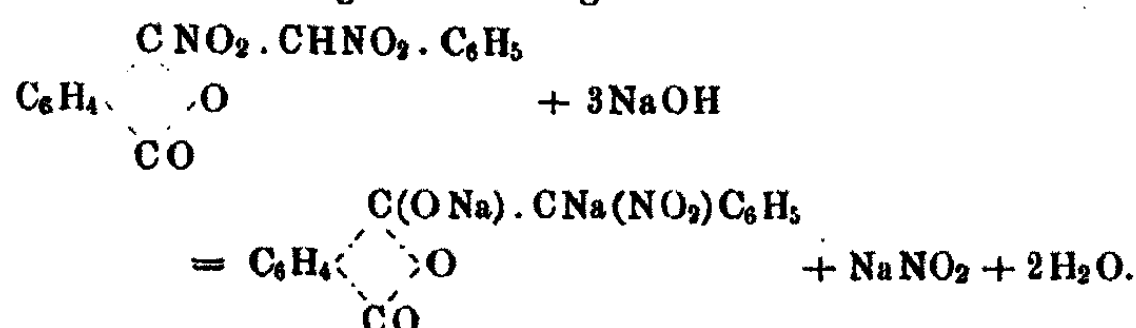
Versetzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes, welche eine gelbe Färbung zeigt, mit Silbernitrat, so fällt ein citronengelbes Silbersalz aus; selbiges zersetzt sich unter Schwärzung beim Erwärmen der Flüssigkeit und auch schon durch längere Berührung mit Wasser; zur Analyse wurde es daher schnell abgesaugt, mit Wasser, dann mehrmals mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum

über Schwefelsäure getrocknet. Der Silberbestimmung zufolge ist es nach der Formel  $C_{15}H_9NO_5Ag_2$  zusammengesetzt.

	Berechnet für $C_{15}H_9NO_5Ag_2$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	43.29	42.33	42.77 pCt.

Hiernach scheint es angezeigt, die Zusammensetzung des bei 70—80° getrockneten Natriumsalzes durch die Formel  $C_{15}H_9NO_5Na_2 + H_2O = C_{15}H_{11}NO_5Na_2$  zu geben und anzunehmen, dass das letzte Molekül Krystallwasser nur unter Zerfall des Salzes austreibbar ist.

Für die Bildung des Natriumsalzes  $C_{15}H_9NO_5Na_2$  aus dem Dinitro-körper, bei welcher, wie oben bemerkt, gleichzeitig salpetrige Säure auftritt, lässt sich folgende Gleichung aufstellen:



Von einer zweiten Darstellung des nämlichen Salzes wird später die Rede sein.

Es könnte befremdlich erscheinen, dass in der Formel des Natriumsalzes, welches doch durch Einwirkung heisser Natronlauge bereitet wurde, noch die Lactonbindung angenommen wird; man sollte vielmehr voraussetzen, dass sich die Carboxylgruppe regeneriert und diese das Natriumatom fixirt habe, also dem Salz die Formel:



zu geben sei. Für die weiter oben genannte Formel spricht aber das folgende Verhalten des Natriumsalzes.

Wenn man die verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit sehr verdünnter Säure, z. B. Essig- oder Oxalsäure versetzt, so entsteht unter Entfärbung der Flüssigkeit eine anfänglich verschwindende, nach und nach bleibende Trübung, welche sich zu feinen Nadeln verdichtet; selbige werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, welcher ein ihnen anhaftendes, eigenthümlich riechendes Oel (s. u.) aufnimmt, sind stickstofffrei und erweisen sich über Schwefelsäure getrocknet, als Phtalsäureanhydrid mit geringer Beimengung von Phtalsäure, welche offenbar erst durch secundäre Wirkung des Wassers entstanden ist.

	Berechnet für Phtalsäureanhydrid	Gefunden	Berechnet für Phtalsäure
C	64.87	62.80	57.83 pCt.
H	2.70	3.06	3.61 >

Die Substanz schmolz dementsprechend bei 128—130° (bis auf einige Kryställchen, welche erst gegen 132° verschwanden), siedete unter ganz geringer Wasserabgabe bei 274—276° und gab die Fluoresceinreaktion. Dies Auftreten des Phtalsäureanhydrides und nicht der Phtalsäure bei der Zersetzung des Salzes in verdünnter Lösung veranlasst, die oben gegebene Lactonformel anzunehmen.

Das zweite, neben dem Anhydrid entstehende ölige Product lässt sich am besten in der Weise gewinnen, dass man die verdünnte Natriumsalzlösung mit der zur Bindung des Natriums ausreichenden Menge verdünnter Säure versetzt und Wasserdampf durch die Flüssigkeit leitet; im Kolben bleibt eine schwach gelbe, geringe Mengen Harz enthaltende Lösung von Phtalsäure, während mit dem Wasser ein Oel übergeht, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Es ist eine gelbe, in ganz reinem Zustand wahrscheinlich farblose Flüssigkeit, riecht in der Kälte schwach, in der Wärme stechend, Benzylchlorid ähnlich, brennt auf der Zunge und siedet bei 225—227° anscheinend unter geringer Zersetzung. Zur Analyse wurde es daher nur getrocknet und zwar durch Chlorcalcium,  $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 100° und 24stündiges Verweilen über Schwefelsäure.

Den Analysen zufolge, liegt eine Verbindung von der Formel  $C_7H_7NO_2$  vor.

	Berechnet für $C_7H_7NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.31	61.82	— pCt.
N	5.11	5.34	— »
N	10.22	—	10.62 »

Mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt und darnach mit Wasser versetzt giebt die Substanz eine schmutzig rothe, grün schillernde Emulsion, welche auf Zusatz überschüssigen Alkalis mit prächtig blauer Farbe in Lösung geht. Die Verbindung ist isomer mit Nitrotoluol, mit dem sie auch hinsichtlich des Siedepunktes übereinstimmt; allein sie enthält die Nitrogruppe nicht im Phenylkern sondern in der Seitenkette, wie der folgende Versuch zeigt, ist also als

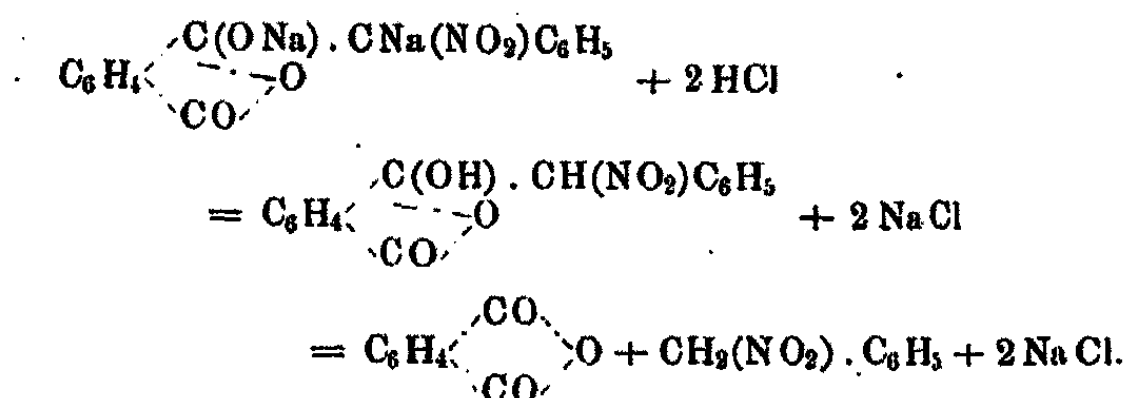
Nitromethylbenzol (Phenylnitromethan),  $C_6H_5 \cdot CH_2NO_2$ , zu bezeichnen.

Kocht man nämlich das Oel mit einem Gemisch von Zinn und Salzsäure, so entsteht eine Lösung, welche nach dem Entzinnen mittelst Schwefelwasserstoffs eingedampft, ein blättrig krystallinisches Chlorhydrat hinterlässt. Die Lösung desselben in wenig Wasser scheidet auf Zusatz von festem Kali ein wasserlösliches Oel ab, welches alle Eigenschaften des Benzylamins besitzt; es zeigt den charakteristischen Geruch desselben, zieht an der Luft Kohlensäure an, verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff unter Wärmeentwicklung zu carbaminsaurem Salz, welches mit Quecksilberchlorid gekocht den Geruch

nach Benzylsenföf entwickelt, und giebt in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, Krystallschuppen, welche Benzylaminchloroplatinat darstellen:

Ber. f. $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 31.14	31.13 pCt.

Die Spaltung des Natriumsalzes in Phtalsäureanhydrid und Nitromethylbenzol unter dem Einfluss verdünnter Säuren — selbst Kohlensäure bewirkt bei längerem Durchleiten die nämliche Zersetzung — lässt sich unter Benutzung der oben gegebenen Formel durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die wässrige Lösung des Natriumsalzes zersetzt sich ferner bereits beim Erwärmen in Nitromethylbenzol und phtalsaures Natrium; wenn man sie dagegen mit überschüssigem Natriumhydrat versetzt hat, kann sie ohne merkliche Zersetzung selbst bis zum Kochen erhitzt werden.

#### Verhalten des Dinitrobenzylidenphtalids in der Wärme.

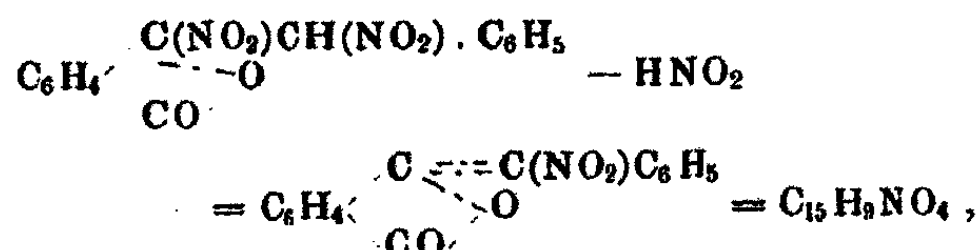
Wie bereits vorhin erwähnt, kann das Dinitroproduct nicht ohne Zersetzung aus warmen Lösungsmitteln umkrystallisiert werden. Wenn man daher die ursprüngliche benzolische Lösung, in welcher sich die Substanz durch Einleiten von salpetriger Säure gebildet hat, auf dem Wasserbad eindampft, so hinterbleibt eine gelbgefärbte, durchsichtige Masse; selbige wird mit Alkohol verrieben, wobei sich schön citrongelbe Kryställchen ausscheiden, deren Menge sich beim Stehen (24 Stunden) noch vermehrt. Werden sie aus siedendem Alkohol, worin sie sich nur schwer lösen, umkrystallisiert, so scheiden sich beim Erkalten gelbe, glitzernde, wohlausgebildete Plättchen aus, welche gegen  $180^\circ$  erweichen und bei ca.  $195^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen. In den alkoholischen Mutterlaugen ist eine niedriger (bei  $130-140^\circ$ ) schmelzende, ebenfalls gelbe Verbindung enthalten, deren Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist.

Das bei  $195^\circ$  schmelzende Product ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:



	Berechnet für $C_{15}H_9NO_4$	Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
C	67.42	67.06	68.37	66.69	— pCt.
H	3.37	4.02	3.56	3.51	— „
N	5.24	—	—	—	5.32 „

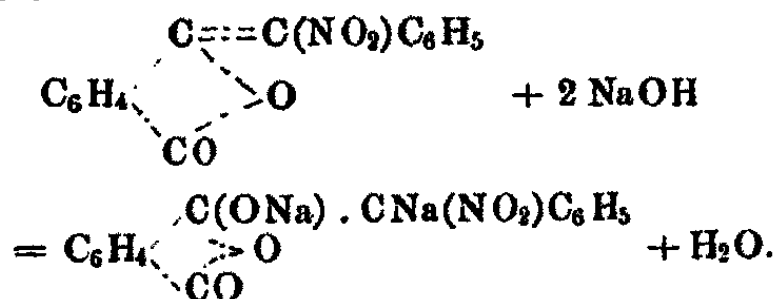
Eine Substanz von der Formel  $C_{15}H_9NO_4$  konnte sich aus der Dinitroverbindung nach folgender Gleichung gebildet haben:



und würde demnach als Nitrobenzylidenphthalid aufzufassen sein.

Die durch obige Gleichung angedeutete Umwandlung des Dinitrokörpers in salpetrige Säure und Mononitroverbindung lässt sich nun direct bewerkstelligen, wenn man ersteren in siedendem Eisessig löst und siedendes Wasser hinzusetzt, so lange die entstehende Trübung wieder verschwindet: sehr bald darnach beginnt die Ausscheidung des Mononitroproducts in glänzenden Krystallen, während Gasblasen von salpetriger Säure aus der Flüssigkeit aufsteigen.

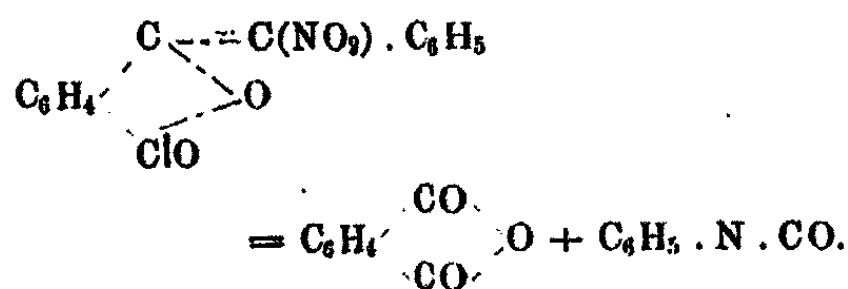
Das Nitrobenzylidenphthalid löst sich beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge auf, und die gelbe Lösung scheidet auf Zusatz von etwa dem doppelten Volumen Alkohol das nämliche Natriumsalz in schönen Krystallen aus, welches zuvor aus der Dinitroverbindung erhalten wurde, und dessen Bildung in diesem Fall durch folgende Gleichung gegeben werden kann:



Bemerkenswerth ist das Verhalten des Nitrobenzylidenphthalids in der Wärme. Erhitzt man es in einem Retörtchen im Paraffinbade über seinen Schmelzpunkt, so steigert sich die bald eintretende Gasentwicklung bei etwa  $210^\circ C.$  zu heftigem Aufkochen; man entfernt daher die Flamme, wenn die Gasentwicklung stärker wird; es destillirt dabei ein farbloses, äusserst stechend riechendes Oel, dem wenige Krystalle beigemischt sind; im Retörtchen verbleibt eine flüssige, beim Erkalten erstarrende, etwas dunkelgefärbte Masse, welche unter hinterlassung eines geringen Rückstandes bei  $274-276^\circ$  übergeht, in Fluor-

rescein sowie in Phtalimid überführbar ist, kurzum Phtalsäureanhydrid darstellt. Das abdestillierte Oel ist, wie schon der Geruch vermuthen liess, Phenylcyanat, denn es verbindet sich wie dieses unter Zischen mit Anilin zu Diphenylharnstoff vom Schmp. 235°.

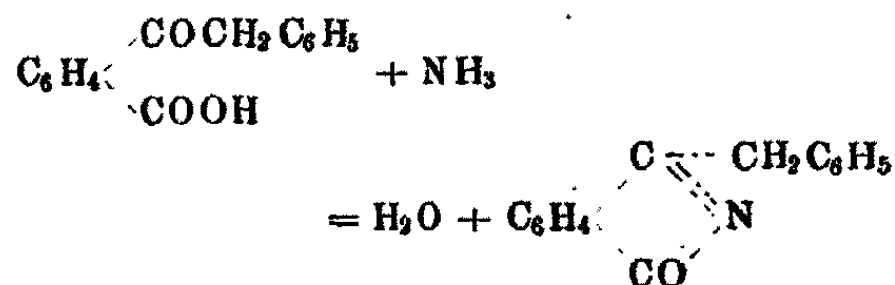
Nitrobenzylidenphtalid zerfällt mithin beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zum grössten Theil im Sinne folgender Gleichung:



Bei diesem Zerfall findet also zweifellos eine Wanderung des Stickstoffatoms im Molekül statt: denn da sich, wie vorhin gezeigt, aus der alkalischen Lösung des Nitrobenzylidenphtalids durch Säure Nitromethylbenzol gewinnen lässt, ist der Stickstoff nicht in directer Verbindung mit dem Phenylkern, sondern haftet am Kohlenstoff der Seitenkette; in dem Phenylcyanat, dem Product der Destillation, steht der Stickstoff dagegen mit dem Phenylkern in Verbindung.

## 2. Einwirkung des Ammoniaks resp. Aethylamins auf Benzylidenphtalid.

Das durch Einwirkung von Ammoniak auf Desoxybenzoïncarbonsäure nach der Gleichung



erhältliche glycolimidartige Anhydrid der Imidodesoxybenzoïncarbonsäure<sup>1)</sup>, welches ich der Kürze halber nach Roser's Vorschlag<sup>2)</sup> Phtalimidylbenzyl nennen will, lässt sich bequemer direct aus dem Benzylidenphtalid durch 2—3 stündige Digestion mit alkoholischem Ammoniak bei 100° bereiten; man dampft die entstandene klare Lösung auf dem Wasserbad ein, löst den verbliebenen krystallinischen Rückstand in siedendem Eisessig, fügt siedendes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, worauf sich die hellgelben Schuppen des Phtalimidyl-

<sup>1)</sup> Gabriel und Michael. Diese Berichte XI, 1682.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2624.

benzyls vom Schmelzpunkt 182—183° ausscheiden. Die Reaction erfolgt also gemäss der Gleichung:



Digerirt man Benzylidenphthalid dagegen mit überschüssigem alkoholischem Aethylamin einige Stunden bei 100°, so vereinigen sich beide Körper ohne Wasseraustritt; der nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibende Rückstand löst sich in siedendem Alkohol, und auf Wasserzusatz fallen aus dieser Lösung farblose, bei 139—140° schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Benzol lösen und daraus durch Ligroin in Krystalldrusen wieder abgeschieden werden können. Die Analyse der Substanz gab folgende Werthe:

Ber. für $C_{17}H_{17}NO_2$		Gefunden
C	76.41	76.37 pCt.
H	6.37	6.67 »

<sup>1)</sup> Anschliessend an diese Versuche wurde auch Acetophenon-*o*-carbonsäure der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen und dabei vorläufig folgendes Resultat erhalten:

Digerirt man eine Lösung der genannten Säure mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak 14 Stunden bei 100° und dampft alsdann die Lösung auf dem Wasserbad ein, so erstarrt sie bei gewisser Concentration zu einem Brei gelblicher, langer, glasglänzender Nadeln, welche mit Wasser und Alkohol abgewaschen, bei 204—210° unter Aufschäumen zu einer zähen, glasigen Masse zusammensintern.

Die Verbindung ist aus 2 Molekülen der Säure und 3 Molekülen Ammoniak unter Austritt von 4 Molekülen Wasser entstanden:

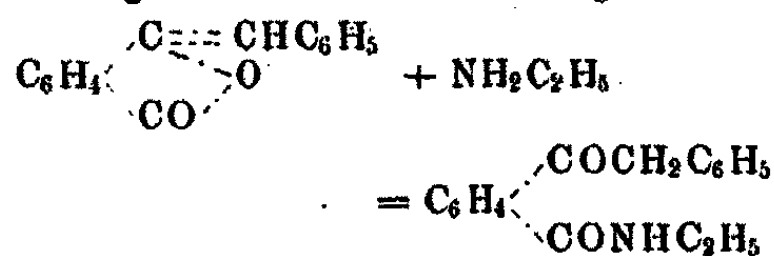


Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	70.36	70.26	— pCt.
H	5.54	5.86	— »
N	13.68	—	13.72 »

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Alkohol, in kalter Salzsäure gelöst giebt sie ein schön krystallisirtes Platinsalz und liefert in Eisessig gelöst und mit Kaliumnitrit versetzt eine bei 245—247° schmelzende gelbe Nitrosoverbindung. In siedendem Anilin löst sie sich unter Ammoniakentwicklung, und die entstandene Lösung lässt nach Uebersättigung mit verdünnter Essigsäure ein undeutlich krystallinisches, durch Lösungsmittel anscheinend zersetzliches Krystallpulver ausfallen.

Durch analoge Behandlung mit Ammoniak sollte nach Maassgabe der von Graebe (diese Ber. XVII, 2598) am Phtalid beobachteten Umsetzungen aus dem inneren Anhydrid der Hydroacetophenoncarbonsäure,  $CO \left\{ \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ O \end{smallmatrix} \right\} CH \cdot CH_3$ , (= Methylphtalid) (diese Berichte X, 2205) Methylphtalidin und aus dem inneren Anhydrid der *o*-Toluylenhydratcarbonsäure,  $CO \left\{ \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ O \end{smallmatrix} \right\} CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , (= Benzylphtalid) (diese Berichte XI, 1021) das weiter unten beschriebene Benzylphtalidin entstehen.

Die Verbindung ist also nach der Gleichung



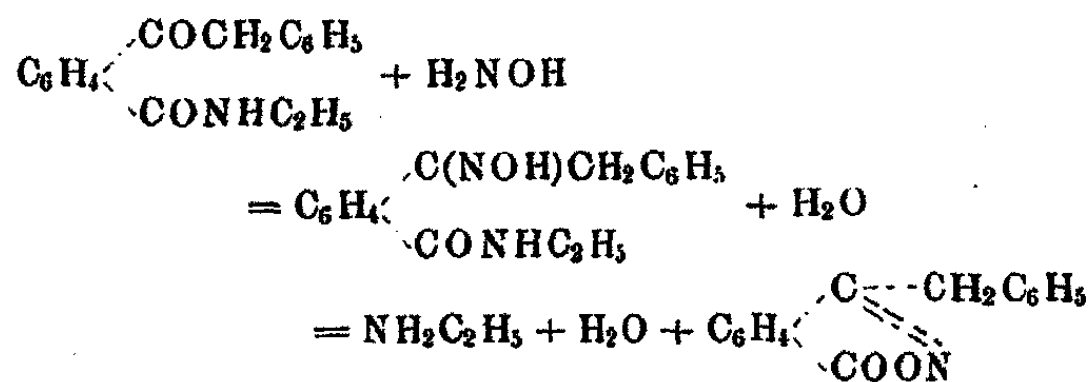
entstanden und kann als Aethylamid der Desoxybenzoincarbonsäure bezeichnet werden. Sie löst sich nicht in kalter sondern erst in heisser Kalilauge oder siedendem Barytwasser und wird aus diesen Lösungen durch Säuren, sogar durch Kohlensäure wieder abgeschieden.

Um nachzuweisen, dass in dieser Verbindung ein zwischen Kohlenstoffatomen befindliches Carbonyl vorhanden sei, wurde selbige mit dem gleichen Gewicht Hydroxylaminchlorhydrat und etwa 10 Theilen Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure 5—6 Stunden auf 170° erhitzt. Der nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende, von Krystallen durchsetzte, ölige Rückstand wurde mit Wasser ausgewaschen und die ungelöste, erstarrte Masse aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, welcher schwach röthliche, flache Nadeln vom Schmp. 116—117° lieferte. Die Substanz löst sich nicht in kalter Natronlauge, sondern geht erst in Lösung, nachdem sie während des Eindampfens der Lauge zuvor zusammengeschmolzen, und bleibt darnach beim Verdünnen mit Wasser gelöst; auf Zusatz von Säure erhält man eine schleimige Fällung, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt der ursprünglichen Substanz zeigt.

Die Verbrennung der bei 116—117° schmelzenden Verbindung lieferte nachstehende Resultate:

	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	75.95	76.42	— pCt.
H	4.64	5.01	— „
N	5.91	—	6.21 „

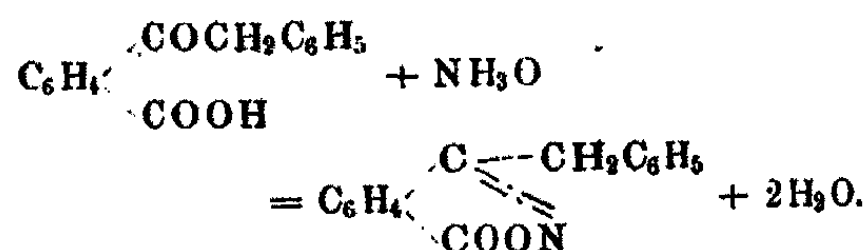
Die Entstehung der Körper lässt sich hiernach durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



er würde mithin als inneres Anhydrid der Benzylphenylacet-

oxim-*o*-carbonsäure  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  aufzufassen sein.

Die Anhydridbildung ist also mit ähnlicher Leichtigkeit erfolgt, wie sie früher an *o*-Carbonsäuren einiger Acetoxime, die von der Phtalylessigsäure deriviren<sup>1)</sup>, beobachtet wurde. Nach den daselbst geschilderten Versuchen war aber zu erwarten, dass sich das nämliche Anhydrid auch aus dem Hydroxylamin und Desoxybenzoïncarbonsäure bilden werde:



In der That erhält man eine mit der oben beschriebenen völlig identische Substanz, wenn man die betreffende Säure (1 Theil) in Alkali löst, Hydroxylaminchlorhydrat (0.5 Theile) und Soda (0.5 Theile) hinzufügt und die Lösung stehen lässt: nach einigen Stunden beginnt die Substanz in feinen Nadeln sich auszuscheiden, und ihre Menge vermehrt sich langsam; schneller kommt man zum Ziel, wenn man die Desoxybenzoïncarbonsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol nebst einigen Tropfen Alkohol 4 Stunden auf 100° erhitzt; der Rohrinhalt erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei.

### 3. Verhalten des Phtalimidylbenzyls.

1. Gegen Halogene. Vermischt man Lösungen von Phtalimidylbenzyl und von Brom in Chloroform mit einander, so verschwindet die Bromfärbung sofort; wird nun, wenn die Färbung eben bestehen bleibt, die Lösung verdunsten gelassen, so entweicht, selbst wenn die Operation unter starker Kühlung vorgenommen war, Bromwasserstoff in beträchtlicher Menge. Die rückständige Krystallmasse schießt aus siedendem Alkohol in diamantglänzenden Nadeln an, welche bei 210—211° schmelzen und durch die Analyse

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NO Br}$	Gefunden
Br 26.67	26.59 pCt.

zeigen, dass kein Additionsproduct, sondern ein Substitutionsproduct, Phtalimidylbrombenzyl, vorliegt.

Zu der analogen Chlorverbindung gelangte man, als der vergebliche Versuch angestellt wurde, aus dem Phtalimidylbenzyl den Sauerstoff mittelst Phosphorpentachlorids zu eliminiren. Zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1892.

dem Ende wurde ein Gemisch beider Substanzen zu gleichen Theilen im Möraer schnell und innig verrieben und dann im geschlossenen Rohr  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Reactionsproduct war rothviolett gefärbt; es wurde mit Alkohol übergossen, welcher ein braunes Pulver ungelöst liess. Letzteres lieferte nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder aus verdünntem Eisessig unter Zusatz von Thierkohle schwach bräunliche, lange, bei  $230-232^\circ$  schmelzende Nadeln von Phtalimidylchlorbenzyl,  $C_{15}H_{10}NOCl$ .

	Ber. für $C_{15}H_{10}NOCl$	Gefunden
Cl	13.89	13.77 pCt.

2. Verhalten des Phtalimidylbenzyls gegen salpetrige Säure. Werden 2 g Phtalimidylbenzyl in 30 g siedendem Benzol gelöst und durch die erkaltete, zu einem Krystallbrei erstarrte Lösung bis zur Sättigung salpetrige Säure geleitet, so tritt Erwärmung und Schäumen ein, und die grüne Flüssigkeit erscheint von einem weissen Pulver erfüllt, welches schon durch sein Aussehen sich von der ursprünglichen Substanz unterscheidet. Befreit man nunmehr das Reactionsproduct bei gelinder Wärme ( $30-40^\circ$ ) von Benzol, so hinterbleibt ein durchsichtiges, gelbes Harz resp. gelbe Krystalle und ein weisser Bodensatz. Die Masse wird mit Benzol gekocht, wobei das weisse Pulver zurückbleibt, welches man mit Benzol und Aether auswäscht und über Schwefelsäure trocknet; die resultirende, kreideartige Masse beginnt schon bei ca.  $85^\circ$  sich langsam gelb zu färben und entwickelt dabei einen aromatischen Geruch; von Alkohol wird sie leicht und zwar anscheinend unter Zersetzung gelöst und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

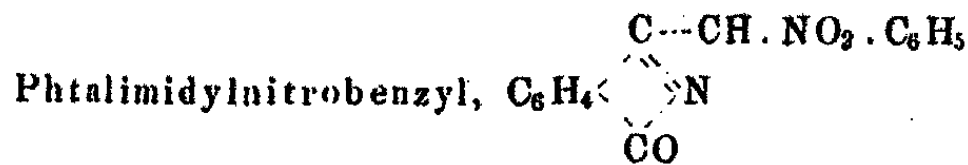
	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	63.38	63.45	— pCt.
H	4.23	4.55	— »
N	9.86	—	9.93 »

Eine Verbindung von der Formel  $C_{15}H_{12}N_2O_4$  unterscheidet sich um einen Mehrgehalt der Elemente der Salpetersäure vom Ausgangsmaterial:  $C_{15}H_{11}NO$  (Phtalimidylbenzyl) +  $HNO_3 = C_{15}H_{12}N_2O_4$ ; über ihre Constitution sollen weitere Untersuchungen Aufschluss geben.

Die Benzolmutterlaugen, welche von dem vorstehend beschriebenen Pulver abfiltrirt wurden, hinterliessen nach der Verdunstung eine von etwas gelbem Harz durchsetzte gelbe Krystallmasse, welche aus siedendem Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich ist, in grossen, zackigen, gelben Schuppen vom Schmelzpunkt ca.  $199^\circ$  anschießt. Die analytischen Resultate

	Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.67	67.76	— pCt.
H	3.76	4.08	— „
N	10.53	—	10.39 „

machen es wahrscheinlich, dass wiederum, wie bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Benzylidenphthalid, eine Nitroverbindung, anscheinend

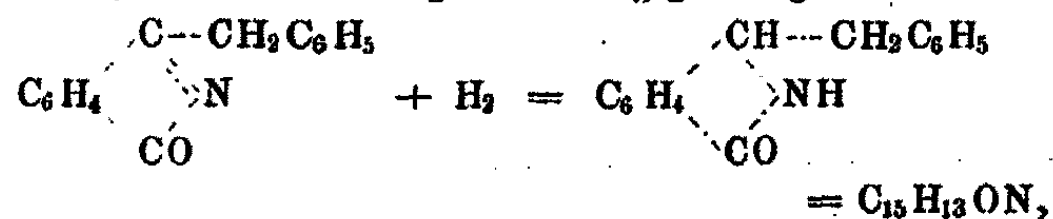


entstanden ist; denn auch diese Verbindung entwickelt, wenn man sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, wie das Nitrobenzylidenphthalid deutlich den Geruch nach Phenylcyanat. Sie giebt, ebensowenig wie die vorangehend beschriebene Verbindung, mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaction und löst sich in warmem Alkali unter vorübergehender Röthung mit gelber Farbe auf.

3. Verhalten des Phtalimidylbenzyls bei der Reduction. In der Absicht, das Sauerstoffatom des Phtalimidylbenzyls durch Wasserstoff zu ersetzen, wurden 4 g der Substanz mit 1.5 g rothen Phosphors und 1.5 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $127^\circ$  während 4 Stunden auf ca.  $170^\circ$  erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter geringem Druck und enthielten neben überschüssigem Phosphor ein gelbes, zähflüssiges, nach und nach erstarrendes Harz. Letzteres wurde wiederholt mit viel Wasser (ca. 1 L) ausgekocht; die filtrirte Lösung schied beim Erkalten irisirende Blättchen ab, welche nochmals aus Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt, farblose, gezackte Schuppen vom Schmelzpunkt  $135-137^\circ$  darstellten. Den Analysen zufolge sind sie nicht sauerstofffrei, sondern haben die Formel  $C_{15}H_{13}ON$ .

	Berechnet für $C_{15}H_{13}ON$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80.72	81.04	80.44	— pCt.
H	5.83	6.19	6.01	— „
N	6.28	—	—	6.48 „

Es ergibt sich somit folgende Bildungsgleichung für die Substanz:



wonach ein Benzylphthalidin vorliegt; man könnte es sich entstanden denken aus Gräbe's Phtalidin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} NH^1)$ , durch Eintritt eines Benzyls in die Methylengruppe.

Aus dem Benzylphthalidin lässt sich, wie von einem Imidokörper zu erwarten stand, eine Nitrosoverbindung gewinnen. Das Phtalidin wird zu dem Ende mit Benzol übergossen, salpetrige Säure bis zur Lösung durchgeleitet und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet, wobei ein gelbes Oel verbleibt; dies wird mit Alkohol verrieben. Die Lösung scheidet einen gelben Krystallbrei aus, welcher abgesaugt und aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiert derbe, ringsum ausgebildete, schwefelgelbe Krystalle liefert. Sie schmelzen bei 92—93°, lösen sich leicht in Benzol, Ligroin und Chloroform und geben mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoverbindung. Die Analysen bestätigten, dass

Benzylnitrosophthalidin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH-CH_2C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{matrix} N.NO = C_{15}H_{12}N_2O_2$ , vorliegt.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	71.43	71.38	—	
H	4.76	5.01	—	»
N	11.11	—	10.95	»

Die Untersuchung wird fortgesetzt, insbesondere sollen ähnliche ungesättigte Verbindungen auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht und die Einwirkung von Nitrokohlenwasserstoffen der Fettreihe auf Phtalsäureanhydrid unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel studiert werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2598. Gräbe hält allerdings eine andere Formel,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C=NH \\ \diagdown O \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$ , für wahrscheinlicher.



254. S. Gabriel: Ueber die Einwirkung des Phtalsäureanhydrides auf Benzylcyanid.

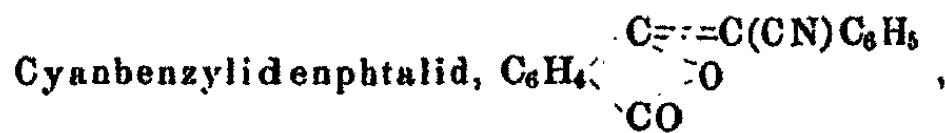
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Während sich Phtalsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart des essigsauren Natriums lediglich unter Austritt von Wasser condensirt<sup>1)</sup>, wirkt es auf Phenylessigsäure unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure ein<sup>2)</sup>; im ersteren Fall entsteht Phtalyl- (resp. Phtalid-) Essigsäure, im letzteren keine Säure sondern Benzylidenphtalid.

Es war die Frage, ob es nicht gelingen werde, zur Phtalidphenylessigsäure zu gelangen, wenn man zunächst Phtalsäureanhydrid mit dem Nitril der Phenylessigsäure, d. i. Benzylcyanid condensirte; falls diese Reaction geglückt, also Cyanbenzylidenphtalid entstanden war, konnte man versuchen, diese Cyanverbindung durch eine der üblichen Methoden in die betreffende Säure überzuführen. — Wie sich aus Nachstehendem ergibt, lässt sich das gewünschte Cyanid leicht bereiten.

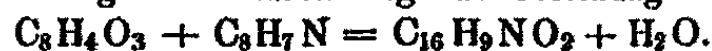
Erhitzt man ein Gemisch von 9 Theilen Benzylcyanid, 13 Theilen Phtalsäureanhydrid und 2.5 Theilen trockenem Natriumacetat 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden, kocht das erkaltete Reactionsproduct mit dem etwa dreifachen Volumen Alkohol auf und lässt die von ungelöster, pulveriger Substanz erfüllte Flüssigkeit — ohne zu filtriren — erkalten, so erstarrt sie zu einem Krystallbrei; letzterer wird abgeseigt, mit Alkohol gewaschen und aus wenig heissem Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, wobei gelbliche feine, bei 164—165.5° schmelzende Nadeln resultiren. Dieselben stellen



dar, wie ein Blick auf die nachstehenden Analysen zeigt:

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden
C	77.73	78.11 pCt.
H	3.64	4.13 „
N	5.67	5.77 „

und ihre Entstehung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Dampft man die alkoholischen Mutterlaugen ein, so entweicht unverändertes Benzylcyanid, und wird der dabei verbleibende Rückstand

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1551.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1017

mit viel Wasser gekocht und die Lösung heiss filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten farblose, lange, bei 229—230° schmelzende Nadeln von Phtalimid ab:

	Ber. für $C_8H_5O_2N$	Gefunden
C	65.31	64.85 pCt.
H	3.40	3.62 ,

dessen Entstehung darauf zurückzuführen ist, dass das bei der Reaction austretende Wasser einen Theil des Benzyleyanids in Phenyllessigsäure und Ammoniak gespalten, und letzteres alsdann auf das Anhydrid gewirkt hat.

Die Bildung des Cyanbenzylidenphtalids geht auch ohne Zusatz von Natriumacetat, aber weniger gut von Statten, wenn man Benzylecyanid und Phtalsäureanhydrid zum Sieden erhitzt: es destillirt langsam Wasser ab, und es entsteht die gleiche, in Alkohol schwer lösliche Substanz wie oben.

Die Cyanverbindung löst sich in Natronlauge erst beim Kochen auf, wobei Geruch nach Benzyleyanid auftritt. Wenn man sie in concentrirter Schwefelsäure löst, 10 Minuten auf 100° erhitzt und dann in Wasser giesst, oder wenn man sie mit Salzsäure-gesättigtem Eisessig 3 Stunden auf 170° erhitzt und dann in Wasser giesst, so zeigt die umkrystallisirte Fällung den unveränderten Schmelzpunkt von 164°. Beim einstündigen Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhält man feine glasglänzende Krystalle, welche über 200° unter Aufschäumen Ammoniak abgeben und Phtalimid zurücklassen, also phtalaminsaures Ammoniak darstellen: beim Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge bleibt ausser einigen Krystallen ein nach Benzylecyanid riechendes Oel zurück.

**255. Josef Maria Eder: Das Verhalten der Silberhaloidsalze gegen das Sonnenspectrum und die orthochromatische Photographie.**

(Eingegangen am 30. April.)

In einer grösseren, den oben genannten Gegenstand behandelnden Abhandlung<sup>1)</sup> beschrieb ich hauptsächlich die verschiedenen Modificationen des Bromsilbers in Form von Gelatine-Emulsion. Nebenbei erwähnte ich, dass Hr. Prof. Dr. H. W. Vogel das Bromsilber in

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der k. Akad. der Wissensch. in Wien, II. Abth., Dec.-Heft 1884.

blauempfindliches und indigoempfindliches eintheile, welche Eintheilung nicht aus den Arbeiten von Abney hervorgehe. Diese streng objective Darstellung des Sachverhaltes legt Hr. Prof. Vogel dahin aus, als ob ich seine Anschauung angreife. Nun war aber auch mir bei meinen Untersuchungen von Bromsilbercollodion und Bromsilbergelatine der Unterschied der Empfindlichkeit gegen das Spectrum blau sehr wohl aufgefallen, und ich habe auch im 8. Hefte meines »Ausführlichen Handbuchs der Photographie«<sup>1)</sup> die Curven der Wirkung nach meinen Spectralaufnahmen mitgetheilt.

Wenn nun aber bei gewissen Arten von Spectralapparaten das Maximum der Wirkung so leicht verschoben wird, dass Jemand bei »violetteempfindlichem Chlorsilber« das Maximum der Wirkung im Blau findet, so erscheint meine Aeusserung gerechtfertigt; nämlich diese Eintheilung ist nicht absolut zu nehmen, sondern ist von »relativem Werth«. Dass daran die Prismenkörper Schuld sind, steht ausser Zweifel und habe ich auch a. a. O. erwähnt.

Den chemischen Unterschied des »blauempfindlichen« Bromsilbers und des »indigoempfindlichen« Bromsilbers liess ich in meiner citirten Abhandlung unberührt und ich gehe auch hier jeder Discussion darüber vorläufig aus dem Wege, obschon von Banks die Controverse betreffs des ungleichen Verhaltens der beiden gegen Wärme und Reductionsmittel eröffnet hat.

Ein Gegenstand meiner Untersuchungen war ferner, neue Anhaltspunkte zu finden über den Zusammenhang von Absorption der Farbstoffe und deren sensibilisirender Wirkung für Bromsilbergelatine. Deshalb constatirte ich die früher noch nicht experimentell bewiesene Thatsache, dass das Bromsilber selbst gefärbt sein müsse und dass nicht die Färbung des Mediums (Gelatine etc.) die optische Sensibilisirung bewirke. Dies geschah (wie ich mich ausdrückte) zum Zwecke »der Beurtheilung des Zusammenhanges von der Absorption der Farbstoffe und deren sensibilisirender Wirkung, auf welche schon Hr. Prof. H. W. Vogel in allgemeinen Umrissen hingewiesen hat«. Hr. Prof. Vogel's vor 11 Jahren gegebene Erklärung der Erscheinung der optischen Sensibilisirung ist gewiss allgemein gültig, allein sie ist in so allgemeinen Ausdrücken gehalten, dass sie die verschiedensten Theorien in sich schliesst, z. B. auch die von Hr. Dr. E. Albert gelegentlich seiner Polemik gegen Hr. Prof. Vogel's Ansichten in Fluss gebrachte Theorie des Zusammenhanges von anormaler Dispersion und optischer Sensibilisirung. Nun gelangte ich zu dem entgegengesetzten Resultate: nämlich, dass die anormale Dispersion nicht zur Erklärung der »Sensibilisirung« ausreicht, und was ich über anormale Dispersion in dieser Beziehung schrieb, unterscheidet sich wohl von

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 224.

dem, was Hr. Prof. Vogel in seiner Abhandlung darüber niederlegte.

Gewiss ist Wärme und chemische Arbeit in dem allgemeinen Begriff »Schwingungen« enthalten. Aber gesetzt den Fall, es fände Jemand das überraschende Resultat, dass bei der »optischen Sensibilisirung« photoelektrische Ströme die Hauptrolle spielen, so wäre auch diese Theorie in Hr. Prof. Vogel's Theorie enthalten und in ihr vorweggenommen. Statt dieser allgemeinen Erklärung führte ich die Annahme der photochemischen und photothermischen Extinction ein und lieferte sowohl hierfür, als für meine Erklärung der Verschiebung des Sensibilisierungsmaximums gegen Roth neue Gründe.

Die Geschichte der Spectraluntersuchungen sowie der orthochromatischen Photographie habe ich mit gewissenhafter Objectivität beschrieben und pflege hierin weiter zu gehen, als es bis jetzt auf dem Gebiete der Photochemie üblich war. Es gereicht mir zur Genugthuung, Hr. Prof. Dr. Vogel's hervorragende Verdienste um die Photochemie an hundert Orten hervorgehoben zu haben und die grosse Bedeutung seiner Arbeiten stets hoch geschätzt zu haben. Allein Hr. Prof. Vogel selbst weiss es, wie schwer es ist, mit einer im Principe bekannten Sache praktisch verwendbare Resultate zu erzielen, und wie viel in der Photographie auf den modus operandi ankommt. Wenn ich nun ohne Kenntniss der Darstellungsweise der Azalinplatten des Hr. Prof. Vogel selbst einen Weg fand, orthochromatische Platten (welche Bilder im richtigen Farbenton technisch vollkommen wiedergeben) herzustellen, so beanspruche ich nichts Anderes als die Anerkennung: auf Grund meiner Untersuchungen selbstständig und kurz nach der Erfindung der Azalinplatten ein praktisches Verfahren gefunden zu haben, welches zur Photographie von farbigen Gegenständen sehr gut geeignet ist; und ausserdem die Wirkung vieler neuer optischer Sensibilisatoren, sowie neue Thatsachen zu einer genauen präcisirten Theorie dieser Erscheinungen gefunden und mehrere andere Streitfragen entschieden zu haben.

Wien, am 26. April 1884.

**256. Max Gröger: Vorläufige Mittheilung über die Oxydation von Talgfettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.**

(Eingegangen am 30. April.)

Verseift man Talgfettsäuren mit Kalilauge und erwärmt die wässerigen Seifenlösungen mit Kaliumpermanganatlösung, so findet eine Entfärbung der letzteren unter Ausscheidung von Manganhyperoxyd (bezw. Kaliummanganit), und zwar bei geringem Zusatze fast augenblicklich, bei allmählicher Steigerung der Kaliumpermanganatmenge immer langsamer und langsamer statt.

Filtrirt man die alkalische Lösung vom Manganniederschlage ab und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht stets eine Fällung von unlöslichen Säuren, während flüchtige Fettsäuren (vorwiegend Essigsäure) in Lösung bleiben.

Der Schmelzpunkt der unlöslichen Säuren ist bei Anwendung einer geringeren Menge Kaliumpermanganat höher (weit über dem Schmelzpunkte der angewandten Fettsäuren gelegen) und wird bei grösserer niedriger. Mit dem Sinken des Schmelzpunktes der unlöslichen Säuren des Oxydationsproduktes nimmt die Menge der gebildeten löslichen Fettsäuren zu. Die unlöslichen Säuren erweisen sich als Gemenge von Oxyfettsäuren von der allgemeinen Formel  $C_n H_{2n} O_p$ . Das Molekulargewicht dieser Säuren, bezw. der Kohlenstoffgehalt ist bei Anwendung von wenig Kaliumpermanganat grösser als bei Verwendung grösserer Mengen, so zwar, dass sich zuerst sehr kohlenstoffreiche Oxyfettsäuren bilden, die bei fortgesetzter Oxydation in einfachere Verbindungen sich spalten.

Die Trennung dieser Oxydationsprodukte wurde durch fraktionirte Fällung und Krystallisation bewerkstelligt. In grösserer Menge und in völlig reinem Zustande konnte ich bis jetzt aber nur eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{26} H_{52} O_6$  erhalten, und zwar in folgender Weise:

Frischer Rindstalg, im Laboratorium bei Wasserbadhitze ausgelassen und filtrirt, wurde mit reinem Aetzkali verseift, die Seife durch Schwefelsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Fettsäuren gewaschen. 100 ccm der geschmolzenen Talgfettsäuren wurden durch Zusatz von 50 ccm Kalilauge (50 g Kali dep. in 100 g Wasser) verseift, die Seife in 1 L kochenden Wassers gelöst und mit 1 L neutraler wässriger Kaliumpermanganatlösung (enthaltend 50 g Kaliumpermanganat) versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach eingetretener Entfärbung wurde der Manganniederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die abgeschiedenen unlöslichen Säuren mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet. 80 g dieser

Säuren wurden mit 300 cem Aether auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie sich sonderten in einen in Aether fast unlöslichen und einen darin leicht löslichen Theil. Nach dem Erkalten wurde das Ungelöste abfiltrirt und mit kleinen Mengen kalten Aethers mehrmals ausgewaschen. Der in Aether schwer lösliche Rückstand (ca. 10 g) wurde aus kochendem absoluten Alkohol, in welchem er sich leicht löst, mehrmals umkrystallisirt. Nach viermaligem Umkrystallisiren wurde Constanz des Schmelzpunktes erreicht und es erwies sich die Säure auch bei der Durchführung einer fractionirten Fällung als homogen.

Bewirkt man, dass die Abkühlung der heissen alkoholischen Lösung sehr langsam stattfindet, indem man sie mit schlechten Wärmeleitern umgibt, so scheiden sich völlig regelmässig entwickelte, rhombenförmige, farblose Krystallblättchen aus, die nach dem Trocknen Seidenglanz besitzen.

Die einfachste Formel, welche sich aus der Elementaranalyse für diese Verbindung ergibt, ist  $C_{13}H_{26}O_3$ ; nach der Zusammensetzung des neutralen Silbersalzes muss man ihr aber die doppelte Formel beilegen.

	Ber. für $C_{26}H_{52}O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.82	67.77	67.80 pCt.
H	11.30	11.38	11.37 „
O	20.87	—	— „

Die Säure  $C_{26}H_{52}O_6$  schmilzt bei  $122.5^{\circ}C$ . zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen unter Zersetzung sich theilweise verflüchtigt. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether sehr schwer, in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem mässig löslich. Mit Kalilauge giebt sie beim Erwärmen eine klare Lösung, die, wenn sie concentrirt ist, beim Erkalten das Kaliumsalz als weissen feinpulverigen Niederschlag fallen lässt, der sich aber in grösserer Menge kalten Wassers vollständig klar löst. Ganz ebenso verhält sie sich gegen wässrige Ammoniaklösung.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in heissem Ammoniak gelöst, mit überschüssiger ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salpetersäure das Silbersalz ausgefällt, wobei die Reaktion etwas alkalisch gelassen wurde, um die etwaige Bildung eines sauren Salzes zu verhindern. Das Silbersalz bildet einen flockigen, weissen Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen bei  $110^{\circ}C$ . analysirt wurde.

	Ber. für $C_{26}H_{51}AgO_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	55.02	54.89	54.92 pCt.
H	8.99	9.12	9.19 „
Ag	19.05	19.15	19.15 „
O	16.93	—	— „

Ob die Säure  $C_{26}H_{52}O_6$  ihre Entstehung der Oelsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder mehreren von diesen zugleich verdankt, konnte ich noch nicht sicher entscheiden; da ich aber bei Verwendung einer neunmal so grossen Menge Kaliumpermanganat zur Oxydation als jetzt beschrieben im Oxydationsprodukt noch unveränderte Stearinsäure und Säuren, die sich als Derivate der Palmitinsäure auffassen lassen, aufgefunden, so ist es wahrscheinlich, dass sie aus der Oelsäure entstanden.

Ich behalte mir das nähere Studium der Säure  $C_{26}H_{52}O_6$ , sowie der Produkte, welche die Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure bei der Oxydation mit Permanganat geben, vor.

Brünn, Chem. Lab. der k. k. Staatsgewerbeschule, im April 1885.

257. H. Wichelhaus: Zur Kenntniss der krystallisirten Base aus Methylviolett.

[Mittheilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 1. Mai.)

Nachdem A. W. Hofmann Krystallformen des in jüngster Zeit fabrikmässig hergestellten »Krystallvioletts« mitgetheilt hat<sup>1)</sup>, glaube ich die von mir veranlassten Messungen der krystallisirten Base aus Methylviolett und der Produkte der Badischen Anilin- und Sodafabrik zum Vergleiche veröffentlichen zu sollen.

Dieselben wurden im Institute des Hrn. Prof. Groth in München von Hrn. Dr. Grünling ausgeführt und ergaben bisher Folgendes:

»1. Krystallbase M Ia und M Ib (aus Methylviolett).



Die Krystalle dieser beiden Basen sind dünne, langgestreckte Prismen, ohne Endflächen, von violblauer Farbe. Den optischen Eigenschaften nach sind dieselben monosymmetrisch. Der Winkel des Prismas beträgt  $69^{\circ} 13'$ .

Wesentlich unterscheiden sich diese Krystalle von den beiden sub 2) beschriebenen dadurch, dass dieselben keinerlei Spaltbarkeit zeigen und eine ganz andere Lage der optischen Axen besitzen, da bei ihnen auf jeder der Prismenflächen eine optische Axe fast senkrecht austritt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 767.

Auf Grund dieser Eigenschaften muss ich, solange nicht besseres Material vorliegt, diese beiden Körper als von den anderen verschieden erklären.

2. Farbbase aus »Krystallviolett« KI sowie Farbbase aus Methylviolett M I c.

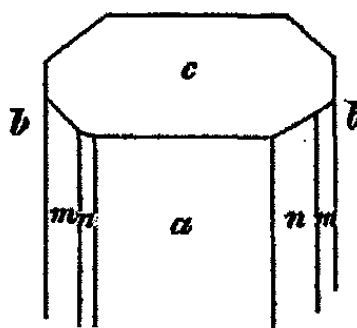
Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.4677 : 1 : ?$$

$$\beta = 89^\circ 33'.$$

Beobachtete Krystallformen:  $c = (001) \infty P$ ,  $a = (100) \infty P$ ,  $b = (010) \infty P$ ,  $m = (110) \infty P$ ,  $n = (320) \infty P^{2/3}$ , eine Querfläche war nur sehr gerundet angedeutet, so dass die Axe nicht ermittelt werden konnte.

Die Ausbildung der Krystalle ist eine sehr verschiedene, doch sind sie alle nach der Verticalaxe prismatisch und meist nach a tafelig.



	berechnet	K I gemessen	M I c
$b : m = 010 : 110$	—	$64^\circ 56''^*$	$65^\circ 9''$
$a : c = 100 : 001$	—	$89^\circ 33''^*$	—
$b : n = 010 : 320$	$17^\circ 19'$	$17^\circ 23'$	—
$a : m = 100 : 110$	$25^\circ 4'$	$25^\circ 18'$	$24^\circ 12''$

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach b (010). Farbe röthlich dunkelviolett, zuweilen mit kupferrother, metallischer Oberflächenfarbe. Ebene der optischen Axe senkrecht zur Symmetrieebene. Eine Mittellinie ungefähr  $37^\circ$  gegen Axe c im spitzen Axenwinkel  $\beta$  geneigt. Auf b Axenaustritt wahrnehmbar. Sehr schön pleochroitisch.

3. Chloride M II und K II (aus Methylviolett und »Krystallviolett«).

Diese beiden Salze sind identisch, wie aus nachstehenden Messungen ersichtlich:

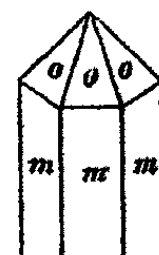
Krystallsystem: Hexagonal.

$$a : c = 1 : 0.4876.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (10\bar{1}0) \infty P, o = (10\bar{1}1) P.$$

Die Krystalle sind nach der Hauptaxe prismatisch.





	berechnet	K II	M II
m:m = $10\bar{1}0:01\bar{1}0$ =	60° —	60° —	59° 59'
o:o = $10\bar{1}1:01\bar{1}1$ =	28° 24'	28° 22'	28° 27'
o:o = $10\bar{1}1:1\bar{0}11$ =	58° 46'	58° 36'	58° 44'
m:o = $10\bar{1}1:10\bar{1}1$ =	60° 37'	—	60° 39'
m:o = $10\bar{1}1:1\bar{1}01$ =	75° 48'	—	75° 27'

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Goldgelbe Oberflächenfarbe. «

Die Ansicht Hofmann's, dass meine Beobachtungen weitere Versuche nothwendig machen, theile ich vollkommen.

Da es sich dabei jedoch nicht blos um die krystallisirte Base handelt, sondern um die beiden Produkte, in welche ich die »Base des Methylviolett« zerlegte <sup>1)</sup>, und von denen das eine unkrystallisirbar geblieben ist, so nehmen diese Versuche einige Zeit in Anspruch.

258. Julian Schramm: Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen.

(Dritte Mittheilung.)

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaft zu Krakau.)

(Eingegangen am 1. Mai.)

Aethylbenzol.

Die Bedingungen, unter welchen durch Einwirkung von Brom auf das Aethylbenzol das  $\alpha$ -Phenylbromaethyl, das Phenylbromacetol, sowie das Styrolbromid sich bildet, habe ich schon in meiner ersten Mittheilung angegeben (diese Berichte XVIII, 350); es war nun von Interesse, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die Substitution im Benzolkern des genannten Kohlenwasserstoffes ohne Zusatz von Jod erfolgt. In dieser Richtung verläuft die Reaktion in absoluter Finsterniss. Ich habe früher erwähnt, dass man mit geringen Mengen von Brom gefärbtes Aethylbenzol tagelang in der Finsterniss halten kann, ohne dass man eine Spur der Einwirkung bemerken könnte, wogegen am Lichte sich die Probe augenblicklich entfärbt; diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2006.

Passivität des Aethylbenzols gegen Brom bei Abschluss des Lichtes ist aber nur scheinbar, bei Zusatz grösserer Mengen von Brom beginnt die Einwirkung bald und verläuft regelmässig unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Das Produkt der Einwirkung ist Bromäthylbenzol; es siedet bei 202—204° C. (i. D.), erstarrt nicht bei -20° C. und giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber. Eine Analyse desselben gab 43.25 pCt. Brom, anstatt 43.24 pCt. (ber. für  $C_8H_9Br$ ). Um mich zu überzeugen, ob dasselbe ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch isomerer Bromäthylbenzole ist, habe ich es mit einer zur vollständigen Ueberführung in Brombenzoëssäure unzureichenden Menge von Kaliumpermanganat oxydirt, um der vollständigen Verbrennung des etwa vorhandenen Orthobromäthylbenzols vorzubeugen. Auf 20g des Produktes nahm ich 50g Kaliumpermanganat, gelöst in 700ccm Wasser. Nach fünfständigem Kochen wurde aus der vollständig entfärbten Lösung die Parabrombenzoëssäure mittelst Salzsäure ausgeschieden, mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolz bei 251° C. In dem Filtrate konnte ich mit Leichtigkeit auch die Orthobrombenzoëssäure nachweisen. Zu dem Zwecke wurde die aus dem eingedampften Filtrate auskrystallisirte Säure mittelst Alkohol von Chlorkalium getrennt, die alkoholische Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Barythydrat neutralisirt. Nach Verdampfen der Lösung wurde nun aus der zurückgebliebenen Salzmasse das äusserst leicht lösliche Barytsalz der Orthobrombenzoëssäure mit einer geringen Menge von Wasser aufgenommen, und aus dieser Lösung die Orthobrombenzoëssäure mittelst Salzsäure ausgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolz genau bei 147—148° C. und erwies sich auch in der Krystallform vollkommen identisch mit der nach Zincke's Methode aus rohem Bromtoluol dargestellten Orthobrombenzoëssäure.

Das Bromäthylbenzol wurde schon von Fittig und König durch Einwirkung von jodhaltigem Brom auf Aethylbenzol dargestellt<sup>1)</sup>, sie hielten es aber für ein einheitliches Produkt, da sie bei der Oxydation desselben nur Parabrombenzoëssäure erhalten hatten. Ich habe auch nach dieser Methode das Bromäthylbenzol dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol bei Gegenwart von 3 pCt. Jod im zerstreuten Tageslichte, es erwies sich aber vollkommen identisch mit dem in der Finsterniss ohne Zusatz von Jod dargestellten Produkte. Es siedete bei 202—204° C. (i. D.), und nach dem oben beschriebenen Verfahren konnte ich unter den Oxydationsprodukten desselben neben der Parabrombenzoëssäure mit Leichtigkeit auch die

..... <sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 282, vgl. meine erste Mittheilung dieser Berichte XVIII, 351.

Orthobrombenzoësäure nachweisen. Fittig und König wandten als Oxydationsmittel Kaliumbichromat und Schwefelsäure an, wobei nach zweitägigem Sieden die Orthoverbindung vollständig verbrannt wurde.

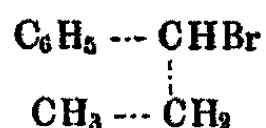
Das durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Aethylbenzol in der Finsterniss, oder auch am Lichte bei Gegenwart von Jod, dargestellte Produkt ist also ein Gemisch von Ortho und Parabromaethylbenzol, und das Aethylbenzol zeigt in dieser Hinsicht gegen Brom ein ganz analoges Verhalten wie Toluol, welches unter allen den von mir eingehaltenen Bedingungen ein Gemisch von Ortho- und Parabromtoluol liefert (diese Berichte XVIII, 607).

#### Propylbenzol.

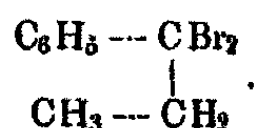
Das Propylbenzol zeigt gegen Brom ein ganz analoges Verhalten, wie Aethylbenzol. Lässt man 1 Mol. Brom auf Propylbenzol in der Finsterniss einwirken, so bildet sich Brompropylbenzol, eine bei 221—223° C. (i. D.) siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruche, welche in der Kältemischung bei -20° C. nicht erstarrt. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Analyse desselben ergab 40.68 pCt. Brom anstatt 40.20 pCt. (ber. für  $C_9H_{11}Br$ ). Mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat giebt es auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber. Wie das rohe Bromtoluol und Bromäthylbenzol, ist auch das Brompropylbenzol ein Gemisch der Ortho- und Paraverbindung, wie dies seine Oxydationsprodukte beweisen. Ich nahm auf 15 g Brompropylbenzol 50 g Kaliumpermanganat gelöst in 700 ccm Wasser, und unter den Oxydationsprodukten konnte ich nach dem bei Bromäthylbenzol beschriebenen Verfahren neben der Parabrombenzoësäure mit Leichtigkeit auch die Orthobrombenzoësäure nachweisen. Die Schmelzpunkte und die Krystallformen liessen über die Gegenwart beider Säuren keinen Zweifel. Ich muss hier bemerken, dass Jacobsen durch Einwirkung von Brom auf das Isopropylbenzol bei Gegenwart von Jod reines Parabromisopropylbenzol erhalten hatte; das Produkt lieferte nämlich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur Parabrombenzoësäure (diese Berichte XII, 430). Wenn dabei möglichenfalls die Orthoverbindung nicht durch überschüssiges Kaliumpermanganat gänzlich verbrannt würde, so wäre dieses ausnahmsweise Verhalten des Isopropylbenzols gegen Brom beachtenswerth.

Die Substitution der Wasserstoffatome in der Seitenkette des Propylbenzols erfolgt unter denselben Bedingungen wie bei Aethylbenzol (diese Berichte XVIII, 351). Behandelt man Propylbenzol mit 1 Molekül Brom im directen Sonnenlichte, so geht die Einwirkung sehr rasch von Statten, und das Einwirkungsprodukt ist Phenyl-

brompropyl. Von den drei möglichen Structurformeln ist für dasselbe die Constitution:



am meisten wahrscheinlich, weil es unter denselben Bedingungen sich bildet wie das  $\alpha$ -Phenylbromäthyl und auch homologe unten beschriebene Bromderivate liefert. Auch das zweite Bromatom kann man im directen Sonnenlichte leicht in die Seitenkette des Propylbenzols einführen. Die auf diese Weise dargestellte Verbindung ist eine ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruche, sie erstarrt nicht bei  $-20^\circ\text{C}$  und zersetzt sich bei der Destillation vollständig, ohne dass man ein einheitliches Zersetzungsprodukt daraus isoliren könnte. Wegen dieser Eigenschaften konnte die Substanz nicht in genügend reinem Zustande erhalten werden, und eine nach K. E. Schultze's Methode ausgeführte Analyse des rohen Productes (nach Auswaschen mit verdünnter Natronlauge, Wasser, und Trocknen über Chlorcalcium) ergab 56.14 pCt. Brom, anstatt 57.55 pCt. (ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2$ ). Die analoge Bildungsweise, die Eigenschaften, sowie die gänzliche Verschiedenheit des Productes von Allylbenzoldibromid beweisen, dass der Körper homolog mit Phenylbromacetol ist, es ist das Aethylphenyldibromketol:

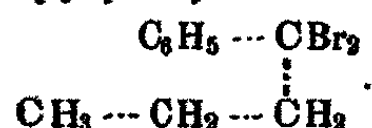


Lässt man auf das unter dem Einflusse des Lichtes dargestellte Phenylbrompropyl 1 Molekül Brom in der Finsterniss, aber unter Mitwirkung der Wärme einwirken, am besten beim Erwärmen im Wasserbade, so erstarrt das Einwirkungsproduct sehr bald beim Abkühlen. Der feste Körper ist identisch mit Allylbenzoldibromid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CHBr---CHBr---CH}_3$ , welches von Radziszewski durch Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf siedendes Propylbenzol dargestellt wurde; er krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei  $66^\circ\text{C}$  schmelzen. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist das Product schneeweiss und ganz rein.

#### Butylbenzol.

Das Brombutylbenzol, welches unzweifelhaft durch Einwirkung von 1 Molekül Brom auf das Butylbenzol in der Finsterniss sich bilden würde, habe ich wegen geringer Mengen des mir zu Gebote stehenden Materials nicht darstellen können. In der Seitenkette des Butylbenzols erfolgt die Substitution der Wasserstoffatome durch Brom unter denselben Bedingungen, wie bei den anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einer gesättigten Seitenkette. Lässt man

nämlich auf das Butylbenzol 2 Moleküle Brom unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes einwirken, so bildet sich eine ölige Flüssigkeit von angenehmem an das Aethylphenyldibromketol erinnerndem Geruche; sie ist sehr unbeständig, nach Auswaschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser zersetzt sie sich selbst beim Trocknen über Schwefelsäure. Mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat giebt sie leicht beide Bromatome ab; eine auf diese Weise ausgeführte Brombestimmung gab 53.11 pCt. Brom, anstatt 54.79 pCt. (ber. für  $C_{10}H_{12}Br_2$ ). Die Substanz konnte also wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht in genügend reinem Zustande erhalten werden. Es ist unzweifelhaft das Propylphenyldibromketol von der Constitution:



Lässt man auf das Butylbenzol 1 Molekül Brom im Sonnenlichte einwirken und behandelt das so dargestellte Produkt nochmals mit 1 Molekül Brom, aber in der Finsterniss und unter Mitwirkung der Wärme, so erstarrt das Einwirkungsprodukt bald beim Abkühlen. Der auf diese Weise erhaltene feste Körper ist identisch mit dem von Radziszewski dargestellten Butylenbenzobromid. Er krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei  $70^\circ C.$  schmelzen.

#### Paraxylool.

Wenn man Paraxylool mit geringen Mengen von Brom versetzt und in der Finsterniss aufbewahrt, so bemerkt man anfangs, ebenso wie bei Aethylbenzol und bei den anderen oben beschriebenen Kohlenwasserstoffen, keine Reaction; bei weiterem Eintröpfeln von Brom beginnt aber bald die Einwirkung unter regelmässiger Entwicklung von Bromwasserstoff, und wird nur gegen das Ende langsamer. Das Product der Einwirkung ist das von Jannasch dargestellte Monobromparaxylool, es giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber, siedet übereinstimmend mit Jacobsen's Angabe bei  $205^\circ C.$  (im D.), und erstarrt im Kältegemisch zu Blättchen, die unterhalb  $+10^\circ C.$  schmelzen. Die Reaction verläuft fast quantitativ, es bleibt nur ein kleiner Theil des Paraxylools unangegriffen, dagegen bildet sich in ganz geringer Menge ein fester Körper, welcher aus Alkohol in grossen Blättchen krystallisirt, und bei  $75.5^\circ C.$  schmilzt. Es ist also das Dibromparaxylool ( $CH_3 : CH_2 : Br : Br = 1 : 4 : 3 : 6$ ), aus welchem Jannasch Durol dargestellt hatte.

Lässt man auf Paraxylool 1 Molekül Brom im zerstreuten Tageslichte einwirken, so bildet sich vorwiegend das Monobromparaxylool, daneben aber in kleiner Menge das Xylylbromid, und in ganz geringer

Menge auch das Xylylenbromid. Die Reaktion verläuft desto schneller, je stärker das mitwirkende zerstreute Licht ist, und von der Intensität dieses Lichtes scheint auch die verhältnissmässige Menge der letztgenannten Produkte abhängig zu sein.

Im direkten Sonnenlichte wirkt Brom sehr lebhaft auf das Paraxylol ein. Lässt man auf diese Weise 1 Molekül Brom auf Paraxylol einwirken, so verläuft die Reaktion stürmisch, beim Eintröpfeln verschwindet Brom augenblicklich unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff, und bevor man noch die Hälfte der berechneten Brommenge hinzugefügt, scheiden sich aus dem Einwirkungsprodukte bedeutende Mengen eines festen Körpers aus. Um die Reaktion gleichmässig bis ans Ende zu führen, kann man das Produkt durch warmes Wasser im flüssigen Zustande erhalten. Nach dem Erkalten erstarrt es vollständig, und der feste Körper besitzt alle von Radziszewski und Wispek angegebenen Eigenschaften des Paraxylylbromids. Er siedet bei 218—220° C., krystallisirt aus Alkohol in langen, spröden Nadeln, welche bei 35.5° C. schmelzen, und giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber. Daneben bildet sich stets in geringer Menge das Paraxylylenbromid, auch dann, wenn man zur Einwirkung nur die Hälfte der berechneten Brommenge anwendet.

Lässt man auf Paraxylol im direkten Sonnenlichte 2 Moleküle Brom einwirken (oder auch auf das Paraxylylbromid 1 Molekül Brom), so bildet sich das von Radziszewski und Wispek dargestellte Paraxylylenbromid, da aber das Einwirkungsprodukt sehr bald fest wird, muss man es während der Reaktion durch Erwärmen im flüssigen Zustande erhalten. Nach dem Erkalten erstarrt es vollständig zu einer harten Masse und krystallisirt aus Chloroform in rhomboidalen Blättern, die bei 143.5° C. schmelzen.

#### Metaxylol.

In der Finsterniss wirkt Brom leicht auf Metaxylol ein, und die Reaktion verläuft schneller, als mit Para- und Orthoxylol. Das Produkt der Einwirkung von 1 Molekül Brom siedet bei 205—206° C. (i. D.) und giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber; es ist also das Monobrommetaxylol, welches nach Jacobsens Untersuchungen ein einheitliches Produkt von der Constitution 1:3:4 ist. Die Reaktion verläuft quantitativ.

Lässt man auf Metaxylol 1 Molekül Brom im direkten Sonnenlichte einwirken, so verläuft die Reaktion sehr lebhaft, und endigt binnen weniger Minuten, auch bei sorgfältiger Kühlung. Nach Auswaschen mit verdünnter Natronlauge, Wasser und Trocknen über

Chlorcalcium, giebt das Produkt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat einen sehr reichlichen Niederschlag von Bromsilber und siedet gegen 212° C. unter theilweiser Zersetzung. Es ist also das von Radziszewski und Wispek und dann von Colson dargestellte Metaxylylbromid.

Behandelt man das Metaxylyl im direkten Sonnenlichte mit 2 Moleküle Brom, oder auch das Metaxylylbromid mit 1 Molekül Brom, so wird das zweite Bromatom schwieriger aufgenommen, als das erste, trotzdem endigt aber die Reaktion in ganz kurzer Zeit. Aus dem anfangs flüssigen Einwirkungsprodukte scheidet sich bald ein fester Körper aus, welcher durch Absaugen und Auspressen von dem öligen Antheile getrennt und aus Petroleumäther umkrystallisirt, bei 77° C. schmilzt. Es ist also das von Colson durch Einwirkung von Brom auf siedendes Metaxylyl dargestellte Metaxylylenbromid. Der ölige Körper bildet sich daneben stets in bedeutender Menge, wie dies auch Colson beobachtet hatte, ich habe aber denselben nicht näher untersucht.

#### Orthoxylyl.

Das Orthoxylyl zeigt gegen Brom ein analoges Verhalten, wie seine beiden vorher beschriebenen Isomeren. Lässt man auf dasselbe 1 Molekül Brom in der Finsterniss einwirken, so ist anfangs bei Zusatz einer geringen Menge von Brom keine Einwirkung wahrnehmbar, sie beginnt aber bald, ebenso wie bei Paraxylyl, bei weiterem Eintröpfeln von Brom, und verläuft regelmässig. Das so dargestellte Produkt siedet bei 213–214° C. (i. D.), giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber, erstarrt bei starkem Abkühlen krystallinisch und schmilzt unterhalb 0° C. Es ist also das von Jacobsen durch Einwirkung von Brom auf Orthoxylyl bei Gegenwart von Jod dargestellte Monobromorthoxylyl von der Constitution 1:2:4. Die Reaktion verläuft fast quantitativ, es bleibt einerseits nur etwas Orthoxylyl unangegriffen, andererseits bildet sich dabei eine ganz geringe Menge höher siedender Produkte.

Im direkten Sonnenlichte wirkt Brom auf das Orthoxylyl sehr energisch ein, beim Eintröpfeln von 1 Molekül Brom verschwindet die Farbe desselben augenblicklich. Nach Auswaschen und Trocknen des so dargestellten Produktes geht bei der Destillation zuerst ein kleiner Theil unangegriffenen Orthoxylyls über, hernach bei 215–225° C. das Hauptprodukt der Einwirkung, und aus der geringen Menge der höher siedenden Antheile scheidet sich auch etwas Orthoxylylenbromid aus. Das Hauptprodukt der Einwirkung ist Orthoxylylbromid, es siedet gegen 220° C. (i. D.) unter theilweiser Zersetzung, und beim anhaltenden Abkühlen im Kältegemisch erstarrt

es, übereinstimmend mit der von Radziszewski und Wispek gemachten Beobachtung, zu wasserhellen, grossen, rhombischen Prismen, die bei 21° C. schmolzen.

Lässt man unter diesen Bedingungen 2 Moleküle Brom auf das Orthoxylol einwirken, so erstarrt das Einwirkungsprodukt bald, und der feste Körper erwies sich, wie dies zu erwarten war, als Orthoxylylenbromid. Er besitzt alle die von Baeyer und Perkin und hernach von Colson angegebenen Eigenschaften, scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten reiner chloroformischer Lösung in grossen Krystallen aus, welche bei 94.5° C. schmelzen.

Die Arbeiten über das Mesitylen sind bereits im Gange.

Lemberg in Galizien, Laborat. d. Prof. Br. Radziszewski.

269. Br. Radziszewski und P. Wispek: Ueber einige Derivate der drei isomeren Xylole.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Im Jahre 1882 veröffentlichten wir eine Abhandlung über Derivate der drei isomeren Xylole (diese Berichte XV, 1743), welche mittelst der damals für geeignet angesehenen Methoden dargestellt wurden. Wir haben nämlich das Para- und Orthoxylol synthetisch aus Paradibrombenzol, sowie aus Para- und Orthobromtoluol erhalten, und das Metaxylol nach Jacobsen's Methode aus der entsprechenden Sulfonsäure. Dass die genannten Methoden keine vollkommen reinen Kohlenwasserstoffe lieferten, folgte schon daraus, dass die von uns beschriebene Orthotoluyllessigsäure bei der Oxydation auch Spuren von Terephtalsäure lieferte, was wir damals hervorgehoben haben. Aber auch das nach Jacobsen's Methode dargestellte Metaxylol, wie dieser selbst im Jahre 1883 beobachtet hatte, enthält noch schwankende Mengen von Ortho- und Paraxylol, und die Auffindung dieser Verunreinigungen mittelst der Untersuchung der Oxydationsprodukte, namentlich die Auffindung ganz geringer Mengen der Terephtalsäure neben grossen Mengen der Isophtalsäure ist unmöglich, wenn man eine geringe Menge von Metaxylol auf dessen Reinheit prüft. Wir waren also vor Allem bemüht, eine leichte, und nur mit geringen Mengen der Substanz ausführbare Methode zur Prüfung der Xylole



auf ihre Reinheit aufzufinden. Als die beste Methode erwies sich nun das Behandeln der siedenden Xylole mit einer zur vollständigen Ueberführung in Xylylenbromide unzureichenden Menge von Brom. Mehrfach angestellte Versuche haben ergeben, dass man z. B. 2 pCt. Paraxylole mit grosser Leichtigkeit im Ortho und Metaxylole auffinden kann, wenn man auf 10 g der genannten Kohlenwasserstoffe 24 g Brom (anstatt der berechneten Menge 32 g) einwirken lässt. Das Paraxylylenbromid scheidet sich zuerst beim Abkühlen in Form eines pulverigen Niederschlages aus, welcher weiter geprüft werden kann. Wenn man auf 200 g Xylole eine zur Ueberführung in die Monobromverbindung berechnete Brommenge einwirken lässt, so ist man im Stande selbst Spuren des Paraxyloles aufzufinden. Wir haben uns auf diese Weise überzeugt, dass man reines Metaxylole erst dann erhält, wenn man den aus der rohen Sulfonsäure dargestellten Kohlenwasserstoff wenigstens 2 oder auch 3 Mal, jedesmal mit neuen Mengen Salpetersäure, durch 8—10 Stunden sieden lässt. Bei diesem Verfahren gehen aber freilich bis 90 pCt. des Produktes verloren.

Da wir gegenwärtig vollkommen reine Xylole erhalten haben, haben wir unsere früheren Untersuchungen wiederholt, und dieselben mit der Darstellung entsprechender Nitrile und Amide erweitert. Es hat sich dabei herausgestellt, dass sich nur in den schon früher von uns dargestellten Xylylenbromiden bedeutendere Unterschiede zeigten. Die Xylylenbromide haben wir damals stets als Nebenprodukte beim Verarbeiten grösserer Mengen der Xylole erhalten, woraus folgt, dass das Paraxylylenbromid sich ungemein leicht bildet, wenn man auf die Kohlenwasserstoffe auch eine nur 1 Molekül entsprechende Brommenge einwirken lässt, und wenn dieselben nur ganz geringe Mengen von Paraxylole enthalten. Die Resultate unserer Arbeit lassen wir hier in Kurzem folgen:

#### Die Parareihe.

Paraxylylbromid,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ -p-CH_2Br \end{smallmatrix}$ , siedet bei 218—228° C. und erstarrt beim Abkühlen. Wir waren gegenwärtig im Stande dasselbe aus Alkohol zu krystallisiren, es scheidet sich daraus in langen Nadeln, die bei 35.5° C. schmelzen.

Paraxylylenbromid,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2Br \\ | \\ -CH_2Br \end{smallmatrix}$ , ist in Aether schwer löslich, schmilzt bei 143.5° C.

Paraxylylcyanid,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ -CH_2CN \end{smallmatrix}$ , wurde auf gewöhnliche Weise durch Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung des Paraxylylbromids dargestellt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von starkem aromatischem Geruche, siedet bei 242—243° C., erstarrt

beim Abkühlen, und schmilzt bei  $+13^{\circ}\text{C}$ . Bei  $22^{\circ}\text{C}$ . besitzt es ein spec. Gewicht von 0.9922.

Paratoluylacetamid,  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}\text{---CONH}_2$ , wurde aus dem oben beschriebenen Nitril nach der von dem einen von uns früher angegebenen Methode dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und Kalihydrat bei gelindem Erwärmen. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Es ist ein fester, schwer in kaltem Wasser und in Aether, leicht in siedendem Alkohol und Wasser löslicher Körper. Aus letzterem krystallisirt es in weissen glänzenden Blättchen, welche bei  $184^{\circ}\text{C}$ . schmelzen. Sublimirt ohne Zersetzung.

Paratoluylessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}\text{---CO}_2\text{H}$ , wurde durch Kochen des Amids mit Salzsäure dargestellt. Krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei  $+91^{\circ}\text{C}$ . schmelzen. Ihre Salze besitzen die früher angegebenen Eigenschaften.

#### Die Orthoreihe.

Orthoxylylbromid siedet bei  $216\text{--}217^{\circ}\text{C}$ . und erstarrt beim Abkühlen bis  $-22^{\circ}\text{C}$ . zu Prismen, die bei  $+21^{\circ}\text{C}$ . schmelzen. Aus Aether krystallisirt es bei starker Kälte in quadratischen, glänzenden Blättchen, welche denselben Schmelzpunkt zeigen. Nach der Destillation erstarrt es nicht in der Zimmertemperatur ( $16\text{--}18^{\circ}\text{C}$ .), wirft man aber in das flüssige Produkt einen beibehaltenen Krystall, so erstarrt die ganze Masse allsogleich, und schmilzt bei  $+21^{\circ}\text{C}$ .

Orthoxylylenbromid schmilzt, wie es Baeyer und Perkin zuerst angegeben haben, bei  $94.5^{\circ}\text{C}$ .

Orthoxylylcyanid wurde auf gewöhnliche Weise dargestellt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruche, lässt sich leicht durch Destillation rein erhalten, weil sich dabei keine Nebenprodukte, namentlich keine Aether bilden. Siedet bei  $244^{\circ}\text{C}$ . und besitzt bei  $+22^{\circ}\text{C}$ . ein spec. Gewicht von 1.0156.

Orthotoluylacetamid wurde aus dem Nitril durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und Kalihydrat erhalten. In Aether und kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in siedendem Alkohol und Wasser; krystallisirt aus letzterem in Blättchen, die bei  $161^{\circ}\text{C}$ . schmelzen. Sublimirt ohne Zersetzung.

Orthotoluylessigsäure wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf das Amid dargestellt. Krystallisirt in Nadeln, die bei  $88\text{--}89^{\circ}\text{C}$ . schmelzen. Ihre Salze besitzen die früher angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung.

## Die Metareihe.

Metaxylylbromid siedet bei 212—215° C. und konnte durch Abkühlen nicht in festen Zustand übergeführt werden. Der aus ihm dargestellte Alkohol und Aethyläther besitzen die früher angegebenen Eigenschaften.

Metaxylylenbromid schmilzt übereinstimmend mit Colson's Angabe bei + 77° C.

Metaxylylcyanid. Behandelt man eine Lösung von Cyankalium in 95 pCt. Alkohol mit Metaxylylbromid, so bekommt man wenig Nitril, dagegen viel Aether. Die Ausbeute ist aber fast theoretisch, wenn man Cyankalium in Alkohol von 80—85 pCt. auflöst, und in kleinen Portionen eine alkoholische Lösung des Metaxylylbromids hinzufügt. Auf diese Weise erhielten wir aus 115 g Metaxylylbromid 70 g reinen Nitrils, also 94 pCt. der theoretischen Menge. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 240—241° C. siedet und bei 22° C. ein spec. Gewicht von 1.0022 besitzt.

Metaxylylacetamid wurde durch Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd und Kalihydrat auf das Nitril dargestellt. Wir erhielten auf diese Weise 80 pCt. der theoretischen Menge des Amids, aber den unangegriffenen Rest des Nitrils konnten wir noch mittelst Aether ausziehen und wiederholt mit Wasserstoffsuperoxyd behandeln. Es ist in kaltem Wasser und in Aether schwer löslich, leichter in siedendem Alkohol und Wasser, und krystallisirt aus letzterem in platten Nadeln, welche zu Blättchen zusammenwachsen. Sublimirt ohne Zersetzung in Blättchen, und schmilzt bei 141° C.

Metatoluylessigsäure wurde durch Einwirkung siedender Salzsäure auf das Amid dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmilzt bei + 61° C. und ihre Salze besitzen die früher angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Alle oben beschriebenen Körper wurden analysirt.

Lemberg, am 29. April 1885.

Chemisches Universitätslaboratorium.

260. Th. Curtius: Ueber Diazoverbindungen der Fettreihe.  
I. Diazoessigsäure, Diazoacetamid, Pseudodiazoacetamid.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich der Gesellschaft kurz mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass wässriges Ammoniak auf Diazoessigäther unter Bildung von Diazoacetamid einwirkt. Ich bin jetzt in der Lage, über diese Reaktion, wie über das Verhalten der Diazoessigsäure in der Kälte gegen Alkalien überhaupt genauere Angaben vorlegen zu können.

Die Aether der Diazoessigsäure von der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{CHN}_2\text{CO}_2 \cdot \text{R}$  zeigen noch Eigenschaften einer schwachen Säure. Sie lösen sich in wässrigen Alkalien wie in Ammoniak in der Kälte auf. Kurz nachher kann durch Aether die Diazoverbindung der Lösung wieder unverändert entzogen werden. Ueberlässt man die letztere aber einige Zeit sich selbst, so wird Alkohol abgespalten und es entstehen Salze resp. das Amid der Diazoessigsäure.

Verhalten des Diazoessigäthers gegen Alkalien.

2 g Kalihydrat in 40 ccm Wasser aufgelöst vermochten bei Zimmertemperatur in 48 Stunden 2.7 g, 30 ccm gesättigtes Barytwasser in derselben Zeit 1.2 g Diazoessigsäuremethyläther zu verseifen. Der Methyläther wurde zu diesen Versuchen angewandt, weil derselbe in Alkalien wie in Ammoniak löslicher ist als die Aethylverbindung. Die Salze der Diazoessigsäure sind in wässriger Lösung längere Zeit beständig. Beim Eindampfen zersetzen sie sich langsam unter Stickstoffentwicklung. Die Lösung des Baryumsalzes begann beim Verdunsten im Vacuum ebenfalls nach einiger Zeit Gasblasen zu werfen und erlitt, während sie zu einer harzartigen Masse eintrocknete, schliesslich vollständige Zersetzung. Diejenige des Kalisalzes schied nach längerer Zeit körnige, dunkelgelbe Krystalle aus. Das Verhalten derselben gegen Säuren zeigte aber, dass auch hier der grösste Theil des Stickstoffes bereits eliminirt worden war, obgleich beim Eindunsten keine Gasentwicklung hatte beobachtet werden können.

Auf keine Weise gelingt es, die Diazoessigsäure aus den Lösungen ihrer Salze in Freiheit zu setzen. Sehr verdünnte Mineralsäuren bewirken ebenso wie ganz schwache organische Säuren unter Stickstoffentwicklung sofortige Zerstörung der Diazoverbindung. Leitet man reine Kohlensäure in die frischbereitete wässrige Lösung des Kali-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 953.

salzes, so entweicht auch bei starker Abkühlung der Stickstoff unter heftigem Aufschäumen.

**Verhalten des Diazoessigäthers gegen ammoniakalische Flüssigkeiten.**

Diazoessigäther wurde durch halbjähriges Stehenlassen mit alkoholischem Ammoniak, womit er in allen Verhältnissen mischbar ist, nicht angegriffen. Die Flüssigkeit färbte sich im Laufe der Zeit wenig dunkler und schied nur geringe Spuren eines braunen, in Wasser leicht löslichen Körpers aus, welcher, mit Säuren übergossen, keinen Stickstoff entwickelte. Nach dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, welche im Vacuum über Schwefelsäure nach einigen Wochen, ohne einen bemerkenswerthen Rückstand zu hinterlassen, verdunstete, demnach aus unangegriffenem Diazoessigäther bestand.

Starkes wässriges Ammoniak wirkt dagegen schon nach wenigen Tagen auf Diazoessigäther ein.

100 ccm 25 procentiges Ammoniak vermögen bei Zimmertemperatur nahezu 10 g Diazoessigsäuremethyläther aufzulösen. Von 7 g dieser Verbindung, welche mit 60 ccm 25 procentigem wässrigem Ammoniak in einem Rohre eingeschlossen worden waren, konnten nach Verlauf von zwölf kalten Wintertagen noch 2.3 g der Lösung durch Aether unverändert entzogen werden. Ammoniak wirkt also nur langsam auf Diazoessigäther ein.

**Diazoacetamid, (CHN<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>).**

Je 5 g Diazoessigsäuremethyläther, CHN<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> [Molekulargewicht gefunden nach Hofmann im Wasserdampf als Mittel dreier Bestimmungen: 98.95, berechnet 100.00] wurden mit der zehnfachen Menge 25 procentigen Ammoniaks in Röhren eingeschmolzen und unter oftmaligem Schütteln fünf Wochen lang der Winterkälte ausgesetzt. Schon nach wenigen Tagen begann ein in Nadeln krystallisirender, gelber Körper sich auszuscheiden. Die Röhren zeigten nach dem Oeffnen nur geringen Druck. Das ausgeschiedene Produkt, auf welches ich später ausführlich zurückkommen werde, wurde von der Lösung getrennt und die letztere im Vacuum schliesslich unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak verdunstet, worauf eine gelbe, gut krystallisirte Masse zurückblieb. Dieselbe löste sich in kaltem, absoluten Alkohol bis auf geringe Mengen eines braunen, schmierigen Rückstandes mit goldgelber Farbe auf. Der alkoholische Auszug erstarrte über Schwefelsäure zu gelben, blätterigen Krystallen, welche auf einer porösen Platte abgepresst und nochmals aus kaltem Alkohol umkrystallisirt wurden. Nach einigen Tagen schieden sich durchsichtige, goldgelbe, glänzende Prismen aus.

Die Analyse führte zu der erwarteten Formel des Diazoacetamids  $\text{CHN}_2\text{CONH}_2$ . Die Substanz wurde zur Verbrennung in einem geräumigen Platinschiffchen mit fein vertheiltem Kupferoxyd gemischt.

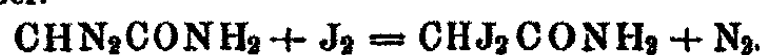
	Berechnet		Gefunden	
C <sub>2</sub>	24	28.23	28.24	— pCt.
H <sub>3</sub>	3	3.53	3.69	— „
N <sub>3</sub>	42	49.41	—	48.67 „

Ferner wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure der gasförmig entweichende Stickstoff der Diazogruppe,  $(\text{NN})_{\text{H}}$ , bestimmt<sup>1)</sup> und in der Lösung der in Form von Chlorammonium zurückgebliebene Stickstoff als Platinsalmiak gewogen.

0.08015 g Diazoacetamid gaben 22.5 ccm Stickstoff bei 13° und 723 mm und 0.0850 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Diazostickstoff	32.95	31.54 pCt.
Amidstickstoff	16.47	15.10 „

Behandelt man Diazoacetamid in alkoholischer Lösung mit Jod<sup>2)</sup>, so geht dasselbe quantitativ unter Stickstoffentwicklung in Dijodacetamid über.



0.2312 g Diazoacetamid wurde in einem gewogenen kleinen Becherglase in Alkohol aufgelöst und nun unter Abkühlen so lange Jod eingetragen, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte und die Lösung dauernd rothgefärbt blieb. Ehe dieser Punkt erreicht war, begann sich das Dijodacetamid bereits in Nadeln auszuscheiden. Die Flüssigkeit wurde hierauf zur Trockene verdunstet, und die zurückgebliebene krystallisirte Substanz, um Spuren von überschüssigem Jod zu ent-

<sup>1)</sup> Zur Ermittlung des als Diazogruppe in den Derivaten der Diazoessigsäure enthaltenen Stickstoffes dient ein sehr einfacher, später ausführlicher zu beschreibender Apparat, welcher das durch den entweichenden Stickstoff verdrängte Luftvolumen zu messen gestattet. Dieses keineswegs ganz genau, aber für die schnelle Prüfung der Reinheit, namentlich der flüssigen, fetten Diazoverbindungen durch seine Einfachheit werthvolle Verfahren, liefert gut unter einander stimmende Zahlen. Da die Entbindung des Stickstoffes der theoretischen Rechnung aber nur annähernd entspricht, findet man regelmässig 1—1½ pCt. Stickstoff weniger, als der durch die Verbrennung ermittelte, mit der Theorie in der That übereinstimmende Stickstoffgehalt des Körpers beträgt.

<sup>2)</sup> Der Stickstoffgehalt des Diazoessigäthers lässt sich durch Titriren mit einer Jodlösung ziemlich genau ermitteln. Der Umschlag der gelben Farbe der Flüssigkeit in Roth, welcher eintritt, sobald kein Jod mehr zur Bildung von Dijodacetamid verbraucht wird, kann mit grosser Schärfe beobachtet werden.

fernen, so lange einer Temperatur von 50° ausgesetzt, bis das Gewicht constant blieb. Der Rückstand erwies sich unter dem Mikroskop als völlig homogen.

	Gefunden	Berechnet
Dijodacetamid	0.8272	0.8461 g.

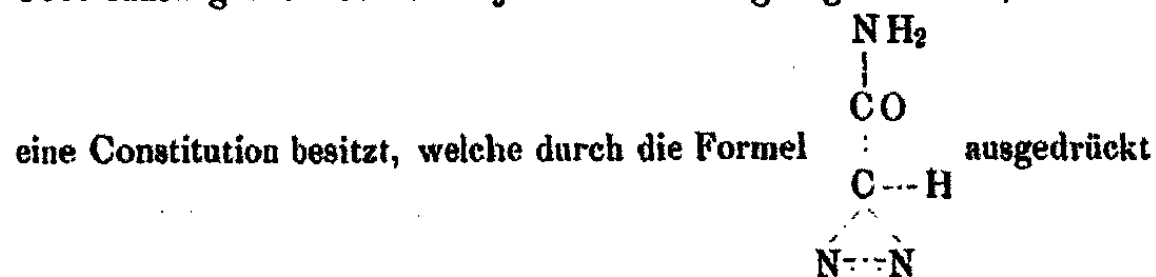
Zur Analyse wurde der so gewonnene Körper aus kochendem Wasser umkrystallisirt:

	Ber. für $\text{CHJ}_2\text{CONH}_2$	Gefunden
$\text{J}_2$ 254	81.66	81.34 pCt.
N 14	4.50	4.68 "

Der Versuch war mit grosser Vorsicht angestellt worden, weil man erwarten durfte, dass ein Ueberschuss von Jod auf das gebildete Amid zerstörend einwirken würde. Controlversuche, welche mit aus Dijodessigäther gewonnenem Dijodacetamid angestellt wurden, haben aber gelehrt, dass Dijodacetamid mit einer Lösung von Jod in Alkohol gekocht werden kann, ohne irgendwelche Veränderung zu erleiden. Man kann den Körper, welcher sonst in heissem Alkohol sehr schwer löslich ist, aus einer Jodtinktur mit Leichtigkeit umkrystallisiren. Spuren von anhaftendem Jod werden durch gelindes Erwärmen der Krystalle entfernt. Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat erwies sich mit dem oben erhaltenen Dijodacetamid unter dem Mikroskop als vollkommen identisch. Es sind Prismen, welche wahrscheinlich dem monosymmetrischen System angehören. Beide Präparate waren ferner in kochendem Wasser sehr schwer löslich und zeigten in Bezug auf ihren Schmelzpunkt dasselbe Verhalten.

Dijodacetamid wird, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 170° gelb; zwischen 185 und 190° sublimirt ein Theil, wie es scheint, unzersetzt mit gelber Farbe. Bei 198° beginnt der Körper unter Dunkelfärbung zu erweichen und schmilzt zwischen 201 und 202° unter völliger Zersetzung, dichte Joddämpfe ausstossend. Dijodacetamid zeichnet sich neben seiner Schwerlöslichkeit durch grosse Beständigkeit aus. Durch Kochen mit Salzsäure wird es nicht wahrnehmbar angegriffen. Von heisser, concentrirter Kalilauge wird es nur schwierig unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Es besitzt keine basischen Eigenschaften.

Wenn schon die analytischen Resultate den durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigäther erhaltenen Körper als Diazoacetamid genügend charakterisiren, so wird durch die beschriebene glatte Ueberführung desselben in Dijodacetamid endgültig bewiesen, dass er



wird. Die Verbindung ist demnach als Acetamid aufzufassen, in welchem zwei Wasserstoffatome des Methyls durch zwei Atome Stickstoff vertreten sind.

Diazoacetamid krystallisirt aus Wasser in gelben, durchsichtigen Tafeln; aus Alkohol in goldgelben, blitzenden, wenig von 90° verschiedenen Prismen, welche wahrscheinlich dem monosymmetrischen System angehören. Von beiden Lösungsmitteln wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. In concentrirtem, wässrigen Ammoniak löst es sich allmählich auf und krystallisirt beim Verdunsten der Flüssigkeit wieder unverändert aus. Mit verdünnter Natronlauge spaltet es schon in der Kälte Ammoniak ab und zersetzt sich unter gleichzeitiger Stickstoffentwicklung vollständig. In eiskaltem, reinen Wasser löst es sich auf und krystallisirt im Vacuum unverändert wieder aus. Beim Kochen entfärbt sich die wässrige Lösung sofort unter Aufschäumen von Stickstoff und enthält nun Glycolsäureamid, resp. das Ammonsalz dieser Säure. Diazoacetamid reagirt vollständig neutral. Die Krystalle werden bei 112° plötzlich undurchsichtig und schmelzen unter heftiger Gasentwicklung bei 114°. <sup>1)</sup> Bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es mit schwachem Geräusch. Durch Mineralsäuren, schon durch verdünnte Essigsäure, wird es bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Durch Jod wird es, wie schon angegeben wurde, glatt in Dijodacetamid übergeführt. Fügt man neutrales Silbernitrat zu einer Lösung von Diazoacetamid, so entsteht eine blutrothe Färbung; nach wenigen Augenblicken wird aber schon in der Kälte Silber reducirt. Aus einer wässrigen Lösung von Mercuronitrat wird durch Diazoacetamid momentan metallisches Quecksilber, aus einer ebensolchen von Kupferacetat nach kurzer Zeit Kupferoxydul niedergeschlagen. In habe schon früher mitgetheilt <sup>2)</sup>, dass Diazoessigäther ebenfalls Silber aus einer Lösung von Silbernitrat reducirt. Fehling'sche Lösung wird dagegen von Diazoacetamid auch durch Kochen nicht reducirt. Dieselbe bewirkt zunächst eine blutrothe Färbung, welche beim Erwärmen in dunkelgrün umschlägt.

#### Pseudodiazoacetamid, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>.

Ich habe schon erwähnt, dass sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigäther in den Röhren zunächst gelbe Krystalle ausscheiden. Die Bildung derselben wird durch die Stärke der ammoniakalischen Flüssigkeit bedingt und sehr begünstigt, wenn die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 953. Der mitgetheilte Schmelzpunkt 97° ist durch obige Angabe zu berichtigen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 953.



Röhren mehrere Wochen (wenigstens des Nachts) einer Temperatur unter dem Gefrierpunkt ausgesetzt bleiben. Die Bildung schreitet aber nur sehr langsam vorwärts. Öffnet man nach einiger Zeit die Röhren und schliesst die von den ausgeschiedenen Krystallen getrennte Flüssigkeit von neuem ein, so findet nach einigen Wochen eine neue reichliche Ausscheidung statt. Lässt man die Flüssigkeit aber im Vacuum verdunsten, so erhält man das oben beschriebene eigentliche Diazoacetamid,  $\text{CHN}_2\text{CONH}_2$ .

Dieser neue Körper repräsentirt das Ammonsalz einer sich wie eine Säure verhaltenden Verbindung, deren Analyse zu derselben empirischen Formel führt, wie die des Diazoacetamids. Ich habe dieser Verbindung vorläufig die Bezeichnung »Pseudo-Diazoacetamid« beigelegt. Der zunächst durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigäther bei niedriger Temperatur erhaltene Körper mag demnach als »Pseudo-Diazoacetamidammonium« bezeichnet werden.

Löst man dieses citronengelbe, schön krystallisirende Ammonsalz in Wasser auf und versetzt die gut gekühlte Lösung mit Essigsäure im Ueberschuss, so fällt ein hochgelbes, schwer lösliches, krystallinisches Pulver aus, das Pseudo-Diazoacetamid  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O})_3$ . Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Eiswasser gewaschen und über Schwefelsäure auf einer porösen Platte in Vacuum getrocknet.

		Berechnet		Gefunden <sup>1)</sup>		
$\text{C}_2$	24	28.23	28.79	28.87	—	pCt.
$\text{H}_3$	3	3.53	—	3.71	—	»
$\text{N}_3$	42	49.41	—	—	49.39	»

<sup>1)</sup> Die Kohlenstoffbestimmungen des Pseudodiazoacetamids und seiner Salze, welche nach dem Mischen der Substanz mit feinem Kupferoxyd in einem Platinschiffchen im Luftstrom bewerkstelligt wurden, fielen stets zu hoch aus, weil der bei der Zersetzung auftretende Stickstoff merkwürdiger Weise in reichlicher Menge Verbindungen mit Sauerstoff eingeht. Da diese Körper ausserdem sehr viel explosiver sind, als die bis dahin untersuchten fetten Diazoverbindungen und in Folge dessen bei Beginn der Operation stets kleine Verpuffungen eintreten, werden die entstehenden Gase trotz der grossen Oberfläche des vorgelegten Kupfers nicht vollständig reducirt. Wenn die Verbrennung nicht mit grosser Vorsicht eingeleitet wurde, trat der Fall wiederholt ein, dass die Luft in der ersten Kugel des Kaliapparates durch salpetrige Säure gelb gefärbt erschien. Bei den Stickstoffbestimmungen machte sich dieser Fehler weniger geltend, obwohl auch hier, den Kohlenstoffbestimmungen entsprechend, zuweilen etwas zu niedrige Zahlen gefunden wurden, da dieselben mit einer kleinen Menge Substanz (0.1 g), welche mit einer sehr langen Schicht Kupferoxyd sorgfältig gemischt wurde, ausgeführt werden konnten. Bei den Verbrennungen der normalen Derivate der Diazoessigsäure habe ich das Auftreten von salpetriger Säure nicht beobachtet.

Diese Analysen, welche mit Material aus drei getrennten Darstellungen ausgeführt wurden, ergeben also für das Pseudodiazocetamid dieselbe einfachste Zusammensetzung  $C_2H_3N_3O$  wie für das wirkliche Diazocetamid. Die Eigenschaften beider sind aber voneinander total verschieden.

Pseudodiazocetamid bildet ein äusserst feines, krystallinisches Pulver von einer prachtvoll feurigen, rein gelben Farbe, welches unter dem Mikroskop betrachtet aus sehr kleinen, mehr oder weniger regelmässig begrenzten, quadratischen Blättchen besteht. Dieselben lassen das Licht mit lebhaft gelber Farbe durchfallen und sind anisotrop. In kaltem Wasser, verdünnter Salzsäure und in Eisessig ist es schwer löslich und erleidet erst nach längerer Zeit durch Berührung mit diesen Körpern eine Zersetzung, welche sich durch Bildung von Stickstoffbläschen an den Wandungen der Gefässe bemerkbar macht. Auch bei Wintertemperatur lässt es sich nicht aus Wasser umkrystallisiren. In Alkohol, wie in Aether, Benzol u. s. w. ist es so gut wie unlöslich.

Pseudodiazocetamid, dessen einfachste Zusammensetzung, wie später erläutert werden wird, verdreifacht werden muss, röthet deutlich blaues Lackmuspapier, und zwar verhält es sich wie eine zweibasische Säure, indem zwei Atome Wasserstoff durch Metalle oder durch Ammonium vertreten werden können. Diese Salze sind zum Theil schwer löslich. Mit dem eigentlichen Diazocetamid theilt es nur die Eigenschaft, dass es, mit verdünnter Natronlauge übergossen, schon in der Kälte unter gleichzeitiger Entbindung von Stickstoff lebhaft Ammoniak entwickelt. Ein gelb gefärbtes Natronsalz bleibt zurück. Kocht man Pseudodiazocetamid mit Barytwasser, so scheidet sich unter Ammoniakentwicklung ein schwer lösliches Barytsalz aus. Von Jod wird es nur schwierig angegriffen und geht damit nicht in Dijodacetamid über. Erwärmt man es mit Wasser, so wird die gelbe Lösung unter Aufschäumen von Stickstoff in kurzer Zeit farblos und hinterlässt beim Verdunsten eine in mikroskopischen, anisotropen Blättchen krystallisirende farblose Substanz, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Dieselbe reagirt schwach sauer und ist in verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe sehr leicht löslich; beim Erwärmen damit wird Ammoniak abgespalten. Diese Substanz giebt mit Mercuronitrat einen weissen, beim Erhitzen wieder verschwindenden Niederschlag. Fehling'sche Lösung giebt zunächst eine rothe Färbung (Wirkung des Alkali); beim Kochen damit scheidet sich eine schwarzbraune Kupferverbindung aus. Ein ähnlicher Niederschlag entsteht durch Kochen mit Kupferacetat. Silbernitrat bewirkte in der Kälte keine Veränderung, beim Kochen damit wurde langsam Silber reducirt. Leider reichte das Material noch nicht aus, um diesen für die Constitution des Pseudodiazocetamids entscheidenden Körper genauer zu untersuchen.

Pseudodiazoacetamid verpufft nach längerem Trocknen im Vacuum, wenn man es in Schmelzröhrchen erhitzt, bei 132–133°. Das an der Luft auf einer porösen Platte getrocknete Produkt verpuffte nicht, sondern schmolz bei 170° unter völliger Zersetzung, nachdem bei 160° die gelbe Farbe dunkler zu werden begann. Auf dem Platinblech rasch erhitzt, verpufft es wie Schiesspulver. Erhitzt man den Körper stark im Reagensrohr, so wird unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes viel Blausäure entwickelt; gleichzeitig entsteht ein weisses Sublimat. Neutralisirt man die Lösung von Pseudodiazoacetamid in Wasser mit Ammoniak, so schlägt die hochgelbe Farbe der Flüssigkeit in hellgelb um. Das in derselben nun enthaltene Ammonsalz ist beträchtlich heller gelb gefärbt, als die ursprüngliche Säure. Auf Zusatz von Essigsäure wird die frühere Färbung wieder hergestellt. Pseudodiazoacetamid färbt Fehling'sche Lösung in der Kälte lebhaft grün (Diazoacetamid blutroth). Beim Kochen damit entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Silber und Quecksilber werden erst durch Kochen mit Pseudodiazoacetamid aus den Lösungen ihrer Salze reducirt.

#### Salze des Pseudodiazoacetamids.

Pseudodiazoacetamid-Ammonium,  $(C_2H_3N_3O)_3 \cdot 2NH_3$ , scheidet sich bei der oben angegebenen Behandlung von Diazoessigäther mit Ammoniak in citronengelben, nadelförmigen Krystallen aus.

7 g Diazoessigsäuremethyläther mit 60 cm 25 proc. Ammoniak im Rohr eingeschlossen, gaben nach 12 Tagen bei Winterkälte 0.8 g Pseudodiazoacetamidammonium. Die Bildung des Körpers schreitet nur ausserordentlich langsam vorwärts.

Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als durchsichtige, wohlausgebildete, rechtwinklig begrenzte Tafeln von rein gelber Farbe. Sie sind lebhaft anisotrop, löschen parallel ihren Kanten aus und gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. In kaltem Wasser ist dieses Salz ziemlich schwer löslich. Es lässt sich nicht umkrystallisiren, da die wässrige Lösung durch längeres Stehen Zersetzung erleidet. Trägt man den Körper in verdünnte kalte Natronlauge ein, so wird sofort Ammoniak abgespalten. Die trockene Substanz verliert im Vacuum über Schwefelsäure kein Ammoniak. Essigsäure fällt, wie schon erwähnt, aus der wässrigen Lösung die freie Säure. Pseudodiazoacetamidammonium schmilzt gegen 155° unter Gasentwicklung und völliger Zersetzung. Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es sehr lebhaft.

	Berechnet für (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> · 2NH <sub>3</sub>		Gefunden <sup>1)</sup>			
C <sub>6</sub>	72	25.00	26.49	26.48	—	— pCt.
H <sub>15</sub>	15	5.19	4.92	4.90	—	— »
N <sub>11</sub>	154	53.28	—	—	52.97	52.81 »

Aus diesem Ammoniumsalz lassen sich mit Leichtigkeit die übrigen Salze des Pseudodiazoacetamids darstellen.

Baryumacetat und Natriumnitrat geben zu der mässig concentrirten Lösung des Salzes gefügt keine Niederschläge. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht:

Pseudodiazoacetamidsilber, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O)<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O, als voluminöser, eigelber Niederschlag, welcher in Wasser fast unlöslich ist und beim Erwärmen damit sofort schwarz wird und Silber reducirt. Dieser überaus lichtempfindliche Körper bildet mikroskopische, gelb durchscheinende, schwach anisotrope Kryställchen, welche beim Erhitzen wie Schiesspulver verpuffen.

Der Gehalt an Silber und Stickstoff entspricht genau dem Verhältniss von 2 : 9. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure scheint der Körper noch 1½ Moleküle Krystallwasser zu enthalten, welche noch nicht direkt bestimmt werden konnten:

	Ber. f. (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> · Ag <sub>2</sub> + 1½ H <sub>2</sub> O		Gefunden		
N <sub>9</sub>	25.40	25.58	—	—	pCt.
Ag <sub>2</sub>	43.54	—	43.57	43.81	»

Pseudodiazoacetamid-Quecksilber, durch Füllen einer wässrigen Lösung von Pseudodiazoacetamid mit Mercuronitrat dargestellt, bildet ein sehr beständiges, grünlich gelbes Pulver, welches das Licht mit gelber Farbe durchfallen lässt und zwischen gekreuzten Nicols stark anisotrop erscheint. Es verpufft beim Erhitzen mit grosser Lebhaftigkeit. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich; die Lösung reducirt beim Kochen metallisches Quecksilber.

Das Kupfersalz, durch Kupferacetat gefällt, bildet einen rothbraunen, schwer löslichen Niederschlag, welcher das Licht in dünnen Schichten gelb durchscheinen lässt.

<sup>1)</sup> In Bezug auf diese Analysen gilt ganz besonders die bei dem Pseudodiazoacetamid selbst gemachte Anmerkung. Obgleich die Gesamtanalyse der Formel (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O)<sub>3</sub> · NH<sub>3</sub> viel besser Rechnung trägt,

	Berechnet	Gefunden
C <sub>1</sub>	25.7	26.5 pCt.
H <sub>2</sub>	4.8	4.9 »
N <sub>7</sub>	52.4	52.9 »

spricht das gefundene Verhältniss von Silber zu Stickstoff wie 2 : 9 des aus diesem Ammoniumsalze dargestellten Silbersalzes nachdrücklich zu Gunsten der Formel (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O)<sub>3</sub> · 2NH<sub>3</sub>.

Das Bleisalz, welches auf Zusatz von Bleinitrat ausgeschieden wird, ist hellgelb und in viel kaltem Wasser löslich.

Die Constitution des Pseudodiazoacetamids ist noch nicht festgestellt. Eine Reihe von analytischen Daten, welche durch die Zersetzung dieses Körpers und seines Ammoniumsalzes mittelst Salzsäure erhalten wurden, vermögen indessen einiges Licht über die verschiedenartigen Funktionen des Stickstoffs in dieser merkwürdigen Verbindung zu verbreiten.

Kocht man Pseudodiazoacetamid oder eines seiner Salze mit verdünnter Salzsäure, so entfärbt sich die Lösung unter Aufschäumen von Stickstoff und enthält reichliche Mengen von Chlorammonium. Beide wurden in der früher angegebenen Weise bestimmt. Sowohl beim Pseudodiazoacetamid wie bei seinem Ammoniumsalz ergab sich zunächst übereinstimmend die überraschende Thatsache, dass nur  $\frac{2}{3}$  des postulirten Diazostickstoffs als solcher abgespalten wird. Da nun die Zusammensetzung des Silbersalzes des Pseudodiazoacetamids gelehrt hat, dass die einfachste Formel  $C_9H_9N_3O_3$  wenigstens verdreifacht werden muss, so folgt daraus, dass von den neun Stickstoffatomen des Körpers nicht sechs sondern vier Atome in Gestalt zweier Diazo-  
gruppen  $(NN)_{II}$  vorhanden sind.

Pseudodiazoacetamid $C_9H_9N_3O_3$	berechnet auf $N_3$ N 32.9 pCt.	berechnet auf $N_4$ N 22.0 pCt.	gefunden N 20.4 pCt.
Pseudodiazoacetamid- Ammonium $C_6H_{15}N_{11}O_3$	N 29.1 pCt.	N 19.4 pCt.	N 18.6 pCt.

Die Platinbestimmungen ergaben weiter, dass bei der Zersetzung mit Salzsäure von den übrig bleibenden 5 Stickstoffatomen, ausser den 3 jedenfalls als Amide fungirenden, noch eines, also im ganzen 4 Stickstoffatome in Ammoniak übergeführt werden.

	berechnet auf $N_5$ pCt.	berechnet auf $N_4$ pCt.	gefunden pCt.
Pseudodiazoacetamid $C_9H_9N_3O_3$	27.7 N	22.0 N	(15.6 Pt) = 22.2 N
Pseudodiazoacetamid- Ammonium $C_6H_{15}N_{11}O_3$	33.9 N	29.1 N	(20.9 Pt) = 29.8 N

Pseudodiazoacetamid kann wieder in das normale Diazoacetamid übergeführt werden. Denn öffnet man ein Rohr, in welchem sich in der Kälte bereits Krystalle von Pseudodiazoacetamidammonium ausgeschieden haben, und lässt den ganzen Inhalt im Vacuum verdunsten, so beobachtet man, wie die verhältnissmässig schwer löslichen Krystalle in der Flüssigkeit allmählig verschwinden und sich bei weiterem Concentriren der Lösung nicht wieder ausscheiden. Untersucht man schliesslich den Rückstand, so findet man, dass derselbe in Wasser überaus leicht löslich ist und nur das echte Diazoacetamid  $\text{CHN}_2\text{CONH}_2$  enthält.

261. Th. Curtius und Franz Koch: Ueber Derivate der Diazobernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 1. Mai.)

Im Anschluss an die Arbeiten des einen von uns über Diazoessigsäure und ihre Derivate<sup>1)</sup>; haben wir gemeinschaftlich die Einwirkung von salpetriger Säure auf Asparaginsäureäther untersucht und geben vorläufig eine kurze Zusammenfassung der bis jetzt gewonnenen Resultate.

Chlorhydrate der Asparaginsäureäther.

Salzsaure, zweifach alkylierte Asparaginsäureäther von der Zusammensetzung

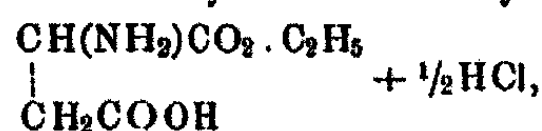
$$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{R}_1 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{R} \end{array} \quad \left( \text{HCl} \text{ entstehen durch nachhaltige} \right.$$

Behandlung von Asparaginsäure mit kochendem Alkohol und Salzsäuregas. Bei niedriger Temperatur erhält man Chlorhydrate der einfach alkylierten Aether. Erstere krystallisiren schlecht und sind überaus hygroskopisch, letztere scheiden sich als gut krystallisirende Verbindungen sofort aus.

Allein die doppelt alkylierten Aether geben beständige Diazoverbindungen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2230; XVII, 953.

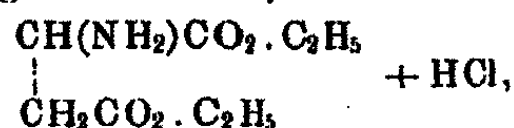
## Asparaginsäuremonäthyläther-Chlorhydrat,



krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 199°.

	Berechnet	Gefunden	
HCl	10.2	10.5	10.6 pCt.

## Asparaginsäurediäthyläther-Chlorhydrat,



krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 95° erweichen. Dieses Salz ist so hygroskopisch, dass es an der Luft nach wenigen Augenblicken zerfliesst.

	Berechnet	Gefunden	
HCl	16.2	16.9	pCt.

Asparaginsäuredimethyläther-Chlorhydrat kann nur schwierig krystallisirt erhalten werden. Es scheidet sich aus Alkohol in glänzenden Prismen aus, welche sehr hygroskopisch sind.

Mit der Untersuchung der freien Aether, über welche noch so gut wie nichts bekannt ist, sind wir ebenfalls beschäftigt, um ihre Eigenschaften mit denjenigen der Glycocolläther zu vergleichen.



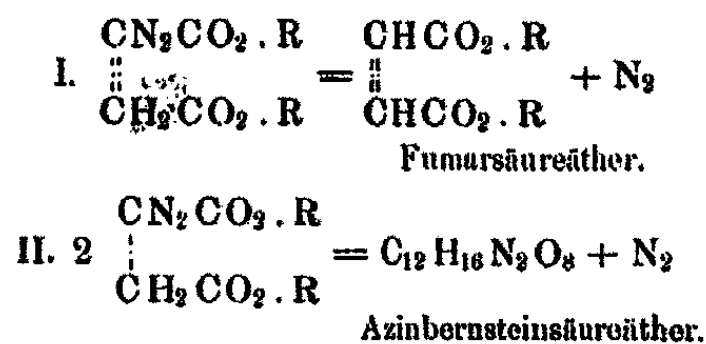
Zur Darstellung des Diazobernsteinsäureäthers wurde das Rohprodukt verwandt, welches man erhält, wenn man die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Lösung der Asparaginsäureäther auf dem Wasserbade eindampft und den zurückbleibenden Syrup wenigstens drei Monate lang über Aetzkali stehen lässt, um überschüssige Salzsäure möglichst vollkommen zu entfernen. Die Lösung des Diäthyläthers erstarrt bald zu einer sich fettig anfühlenden Masse von kugelförmig gestalteten Nadelbüscheln; der Dimethyläther erhärtet erst nach längerer Zeit zu einem Gemenge nadelförmiger Krystalle. Eine Probe dieser Verbindungen darf in Eiswasser gelöst auf Zusatz von Natriumnitrit zunächst keine Veränderung zeigen. Da dieser Fall erst dann eintritt, wenn kein Ueberschuss von Säuren mehr vorhanden ist, setzt man zu den Lösungen der salzsauren Aether vor der Behandlung mit Natriumnitrit zweckmässig jedesmal eine geringe Menge Soda.

Ungefähr gleiche Moleküle von der betreffenden Verbindung und von Natriumnitrit werden in möglichst wenig Eiswasser gelöst und in einem Scheidetrichter zusammengossen. Auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, welche als wasserentziehendes Mittel wirkt, beobachtet man die Ausscheidung von Diazobernsteinsäureäther in Gestalt einer dichten gelben Trübung, welche durch Schütteln mit reinem Aether sofort aufgenommen wird. Diese Operation wiederholt man solange, bis die Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz von Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt, mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und längere Zeit über Chlorcalcium getrocknet. Die Hauptmenge des Aethers wird dann abdestillirt und das in reichlicher Menge zurückbleibende gelbe Oel gänzlich davon befreit, indem man einen Strom trockner, auf 30—40° erwärmter Luft längere Zeit hindurchstreichen lässt.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen eine Methode aufzufinden, um Diazobernsteinsäureäther aus diesen Rohprodukten in reinem Zustande darzustellen. Der rohe Methyl- und Aethyläther bildet ein neutral reagirendes, dunkelcitronengelbes Oel, ersterer von schwachem, letzterer von stärkerem angenehmen ätherischen Geruch. Mit Wasserdämpfen sind diese Aether nur partiell unzersetzt flüchtig; ein Theil zerfällt dabei in Stickstoff und Fumarsäureäther, welcher letzterer das übergangene Destillat noch mehr verunreinigt, da derselbe ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Nur etwa dreiviertel des Rohproduktes besteht nach den Bestimmungen des Diazostickstoffs durch Kochen mit verdünnter Säure aus Diazobernsteinsäureäther. Die verunreinigenden Bestandtheile sind hauptsächlich Fumarsäureäther, daneben (wahrscheinlich Aepfelsäureäther) Alkohol und ein stickstoffhaltiger Aether, welcher später als Azinbersteinsäureäther beschrieben werden wird. Man kann die unreinen Aether nur kurze Zeit unverändert aufbewahren. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad zersetzen sie sich sehr schnell.

Das Verhalten des Diazobernsteinsäureäthers gegen Wasser, Säuren, Alkalien, Ammoniak, Halogene u. s. w. stimmt, soweit es bis jetzt untersucht worden ist, mit dem des Diazoessigäthers in allen wesentlichen Punkten überein, nur ist erstere Verbindung, wenigstens das Rohprodukt, im allgemeinen weniger beständig. Der Stickstoff kann auf zweierlei Art eliminirt werden. Entweder (I.) tritt er vollständig aus (z. B. durch Kochen mit Wasser, Säuren) oder (II.) in der Weise, (z. B. durch freiwillige Zersetzung), dass zwei Moleküle Diazobernsteinsäureäther je ein Atom Stickstoff verlieren und eine stickstoffhaltige Verbindung (Azinbersteinsäureäther) bilden, welche nicht mehr die charakteristischen Eigenschaften einer Diazoverbindung besitzt.





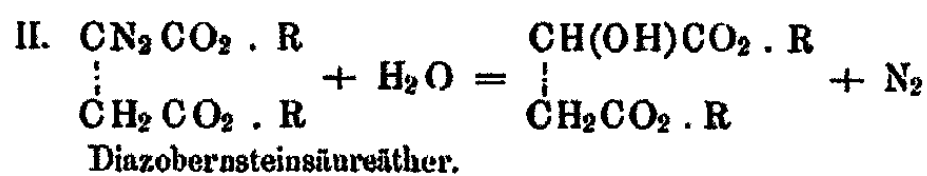
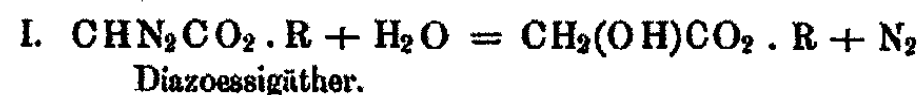
Durch Kochen mit Wasser zerfällt Diazobernsteinsäureäther in Stickstoff und Fumarsäureäther (nach obiger Gleichung I).

Der Versuch wurde in der Weise angestellt, dass roher Diazobernsteinsäuredimethyläther mit viel Wasser am Rückflusskühler gekocht wurde, bis kein Stickstoff mehr entwich und die Flüssigkeit nahezu entfärbt erschien. Letztere war nach dem Erkalten mit glänzenden, farblosen Prismen erfüllt. Dieser Körper ist Fumarsäuredimethyläther. Er wurde mit Dampf vollständig übergetrieben und mittelst Aether dem Wasser leicht entzogen. Aus Aether krystallisirte die Verbindung in grossen, dreieckigen Tafeln oder in feinen Prismen, welche bei 100—102° schmelzen.

	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden
C <sub>6</sub>	72	50.00	49.96 pCt.
H <sub>8</sub>	8	5.55	5.56 »

Alle Eigenschaften wurden mit den bekannten des Fumarsäuredimethyläthers übereinstimmend gefunden. Hinzufügen können wir noch, dass der mit Wasserdämpfen verflüchtigte, nicht unangenehm, schwach aromatisch riechende Aetherschmerzhaft, rothe Anschwellungen an Augenlidern, Stirn und Nase erzeugt.

Nach Analogie der Zersetzung des Diazoessigäthers durch Wasser in Stickstoff und Glycolsäureäther hätte man erwarten dürfen, dass auch hier unter Wasseraufnahme Aepfelsäureäther gebildet würde.

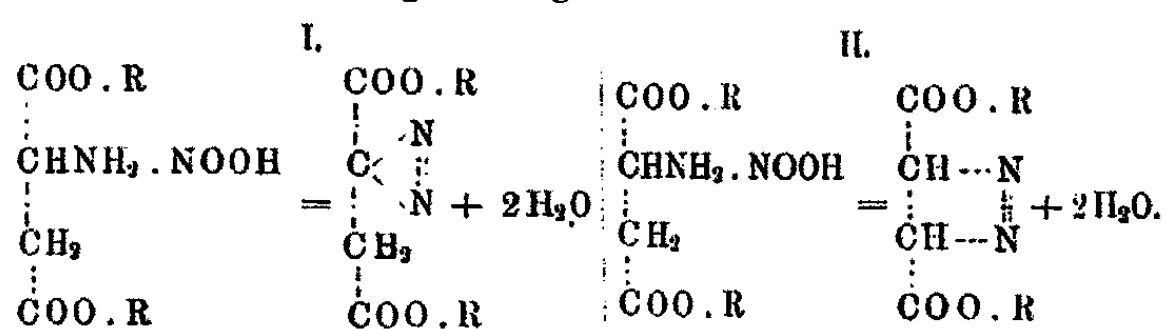


Wir haben in der That stets zu wenig Fumarsäureäther erhalten und vermuthen, dass die Reaktion partiell im Sinne der Gleichung II verläuft. Aus syrupösen Bestandtheilen der Mutterlauge haben wir Aepfelsäure noch nicht isolirt.

Jod wird von Diazobernsteinsäureäther unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung in grossen Mengen aufgenommen.

Obgleich wir Diazobernsteinsäureäther noch nicht im reinen Zustande haben darstellen können, gelang es uns doch leicht in dem Aethyläther durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak ein Oxäthyl gegen Amid umzutauschen, wodurch wir eine vortrefflich charakterisirte, feste Verbindung, Diazosuccinaminsäureäther gewannen, welche nach den Analysen die Zusammensetzung  $C_6H_9N_3O_3$  besitzt. Wir glauben daher, für den Diazobernsteinsäureäthyläther die empirische Formel  $C_8H_{12}N_3O_4$  mit Sicherheit annehmen zu dürfen. Jedenfalls geht aus der Zusammensetzung des Diazosuccinaminsäureäthers hervor, dass Diazobernsteinsäureäther, wie Diazoessigäther aus dem Nitrit des zugehörigen Amidoäthers durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entsteht.

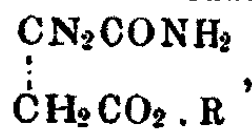
Eine derartige Wasserabspaltung kann aber bei dem salpetrigsauren Asparaginsäureäther auf zweierlei Art, im Sinne der beiden nachstehenden Gleichungen erfolgen:



Welche von beiden Formeln der Constitution des Diazobernsteinsäureäthers in der That entspricht, ist noch nicht ermittelt. Das Dijodsubstitutionsprodukt wird darüber Aufschluss geben. Die Bildung von Fumarsäureäther scheint für die zweite Formel zu sprechen, während das ganze übrige Verhalten der Verbindung es sehr wahrscheinlich macht, dass die Diazogruppe  $(\text{N}=\text{N})^{\text{II}}$  wie in der Diazoessigsäure nur mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, die Diazobernsteinsäure demnach ebenfalls durch das Radical  $\left( \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} \right)^{\text{II}}$  charakterisirt wird.

Um Umständlichkeiten zu vermeiden, haben wir im Verlaufe dieser Abhandlung die Zusammensetzung der zu besprechenden Verbindungen stets im Sinne der wahrscheinlicheren Constitutionsformel I ausgedrückt.

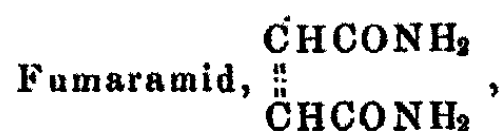
Diazosuccinaminsäureäther,



entsteht durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureäther.

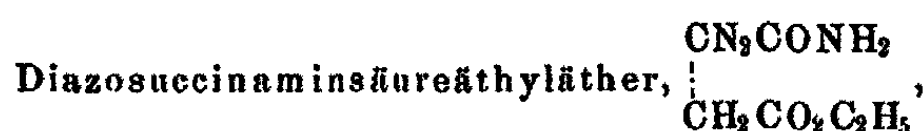
10 g roher Diazobernsteinsäureäthyläther wurden mit etwa 80 ccm 25proc. Ammoniak im Rohr eingeschlossen und der Winterkälte ausgesetzt. Nach fünf Tagen hatte sich eine beträchtliche Menge krystallinischer Substanz ausgeschieden, welche von der Flüssigkeit getrennt wurde. Dieselbe bestand aus gelben Blättchen (Diazosuccinaminsäureäther) mit einem bräunlichen, sandigen Pulver untermischt (Fumaramid). Die abgossene Flüssigkeit wurde 15 Mal mit Aether ausgeschüttelt, wodurch erhebliche Mengen eines gelben, krystallinischen Körpers aufgenommen wurden, welcher sich mit der im Rohr freiwillig ausgeschiedenen Diazoverbindung als identisch erwies. Die mit Aether behandelte wässrige Lösung erstarrte im Vacuum zu einer dunkelgelben, schlecht krystallisirenden Masse (vermuthlich Diazosuccinamid). Wir haben dieselbe noch nicht untersucht.

Durch Auskochen mit trockenem Aether wurde der Diazosuccinaminsäureäthyläther schnell und vollkommen vom Fumaramid getrennt. Letzteres, aus dem den Diazobernsteinsäureäther verunreinigenden Fumarsäureäther hervorgegangen, wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle rein gewonnen.



krystallisirt bei langsamem Abkühlen aus kochendem Wasser in kleinen weissen Nadelbüscheln, welche bei 232° schmelzen.

Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			Gefunden	
C <sub>4</sub>	48	42.10	42.21	— pCt.
H <sub>6</sub>	6	5.26	5.07	— „
N <sub>2</sub>	28	24.57	—	24.46 „



krystallisirt aus Aether in zolllangen, dünnen Prismen von hellgoldgelber Farbe, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>			Gefunden	
C <sub>6</sub>	72	42.10	42.21	— — pCt.
H <sub>9</sub>	9	5.26	5.14	— — „
N <sub>3</sub>	42	24.57	—	24.41 24.99 „

Die Krystalle schmelzen bei 110—112° unter Gasentwicklung, verpuffen aber bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech. Sie werden nur schwierig von kaltem, etwas leichter von kochendem Aether aufgenommen. In Eiswasser sind sie ziemlich schwer, in heissem Wasser



und Alkohol leicht löslich und können daraus unzersetzt umkrystallisiert werden. Diazosuccinaminsäureäthyläther wird durch mehrmaliges Aufkochen mit ganz reinem Wasser nicht zersetzt! Vor und nach dem Kochen reagirte die gelbe Lösung vollkommen neutral, entfärbte sich nicht und entwickelte keine Spur von Stickstoff. Gegen Säuren und Alkalien ist die Verbindung dagegen äusserst empfindlich. Sogar kalte Essigsäure führte schon in grosser Verdünnung Zersetzung unter Entfärbung und Stickstoffentwicklung herbei, ebenso die Halogene. Durch verdünnte Natronlauge wird bereits in der Kälte Stickstoff und Ammoniak abgespalten. Kocht man den Körper damit, so lässt sich leicht Alkohol nachweisen.

Diazosuccinaminsäureäther reducirt unter Zersetzung Silber und Kupfer aus neutralen Salzlösungen schon in der Kälte. Aus einer Lösung von Kupferacetat wird Kupferoxydul niedergeschlagen. Fehling'sche Lösung wird dagegen auch beim Kochen nicht reducirt.

Azinbernsteinsäuremethyläther,  $C_{12}H_{16}N_2O_8$ .

Lässt man rohen Diazobernsteinsäuremethyläther einige Tage stehen, so kann man sehr bald eine schwache, continuirliche Stickstoffentwicklung beobachten, während die Flüssigkeit immer ölig wird. Mischt man nach einiger Zeit etwa 2 Volumen Aether zu, so scheidet sich alsbald eine reichliche Menge von weissen, nadelförmigen Krystallen aus. Dieselbe Verbindung findet sich auch, und zwar in nicht unerheblicher Menge, wenn man den rohen Diazoäther mit Wasser kocht, in der eingeengten Mutterlauge vor, nachdem der Fumarsäureäther mit Wasserdämpfen übergetrieben worden ist. Der Körper hat sich in diesem Falle vermuthlich schon während des Trocknens des frisch bereiteten Rohproduktes gebildet.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt der Verbindung nicht mehr. Die Analysen ergaben Zahlen, welche zunächst die Formel  $C_6H_8NO_4$  mit Sicherheit erkennen lassen.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
			I.	II.	III.	
$C_6$	72	45.57	45.67	45.66	—	
$H_8$	8	5.06	5.16	5.20	—	„
$N$	14	8.86	—	—	8.92	„

Die einfachste Zusammensetzung des neuen Körpers ist also gleich der des Diazobernsteinsäuremethyläthers weniger 1 Atom Stickstoff. Da aber der Stickstoff als Gas austritt, sind an der Bildung des Körpers wenigstens zwei Moleküle Diazoverbindung betheilig, und zwar müssen die beiden Moleküle sich miteinander vereinigen, da ein Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_8NO_4$  nicht denkbar ist. Es

folgt daraus, dass die gefundene Formel wenigstens zu verdoppeln ist und die Reaktion nach der Gleichung

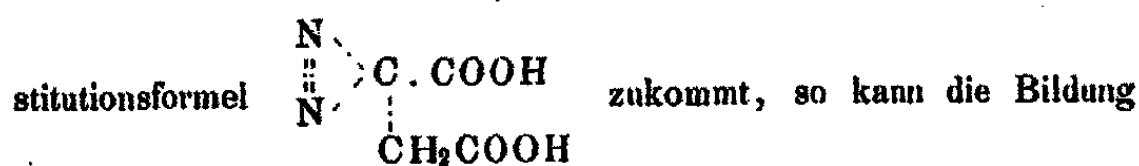


Dieser Körper ist keine Diazoverbindung mehr. Er ist farblos und liefert weder beim Kochen mit Säuren noch mit Alkalien Stickstoff oder Ammoniak. Kocht man ihn mit Barytwasser, so geht Methylalkohol fort und ein selbst in kochendem Wasser schwer lösliches Barytsalz scheidet sich aus von der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba}_2$ .

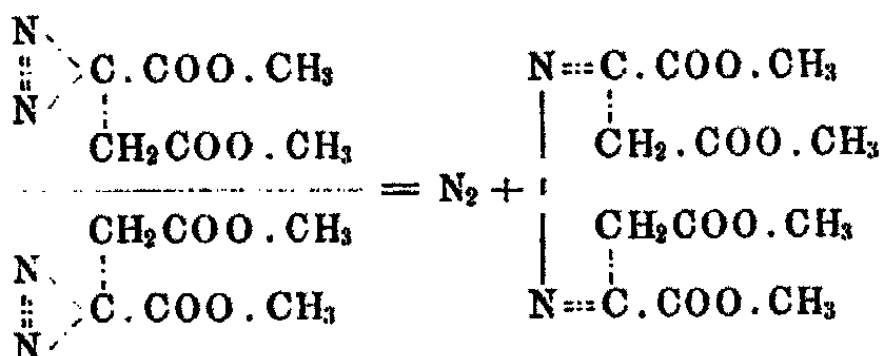
	Berechnet		Gefunden
Ba <sub>2</sub>	274	51.70	51.67 pCt.

Die ursprüngliche Verbindung repräsentirt also den Methyläther einer vierbasischen Säure.

Wenn wir nun annehmen, dass der Diazobernsteinsäure die Con-



eines Körpers aus Diazobernsteinsäuremethyläther von der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ , welcher noch 4 methylierte Carboxylgruppen enthält, im Sinne der nachstehenden Gleichung gedacht werden. Denn die Wasserstoffbestimmungen beweisen, ganz abgesehen davon, dass der Körper unmöglich während seiner Entstehung Wasserstoff aufgenommen oder verloren haben kann, dass in der Verbindung noch vier Wasserstoffatome ausser den zwölf, vier Methylgruppen angehörig vorhanden sind. Die Annahme, dass die beiden Stickstoffatome der Verbindung mit Wasserstoff in irgend einer Weise zu Imid- oder Amidgruppen zusammengetreten sind, bleibt daher ausgeschlossen.



2 Moleküle Diazobernsteinsäureäther = Azinbernsteinsäureäther + N<sub>2</sub>

Ein Körper von dieser Constitution würde betrachtet werden können als aus zwei Molekülen Bernsteinsäuredimethyläther bestehend, in welchen die beiden Wasserstoffatome je eines Methylens durch zwei

Affinitäten eines dreiwertigen Stickstoffatoms ersetzt sind, während die übrigbleibenden Angriffspunkte der beiden Stickstoffatome sich unter einander sättigen. Andererseits kann man die Verbindung auch als Hydrazin  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  auffassen, in welchem die Wasserstoffatome durch zwei Bernsteinsäurereste  $\left( \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array} \right)^{\text{II}}$  vertreten sind.

Wir wollen die der Verbindung zu Grunde liegende Säure mit dem Namen »Azinbernsteinsäure« bezeichnen.

Azinbernsteinsäuremethyläther krystallisiert aus Wasser und Alkohol in zarten, weissen, seideglänzenden Krystallbüscheln, welche aus langen, stark anisotropen Prismen bestehen. In kochendem Aether sind dieselben wie auch in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich; in der Hitze nehmen die beiden letzteren Lösungsmittel den Körper leicht auf. Die wässrige Lösung reagiert neutral, wird aber durch anhaltendes Kochen allmählig unter Bildung von freier Azinbernsteinsäure zersetzt. Azinbernsteinsäuremethyläther schmilzt unzersetzt zwischen  $149$  und  $150^\circ$ ; er ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Azinbernsteinsäure selbst ist noch nicht näher untersucht worden. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, kann durch Aether der wässrigen Lösung nicht entzogen und nur schwierig zum Krystallisiren gebracht werden. Ihre Salze sind fast sämmtlich schwerlöslich. Besonders charakteristisch ist in dieser Beziehung das Baryumsalz.

Azinbernsteinsaures Baryum,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba}_2$ , (bei  $150^\circ$ ) scheidet sich als gelblich weisses, feines Pulver ab, wenn man den Methyläther kurze Zeit mit Barytwasser kocht. Das Salz ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verglimmt es.

Die Untersuchungen über die Diazobernsteinsäure, Diazosuccinaminsäure und Azinbernsteinsäure werden fortgesetzt.

**202. Th. Curtius: Entstehung von Azinbernsteinsäureäther aus Diazoessigäther.**

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

(Eingegangen am 1. Mai.)

Im Interesse der gleichzeitig mit dieser Abhandlung veröffentlichten Untersuchungen von Franz Koch und mir »über Derivate der Diazobernsteinsäure«, insbesondere über den sogenannten »Azinbernsteinsäureäther«, möchte ich kurz auf einige Beobachtungen hinweisen, welche ich über die Zersetzung von Diazoessigäther durch Erhitzen für sich gemacht habe, obwohl dieselben noch nicht abgeschlossen sind.

Früher<sup>1)</sup> habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass, wenn es gelänge den Stickstoff im Diazoessigäther zu eliminiren, ohne dass die Verbindung mit anderen Körpern in Reaction tritt, zwei Moleküle nach der Gleichung



zu Fumarsäure- oder Maleinsäureäther zusammentreten würden.

Das Experiment bestätigte diese Vermuthung nur in soweit, als unter gleichzeitiger Vereinigung mehrerer Moleküle der Verbindung allerdings Stickstoff austritt, ein Theil desselben aber in dem resultirenden Körper erhalten bleibt.

Erhitzt man Diazoessigäther anhaltend auf dem Wasserbade, so kann man in der Flüssigkeit keine Entwicklung von Gasblasen beobachten, wird der Apparat aber mit einem Gasleitungsrohr versehen, so bemerkt man alsbald, dass dennoch sehr langsam Stickstoff entbunden wird. Diese Gasentwicklung wird gesteigert, sobald die Wasserbadtemperatur um 10–20° überschritten wird und geht etwa 10° unter dem Siedepunkt des betreffenden Aethers in einen continuirlichen, lebhaften Strom über.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass eine abgewogene Menge von reinem Methyl- oder Aethyläther im Oelbad auf 120–130° erhitzt, und der austretende Stickstoff gemessen wurde.

(Siehe nebenstehende Tabelle auf Seite 1303.)

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass gerade  $\frac{3}{4}$  des Stickstoffs als Gas austritt, oder dass 4 Moleküle Diazoessigäther im Sinne der Gleichung:



3 Moleküle Stickstoff verlieren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 956.

Substanz	Ange- wandte Menge	Temperatur	berechnet auf die Aus- scheidung des Gesamt- Stickstoffs	berechnet auf einen Verlust von $\frac{3}{4}$ des Stick- stoffgehaltes	gefunden  N
Aethyläther $\text{CHN}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	5.3 g	130—135°	1039 ccm N	772 ccm N	790 ccm
Aethyläther $\text{CHN}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	7.0 g	130°	1372 ccm N	1027 ccm N	1050 ccm
Methyläther $\text{CHN}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	5.0 g	115—120°	1115 ccm N	836 ccm N	825 ccm

Die so gewonnenen, neutral reagirenden, stickstoffhaltigen Aether lassen sich nicht zum Krystallisiren bringen. Kocht man dieselben mit Barytwasser, so werden sie unter Abspaltung der betreffenden Alkohole rasch verseift und es resultirt das äusserst schwer lösliche Barytsalz der zugehörigen Säure.

Letzteres wurde durch wiederholtes Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Füllen durch Barytwasser sorgfältig gereinigt, bei 150° getrocknet und der Analyse unterworfen. Hierbei ergab sich die erwartete Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba}_2$ .

	Berechnet		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	
$\text{C}_8$	96	18.1	—	18.5	—	—	—	pCt.
$\text{H}_4$	4	0.7	—	1.0	—	—	—	»
$\text{N}_2$	28	5.3	5.7	—	—	—	—	»
$\text{Ba}_2$	274	51.7	—	—	51.4	51.8	51.6	»

Die analysirten Proben waren auf verschiedenen Wegen bereitet worden; und zwar I., II. und IV. durch Erhitzen des Aethyl-, III. des Methyl-, V. des Methyläthers unter Zusatz eines gleichen Volumens Toluol.

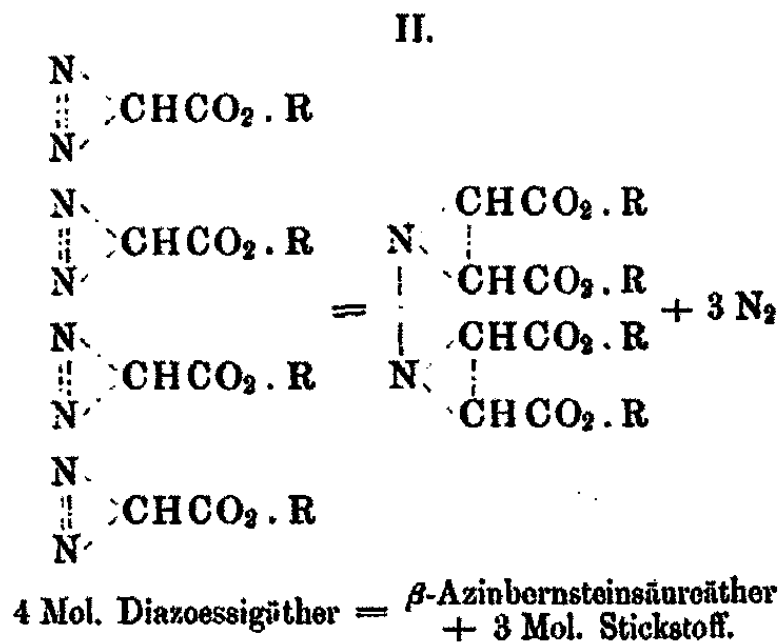
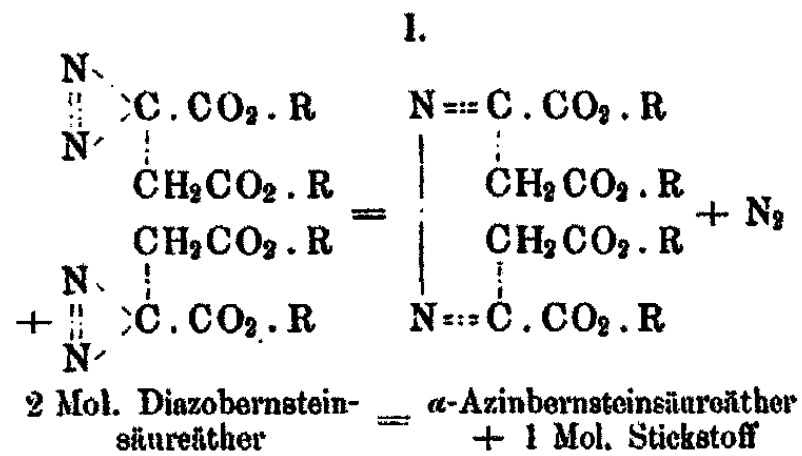
Dieses Barytsalz,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba}_2$ , und der zugehörige Methyläther,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ , haben also dieselbe Zusammensetzung, wie die entsprechenden von Koch und mir aus Diazobernsteinsäure dargestellten sogenannten Azinverbindungen. Die aus Diazobernsteinsäure und aus Diazoessigsäure gewonnenen Produkte sind in der That ihrem ganzen Verhalten nach einander so ähnlich (die Barytsalze sind gar nicht von einander zu unterscheiden), dass man sie für identisch halten würde, wenn nicht der Methyläther der aus Diazobernsteinsäure



gewonnenen Azinbernsteinsäure ein leicht krystallisirender Körper (Schmp. 149—150°) wäre, der Methyläther der aus Diazoessigsäure dargestellten Azinbernsteinsäure dagegen stets in Form eines Syrups erhalten würde. Alle übrigen Eigenschaften des früher beschriebenen Azinbernsteinsäureäthers sind auch für die aus Diazoessigsäure gewonnene Verbindung gültig, so dass dieselben hier nicht wiederholt zu werden brauchen.

Beide Körper scheinen also doch nicht dieselbe, sondern nur eine ähnliche Constitution zu besitzen, sie mögen deshalb vorläufig als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azinbernsteinsäuren unterschieden werden. Eine einfache Deutung ihrer constitutionellen Verschiedenheit kann durch die Annahme gegeben werden, dass in der aus Diazobernsteinsäure dargestellten  $\alpha$ -Verbindung die Stickstoffatome an Kohlenstoffatome derselben ursprünglichen Methylengruppen, in der  $\beta$ -Azinbernsteinsäure dagegen an Kohlenstoffatome verschiedener Methylengruppen gebunden sind.

Nachstehende Gleichungen mögen diese Anschauung interpretiren:



Ob die Azinbernsteinsäuren in der That diese Constitution besitzen, muss erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

## 263. Ad. Claus: Einige Beiträge zur Kenntniss des Chinolins.

(Eingegangen am 23. April.)

Während es bis jetzt noch nicht gelungen ist, ausser dem von mir und Istel<sup>1)</sup> beschriebenen Dijodchinolin, Additionsprodukte mit den einfachen Halogenen direkt aus dem Chinolin darzustellen, und während nach den Versuchen von La Coste<sup>2)</sup> auch das salzsaure Salz des Chinolins ein fassbares Additionsprodukt mit Brom nicht liefert, führen bestimmte Derivate des Chinolins demgegenüber auffallend leicht und glatt zu derartigen Additionsprodukten mit 2 Atomen Halogen. — Es gilt das zunächst für gewisse Halogenalkyl-Additionsprodukte, die einerseits in wässriger Lösung auf Zusatz von wässriger Halogenlösung die neuen Verbindungen sofort in Form von klumpigen Aggregaten fallen lassen, andererseits beim Versetzen ihrer Lösungen in Chloroform mit den Chloroformlösungen der Halogene entweder direkt, oder beim langsamen Eindunsten die gewünschten Verbindungen meist in sehr schönen Krystallen liefern. — Herr Zeeh ist schon seit einiger Zeit mit der Darstellung und der näheren Untersuchung einer ganzen Reihe von derartigen Verbindungen beschäftigt: Nun finde ich im vorletzten Heft dieser Berichte eine solche Verbindung, das Chinolinmethyltribromid, von Herrn Ostermayer<sup>3)</sup> aus Chinolinmethylchlorid durch Einwirkung von Brom in alkoholischer Lösung erhalten, beiläufig erwähnt, und dieses veranlasst mich, über unsere Versuche, wenn dieselben auch noch zu keinem Abschluss gekommen sind, schon jetzt kurz zu berichten, um uns die Fortsetzung derselben in der von uns eingeschlagenen Richtung zu wahren.

Wir haben unsere Versuche bisher namentlich mit Benzyl- und Aethyl-Additionsprodukten des Chinolins ausgeführt, beabsichtigen aber dieselben auch auf Propyl-derivate auszudehnen, hauptsächlich in der Absicht, die verschiedenen analogen Verbindungen, da sie meist in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden können, zur krystallographischen Untersuchung zu bringen.

Die im folgenden angeführten Verbindungen haben wir alle so dargestellt, dass die entwässerte Halogenalkyl-Verbindung, in Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge (1 Molekül) des Halogens, ebenfalls in Chloroform gelöst, versetzt wurde.

Brombenzyl-Chinolin-Bibromid,  $C_9H_7N \cdot C_7H_7Br \cdot Br_2$ , krystallisirt sofort aus der Chloroformlösung in grossen, glänzenden,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 324.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 914.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 594.

orangeröthen Säulen; dieselben können aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Doch tritt dabei immer theilweise Zersetzung ein, und wenn man lange Zeit mit Alkohol kocht, oder mehrmals unter Erneuerung des Alkohols eindampft, dann ist schliesslich alles addirte Brom, unter Bildung von Bromal, entzogen, und man erhält wieder das reine Chinolinbenzylbromid. — In Wasser ist die Verbindung unlöslich: Kocht man damit auf, so schmilzt sie zu einem dunkelrothen Oel, das beim Erkalten zu einer amorphen harten Masse erstarrt: Setzt man das Kochen fort, so entwickelt sich Brom, und ein Theil des Chinolinbenzylbromids wird regenerirt (es wird durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhalten), ein anderer Theil bleibt aber auch nach stundenlangem, anhaltenden Kochen ungelöst als Harz zurück, doch sind wir noch nicht in der Lage, zu sagen, ob dieser Theil nicht schliesslich auch wieder in die ursprüngliche Benzylbromidverbindung übergeführt wird. — Beim Kochen mit Alkalien erfolgt sofort lebhaftere Reaktion, selbstverständlich ohne Bromentwicklung, und dabei scheidet sich ein intensiv roth gefärbtes Oel ab, das ebenfalls in der Kälte zu einer spröden Masse erstarrt. Diese Reaktion, die wir in ganz ähnlicher Weise bei allen derartigen Verbindungen beobachten konnten, ist es namentlich, die mich interessirt, und deren eingehendere Untersuchung ich mir hiermit vorbehalte.

Die Krystalle des Brombenzyl-Chinolin-Bibromid schmelzen constant bei 100° C. (uncorr.): Eine Brombestimmung liess finden: 51.82 pCt.; berechnet: 52.18 pCt. Brom.

Brombenzyl-Chinolin-bijodid krystallisirt in prachtvollen, dunkelvioletten Nadeln, die beständiger sind als die entsprechende Bromverbindung, und aus Alkohol z. B. wiederholt umkrystallisirt werden können, ohne bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Beim Kochen mit Wasser entwickeln sie jedoch auch bald Jod. Ihr Schmelzpunkt ist 109—110° C. (uncorr.).

Brombenzyl-Chinolin-bichlorid bildet intensiv schwefelgelbe, lange, dünne Nadeln, die bei 80° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Additionsprodukte des Chinolinbenzylchlorids mit Halogenen scheinen in Chloroform leichter löslich zu sein. Wir haben bis jetzt schön krystallisirt erhalten nur:

Das Chlorbenzyl-Chinolin-bibromid in schönen grossen Säulen, welche der entsprechenden Brombenzylverbindung der Form nach sehr ähnlich sind, aber eine ganze verschiedene, nämlich hellorange-gelbe, Farbe haben und bei 91—92° C. (uncorr.) schmelzen.

Uebrigens nicht blos die Halogenalkyladditionsprodukte des Chinolins geben diese Additionen mit Halogenen, sondern auch die entsprechenden Nitrate, Sulfate u. s. w. So habe ich z. B. schon

ein Bromadditionsprodukt des Chinolinäthylnitrates<sup>1)</sup> (durch Umsetzung von Chinolinäthylbromid mit Silbernitrat dargestellt) erhalten können.

Den im Vorstehenden mitgetheilten Erfahrungen gegenüber lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob nicht auch die Halogenalkyladditionsprodukte der Chinaalkaloide einer gleichen Reaktion fähig seien.

In der That ist dieses der Fall, und sowohl aus den Verbindungen der Chinaalkaloide mit 1 Molekül, wie auch mit 2 Molekülen Halogenalkyl habe ich derartige Halogenadditionen erhalten. Auch ihre Untersuchung behalte ich mir vor.

In gleicher Weise vereinigt sich die Chinolincarbonsäure leicht mit den Halogenen. Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Muchall die Brom- und Jodverbindungen bis jetzt dargestellt.

Das Cinchoninsäurebibromid fällt als compacter, gelbrother Niederschlag aus, wenn man die wässrige Lösung der Säure mit Brom oder Bromwasser versetzt. Beim Erwärmen löst sich der Niederschlag auf und bei Gegenwart von etwas überschüssigem Brom krystallisiren während des Erkaltens lange rothe Nadeln aus: Eine Entwicklung von Bromwasserstoff erfolgt nicht. Gut abgepresst und zur Entfernung der letzten Spuren noch mechanisch anhaftenden Broms einige Tage über Aetzkalk getrocknet, zeigt die Verbindung die Zusammensetzung  $C_9H_9N \cdot CO_2H \cdot Br_2$ .

Gefunden 48.04 pCt. Br; berechnet 47.87 pCt. Br.

Das Bibromid schmilzt bei 188° C. (uncorr.) zu einer rothen Flüssigkeit; die Bindung der Bromatome ist keine sehr feste. Schon beim Kochen mit Wasser findet eine continuirliche Entwicklung von Bromdämpfen statt, und die schliesslich farblose Lösung enthält wieder freie Chinolincarbonsäure. Löst man das Cinchoninsäurebibromid in verdünnter Natronlauge und säuert dann, ohne erwärmt zu haben, mit Salzsäure an, so fällt ein Theil des Additionsproduktes wieder unverändert in Form des rothen Niederschlages aus. Erwärmt man die alkalische Lösung, so wird das Brom der Verbindung entzogen.

Das Chinolincarbonsäurebijodid wird auf gleiche Weise durch Fällen einer wässrigen Lösung der Säure mit einer Jod-Jodkaliumlösung erhalten; der sofort entstehende, anfangs braune Niederschlag verwandelt sich bald in schön grün metallisch glänzende Nadeln. Die Verbindung ist in kaltem Wasser und verdünntem Ammoniak fast unlöslich, beim Aufkochen mit Alkohol löst sie sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1278.

und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in stahlblau glänzenden Krystalltäfelchen. Beim Erhitzen beginnt die Verbindung erst gegen 200° C. Jod zu verlieren, und bei 242° C. erfolgt Schmelzen unter lebhafter Zersetzung.

Das Bijodid gleicht in seinem Verhalten dem oben beschriebenen Dibromid, nur erscheint es im Allgemeinen beständiger. Es ist schon längere Zeit anhaltendes Kochen mit Wasser nöthig, um die Zersetzung vollständig zu bewirken. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge erfolgt die Zersetzung schneller, man kann alsbald den Geruch von gebildetem Jodoform wahrnehmen. — Während die Formel  $C_9H_8N \cdot CO_2H \cdot J_2$  — 59.48 pCt. Jod berechnen lässt, wurden gefunden 59.43 pCt. Jod.

Auch das jüngst von mir und Muchall<sup>1)</sup> beschriebene Additionsprodukt der Chinolincarbonsäure mit Benzylbromid, sowie das daraus erhaltene Chinolinbenzylbetaïn<sup>1)</sup> geben mit Halogenen leicht Additionsprodukte; die Bromverbindung des letztgenannten Betaïns z. B. bildet orangerothe Nadelchen, welche bei etwa 180° C., jedoch unter Zersetzung, schmelzen.

Von besonderem Interesse dürfte es dem gegenüber sein, dass die Chinolin-*p*-Sulfonsäure und das von mir und Happ daraus dargestellte Chinolinäthylsulfobetaïn<sup>2)</sup> eine derartige Fähigkeit, Halogene zu addiren, nicht besitzen. Bei allen unsern darauf bezüglichen Versuchen, die in der gleichen Weise, wie die Versuche mit den entsprechenden Carbonverbindungen, angestellt wurden, haben wir immer nur die unveränderte Sulfonsäure, resp. das unveränderte Sulfobetaïn heraus krystallisirt erhalten.

Bei Fortsetzung der früher publicirten Untersuchungen<sup>3)</sup> über die blausauren Salze organischer Basen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn John<sup>4)</sup> vor einiger Zeit wieder aufgenommen hatte, haben wir auch das Chinolin und seine Derivate in den Kreis unserer Versuche gezogen, und wir sind dabei zur Kenntnissnahme einer Reaktion gelangt, die mir besonders bemerkenswerth und geeignet zu sein scheint, zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der alkylirten Derivate des Chinolins einen ganz wesentlichen Beitrag zu liefern. Indem ich mir vorbehalte, die verschiedenen, neu dargestellten blausauren Doppelverbindungen des Chinolins, Aethylchinolins u. s. w. im Zusammenhang mit den andern untersuchten Cyanverbin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 363 und 364.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 366.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 2737.

<sup>4)</sup> Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1884.

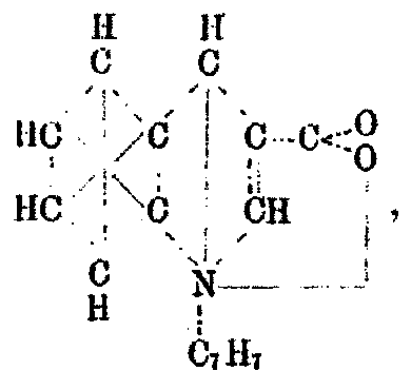
dungen in einer besonderen Mittheilung kurz zu beschreiben, beschränke ich mich hier auf die Besprechung dieser einen Reaktion.

Man wird sich erinnern, dass nach unsern früheren Untersuchungen die blausauren Salze primärer, secundärer und tertiärer Basen nicht für sich im festen Zustand darstellbar sind, dass dagegen die cyanwasserstoffsaurer Salze der quaternären Ammoniumoxyde (man nannte sie früher schlechtweg »Ammoniumbasen«) sehr wohl existiren, und dass dieselben am leichtesten und besten erhalten werden, wenn man die durch Umsetzung der Halogenalkyladditionsprodukte tertiärer Basen mit Silbersulfat dargestellten quaternären Ammoniumsulfate mit der äquivalenten Menge von Cyanbaryum zur Umsetzung bringt. In allen den Fällen, in denen durch Einwirkung von Silberoxyd aus den Ammoniumsalzen ein quaternäres Ammoniumoxydhydrat (in Aether unlöslich, in Wasser leicht löslich, beständiges kohlen-saures Salz bildend) entsteht, wird ein beständiges, durch Eindampfen der wässerigen Lösung darstellbares Ammoniumcyanid erhalten — und wir sind in der Lage den früheren Belegen noch eine ganze Reihe weiterer Belege hinzuzufügen. In allen anderen Fällen, in denen kein Ammoniumhydroxyd gebildet wird, in denen vielmehr, ebenso wie durch Silberoxyd, auch durch Kali die Zersetzung der Ammoniumhalogenverbindung leicht in der Kälte eintritt: in denen, wie ich das schon früher interpretirte, eine Abspaltung von Halogenwasserstoff erfolgen kann, da wird auch kein beständiges blausaures Salz erhalten, sondern dasselbe dissociirt beim Eindampfen und Eindunsten seiner wässerigen Lösung, ebenso wie beim Durchschütteln derselben mit Aether, in Cyanwasserstoff und die Base.

Wenn man Chinolinäthylsulfat — durch doppelte Umsetzung von Chinolinäthylbromid mit Silbersulfat erhalten — mit der berechneten Menge Cyanbaryum fällt, und vom Baryumsulfat abfiltrirt, so erhält man eine Lösung, die beim Eindampfen sofort Blausäure entwickelt, und aus welcher überhaupt ein festes blausaures Salz nicht, auch nicht durch Eindunsten im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure, zu erhalten ist! Schüttelt man die wässerige Lösung vor dem Erwärmen mit Aether, so tritt ebenfalls sofort Dissociation ein, und durch Ausschütteln der abgehobenen ätherischen Lösung mit wässriger Bromwasserstoffsäure erhält man eine wässerige Lösung, aus der beim Eindampfen das Ausgangsmaterial, Chinolinäthylbromid wieder resultirt! Wie mich deucht, eine neue Reaktion, welche die alkylirten Chinoline sehr charakteristisch von den Ammoniumhydroxyden unterscheidet!

Vor Kurzem<sup>1)</sup> theilte ich in Gemeinschaft mit Herrn Muchall mit, dass das Chinolinbenzylbetaïn unter der Einwirkung von Alkalien in eine neue Säure übergeführt werde: Es unterscheidet sich durch diese Reaktion das Chinolinbetaïn von allen bis jetzt bekannten Betaïnen, die nach den übereinstimmenden Angaben der Einwirkung von wässrigen Alkalilösungen widerstehen, genau in der nämlichen Weise, wie die Halogenadditionsprodukte des Chinolins von denen anderer tertiärer Basen verschieden sind. Und das kann eigentlich gar nicht auffallen, da die Betaïne ja in der That nichts anderes, als quaternäre Ammoniumsalze sind. Würden den quaternären Chinolinverbindungen Basen, welche Ammoniumoxyhydrate sind, zu Grunde liegen, so würde Kali auch in diesem Fall keine Zersetzung bewirken können!

Wir haben die aus dem Chinolinbenzylbetaïn entstehende Säure jetzt etwas genauer untersucht, und sie mit dem Betaïn gleich zusammengesetzt gefunden, sie ist also als Benzylchinolincarbonensäure aufzufassen, und stellt die erste halogenisirte Chinolinverbindung dar, die unzersetzt im wasserfreien Zustand dargestellt werden konnte. Stellt man sich die Struktur des Chinolinbenzylbetaïns durch folgendes Schema vor:



so wird man sich die Constitution unserer Benzylchinolincarbonensäure wohl nicht anders ableiten können, als in der Art, dass man bei der Lösung der Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff der Carboxylgruppe ein, an Kohlenstoff gebundenes, Wasserstoffatom — sei es aus dem Pyridin- oder Benzolkern des Chinolins, oder sei es von dem Benzylrest — an den Sauerstoff des Kohlenäurerestes zur Regenerirung der Carboxylgruppe tretend denkt, während die durch den Abgang des Wasserstoffatoms disponibel gewordene Kohlenstoffvalenz sich mit der freigewordenen Stickstoffvalenz schliesst.

Die Benzylchinolincarbonensäure,  $C_9H_5N(C_7H_7) \cdot CO_2H$ , ist in Wasser so gut wie unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc.; sie krystallisirt in langen, gelbgefärbten, glänzenden Nadeln, die bei  $218^\circ C$  zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 365.

bildet mit Säuren keine Salze, und vermag auch nicht, eine Doppelverbindung mit Platinchlorid einzugehen. Ihre Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$
C	76.90 pCt.	77.29 pCt.
H	5.11 »	4.94 »

Weitere Mittheilungen hoffe ich in Bälde folgen lassen zu können.

Ich hoffe, dem Geschmack der Leser dieser Berichte damit entsprochen zu haben, dass ich jede Berührung der letzten Notiz des Herrn Bernthsen vermieden habe: Ich werde das auch in Zukunft thun! Wen es interessirt, sich näher zu orientiren, den bitte ich z. B. zu vergleichen: diese Ber. XVII, 1955, Z. 10 v. u. etc. — Diese Ber. XVIII, 1015, Z. 9 v. u. etc. — Diese Ber. XVIII, 1017, Anm. mit meinen Angaben: diese Ber. XVII, 1597, Z. 9 v. o. etc. — Diese Ber. XVIII, 410, Z. 7 v. u. etc. — Diese Ber. XVIII, 412, d. 2 l. Z. (vergl. diese Ber. XVIII, 29, Z. 7.)

Freiburg, den 3. April 1885.

#### 264. W. Will: Ueber das Naringin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März vom Verfasser.)

Während der Untersuchung des Hesperidins<sup>1)</sup>, des Glukosids aus den Pomeranzenäpfeln, kam ich in den Besitz eines Pflanzenproduktes, welches diesem interessanten Körper hinsichtlich der Abstammung, wie auch vieler seiner Eigenschaften nahe steht. Ich habe mich bemüht, die Verwandtschaft, welche beide verknüpft, etwas aufzuklären.

Der in Frage stehende Körper ist im Jahre 1857 von de Vry in Java gewonnen und damals für das von Lebreton beschriebene Hesperidin gehalten worden. Die Quantität, welche mir zur Verfügung stand, war von ihm zur weiteren Untersuchung an das Laboratorium zu Giessen geschenkt.

In der chemischen Litteratur finden sich mehrere Mittheilungen über die Eigenschaften der Substanz selbst, sowie einiger ihrer Zeretzungsprodukte.

<sup>1)</sup> Ferd. Tiemann und W. Will: Ueber das Hesperidin u. s. w. diese Berichte XIV, 916 a.



Die Glukosidnatur des Körpers hat schon de Vry erkannt und auch die wichtigsten Reaktionen desselben beschrieben.

Dehn hat dann auf Veranlassung meines Vaters in Giessen die Zerlegung des damals Hesperidin de Vry bezeichneten Glukosids ausgeführt und eine eingehendere Untersuchung des dabei entstehenden, in Wasser löslichen Zersetzungsproduktes, des Hesperidinzuckers gegeben<sup>1)</sup>. Er zeigte, dass derselbe die Zusammensetzung eines Mannits hat, bestimmte das Drehungsvermögen, Reduktionsvermögen, das Verhalten beim Versetzen seiner Lösung mit Hefe u. s. f. Ich komme weiter unten auf seine Angaben zurück. Das Glukosid selbst ist etwas eingehender im pharmaceutischen Institut in Erlangen von Ed. Hoffmann studirt worden<sup>2)</sup>. Er hat dasselbe analysirt, beschreibt das Verhalten gegenüber schmelzendem Kali und die Eigenschaften, durch welche es sich von den übrigen Glukosiden der Hesperideen unterscheidet. Er hält es für identisch mit dem noch nicht isolirten Bitterstoff der Orangen (Aurantiin), bestreitet die Angaben Dehn's und hält das in Wasser lösliche Spaltungsprodukt für Glukose. Im Jahre 1879 hat deraelbe dann nochmals eine Mittheilung über diesen Gegenstand in dem Archiv der Pharmacie<sup>3)</sup> veröffentlicht, welche auch die von de Vry ihm zur Verfügung gestellten Aufzeichnungen über Darstellung und Eigenschaften des Glukosids enthält. Hier scheint Hoffmann von seiner Ansicht, der eine Spaltungskörper sei Glukose, zurückgekommen zu sein. Auch die früher ausgesprochene Vermuthung: das Glukosid sei identisch mit dem Bitterstoff der Orangen, war inzwischen als irrig erkannt. De Vry hatte (laut brieflicher Mittheilung) nach seiner Rückkunft von Java Gelegenheit, grosse Mengen von Destillationsrückständen zu untersuchen, die bei der Darstellung des Orangenöls im südlichen Frankreich gewonnen worden waren. Er fand darin keine Spur des von ihm in Java entdeckten Körpers. Auf Vorschlag von Professor Flückiger wird daher hier von Hoffmann für unser Glukosid der neue Name Naringin eingeführt, von Naringi, im Sanskrit Orange abgeleitet. Dieser Name ist von da ab beibehalten worden und bezieht sich somit Alles, was über Hesperidinzucker, Hesperidin de Vry, Aurantiin, veröffentlicht ist, auf das Naringin.

Im Folgenden will ich zunächst die Darstellungsmethode nach de Vry's Angaben und die Eigenschaften des Glukosids, insofern darüber in diesen Berichten noch keine ausführlichen Mittheilungen vor-

<sup>1)</sup> Fr. Dehn: Ueber den Hesperidinzucker, Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1865, S. 564.

<sup>2)</sup> Ed. Hoffmann: Hesperidin de Vry, Aurantiin, Murrayin; diese Berichte IX, 692a.

<sup>3)</sup> Ed. Hoffmann: Naringin. Arch. d. Pharm. III, Bd. XIV, p. 139.

liegen, beschreiben. Das Naringin ist von de Vry in Bandong auf Java bei der Darstellung von aq. Ol. flor. Aurantior. aus den Blüten von *Citrus decumana* als Nebenprodukt erhalten worden. Diese Bäume liefern in Batavia vortreffliche Früchte, in dem höher gelegenen Bandong dagegen, wo sie in grosser Menge angepflanzt sind, sind ihre Früchte ungeniessbar. Im Oktober oder November sind dieselben mit Blüten übersät, deren äusserst lieblicher, mit dem der Blüten von *Citrus Aurantium* vollkommen identischer Geruch weithin die Luft erfüllt. De Vry versuchte aus diesen Blüten, welche in den genannten Monaten in Bandong in Masse zu haben sind (ein einziger Baum in de Vry's Garten lieferte 100 Kilo frischer Blüten), das ätherische Oel zu gewinnen, welches, da es sich mit dem im südlichen Frankreich aus den Blüten von *Citrus Aurantium* gewonnenen identisch erwies, für Bandong ein bedeutender Ausfuhrartikel werden könnte<sup>1)</sup>. Bei der Destillation der Blüten bemerkte er, dass die mit den Blüten in der Blase zurückgebliebene Flüssigkeit sich beim Erkalten trübte, beim Erhitzen aber wieder klar wurde, und dass diese Erscheinung aus der Gegenwart eines in heissem Wasser löslichen, in kaltem Wasser unlöslichen, krystallinischen Körpers sich erklärte.

De Vry hat das Naringin in fast allen Theilen von *Citrus decumana* aufgefunden, am reichlichsten in den völlig entfalteten Blüten, die nach dem Trocknen einen Gehalt von etwa 2 pCt. enthielten. In noch nicht aufgeblühten fand er dagegen nur 0.29 pCt. Zur Isolirung und Reinigung desselben wurde das folgende Verfahren eingeschlagen. Die nach der Destillation in der Blase befindliche Flüssigkeit wurde kochend auf ein Collatorium gegeben, von den Blumen abgepresst, in die Blase zurückgebracht und über einer neuen Menge von Blüten abgezogen. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis eine ziemlich concentrirte Lösung resultirte, aus welcher nach dem Erkalten in einigen Tagen, besonders wenn die Wände des Gefässes mit einem Glasstab gerieben worden waren, das Naringin vollständig abgeschieden wurde. Die Mutterlauge enthielten nur so wenig davon gelöst, dass sich ihre weitere Verarbeitung nicht lohnte.

Das rohe Naringin wurde auf ein Filter gebracht, ausgepresst, in kochendem Regenwasser gelöst, die Lösung mit Eiweiss geklärt, kochend filtrirt und das Filtrat mit einem kleinen Ueberschuss an neutralem essigsauerm Blei versetzt. Nachdem sich der entstandene graubraun gefärbte Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die klare

<sup>1)</sup> De Vry hat das aus diesen Blüten dargestellte Oel mit nach Europa gebracht, wo es für bestes Neroliöl erklärt wurde, aber diese Erfahrung hat bis jetzt noch nicht zur fabrikmässigen Darstellung des Oeles geleitet. Er fand damals, dass 500 Kilo frische Blumen  $\frac{1}{2}$  Kilo feines Neroliöl liefern.

Lösung mit schwefelsaurem Kali vom Blei befreit, noch heiss filtrirt und dem Erkalten überlassen. Das nach einigen Tagen abgeschiedene Naringin wurde wiederholt mit wenig kaltem destillirtem Wasser angerührt und abgepresst, bis die ablaufende Flüssigkeit durch neutrales essigsaures Blei nicht mehr getrübt wurde, dann bei mässiger Wärme getrocknet und zu weiterer Reinigung entweder in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung in eine grössere Menge Wasser in dünnem Strahl unter Umrühren eingegossen oder es wurde in Eisessig gelöst und die Lösung mit dem mehrfachen Gewicht Wasser's verdünnt. In beiden Fällen krystallisirte das Naringin nach einigen Tagen fast weiss aus.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur fast erkalteten Lösung kann es noch völlig gereinigt werden. Es erscheint dann als eine lockere schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, die sich unter dem Mikroskop zu einem Haufwerk von flachen Säulen mit graden Endflächen auflösten. Wird lufttrocknes Naringin für sich erhitzt, so beginnt es bei 118° unter Gelbfärbung zu schmelzen. Die über 100° getrocknete Substanz schmilzt bei 170—171° C.

Das Naringin löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, nur zu etwa 0.4 pCt., in solchem von 65—70° beinahe in jedem Verhältniss. In kaltem Alkohol ist es ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich, beim Abdunsten der alkoholischen Lösung bleibt es als harzartige amorphe Masse zurück. Eisessig löst es zu fast syrupdicker Flüssigkeit, aus welcher Wasser die Substanz wieder unverändert ausfällt. In Chloroform, Aether, ätherischen Oelen und Benzol ist das Naringin unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das Glukosid in der Kälte auf. Beim Verdünnen mit Wasser wird es ebenfalls unverändert wieder ausgeschieden.

Von Lösungen der fixen Alkalien, etwas langsamer von Ammoniak, wird das Naringin unter intensiver Gelbroth-Färbung gelöst und durch Säuren, auch schon durch Kohlensäure, wieder ausgefällt. Neutrales essigsaures Blei fällt die wässrige concentrirte Lösung des Naringins nicht, wohl aber das basisch essigsaure Salz. Eisenoxydsalze färben selbst eine sehr verdünnte wässrige Lösung intensiv braunroth, eine Reaktion, die schon bei einem geringen Eisengehalt der Filter bemerkbar wird. Schmilzt man mit Kalihydrat, so entsteht nach Versuchen von Hoffmann nicht wie bei Hesperidin unter gleichen Bedingungen Protocatechusäure, sondern ein anderes aber mit Eisenchlorid ebenfalls eine grüne Färbung lieferndes Zersetzungsprodukt. Das Naringin geht wie das Hesperidin beim Behandeln mit Natriumamalgam in einen Farbstoff über, der beim Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Salzsäure gefällt wird und sich in Alkohol mit prachtvoll rother Farbe und bläulicher Fluorescenz löst. Diese Reaktion ist ausser-

ordentlich empfindlich. De Vry hat gezeigt, dass das Naringin nicht nur in den Blüten, sondern auch in andern Theilen von *Citrus decumana*, wenn auch nur in sehr kleiner Menge vorkommt. Um mir Gelegenheit zu geben mich davon zu überzeugen, übersandte er mir die bittere, den fleischigen Theil einschliessende Membran zweier Früchte dieser Pflanze. Der Abdampfrückstand der wässrigen Auskochung derselben wurde mit Natriumamalgam und Wasser behandelt und das Filtrat nach Zusatz von etwas Alkohol mit Salzsäure übersättigt. Nach kurzer Zeit trat die Bildung des charakteristischen rothen Farbstoffs ein.

Das Naringin zeigt einen intensiv bitteren Geschmack und seine Lösungen sind optisch linksdrehend. Aus De Vry's Bestimmungen ergibt sich eine Molekularrotation  $[\alpha]_D = 64.57$ .

Das Naringin ist eine ziemlich hygroskopische Substanz, weshalb die Angaben über den Wassergehalt beträchtlich differiren. Nach meinen Versuchen verliert das lange Zeit an der Luft gestandene Material im Exsiccator über Schwefelsäure 13.3 Procent Wasser (Hoffmann giebt 14 pCt.). Das so getrocknete Material verliert dann bei weiterem Trocknen auf 100—120° weitere 2.1 pCt. also zusammen 15.4 pCt. Wasser.

Aus den Analysen der bei 120° getrockneten Verbindung berechnen sich:

				Mittel
C	55.69	55.08	55.60	55.45
H	6.06	6.24	5.60	5.79

Hoffmann

E. Hoffmann hat aus seiner Analyse die Formel des Glukosids zu  $C_{23}H_{26}O_{12}$  berechnet, für welche die Theorie die Werthe  $C = 55.89$  fordert. Die gefundenen Zahlen stimmen aber auch, im  $H = 6.06$  Durchschnittswerth sogar noch etwas besser zu der Formel  $C_{23}H_{28}O_{12}$ , welche  $C = 55.62$  verlangt. Es sprechen wie mir  $H = 5.64$

scheint eine Reihe von Gründen dafür der letzteren Formel den Vorzug zu geben. Dieselbe unterscheidet sich von der für das Hesperidin gefundenen  $C_{23}H_{26}O_{12}$  um  $CH_2$ , d. h. sie giebt die Zusammensetzung eines Methylhesperidins, eines Körpers, der voraussichtlich alle die Eigenschaften zeigen müsste, welche ich oben geschildert habe und welche denen des Hesperidins so ähnlich sind.

Der Gesamtverlust beim Trocknen betrug 15.4 pCt. Für die Verbindung  $C_{23}H_{28}O_{12} + 5H_2O$  berechnet sich ein Gehalt von 15.35 pCt. Wasser. Dieser Verbindung würden beim Trocknen über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz etwas mehr als 4 Moleküle

Wasser entzogen. Ein Verlust von 4 Molekülen würde einer Gewichtsabnahme von 12.28 pCt. entsprechen, während die lufttrockene Substanz im Exsiccator 13.3 pCt. Wasser verlor.

Bei organischen Verbindungen von so hohem Molekulargewicht wie die vorliegende reicht die Analyse zur genauen Ermittlung der Zusammensetzung, wenn es sich um wenige Wasserstoffatome handelt, nicht aus. Ich musste versuchen, ob durch das Studium der Zersetzungsprodukte hier ein klarerer Einblick zu erhalten wäre. Dabei habe ich im wesentlichen die Methoden angewandt, welche sich bei dem Abbau des Hesperidins bewährt haben.

#### Spaltungsprodukte des Naringins.

Das Naringin wird beim Erhitzen mit Säuren in einen in Wasser löslichen und einen in Wasser unlöslichen Bestandtheil gespalten. Die Zerlegung gelingt sehr viel leichter und glatter wie bei dem Hesperidin. Während letzteres nur mit sehr verdünnten Säuren bei genau innezuhaltender Temperatur von 120—125° ohne Verharzung zersetzt wird, geht die Spaltung des Naringins sehr leicht und ohne Bildung von Nebenprodukten schon beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure (20 pCt.) von statten. Die anfangs klare Lösung des Glukosids trübt sich dabei nach wenigen Minuten und es scheidet sich ein noch nicht näher untersuchtes Oel aus, das bei fortgesetztem Kochen in eine feste, dichte krystallinische Masse übergeht, die sich bequem von dem in Lösung gebliebenen Produkt abfiltriren lässt.

#### a) Isodulcit.

Um den in Wasser löslichen Körper zu isoliren wurde die Schwefelsäure aus dem Filtrat durch Zusatz von Bariumcarbonat abgeschieden, zur Trockne verdampft und mit heissem, absolutem Alkohol ausgekocht. Die filtrirte Lösung wurde eingeengt, mit dem gleichen Volum Aether versetzt, nochmals filtrirt und dann freiwilligem Abdunsten überlassen. Die zurückbleibende Masse, ein Syrup, der ganz mit Krystallen durchsetzt war, wurde abgepresst und der Rückstand mehrmals aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man schöne, glänzende, stark süß schmeckende Krystalle, welche die von Dehn genauer beschriebenen Eigenschaften besitzen. Der Körper hat im lufttrocknen Zustand die Zusammensetzung  $C_6H_{14}O_6$  und verliert beim Trocknen bei 110° 1 Molekül Wasser, indem er in einen Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_5$  übergeht.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab: 1) Wasserverlust bei 110°:

Bor. für $C_6H_{12}O_5 + H_2O$	Gefunden	nach Dehn
$H_2O$ 9.89	9.92	9.96 pCt.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse:

	Ber. für $C_6H_{12}O_5$	Gefunden	nach Dehn
C <sub>6</sub>	43.90	43.99	43.92 pCt.
H <sub>12</sub>	7.31	7.50	7.32 »
O <sub>5</sub>	48.79	—	— »
	100.00		

Die lufttrockne Substanz hat also die Zusammensetzung eines Mannits und Dehn fand, dass er in seinem Verhalten dem Isodulcit sehr nahe stehe, sich aber von jenem wesentlich durch den Schmelzpunkt unterscheide. Er fand den Schmelzpunkt seines Hesperidin-zuckers bei 70—76°, während für Isodulcit aus Quercitrin von Hlasiwetz und Pfaundler als Schmelzpunkt 105—110° angegeben war.

Inzwischen ist nun der Isodulcit näher untersucht worden und namentlich gelegentlich einer Arbeit von Liebermann und Hörmann<sup>1)</sup> über den Glukosidzucker der Gelbbeeren, in welcher gezeigt wird, dass der Rhamnodulcit aus Xanthorhamnin mit dem Isodulcit von Hlasiwetz und Pfaundler<sup>2)</sup> identisch ist, sind seine physikalischen Eigenschaften aufs genaueste festgestellt worden. Hier ist auch darauf aufmerksam gemacht, dass bezüglich der Feststellung des Schmelzpunkts des Isodulcits eigenthümliche Schwierigkeiten bestehen; dass derselbe, wenn man ihn im Trockenschrank bei 70° stehen lässt, wahrscheinlich unter Wasserverlust allmählich schmilzt, dass man aber andererseits bei rascher Steigerung der Temperatur der Probe bis zu dem von Hlasiwetz und Pfaundler angegebenen Schmelzpunkt von 105° kommen kann. Sie fanden den Schmelzpunkt des Isodulcits aus Quercitrin, wie aus Xanthorhamnin bei vorsichtigem Erhitzen in einem Capillarröhrchen bei 93—94°. Ich habe den Schmelzpunkt des Mannits aus Naringin, von eigener Darstellung, sowie einer Probe des noch von Dehn isolirten gleichzeitig mit einer Probe von Isodulcit aus Quercitrin, welchen ich der Güte des Herrn Prof. Liebermann verdanke, durch Erhitzen im Capillarrohr ermittelt und alle drei Proben nebeneinander bei 93° schmelzend gefunden.

Hierdurch war es sehr wahrscheinlich geworden, dass Dehn's Hesperidinzucker nichts anders als Isodulcit sei und da die Frage auch ein gewisses theoretisches Interesse hat, schien es mir besonders wünschenswerth, auch die übrigen, besonders aber krystallographischen Eigenschaften zu vergleichen.

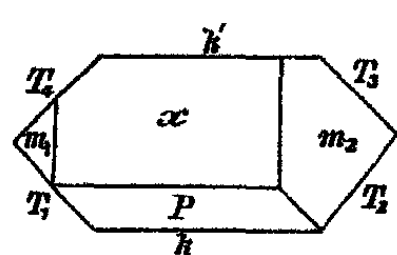
Herr Geheimerath Websky hatte die Güte die durch Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellten Krystalle zu messen und die

<sup>1)</sup> Liebermann und Hörmann, Ann. Chem. Pharm. 196, pag. 299.

<sup>2)</sup> Hlasiwetz und Pfaundler, Ann. Chem. Pharm. 127, pag. 362.

ermittelten Werthe mit den von Hirschwald an dem Isodulcit aus Quercitrin und Rhamnin gefundenen zu vergleichen. Derselbe hat mir darüber die folgenden Mittheilungen gemacht:

Die Krystalle des Mannits aus Naringin nähern sich, beurtheilt nach den Mittelwerthen der an sechs Krystallen gewonnenen Abmessungen, in hohem Grade den Krystallen des Rhamnodulcits, besitzen auch die von Hirschwald hervorgehobene partielle Ausbildungsweise. In beiden Beziehungen stehen sie den Krystallen des Isodulcits ferner. Auffallenderweise ist die von Hirschwald stark betonte Spaltbarkeit nach den Flächen P und k an den neuen Krystallen nicht zu bemerken.



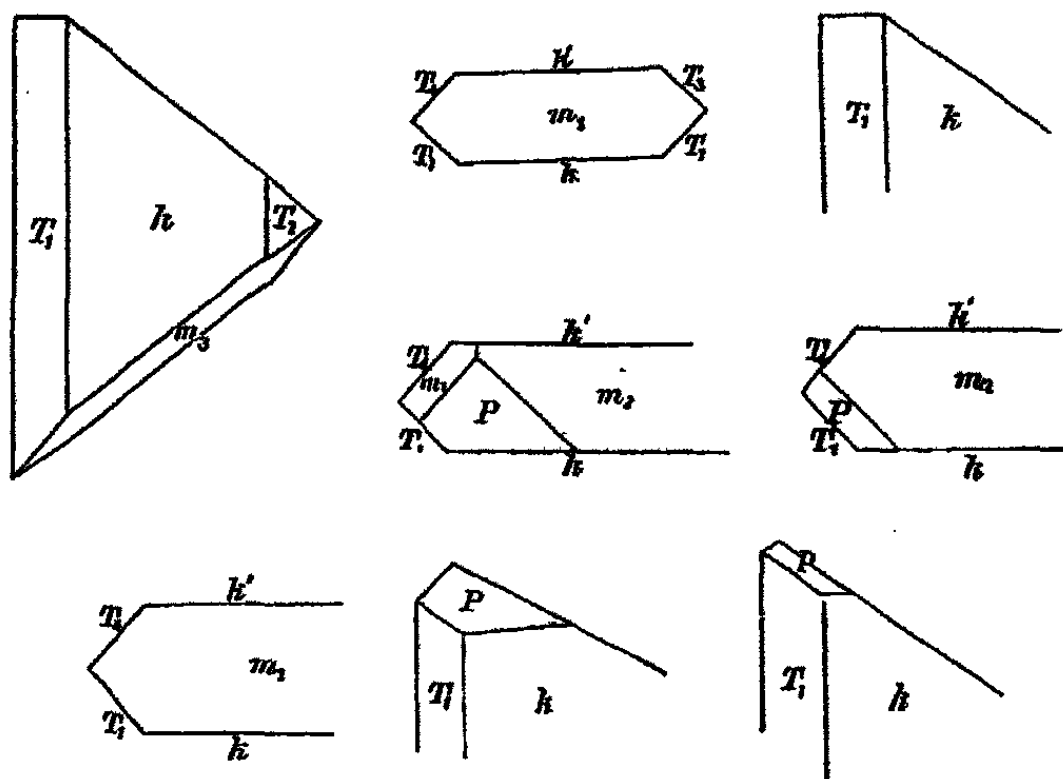
$$P = \infty P = (\infty a : \infty b : c)$$

$$T = \infty P = (a : b : \infty c)$$

$$k = \infty P \infty = (a : \infty b : \infty c)$$

$$x = P \infty = (a^1 : \infty b : c)$$

$$m = P = (a^1 : b : c)$$



Bleibt man bei der von Hirschwald gewählten Bezeichnung und Aufstellung stehen (— Fig. 3. Annal., Bd. 196. Taf. 1 ist nicht in Uebereinstimmung mit der Beschreibung, wird  $m_2$  nicht gesehen, muss  $m_3$  zu sehen sein —), so sind die gemessenen Krystalle durchschnittlich von  $k$ ,  $T_1$ ,  $T_4$ ,  $k^1$ ,  $m_2$  begrenzt, seltener tritt P hinzu, einigemale auch Spuren von  $m_1$ , alles Uebrige ist verbrochen oder durch irreguläre Flächen geschlossen;  $T_1$  und  $T_4$  geben leidlich gute Reflexe, zwischen  $T$  und  $k$  treten alternirend abgesetzt zwischenliegende Säulenflächen

auf, so dass man den Reflex von  $k$  meist aus einem Wirrwarr von Interferenz-Culminationen heraussuchen muss.

$P_2$  und  $m_2$  sind gewölbt ausgebildet;  $m_2$  giebt zuweilen eine schön ringförmige Bildstreuung.

Unter den gemessenen Winkeln kommen nachstehende als Normalenbögen ausgedrückte Werthe in Betracht.

	Kryst. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
$k   T_1$	44° 40'	—	44° 15'	44° 13'	44° 21'	45° 34'	44° 36'
$T_1   T_4$	90° 20'	90° 32'	90° 18'	90° 34'	90° 7'	90° 7'	90° 20'
$T_4   k^1$	44° 8'	—	45° —	45° 17'	44° 27'	44° 19'	44° 38'
$k_1   T_3$	—	—	—	44° 54'	—	—	—

Diese Bögen können auf den Mittelwerth  $k | T_1 = 44° 43'$  reducirt werden.

	IV.	VI.	Mittel
$T_1   P$	64° 34'	64° 16'	64° 25'
$P   m_2$	55° 18'	55° 34'	55° 26'

Um das Resultat dieser Abmessungen mit den Winkelangaben von Hirschwald vergleichen zu können, hat man aus  $k | T_1 = 44° 43'$ ,  $T_1 | P = 64° 25'$ ,  $P | m_2 = 55° 26'$  durch Rechnung  $k | P$ ,  $m_2 | x$ ,  $P | x$  zu finden und zwar ergibt sich Normalenbogen  $k | P = 52° 35'$ , Normalenbogen  $m_2 | x = 39° 58'$ , Normalenbogen  $P | x = 42° 15'$ .

Indem man, um die Hirschwald'schen Zahlen direct übertragen zu können, wiederum die gefundenen Werthe in solche der körperlich erfüllten Winkel umsetzt, erhält man folgende Vergleichstabelle.

	Hirschwald Isodulcit	Rhamno- dulcit	neue Krystalle	gegen Rhamno- dulcit
$P : k$	127° 17'	127° 20'	127° 25'	+ 5'
$< \beta$	52° 43'	52° 40'	52° 35'	- 5'
$T : k$	135° 34'	135° 27'	135° 17'	- 10'
$T_2 : T_3$	89° 10'	89° 18'	89° 26'	+ 8'
$T_1 : T_2$	90° 50'	90° 42'	90° 34'	- 8'
$m_1 : m_2$	99° 50'	99° 54'	100° 4'	+ 10'
$m_1 : x$	139° 57'	139° 57'	140° 2'	+ 5'
$P : x$	137° 58'	137° 50'	137° 45'	- 5'
$x : k$	95° 10'	95° 7'	94° 45'	- 22'

NB.	NB.
(180° - 127° 17' +	(180° - 127° 20' +
+ 180° - 137° 58')	+ 180° - 137° 50')
= 94° 45'	= 94° 50' - 5'



Wenn man aus den Winkeln  $P:k$ ,  $P:x$  und  $T:k$  Elemente berechnet, so ergeben sich dieselben

für Isodulcit	$a:b:c = 1.2323:1:0.8282$	$\beta = 52^\circ 43'$
für Rhamnodulcit	$= 1.2381:1:0.8341$	$\beta = 52^\circ 40'$
neue Krystalle	$= 1.2456:1:0.8411$	$\beta = 52^\circ 34'$

oder in der Weise von G. Rose

für Isodulcit	$a:b:c = 1.4879:1.2075:1$	$\beta = 127^\circ 17'$
für Rhamnodulcit	$= 1.4844:1.1989:1$	$\beta = 127^\circ 20'$
	$= 1.4821:1.1899:1$	$\beta = 127^\circ 25'$

$$1.4879 - 0.0035 = 1.4844$$

$$1.4879 - 0.0058 = 1.4821$$

$$1.2075 - 0.0086 = 1.1989$$

$$1.2075 - 0.0176 = 1.1899$$

Darnach sind die Unterschiede so unbedeutend, dass man die neuen Krystalle recht gut als identisch mit denen des Isodulcits halten kann.

Nachdem somit die Identität der Krystallform des Isodulcits und des Mannits aus Naringin festgestellt war, blieb noch ein Zweifel zu lösen. Bei der Bestimmung des Reduktionsvermögens seines Hesperidin-zuckers hatte Dehn keine übereinstimmenden Resultate erhalten. Er giebt an, dass die Reduktion durch Fehling'sche Lösung erst nach längerem Kochen eintritt und dass die Resultate mit der Dauer des Kochens schwanken, da nach eine scharfe Bestimmung des Reduktionsvermögens nicht möglich sei. Hoffmann hat diese Angaben nicht bestätigen können für den Fall, dass der zur Analyse verwandte Hesperidin-zucker völlig rein sei. Ich habe gefunden, dass die Reduktion mit siedender Fehling'scher Lösung sich rasch und vollständig vollzieht. Ich habe das Reduktionsvermögen genau nach der von Soxhlet<sup>1)</sup> empfohlenen Methode ermittelt. Bei Anwendung einer Fehling'schen Lösung, von welcher 50 ccm 0.2376 g Traubenzucker entsprachen, reducirten 26.128 ccm der 1procentigen Naringin-Mannit-Lösung 50 ccm der Fehling'schen Lösung.

10 ccm der letzteren entsprechen hiernach 0.05225 g des Mannits oder bei Anwendung einer Fehling'schen Lösung von der Concentration wie sie Liebermann und Hörmann bei ihren Versuchen benutzten (10 ccm = 0.05 g Traubenzucker) entsprechen 10 ccm = 0.0549 g des Mannits. Die Reduktion begann fast mit dem Sieden der Lösungen und war in höchstens 3 Minuten vollendet.

<sup>1)</sup> Ueber das Verhalten der Zuckerarten zu alkoholischen Kupfer- und Quecksilberlösungen von F. Soxhlet. Journ. pract. Chem. Bd. 21, pag. 227.

Hiernach stimmt also auch das Reduktionsvermögen des Mannits aus Naringin (Hesperidinzuckers) und des Isodulcits überein.

In der folgenden kleinen Tabelle stelle ich nun noch die für Isodulcit gefundenen Constanten neben diejenigen, welche man für den Mannit aus Naringin ermittelt hat:

	Formel	H <sub>2</sub> O Verlust bei 100°	Drehungsvermögen α <sub>D</sub>	Schmelzpunkt	10 cem Fehling'scher Lösung entsprechen in Grammen
Isodulcit aus Xanthorhamnin .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	1 Mol.	+ 8.07°	92—93°	0.0522
Isodulcit aus Naringin . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	1 Mol.	+ 8° (Dehn)	93°	0.0549

Hiernach ist an der Identität derselben nicht mehr zu zweifeln.

Wenn man auf Grund unserer heutigen Anschauungen über Atomverkettung die Anzahl der theoretisch möglichen Mannite von der Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> erwägt, so findet man bekanntlich unter der Annahme, dass mit einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe in direkter Bindung sein kann, dass nur vier verschiedene sich voraussehen lassen, welchen die folgende Constitution zukommt:

1. CH<sub>2</sub>OH---CHOH---CHOH---CHOH---CHOH---CH<sub>2</sub>OH
2.  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{COH---CHOH---CHOH---CH}_2\text{OH}$
3.  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{COH---COH---CHOH---CH}_2\text{OH}$
4.  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{COH---COH} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{CH}_2\text{OH}$

Bis jetzt waren aber 5 verschiedene Mannite bekannt, nämlich der Mannit, Dulcit, Isodulcit, Sorbit und der Hesperidinzucker<sup>1)</sup>. Dieser Widerspruch zwischen Theorie und experimentellem Befund löst sich mit vorstehendem Nachweis der Identität des Hesperidinzuckers mit dem Isodulcit und in dieser Beziehung erscheint das Resultat auch von allgemeinerem theoretischem Interesse.

<sup>1)</sup> Nach einem bisher noch nicht durch Druck veröffentlichten Vortrage von Prof. Scheibler (Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 27. Oktober 1884) liefert die Arabinose einen Mannit (Arabit), welcher dem Sorbit sehr ähnlich ist, denselben Schmelzpunkt zeigt, aber kein Krystallwasser enthält. Untersuchungen zur eingehenderen Vergleichung beider sind laut Privatmittheilung von Prof. Scheibler an den Verf. im Gange.

## b) Naringenin.

Der bei der Spaltung des Naringenins entstehende, in Wasser unlösliche Körper wird ohne Mühe rein erhalten, wenn man ihn nach dem Abfiltriren zunächst gründlich mit Wasser auskocht und dann mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ihn so in farblosen, glänzenden, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche bei etwa 230° unter Zersetzung schmelzen. Ausser Naringenin und Isodulcit wurden keine Zersetzungsprodukte beobachtet. Nehmen wir an, dass die Spaltung des Naringenins analog der des Hesperidins verläuft, das heisst, dass die Zersetzung sich ohne Wasseraufnahme vollzieht, so ist für die neue Substanz die Zusammensetzung  $C_{17}H_{14}O_6 = C_{73}H_{28}O_{12} - C_6H_{14}O_6$  zu erwarten. Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_6$		Gefunden		
C	17	64.97	65.55	65.57	65.53
H	14	4.46	4.75	4.89	4.56
O	6	30.57			
		100.00			

Das Naringenin zeigt die schwach sauren Eigenschaften eines Phenols; von wässrigen Alkalien und Ammoniak wird es leicht gelöst und aus den gelb gefärbten Lösungen durch Säuren, auch durch Kohlensäure wieder gefällt. Aus der ammoniakalischen Lösung wird es beim Abdampfen unverändert wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Alkalicarbonaten und kohlensauen alkalischen Erden werden keine Salze gebildet. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber, beim Stehen in Roth umschlagender Farbe aufgenommen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid versetzt noch die tief rothbraune Färbung, welche auch die Naringinlösung zeigt. Kocht man das Naringenin mit Natriumamalgam und Wasser so entsteht derselbe rothe Farbstoff, welcher sich schon bei gleicher Behandlung aus dem Naringin erhalten liess. In allen diesen Reaktionen zeigt das Naringenin eine bemerkenswerthe Analogie mit dem Hesperetin.<sup>1)</sup>

Die Analogie im Verhalten dieser beiden Substanzen tritt aber noch deutlicher hervor bei dem Studium der Einwirkung kochender Kalilösung auf Naringenin.

## Spaltungsprodukte des Naringenins.

## 1. Phloroglucin.

Durch heisse concentrirte Kalilösung wird Naringenin ziemlich glatt zersetzt. 1 Theil Naringenin wurde mit 3—4 Theilen Kaliumhydrat in 10 Theilen Wasser gelöst und in einem mit Rückflusskühler

<sup>1)</sup> Diese Berichte l. c. 952.

versehene Kolben 5—6 Stunden im Sieden erhalten. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich dabei dunkel rothbraun. Man verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser und füllt mit verdünnter Schwefelsäure. Nach kurzer Zeit entsteht ein hellgelber krystallinischer Niederschlag, der sich bei längerem Stehen oder Umschütteln der Lösung noch bedeutend vermehrt. Im Filtrat wurde zunächst die überschüssige Säure durch Zusatz von kohlensaurem Baryt neutralisirt, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird darauf, um etwa noch vorhandene Säure wegzunehmen, so lange mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung geschüttelt, bis sich dieselbe nicht mehr färbt und dann der Aether abdestillirt. Der Rückstand besteht aus farblosen Krystallen, die sich leicht in Wasser lösen, einen süßen Geschmack besitzen, mit Eisenchlorid eine violette Färbung geben und bei 207° schmelzen. Darnach ist das eine Spaltungsprodukt dasselbe, welches auch bei der analog verlaufenden Zersetzung des Hesperetins entsteht nämlich Phloroglucin.

Die Analyse ergab etwas zu hohe Zahlen, ein Umstand, der sich von einer geringen Beimengung von Naringenin herschreibt, das nur sehr schwer völlig zu entfernen ist. Zur sicheren Identificirung wurde das erhaltene Phloroglucin in die nicht wohl zu verwechselnde Phloroglucinmonocarbonsäure übergeführt.

Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Albrecht gezeigt<sup>1)</sup>, dass das Kaliumsalz einer solchen Säure durch Erhitzen von Phloroglucin mit Kaliumbicarbonatlösung auf 130° erhalten werden kann. Inzwischen hat sich herausgestellt, dass dasselbe viel rascher und reiner durch einige Minuten langes Kochen von Phloroglucin mit einer mässig concentrirten, wässrigen Kaliumbicarbonatlösung sich darstellen lässt. Dabei geht das Phloroglucin vollständig in das Kalisalz dieser Säure über, welches beim Erkalten in prachtvollen Nadeln auskrystallisirt. Die Säure kann daraus durch Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Hiernach wird die bislang nicht wohl ausführbare Reinigung des aus Resorcin dargestellten Phloroglucins von beigemengtem Diresorcin auf dem l. c. beschriebenen Wege eine leichte Arbeit.<sup>2)</sup>

Trotz der geringen Mengen des aus Naringenin isolirten Phloroglucins konnte die Monocarbonsäure in genügender Quantität daraus dargestellt werden, um dieselbe mittelst ihrer charakteristischen Eigenschaften (intensiv dunkel violette Färbung mit Eisenchlorid, Löslichkeit in Wasser und herber zusammenziehender Geschmack dieser

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2098b.

<sup>2)</sup> K. Albrecht: Ueber einige Pyrogallussäure- und Phlorogluoinderivate etc. Inaug.-Dissert. Berlin 1884.

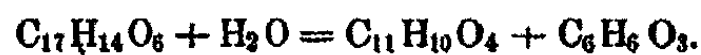
Lösung, Zersetzbarkeit beim Kochen mit Wasser unter Rückbildung von Phloroglucin) zu identificiren.

## 2. Naringeninsäure.

Die bei dem Abfiltriren der Phloroglucinlösung auf dem Filter zurückbleibende Substanz erweist sich bei näherer Untersuchung als eine Säure, die durch wiederholtes Auflösen in kalter Natriumcarbonatlösung und Wiederfällen der filtrirten Lösung mit Säure von nicht unbedeutlichen Mengen noch unzersetzten Naringenins getrennt werden muss und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Thierkohle, farblos und schön krystallisirt erhalten werden kann. Die reine Säure schmilzt unter Zersetzung bei 207°. Sie ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Benzol und kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ihre wässerige Lösung röthet Lakmus und scheidet die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Durch Zusatz von Eisenchlorid wird sie gelbroth gefärbt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden
C <sub>11</sub>	64.07	64.55 pCt.
H <sub>10</sub>	4.85	4.90 »
O <sub>4</sub>	31.08	—
100.00.		

Naringeninsäure und Phloroglucin scheinen die einzigen Zersetzungsprodukte der Einwirkung von siedender Kalilösung auf Naringenin zu sein, wenigstens konnte ausser noch einer kleinen Menge unveränderten Naringenins kein anderer Körper aufgefunden werden. Die Zersetzung vollzieht sich demnach, wie die Verseifung eines zusammengesetzten Aethers unter Aufnahme von Wasser nach der Gleichung:



Die nächste Aufgabe ist nun die Constitution der Naringeninsäure zu ermitteln und es scheint nicht zweifelhaft, dass dies auf demselben Wege zu erreichen ist, welcher sich bei dem Abbau der Hesperetinsäure als zweckmässig erwiesen hat.

Soweit es das nur in sehr geringer Menge zu Gebote stehende Material erlaubte, sind auch in dieser Richtung einige Versuche unternommen worden. In der Absicht die Anzahl der noch in der Säure vorhandenen Hydroxylgruppen durch die Anzahl der eintretenden Methylgruppen festzustellen, wurde die Naringeninsäure der Methylierung unterworfen.

Die Lösung der Säure (1 Molekül) in Methylalkohol wurde mit Kaliumhydrat (2 Moleküle) und Jodmethyl (2 Moleküle) 3—4 Stunden lang (bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion der Lösung)

am Rückflusskühler gekocht, und hierauf der Methylalkohol unter Zusatz von etwas Wasser in mässiger Wärme abgedunstet. Das abgetrennte Oel wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung aller noch sauer reagirenden Produkte mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, so lange dieselbe noch irgend eine Färbung annahm, und dann der Aether verdunstet. Es hinterblieb ein rasch erstarrendes Oel, das aus Alkohol umkrystallisirt in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $68^{\circ}$  erhalten wurde. Eine Analyse der geringen Quantität ergab Zahlen, welche nahezu für eine Verbindung stimmen, die aus der Naringensäure durch Austausch zweier Wasserstoffatome gegen zwei Methylgruppen entsteht. Gefunden wurden 65.9 pCt. Kohlenstoff und 6.15 pCt. Wasserstoff, während sich für  $C_{13}H_{14}O_4$  berechnen 66.66 pCt. Kohlenstoff und 5.98 pCt. Wasserstoff.

Das eine dieser Wasserstoffatome muss der Carboxylgruppe, das andere wahrscheinlich einem Phenolhydroxyl angehört haben, so dass man die Substanz wohl als einen Methyläther der Methylnaringensäure auffassen kann. Es war zu erwarten, dass der eine der in die Carboxylgruppe eingetretenen Methylreste durch Erhitzen mit Alkalien leicht wieder abgespalten werden könne.

In der That bildet sich beim Kochen dieses Aethers mit alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz einer Säure (der Methylnaringensäure?), die nach dem Abdunsten des Alkohols unter Wasserzusatze, Fällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlags in glasglänzenden bei  $169^{\circ}$  schmelzenden Nadeln erhalten wird. Diese Säure zeigt, wie alle die Oxy Säuren, in welchen der Wasserstoff der Phenolhydroxylgruppe durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, keine Färbung mit Eisenchlorid mehr. Durch Natriumamalgam wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung in eine hydrirte bei  $127^{\circ}$  schmelzende Säure übergeführt.

In wie weit die vorliegenden Versuche einen Einblick in die Natur der Naringensäure und ihre Beziehungen zur Hesperetinsäure gestatten, will ich vorläufig nicht erörtern. Die Constitution dieser Säure wird sich ohne Zweifel aus der weiteren Untersuchung dieser Methylnaringensäure, aus ihrem Verhalten zunächst gegenüber Oxydationsmitteln, dann aber auch gegenüber nasirendem Wasserstoff und schmelzendem Kali ersehen lassen. Leider musste die Untersuchung hier abgebrochen werden, da alles mir zur Verfügung stehende Material aufgebraucht war. Ich habe die Resultate derselben einstweilen veröffentlicht, weil es längere Zeit dauern wird, ehe ich wieder in Besitz der zur Fortführung der Untersuchung nöthigen Mengen des Glukosids kommen kann. Dr. de Vry hat mir freundlichst die Uebermittlung einer grösseren Quantität in Aussicht gestellt und beabsichtige ich nach Empfang derselben die zur endgültigen Ermittlung der Constitution des Glukosids noch fehlenden Versuche auszuführen.

## 265. Victor Meyer: Ueber die Thiotolene und das Thiophen.

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

Unter den zahlreichen Synthesen von Thiophenen, welche in der letzten Zeit durch die Arbeiten von Calm, Kekulé, Nahnsen, Paul und Tafel, Volhard und Erdmann sowie von Sandmeyer und mir bekannt geworden sind, findet sich eine, welche für die Chemie des Thiophens von einschneidender Bedeutung ist. Volhard und Erdmann erhielten ein Thiotolen, welches im Siedepunkt mit den beiden, von meinen Schülern und mir bereiteten übereinstimmt, aber ein Tribromderivat von durchaus anderem Schmelzpunkte giebt, als diese. Da alle 3 Tribromthiotolene durch alkoholisches Kali nicht angegriffen werden, also doch wohl die Bromatome im Kern enthalten müssen, so führt dieses merkwürdige Resultat zu der Annahme der Existenz von 3 isomeren Thiotolenen. Volhard und Erdmann selbst konnten diesen Schluss nicht ziehen, da ihnen bei Publikation ihrer Arbeit die Abhandlung von Egli, welche die genaue Untersuchung der beiden Thiotolene enthält, noch nicht bekannt war. Die Schmelzpunkte der drei Tribromide sind:

 $\alpha$ -Tribromthiotolen 74—75° C. (V. Meyer und Kreis). $\beta$ -Tribromthiotolen 86° C. (Egli).

Volhard's und Erd-

mann's Tribromthiotolen 34° C.

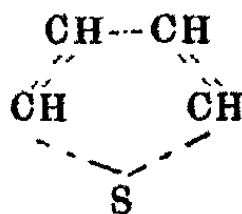
Da nach einer, mir freundlichst gemachten schriftlichen Mittheilung des Herrn Collegen Volhard das von ihm erhaltene Produkt sehr gut krystallisirt und sich als eine durchaus einheitliche Substanz erweist, so hat zunächst Herr Egli mit grosser Sorgfalt seine, so wie Herrn Kreis' und meine Versuche von neuem wiederholt und in jeder Hinsicht bestätigt gefunden. Er hat ferner mehrere Gemische von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen hergestellt und deren Schmelzpunkte bestimmt, wobei er folgende Beobachtungen machte:

Gemisch von viel $\alpha$	mit wenig $\beta$ :	Schmp. unscharf bei	73—78°.
» » » $\beta$	» » $\alpha$ :	» » »	82—85°.
» » gleichen Theilen $\alpha$ und $\beta$ :	» » »	» » »	ca. 81°.

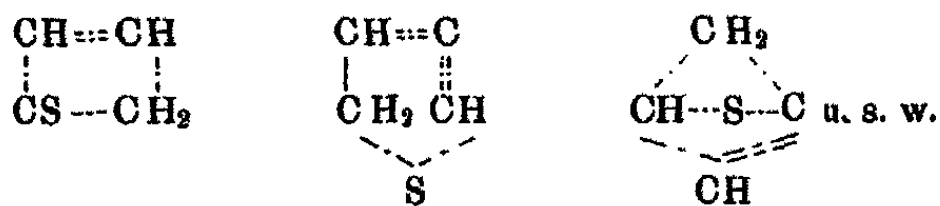
Auch wurden die Körper von neuem analysirt und zwar mit den früher erhaltenen Resultaten. Die Annahme, dass einer der 3 Tribromkörper eine Mischung der beiden andern sei, ist nach allen diesen Beobachtungen ganz ausgeschlossen, und es steht die Existenz dreier isomerer Tribromide fest. Aus dieser Thatsache schon jetzt weitgehende Schlussfolgerungen zu ziehen, dürfte voreilig sein. Es ist zunächst festzustellen, ob nicht etwa physikalische Isomerie vorliegt,

ob wirklich alle drei Tribromide das Brom im Kern enthalten, was allerdings kaum zu bezweifeln, was aber erst durch ihre Oxydation zu Tribromthiophensäure zu beweisen ist; endlich ist für das Volhard-Erdmann'sche Thiotolene noch die Oxydation zu einer Thiophensäure auszuführen. Egli führte die beiden Thiotolene in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiophensäure über. Erst wenn Volhard und Erdmann's Thiotolene in eine dritte Thiophensäure übergeführt sein wird, werden wir dasselbe mit Bestimmtheit als ein isomeres der beiden, bei gleicher Temperatur siedenden und gleich zusammengesetzten Körper ansprechen dürfen.

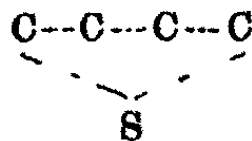
Die von mir aufgestellte und bisher allgemein bestätigte Formel des Thiophens



schliesst die Existenz dreier Thiotolene aus, und es muss, falls alle eben angedeuteten Versuche das neue Ergebnis bestätigen sollten, eine neue Formel — etwa unter den folgenden —



ausgewählt werden. Unter diesen dürfte wohl die zweite am ehesten Berücksichtigung verdienen, da sie allein der dem Kohlenstoff eigenthümlichen Neigung zur Bildung eines lactonartigen Ringes:

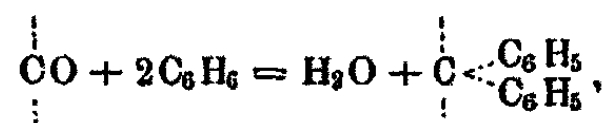


Rechnung trägt.

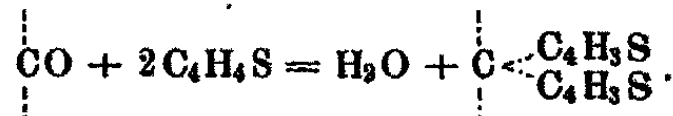
So wenig man nun auch von vornherein geneigt sein möchte, eine dieser unsymmetrischen Formeln an Stelle der üblichen zu setzen, so muss ich doch darauf hinweisen, dass derartige Schemata nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden dürfen, sondern dass vielmehr einige Thatsachen existiren, welche mich schon früher, ohne dass ich es bisher öffentlich ausgesprochen, immer wieder auf die Frage lenkten, ob nicht das Thiophen, ausser seinen CH-Komplexen, auch noch die Gruppe  $\text{CH}_2$  enthalte. Es möge gestattet sein, diese Thatsachen heut kurz zu besprechen:



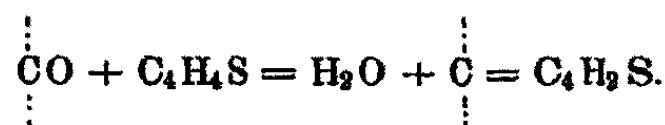
Bekanntlich condensirt sich das Thiophen, wie das Benzol mit aldehyd- und ketonartigen Körpern. Während nun diese Condensation beim Benzol immer in der Weise zu Stande kommt, dass auf 1 Carbonyl-Sauerstoffatom 2 Moleküle Benzol reagiren, gemäss der Gleichung:



zeigt das Thiophen zwei Arten der Condensation mit Carbonylgruppen. Auf aldehydartige Körper wie Chloral, Methylal etc. reagirt es ganz wie Benzol:



Dagegen wirkt es auf das Carbonyl des Phenanthrenchinons<sup>1)</sup> und ähnlicher Körper so, dass ein Carbonyl-Sauerstoffatom sich mit 2 Wasserstoffatomen, die demselben Thiophenmolekül angehören, verbindet:

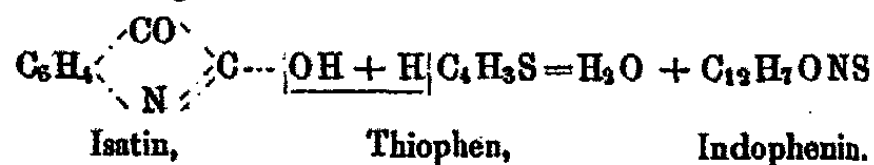


Eine solche Reaktion ist bisher bei aromatischen Substanzen nie beobachtet worden und höchst wahrscheinlich ganz unmöglich, da die Kekulé'sche Anschauung, dass 2 Wasserstoffatome des Benzols nicht durch 1 zweiwerthiges Atom ersetzt werden können, sich bis jetzt allgemein bestätigt hat.

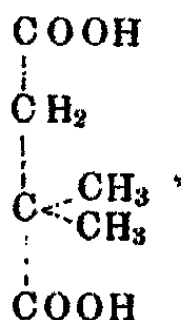
Es ist nicht zu leugnen, dass das Vorkommen dieser beiden Arten der Condensation den Gedanken der Existenz von CH- und CH<sub>2</sub>-Complexen im Thiophenmolekül nahe legt, und dass die Bildung der Thiophenfarbstoffe sich in ungezwungenerer Weise, als es bisher möglich war, erklären würde, wenn man berechtigt wäre, im Thiophenmolekül eine CH<sub>2</sub>-Gruppe anzunehmen.

Vielleicht noch schwerer wiegend ist die Thatsache, dass das Dinitrothiophen, wie Stadler und ich nachgewiesen haben, saure Eigenschaften besitzt und mit Kalium, Silber etc. gut charakterisirte Salze bildet. Bedenkt man, dass die aromatischen Nitrokörper,

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich beruht auch die Bildung des Indophenins auf einer ähnlichen Reaktion, obwohl es auch denkbar, wenngleich wenig wahrscheinlich ist, dass sie nach folgendem Schema verläuft:

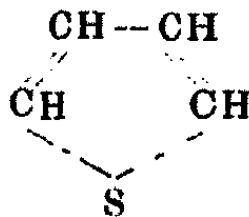


selbst wenn sie 3 Nitrogruppen in einem Benzolkern enthalten, absolut neutral sind, dass dagegen, wie ich vor 13 Jahren gezeigt habe, in allen Nitrofettkörpern, welche Wasserstoff und die Nitrogruppe am selben Kohlenstoffatom enthalten, das Wasserstoffatom durch Metalle ersetzbar geworden ist, so drängt sich die Vermuthung auf, es möchte die saure Natur des nitrirten Thiophens ihren Grund in dem Vorkommen der Gruppe  $C \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ NO_2 \end{smallmatrix}$  haben. Ist aber eine solche vorhanden, so kann natürlich das Thiophen nicht aus 4CH-Gruppe bestehen, sondern müsste einen  $CH_2$ -Complex enthalten. Es erscheint daher wichtig, zu versuchen, ob sich die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure:



nach der Volhard-Erdmann'schen Methode mittelst Schwefelphosphor in ein normales Thioxen verwandeln lässt. Sollte dies gelingen, so würde es als ein schwerwiegender Grund für die Annahme einer unsymmetrischen Vertheilung der Wasserstoffatome im Thiophen gelten können.

Ich resumire: so lange die Existenz eines dritten Thiotolens noch nicht über alle Zweifel sicher gestellt ist, halte ich meine erste Thiophenformel:



noch für die wahrscheinlichste, d. h. für diejenige, welche den sonst bekannten Thatsachen am besten Rechnung trägt. Sollte aber das Bestehen dreier isomerer Monoderivate sich bestätigen, so werden Formeln, wie die, welche ich heut vorläufig discutirt habe, an Boden gewinnen. Auf jeden Fall sollen dieselben, sowie die Frage der Existenz dreier isomerer Reihen von einfach substituirten Thiophenen, sogleich einer gründlichen experimentellen Prüfung unterzogen werden.

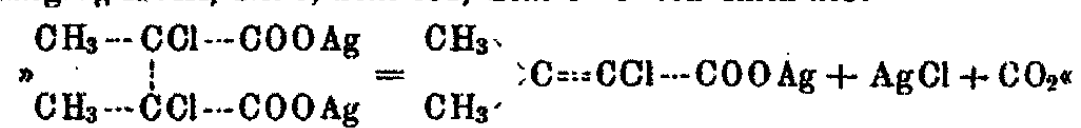
Ich erlaubte mir, diese Gedanken, sowie die zu ihrer Prüfung bestimmten Wege schon jetzt anzudeuten, da gegenwärtig in verschie-

denen Laboratorien eifrig über die Thiophengruppe gearbeitet wird, meine eigenen Untersuchungen aber — in Folge meiner eben stattfindenden Uebersiedelung — momentan wohl etwas langsamer, als ich es wünschte, fortschreiten werden.

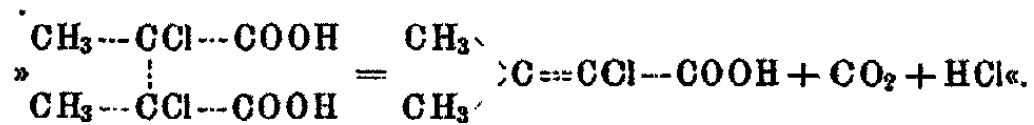
Göttingen, Universitätslaboratorium.

Berichtigungen:

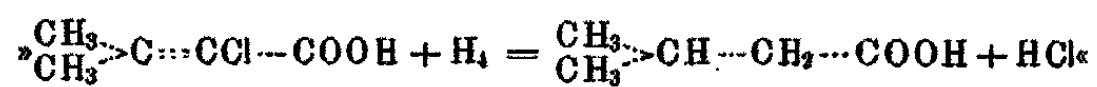
Jahrgang XVIII, No. 6, Seite 854, Zeile 1—3 von unten lies:



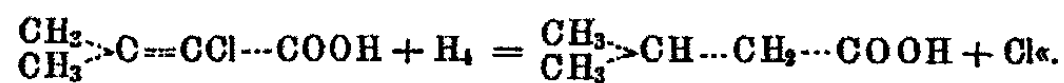
statt



Auf Seite 855, Zeile 11—12 von oben lies ferner:



statt



Jahrg. XVIII, No. 7, S. 1093, Z. 13 v. u. lies: »irrationales« statt »irrationelles«.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Mai 1885, Abends 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr, im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 11. Mai 1885.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Vittorio Villavecchia, Roma;  
Heinrich Satin, Liesing bei Wien;  
Oberlehrer G. Siebert, Wiesbaden;  
Alfred Gay, St. Petersburg;  
Rob. R. Steele, North Ormesby, Middlesbro;  
Dr. T. M. Chatard, } Washington;  
Edward Whitfield, }  
Emil Heusser, Mannheim;  
Dr. Max Breslauer, Brandenburg a./H.;  
Arthur Meyer, Berlin;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Harold H. Fries, Berlin, Mohrenstr. 6, <sup>III</sup> (durch S. Gabriel und A. Wolf);  
Dr. J. E. Clark, Prof. of General-Chemistry and Physics, Detroit (durch J. F. Holtz und G. Archbold);  
S. Salzmänn,  
Gustav Bachmann, }  
Max Büttner, } chem. }  
Otto Heinichen, } Labor. d. }  
Johannes Kunze, } Polytechn. } (durch R. Schmitt }  
Johannes Pekrun, } Dresden } und W. Hempel);  
Rudolf Ruhsam, }  
Arno Schumann, }  
Max Stein, }  
Direct. Oswald Schluttig, Loschwitz b./Dresden }

Dr. Guido Bodlaender, Assist. a. pharm. Inst. Bonn a./Rh.  
 (durch F. W. Dafert und J. Traube);  
 Joseph Obermeyer, Berlin, Kanonierstr. 9, <sup>1</sup> (durch W.  
 Will und J. Biedermann);  
 Dr. Rudolph Demme, Prof. a. d. Univers. Bern (durch  
 M. Nencki und R. Lachowiz);  
 Dr. Paul Mann, } Assistent am chemischen Labor. der  
 Docent, } Königl. sächsischen Bergakademie  
 Dr. F. W. Ludwig } Freiberg (durch Cl. Winkler und  
 Kollbeck, } A. Schertel);  
 Alfred J. G. Lowe, 9 Fenchurch-Street, London (durch S.  
 Gabriel und J. Biedermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

27. Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie,  
 mit besonderer Berücksichtigung der Gewerbestatistik, von R. v.  
 Wagner. Fortges. von Ferd. Fischer. Für das Jahr 1884. (Jahr-  
 gang 30.) Leipzig 1885.
135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. Tome IV. No. 2.  
 Leide 1885.
490. Zängerle, M. Kemian alkeet. 3: as riikko (3 Lfrg.). Porvoossa 1885.
1743. Istrati, C. Sur les éthylbenzines chlorées et sur quelques observations  
 relatives aux points d'ébullition dans la série grasse aromatique.  
 Paris 1885.
1744. Cech, Karel. Puvod chmelářství a pivovarství. Praha 1884. (Ueber  
 den Ursprung des Hopfenbaues und der Bierbrauerei.)
1745. Meyer, Rud. Ein Beitrag zur Kenntniss der Phenyllessigsäure.  
 Inaug.-Diss. Berlin 1885.
1746. Wroblewski, Sigismond de. Comment l'air a été liquéfié; réponse  
 à l'article de M. J. Jamin. Paris 1885.
1747. Leschhorn, Jacob. Ueber Phenylglycerinsäure und einige Derivate  
 derselben. Inaug.-Diss. Würzburg 1884.
1748. Rüdorff, Fr. Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen.

Der Vorsitzende:  
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 266. P. Herrmann und B. Tollens<sup>1)</sup>: Ueber einige Reactionen des Saccharins.

(Mitgetheilt in der Sitzung am 23. März von Hrn. Tollens.)

Wie von dem Einen von uns mit v. Grote<sup>2)</sup>, Kehrer<sup>3)</sup>, Dieck<sup>4)</sup>, Rodewald<sup>5)</sup>, Kent<sup>6)</sup> gefunden wurde [s. auch Bente]<sup>7)</sup>, geben sämtliche bis jetzt untersuchte eigentliche Kohlenhydrate beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren Lävulinsäure oder  $\beta$ -Acetopropionsäure, andere, wenn auch gleich zusammengesetzte und sehr ähnliche Stoffe wie Methyleniton<sup>2)</sup> und auch wohl Inosit<sup>8)</sup> lassen diese Säure jedoch nicht bei gleicher Behandlung entstehen, so dass von Kent und Tollens schon vermuthet wurde, dass die Entstehung von Lävulinsäure ein Mittel zur Erkennung der Kohlenhydratnatur von Pflanzenstoffen sein wird.

Zur Prüfung dieser Vermuthung haben wir Saccharin, jenen Körper von der Zusammensetzung der Stärke,  $C_6H_{10}O_5$ , jedoch anderer Constitution mit Salzsäure gekocht und die Reactionsflüssigkeit auf die Gegenwart von Lävulinsäure untersucht.

Wie schon von Peligot angegeben, ist Saccharin sehr widerstandsfähig gegen Säuren, und in der That entstand, als je 5 g Saccharin mit je 11 cc Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht 20 Stunden lang im kochenden Wasserbade in einem Kolben mit aufgesetztem Rohr erhitzt wurden, kaum Gelbfärbung und keine Huminabscheidung, wie sie bei gleicher Behandlung der eigentlichen Kohlenhydrate sich zeigt. Nach dem Abkühlen hatte sich der grösste Theil des Saccharins wieder abgeschieden, und zwar besass die durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz folgendes Drehungsvermögen:

I. 2.1535 g der wiedergewonnenen bei 100° getrockneten Substanz zu 50.582 cc gelöst, geben im 400mm-Rohr des Quarzkeil-Halbschottenapparates von Schmidt & Haensch 45.8 Skalentheile Ablenkung.

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. von Dr. P. Herrmann, Göttingen 1885.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 175, 181; 206, 226.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 207.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 198, 240.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 231.

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 228.

<sup>7)</sup> Diese Berichte VIII, 416; IX, 1158.

<sup>8)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 229.

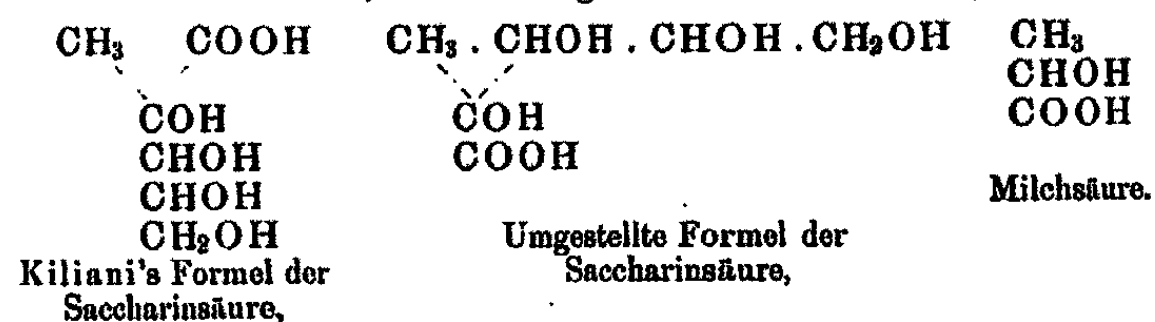
II. 1.8439 g zu 50 cc gelöst, geben 39.7 Skalenthelle. Gefunden  $(\alpha)_D$  aus I = 93.05°, aus II 93.12°. Der Schmelzpunkt war 160 bis 161° C.

Die Mutterlauge der Krystalle wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand des Aethers wieder mit Aether digerirt und aus dem letzteren eine kleine Menge eines krystallinischen Rückstandes erhalten, welcher auf früher mehrfach beschriebene Weise mit Zinkoxyd behandelt, eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz lieferte, mit welcher es auf keine Weise gelang, lävulinsaures Silber zu erhalten.

Hiernach glauben wir, dass bei der Behandlung von Saccharin mit Salzsäure keine (oder höchstens minimale Spuren) Lävulinsäure entsteht.

Es ist also hierdurch bestätigt, dass Saccharin den eigentlichen Kohlenhydraten nicht zuzuzählen ist.

Bekanntlich schliesst Kiliani<sup>1)</sup> aus der Bildung von Essigsäure bei Oxydation des Saccharins und derselbe sowie Liebermann und Scheibler<sup>2)</sup> aus den Producten der Behandlung von Saccharin mit Jodwasserstoff, dass das Saccharin Methyl enthält und das Lacton der Saccharinsäure ist, welche letztere sich als substituirte Gährungsmilchsäure betrachten lässt, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



Es war nun interessant, zu versuchen, einerseits die Gegenwart des Methyls auf andere Art als bisher nachzuweisen, andererseits einen Uebergang zur Milchsäure zu suchen. Das erstere Ziel schien durch Anwendung der Lieben'schen Jodoformreaction, das zweitgenannte durch Behandlung mit Kali sich erreichen zu lassen.

Eine concentrirte Lösung von Saccharin zeigte in der That mit Jodkaliumlösung<sup>3)</sup> und Natriumhydroxyd in der Wärme schneller, in der Kälte langsam den charakteristischen Geruch und Abscheidung schöner mikroskopischer Krystalle von Jodoform; man könnte also hiernach auf die Gegenwart von Methyl im Saccharin schliessen, indem die auf diese Weise Jodoform liefernden Substanzen im allgemeinen die Methylgruppe enthalten, da jedoch nach Millon und nach Lieben

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2957; Ann. Chem. Pharm. 218, 361.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1821.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 1950.

auch aus Zuckerarten<sup>1)</sup> (welche nach jetziger Annahme nicht Methyl enthalten) zuweilen kleine Mengen Jodoform entstehen, begnügt man sich besser mit dem Ausspruch, dass die Bildung von Jodoform nicht im Widerspruch zu Kiliani's Formel ist.

Zur Bildung von Milchsäure aus Saccharin erhitzen wir je 5 g Saccharin, 5 g Kaliumhydroxyd und 20 ccm Wasser im Oelbade in einem Kölbchen aus böhmischem Glase, so dass zuerst das Wasser abdestillirte und mittelst eines Destillationsrohres in einer Vorlage aufgefangen wurde, und dann die Temperatur allmählig auf über 200° stieg.

Bei gegen 200° stellte sich etwas Färbung ein, bei 205° schien Gasentwicklung zu beginnen, doch erst bei 230—240° wurde die Entwicklung eines mit blasser Flamme brennenden, also wohl aus Wasserstoff bestehenden Gases erheblicher. Das bei hoher Temperatur noch destillirende Wasser schied mit kohlenurem Kalium ein nach Propylalkohol riechendes Tröpfchen ab.

Der Schmelzrückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei Kohlensäure entwich, und mit Aether direct oder auch nach dem Abdestilliren der entstandenen flüchtigen Säuren im Wasserdampfstrom ausgeschüttelt. In dem Destillate haben wir uns begnügt, mit Silbernitrat Ameisensäure-Reduction nachzuweisen.

Der einige Zeit im Wasserbade erwärmte Rückstand vom Verdunsten des Aethers gab, in Wasser gelöst, mit Zinkoxyd gesättigt, verdampft und mit einer Nadelspitze mit einer Spur Zinklactates berührt, hübsche, mikroskopische Krystalle und nach dem Umkrystallisiren mit Thierkohle weisse Zinksalze, welche sich als Zinklactate erwiesen.

Salze von drei verschiedenen Operationen gaben folgende Zahlen:

I. 0.1890 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0.0336 g Wasser und hinterliessen beim Glühen mit etwas Salpetersäure 0.0512 g Zinkoxyd.

II. 0.2048 g Zinksalz gaben 0.0362 g Wasser.

III. 0.2436 g Zinksalz gaben 0.0436 g Wasser.

IV. 0.3489 g Zinksalz gaben 0.0565 g Wasser.

V. 0.2824 g bei 100° getrockneten Zinksalzes gaben 0.3127 g Kohlensäure und 0.1320 g Wasser.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII, 228. Wir können diese Beobachtungen bestätigen. Aus Dextrose bilden sich kleine Mengen Jodoform, wenn man längere Zeit abwechselnd mit Jod und Natron erwärmt, und besonders, wenn man vor dem Jodzusatze einige Zeit mit Natron gelinde erhitzt, und es ist hier die Bildung von Jodoform sehr leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass Dextrose mit Alkalien Milchsäure liefert, welche bekanntlich mit Jod und Natron Jodoform giebt. Saccharin bildet jedoch augenscheinlich leichter als Dextrose Jodoform.



Berechnet für (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn + 3 H <sub>2</sub> O		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
H <sub>2</sub> O	18.18	17.77	17.67	17.89	16.19 pCt.
Zn	21.88	21.74	21.98	—	— »

Berechnet für (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn		Gefunden	
		V.	
C	29.63	30.19 pCt.	
H	4.11	5.19 »	

Die beste Ausbeute (bis 0.44 g umkrystallisirtes Salz aus 5 g Saccharin) ergab sich, wenn längere Zeit oder ausschliesslich auf 205—220° erhitzt wurde, dagegen sehr geringe bei höherem Erhitzen, und dies ist erklärlich, denn ein besonderer Versuch hat uns gezeigt, dass Milchsäure, auf gleiche Weise mit Kali erhitzt, bei 215—220° sich wenig zersetzt, oberhalb 220° dagegen unter Gasentwicklung besonders Oxalsäure bildet, welche Säure in den bei höchstens 215° bereiteten Saccharinschmelzen nicht nachzuweisen war.

Folglich entsteht aus Saccharin (welches aus Invertzucker mit Kalk dargestellt ist), beim Schmelzen mit Kali bei 205—220° Milchsäure, dieselbe Säure, welche sich aus Dextrose mit Kalilauge und auch mit Kalk direct<sup>1)</sup> bildet, und hiernach muss man, ebenso wie nach den oben angeführten Constitutionsformeln, das Saccharin als intermediäres Product zwischen Dextrose und Milchsäure oder als Lacton einer Milchsäure, in welchem Wasserstoff durch die Gruppe ---CHOH---CHOH---CH<sub>2</sub>OH substituiert ist, betrachten.

Göttingen, April 1884.

**267. E. Nölting und Otto N. Witt: Ueber das flüssige Nebenprodukt des 1.2.4 Dinitrotoluols.**

(Eingegangen am 30. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der jetzt technisch ausgeübten Darstellung des Dinitrotoluols bildet sich in einer Menge von etwa 7 pCt. der Gesamtausbeute ein flüssiges Nebenproduct, welches durch Abschleudern oder Pressen der erkalteten und krystallisirten Masse entfernt wird. Dieses Nebenproduct, welches sich in den Fabriken ansammelt und bis jetzt ohne Verwendung geblieben ist, ist vielfach der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung gewesen.

<sup>1)</sup> Hoppe-Seyler, diese Berichte IV, 346. Kiliani, diese Berichte XV, 699. Tollens, Centralbl. f. Agricultur-Chemie 1882, 705 Anmerkung.

Rosenstiehl, welcher dasselbe zuerst beobachtete<sup>1)</sup>, erklärte es für ein neues Dinitrotoluol. Die späteren Untersuchungen von Cunerth<sup>2)</sup>, Bernthsen<sup>3)</sup> und Claus und Becker<sup>4)</sup> zeigten, dass ein neues Dinitrotoluol in diesem Körper allerdings vorhanden sei, dass demselben die Stellung 1.2.6 zukomme und dass es seine Entstehung der im Rohnitrotoluol enthaltenen Orthoverbindung verdanke. Ausser diesem neuen Dinitrotoluol, Schmp. 61.5, beobachteten die genannten Forscher noch beträchtliche Mengen des bekannten 1.2.4 Dinitrotoluols in dem genannten Rohproduct. Auch erwähnen sie das Vorhandensein von unverändertem Orthomononitrotoluol und von Trinitrotoluol in demselben.

Seit langer Zeit mit der technischen Bereitung des Dinitrotoluols vertraut, haben auch wir uns zu wiederholten Malen mit der Untersuchung der flüssigen Nebenprodukte befasst; wir können die Angaben der genannten Forscher bestätigen und das Vorkommen eines weiteren Bestandtheils constatiren, der demselben entgangen ist, obgleich er sich in sehr beträchtlicher Menge vorfindet. Es ist dies das Metanitrotoluol; zu seiner Darstellung kann man das rohe Product nach sorgfältigem Waschen mit Wasser im Vacuum destilliren. Noch besser aber ist es, aus demselben durch Destillation in einem kräftigen Wasserdampfstrom die Mononitrotoluole zu isoliren. Man erkennt leicht den Punkt, wo die mit Wasserdampf viel schwerer flüchtigen Dinitrotoluole beginnen, überzugehen. Die so gewonnenen Mononitrotoluole, deren Menge etwa 40 pCt. des Gesamtproductes beträgt, werden getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei zeigt sich, dass nur wenig Orthonitrotoluol vorhanden ist und dass das Gemenge zu fast gleichen Theilen aus Para- und Metanitrotoluol besteht. Es ist uns gelungen, durch sorgfältiges Fractioniren, nachherige Reduction, Ueberführung in die Chlorhydrate und Acetylverbindungen fast reines Metatoluidin zu erhalten.

Obgleich nun somit das Vorkommen beträchtlicher Mengen von Metanitrotoluol in diesem fast werthlosen Producte dargethan ist, so wird sich doch unserer Ansicht nach zur Darstellung von Metatoluidin, wenigstens für Laboratoriumszwecke, die alte Methode von Beilstein und Kuhlberg ihrer grösseren Einfachheit wegen besser eignen.

Das reichliche Vorkommen des Metanitrotoluols in diesen öligen Nebenproducten hat nichts Auffälliges. Es ist schon früher auf indirectem Wege nachgewiesen<sup>5)</sup>, dass das Metanitrotoluol in geringer

<sup>1)</sup> Rosenstiehl, Ann. chim. (4) 27, 470.

<sup>2)</sup> Cunerth, Ann. Chem. Pharm. 172, 222.

<sup>3)</sup> Bernthsen, diese Berichte XV, 3016.

<sup>4)</sup> Claus und Becker, diese Berichte XVI, 1596.

<sup>5)</sup> Monnet, Reverdin und Nölting, diese Berichte XII, 443.

Menge bei der Nitrirung des Toluols stets entsteht. Da nun das Metanitrotoluol, nach den Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg<sup>1)</sup>, weit schwieriger in einen Dinitrokörper übergeht, als die beiden anderen Nitrotoluole, so reichert es sich in den flüssigen Nebenproducten der Behandlung des Rohnitrotoluols mit Salpetersäure an, während das sehr leicht angreifbare Orthonitrotoluol aus denselben fast ganz verschwindet.

Auch das Trinitrotoluol vom Schmelzpunkt 82° kommt in geringer Menge in dem untersuchten Gemische, wie in demjenigen von Claus und Becker, vor.

**268. E. Nölting und E. Wild: Directe Ueberführung primärer Amine in Mononitrophenole.**

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Griess im Laufe seiner classischen Untersuchungen über die Diazverbindungen wies nach, dass dieselben, wenn sie mit Salpetersäure erwärmt werden, in zweifach nitrirte Phenole übergehen. Diese Reaction ist seither mehrfach studirt worden und hat sogar technische Verwendung gefunden (Binitronaphtol aus  $\alpha$ -Naphthylamin). Es schien uns von einigem Interesse, zu versuchen, ob bei Anwendung von nur einem Molekül Salpetersäure sich eventuell auch Mononitrophenole bilden würden. Es ist dies in der That der Fall beim Anilin, den beiden Toluidinen und dem  $\alpha$ -Naphthylamin, mit welchen wir die Versuche angestellt haben. Mit Paratoluidin ist die Ausbeute sogar eine sehr gute, so dass man sich auf diesem Wege jedenfalls am schnellsten Mononitroparakresol darstellen kann. Wir haben in allen Fällen ungefähr auf die gleiche Weise gearbeitet, so dass wir uns begnügen werden beim Anilin genauere Angaben zu machen.

**Ueberführung von Anilin in Mononitrophenol.**

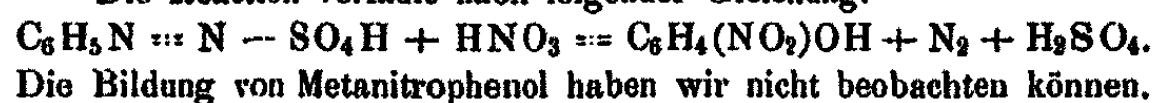
Man löst 93 g Anilin in 150—200 g Schwefelsäure von 66° B $\acute{e}$  und 2 L Wasser, giebt zu der mit Eis gekühlten Lösung Natriumnitrit 69 g, lässt einige Zeit stehen, fügt dann hinzu Salpetersäure von 1.335 119 g (= 63 g Salpetersäure) und erhitzt am Rückfluss-

<sup>1)</sup> Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 1.

kühler, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Sodann kehrt man den Kühler um und destilliert das Orthonitrophenol mit den Wasserdämpfen ab; im Rückstand bleibt das Paranitrophenol, welches durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten wird. Die beiden Isomeren bilden sich ungefähr in gleichen Mengen. Bei dem ersten Versuche erhielten wir 20 g Ortho- und 15 g Paranitrophenol.

Bei späteren von Praktikanten des hiesigen Laboratoriums angestellten Versuchen war die Ausbeute noch besser. Das Verfahren dürfte sich möglicherweise zur praktischen Darstellung der Nitrophenole ausarbeiten lassen.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



#### Paratoluidin

wurde in gleicher Weise wie Anilin behandelt, nur dass 107 g (das Molekulargewicht der Base in Grammen) in Arbeit genommen wurden. Mit den Wasserdämpfen destilliert Metanitroparakresol  $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{4}{\text{OH}})(\overset{3}{\text{NO}_2})$ , das durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein und bei  $33.5^\circ$  schmelzend erhalten wurde. Ausbeute circa 75 g. Im Rückstand findet sich neben etwas Theer Binitrokresol; dem entsprechend ist in dem Destillat auch etwas Kresol enthalten.

#### Orthotoluidin

lieferte mit Wasserdampf flüchtiges bei  $69.5^\circ$  schmelzendes Metanitroorthokresol  $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{2}{\text{OH}})(\overset{5}{\text{NO}_2})$ . Im Rückstand blieb Binitroorthokresol. Die Ausbeute war keine besonders günstige.

#### $\alpha$ -Naphthylamin

ergab neben Dinitronaphtol das bei  $128^\circ$  schmelzende, mit Wasserdampf flüchtige Orthonitronaphtol  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\overset{1}{\text{OH}})(\overset{2}{\text{NO}_2})$ , welches wir durch Analyse des Baryumsalzes  $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}]_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$  identificirten.

	Berechnet	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	10.52	10.48
Ba (wasserfreies Salz)	29.21	29.02

Die Ausbeute war gering; das bei  $164^\circ$  schmelzende Isomere haben wir nicht aufgefunden.

Fügt man zu der schwefelsauren Lösung der Diazoverbindung Salpeter statt freier Salpetersäure, so erhält man selbst bei stark

überschüssiger Schwefelsäure hauptsächlich Phenol neben nur wenig Nitrophenol. Die verdünnte Schwefelsäure scheint unter diesen Bedingungen die Salpetersäure nur unvollständig in Freiheit zu setzen.

Die erwähnten Beispiele zeigen, dass man sehr wohl direct aus den Aminen Mononitrophenole erhalten kann; es sind dieselben, die man aus den Phenolen selbst erhält. Es ist wahrscheinlich, dass durch eingehenderes Studium der Bedingungen die erwähnte Reaction in manchen Fällen Ausbeuten liefern wird, die sie zu einer brauchbaren Darstellungsmethode machen werden.

Mülhausen i./E., Ecole de Chimie.

**269. E. Nöltling und E. Weingärtner: Zersetzungsproducte von chlorwasserstoffsäurem Acetanilid bei verschiedenen Temperaturen.**

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung des chlorwasserstoffsäuren Acetanilids wurde reines Acetanilid in Aceton gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet; es tritt dabei ziemlich starke Erwärmung ein. Nachdem die Lösung übersättigt war, liessen wir langsam erkalten. Das salzsaure Salz scheidet sich in Form von länglichen biegsamen Nadeln aus. Nach dem Filtriren trocknet man mittelst eines trockenen Luftstromes, um die anhängende Salzsäure und das Aceton zu entfernen.

Die Analyse stimmte auf die Formel  $(C_6H_5N \begin{matrix} \diagup COCH_3 \\ \diagdown H \end{matrix})_2 HCl$ .

	Berechnet	Gefunden	
HCl	11.94	11.5	11.9 pCt.

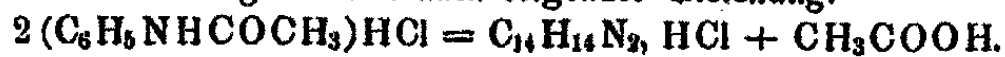
Das Salz zersetzt sich schon in der Kälte mit Wasser in Acetanilid und Salzsäure. An der Luft zieht es stark Wasser an und bildet nach längerer Zeit salzsaures Anilin und Essigsäure. Beim Erhitzen für sich allein im offenen Gefässe tritt ebenfalls Zersetzung ein.

I. Versuch. Wir erhitzen nun das so erhaltene Salz in geschlossenen Röhren während einer halben Stunde auf 250°. Der Röhreninhalt stellte eine krystallinische Masse dar; dieselbe wurde mit Salzsäure aufgenommen und mit Natronlauge gefällt. Es fiel eine feste Base aus, die filtrirt und umkrystallisirt schöne weisse Nadeln bildete und den Schmelzpunkt 132° zeigte. Auch die übrigen Eigen-

schaften stimmten vollständig mit denjenigen des Aethenyldiphenylamidiens überein, und eine Analyse ergab den richtigen Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
N	13.33	13.5 pCt.

Die Zersetzung verläuft nach folgender Gleichung:



II. Versuch. Wir erhitzen während 6 Stunden auf 280°. Der Inhalt der Röhre bildete hier eine schmutzig gelbe Masse. Sie wurde mit heisser Salzsäure ausgezogen, von harzigen Verunreinigungen abfiltrirt und einer fractionirten Fällung unterworfen, wobei wir wenig einer festen gelblichweissen Base erhielten. Dieselbe löste sich in wenig Salzsäure schön gelborange, mit viel Salzsäure entstand eine hellgelb gefärbte Lösung. Die Base erwies sich als Flavaniin.

III. Versuch. Wir erhitzen nun das salzsaure Acetanilid 10 Stunden lang auf 280—300°. Der Inhalt der Röhre stellte eine schwarze, harzige Masse dar. Sie wurde wieder wie vorher mit Salzsäure ausgezogen. Nach dem Abfiltriren blieb viel einer theerigen halbfesten Substanz zurück. Die salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge versetzt, wobei sofort ein intensiver Chinolingeruch auftrat und ein gelbes Oel sich ausschied.

Zur Reinigung dieses Oeles destillirten wir dasselbe mittelst Wasserdampf und erhielten mit Anilin stark verunreinigte Chinolinbasen. Im Kolben blieb eine schwarze körnige Substanz zurück. Um das Anilin von den Chinolinderivaten zu trennen, wurde das Gemisch in Salzsäure gelöst, mit Natriumnitrit gekocht und das gebildete Phenol mit Aether entfernt. Nach viermaligem Behandeln mit Natriumnitrit konnten nur noch Spuren von Anilin nachgewiesen werden. Die Chinolinbasen wurden nun in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgezogen und fractionirt.

Die ersten Destillationsproducte gingen bei 220° über, dann stieg das Thermometer rasch auf 250°; zwischen 250—265° destillirte eine ziemliche Menge. Der grösste Antheil ergab sich von 265—268° und zwischen 270—280° wurde die letzte Fraction erhalten.

Die beiden ersten Fractionen enthielten noch etwas Anilin. So ergab eine Stickstoffbestimmung vom 250—265° siedenden Antheil 10.51 pCt. Stickstoff, Chinolin verlangt zwar nur 10.85 pCt. Stickstoff, aber mittelst der Chlorkalk- und Diazo-Reactionen konnten noch Spuren primärer Amine nachgewiesen werden.

Die dritte Fraction war rein und enthielt keine Spur von Anilin. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

N	8.94 pCt.
C	83.6 „
H	7.04 „
	<hr/>
	99.94 pCt.

Ein Aethyl- oder Dimethylchinolin verlangt:

	$C_{11}H_{11}N$
N	8.91 pCt.
C	84.08 „
H	7.01 „

Das Chloroplatinat bildet schöne gelbe Blättchen. Eine Platinbestimmung ergab  $(C_{11}H_{11}N, HCl)_2PtCl$ .

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.83	26.99

Das Jodmethylat stellt schöne kanariengelbe Nadelchen dar, die bei  $203^\circ$  schmelzen. Das Chlorat besteht aus langen schön ausgebildeten rothen Nadeln.

Von der vierten Fraction ( $270—280^\circ$ ) war zu wenig vorhanden, um noch einmal eine Destillation vorzunehmen, deshalb wurde das Platindoppelsalz dargestellt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Das Doppelsalz enthielt 26.03 pCt. Platin.

Ein Trimethylchinolin-Chloroplatinat müsste 25.83 pCt. Platin enthalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

8.19 pCt. Stickstoff, während sich für  $C_{12}H_{13}N$  8.14 pCt. Stickstoff berechnet.

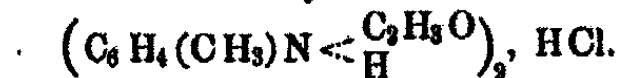
Beide analysirten Chinolinderivate sind flüssig, besitzen den bekannten Geruch und geben mit Zinkchlorid und Phtalsäureanhydrid erhitzt die bekannten gelben Chinaldinfarbstoffe; sie sind also wahrscheinlich Methyl- und Dimethylchinaldin.

Die bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene körnige Substanz wurde der trockenen Destillation mit Zinkstaub unterworfen, wobei einige Tropfen eines gelben Oeles überdestillirten, das starken Chinolingeruch besass. Der Rückstand bestand demnach wahrscheinlich aus polymerisirten Chinolinen oder Oxychinolinen.

Die Ausbeute an Chinolinderivaten ist sehr schlecht (einige Procent). Wir glaubten die Entstehung derselben durch die Einwirkungen von etwas anhängendem Aceton erklären zu können; deshalb wiederholten wir die gleichen Versuche mit aus Toluol- oder ätherischer Lösung dargestelltem salzsaurem Salz. Die Resultate blieben die gleichen.

Um vielleicht eine grössere Ausbeute zu erzielen, wurden weitere Versuche gemacht. Wir erhitzten salzsaures Anilin mit Essigsäureanhydrid und erhielten hauptsächlich Flavanilin neben wenig Chinolinderivaten. Die gleichen Resultate wurden mit Anilin und Chloracetyl erhalten. Die Chinaldine stammen übrigens nicht aus der Zersetzung von intermediär gebildetem Flavanilin, denn letzteres kann man ohne

jegliche Veränderung stundenlang auf 300° erhitzen. Acetparatoluid liefert wie Acetanilid ein Chlorhydrat von der Formel:



Auch Benzanilid verbindet sich mit Salzsäure zu einem Salze, das aber ziemlich unbeständig ist. Auf 300° erhitzt liefert dasselbe Benzenyldiphenylamidin neben Benzoesäure.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.

### 270. Adolf Monsari: Ueber einige neue Sulfonsäuren. <sup>1)</sup>

(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Erwärmen eines Haloidderivats mit der gesättigten Lösung eines neutralen Alkalisulfits hat man genau folgende Reaction:



Hemilian<sup>2)</sup> schlug vor, zur Darstellung der Sulfonsäuren, statt des nach der Methode von Strecker<sup>3)</sup> angewandten Kaliumsulfits, sich lieber des Ammoniumsulfits zu bedienen.

Auf die Aufforderung des Hrn. Prof. Guareschi studirte ich die Wirkung des Ammoniumsulfits auf einige gechlorte und gebromte Derivate fester Kohlenwasserstoffe, um zu prüfen, ob sich dieselben in Gegenwart dieses Reagens in gleicher Weise verhalten und welchen Einfluss die Stellung des Chlors oder des Broms in dem Kohlenwasserstoffmoleküle auf die leichtere oder schwerere Austreibung des Haloids durch die Wirkung der Sulfite und Substitution desselben durch SO<sub>3</sub>H-Gruppen ausübe. Wiewohl meine Ergebnisse zur Aufstellung allgemeiner Regeln nicht berechtigen, so dürften sie doch von einigem Interesse sein.

Ich experimentirte mit gewöhnlichem Propylenbromid, mit dem isomeren Trimethylenbromid, mit Monochloräthylenchlorid und Monobromaethylenbromid. Es hat sich dabei keine intermediäre Chlor- oder Bromsulfosäure gebildet. Ich er-

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde in extenso veröffentlicht in den Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, 1884, und in den Annali di Chimica e Farmacologia, 1885, vol. II.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 562.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Chemie, neue Reihe, Bd. IV, S. 213.



hielt Propylendisulfonsäure und Trimethylenendisulfonsäure und bemerkte hierbei, dass Trimethylenbromid viel rascher reagirt als Propylenbromid. Von Monochloräthylenchlorid erhielt ich Aethenyltrisulfon-, Hydroxyäthylenendisulfon- und Methylhydroxysulfonsäure; vom entsprechenden Bromide dagegen Aethenyltrisulfon-, Aethenylhydroxydisulfon- und Äthylenendisulfonsäure; im Vergleich zum Chlorid reagirt das Bromür vollständig und in kurzer Zeit. Die Scheidung dieser Säuren fiel etwas schwer.

Propylendisulfonsäure,  $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{---CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$ . Vom gewöhnlichen Propylenbromid,  $\text{CH}_3\text{---CHBr---CH}_2\text{Br}$ . Ich erhielt die freie Säure durch genaues Neutralisiren des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure.

Sie hat eine ausgesprochene saure Reaction und erscheint dickflüssig, syrupartig; krystallisirt auch nach langem Verweilen unter der Luftpumpe nicht; löst sich sehr leicht in Wasser und in Weingeist; zersetzt sich in der Hitze unter Entwicklung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure. Bildet sehr leicht lösliche, aber sehr schwer krystallisirbare Salze.

Buckton, Hofmann und Baumstark<sup>1)</sup> erhielten ebenfalls Propylendisulfonsäure, aber durch Behandlung von Butyramid mit concentrirter Schwefelsäure und von Buttersäure mit Chlorsulfosäure bei  $140^\circ\text{C}$ .

Baryumpropylendisulfonat,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ . 1 Theil bei  $141.5^\circ\text{C}$  kochenden gewöhnlichen Propylenbromids wurde in der Hitze, unter Anwendung des ansteigenden Kühlapparates, der Reaction mit 10 Theilen einer gesättigten Lösung von neutralem Ammoniumsulfid unterworfen. Nach etwa 20 Stunden war das Bromid vollständig angegriffen. Nach Behandlung der Flüssigkeit mit Baryumhydrat und Zersetzung des Ueberschusses von Ammoniumsulfid, von Baryt und vom entstandenen Brombaryum<sup>2)</sup> wurde das in Rede stehende Salz erhalten. Die Menge dieses Productes war um ein Drittel geringer als theoretisch vorauszusetzen war.

Es krystallisirt in Gestalt drusiger Borken, löst sich schwer in Wasser, wird durch Silbernitrat und andere Salze schwerer Metalle weder gefällt noch in der Hitze gebräunt; es ist sehr beständig und widersteht sogar einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$ . Es ist wasserfrei.

Natriumpropylendisulfonat,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{SO}_3\text{Na})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz bereitete ich aus dem Baryumsalze. Es lagert sich in Gestalt

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 100, 153 und 140, 83.

<sup>2)</sup> Guareschi: Memorie della R. Accademia dei Lincei, Serie III, vol. III.

eines sandartigen, scheinbar amorphen Pulvers ab, das aus sehr winzigen, hygroskopischen und in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen besteht. Aus Alkohol scheidet sich das Salz als klebrige Masse aus; es ist beständig in der Hitze, wird durch Silbernitrat nicht gefällt und verhält sich im Uebrigen wie das Baryumsalz. Aus Weingeist ausgeschieden, enthält es kein Krystallwasser; aus Wasser dagegen scheidet es sich mit einem Molekül Krystallwasser aus.

**Trimethyldisulfonsäure**,  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\text{---CH}_2\text{---CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$ . Vom Trimethylenbromid,  $\text{CH}_2\text{Br---CH}_2\text{---CH}_2\text{Br}$ . — Man kennt noch keine normale Sulfosäure, ausser der Aethyldisulfonsäure<sup>1)</sup>. Ich bereitete die freie Säure ebenfalls aus dem Baryumsalze.

Es ist eine dicke, syrupartige, gelbliche, stark saure Flüssigkeit, sehr leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Unter der Glocke über Schwefelsäure gehalten, krystallisirt sie nach einiger Zeit sehr gut zu einer aus sehr feinen und langen prismatischen Nadeln bestehenden strahligen, schön bernsteinfarbigen Masse, die am Licht nicht braun wird noch sich sonst verändert. In Berührung mit Luft zerfließt dieselbe sehr bald; schmilzt bei gelinder Hitze unter Zersetzung und Entwicklung eines starken Geruches nach schwefliger Säure; an der Luft erhitzt, verflüchtigt sie sich ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

**Baryumtrimethyldisulfonat**,  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . 1 Theil bei 163° C. siedenden Trimethylenbromids wurde der Reaction mit 8 Theilen einer gesättigten Ammoniumsulfidlösung unterworfen. Nach etwa 9 Stunden war das Bromid vollständig im Sulfit gelöst. Durch Behandlung mit Baryt u. s. w. wurde das Salz erhalten, wobei die Menge des Products um ein Viertel geringer war als die theoretisch vorauszusetzende. Aus Weingeist niedergeschlagen, scheidet es sich vollkommen wasserfrei in büschelförmig verbundenen Nadeln aus; aus Wasser dagegen, worin es sehr löslich ist, krystallisirt es mit einem Molekül Krystallwasser und zwar in Gestalt spitzer, ebenfalls büschelförmig verbundener, harter, dicker und durchscheinender Prismen, die aber, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt bleiben, verwitern, undurchsichtig werden und sämtliches Krystallwasser verlieren. Letzteres geschieht ebenfalls, wenn man sie unter einer Glasglocke über Schwefelsäure stehen lässt. Es entsteht kein Niederschlag mit Silbernitrat oder anderen Salzen.

**Natriumtrimethyldisulfonat**,  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ich stellte es aus dem soeben besprochenen Baryumtrimethyldisulfonat dar.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 126, 272.

Dieses prachtvolle Salz lagert sich in Krystallen ab, die aus aneinandergelegten, bis 2Cm. langen, sehr durchsichtigen, weder hygroskopischen noch verwitternden, in Wasser sehr leicht löslichen prismatischen Tafeln bestehen. Kein Niederschlag mit Silbernitrat, noch mit anderen Salzen schwerer Metalle. Die Krystalle sind auch in der Hitze sehr beständig.

**Aethenyltrisulfonsäure**,  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H}) - \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . Ich erhielt es sowohl aus Monochloräthylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl}_2$ , wie aus Monobromäthylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr}_2$ . Die freie Säure stellte ich durch Zersetzung des Baryumsalzes dar.

Es ist eine dicke, syrupartige, fast farblose, mit der Zeit jedoch, besonders unter der Einwirkung des Lichtes, bräunlich werdende Flüssigkeit. Unter der Glasglocke über Schwefelsäure krystallisirt dieselbe ohne grosse Schwierigkeit zu strahligen Massen, die aus langen und grossen hexagonalen Tafeln bestehen, an der Luft aber nach einiger Zeit zerfliessen. Löst sich sehr leicht in Alkohol und ist stark sauer. Verflüchtigt sich beim Erwärmen an der Luft unter Entwicklung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure; eine kleine Portion gut mit Papier abgetrocknet und gleich darauf in ein dünnes Röhrchen gelegt, dessen Spitze zugeschmolzen wurde, fing gegen  $80^\circ \text{C}$ . zu schmelzen an und war bei  $110^\circ \text{C}$ . vollständig geschmolzen<sup>1)</sup>; beim Erkalten krystallisirte sie wieder.

Die von mir dargestellten Salze sind das Baryum-, das Natrium- und das Ammoniumsalz; dieselben sind wohl krystallisirt, löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist; mit Silbernitrat, sowie mit anderen Salzen schwerer Metalle werden sie weder niedergeschlagen noch in der Hitze gebräunt; sie sind auch bei hohen Temperaturen beständig.

**Baryumäthenyltrisulfonat**,  $[\text{C}_2\text{H}_3(\text{SO}_3)_2]_2\text{Ba}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — 1 Th. bei  $114^\circ \text{C}$ . siedenden Monochloräthylenchlorids wurde 38—41 Stunden lang der Reaction mit 9—12 Th. Ammoniumsulfatlösung unterworfen. Es wurden verschiedene Versuche wiederholt, und wurde stets eine reichliche Entwicklung von Ammoniak und dann von schwefeliger Säure wahrgenommen. Angegriffen wurde meist ein Fünftel vom Chlorid; der übrige Theil erlitt keine Veränderung, sondern bewahrte auch seinen früheren Siedepunkt.

Das nach Behandlung mit Baryt erhaltene Salz konnte nie ganz rein gewonnen werden, wie dies für das Natrium- und das Ammoniumsalz der Fall war. Aus Weingeist scheidet es sich in büschelförmig

<sup>1)</sup> Da ich das Baryumsalz nicht in ganz reinem Zustande zu gewinnen vermochte, so war selbstverständlich auch die aus demselben dargestellte Säure nicht ganz frei von anderen, gleichzeitig während der Reaction entstandenen Säuren.

vereinigten kleinen nadelförmigen Krystallen mit  $3\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser aus. Aus Wasser, worin es etwas löslich ist, krystallisirt es in schönen, auch für das blosse Auge sichtbaren Octaëdern, mit  $5\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser; unter dem Mikroskope finden sich noch andere Krystalle von verschiedenen Formen, doch nur in sehr geringer Menge. Wenn man einen grossen Ueberschuss von Ammoniumsulfid nimmt und das Kochen sehr lange fortsetzt, so ist ganz deutlich ein Gemisch anderer Salze zu erkennen, aus welchem, wie wir später sehen werden, Baryumhydroxyäthylendisulfonat und Baryummethylendisulfonat ausgeschieden werden können.

Natriumäthyltrisulfonat,  $C_2H_3(SO_3Na)_3 + 4H_2O$ . — Ich bereitete dieses Salz aus dem vorhergehenden Baryumsalze. Es krystallisirt in grossen und schönen, weder hygroskopischen noch verwitternden Krystallen, die aus übereinander gelagerten sechsseitigen Tafeln bestehen.

Bei einem anderen Versuche zersetzte ich, um das in Rede stehende Salz zu erhalten, das weiter unten zu besprechende Ammoniumäthyltrisulfonat mit Natriumcarbonat, erhielt aber statt dessen das Natriumsalz der Hydroxyäthylendisulfonsäure, während in der Mutterlauge die Gegenwart von Ammoniumsulfid nachweisbar war.

Ammoniumäthyltrisulfonat,  $C_2H_3(SO_3NH_4)_3$ . — Zur Darstellung dieses Salzes ging ich vom Monobromäthylenbromid aus, ohne das Product der Reaction durch Baryhydrat zu zersetzen.

1 Theil dieses bei  $185^\circ C$ . siedenden Bromids liess ich in der üblichen Weise mit etwa 7 Theilen einer Ammoniumsulfidlösung reagieren. Nach 6 Stunden war das Bromid vollständig angegriffen. Nach Abdampfen der Flüssigkeit fast bis zur Trockenheit, mit einigen Tropfen Essigsäure, wurde die letzte Spur des Ammoniumsulfids mittelst Baryumacetat und der Ueberschuss dieses letzteren mittelst Ammoniumcarbonat entfernt, woraus mittelst gewöhnlichen Weingeistes das Salz ausgeschieden wurde, in Plättchen krystallisirt, wasserfrei. Die alkoholische Mutterlauge enthielt aber, ausser dem Bromür und dem Acetat, noch ein anderes Ammoniumsalz, und zwar das äthylendisulfonsäure, von welchem weiter unten die Rede sein soll.

Das aus Wasser krystallisirte Ammoniumäthyltrisulfonat ist ebenfalls wasserfrei; es erscheint in schönen, klaren und grossen Prismen, die nicht hygroskopisch sind, aber beim Stehen an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren und über  $120^\circ C$ . bräunlich werden. Bei  $100^\circ$ — $170^\circ$  zersetzen sie sich mit starkem Geruch nach schwefliger Säure und lassen einen kohleartigen Rückstand zurück; an der Luft verbrannt, lassen sie keinen Rückstand.

Hydroxyäthylendisulfonsäure,  $C_2H_3.OH.(SO_3H)_2$ . — Ich erhielt das Baryumsalz dieser Säure, fast immer jedoch in kleinen

Mengen, beim Operiren mit Aethentrisulfonsäure, besonders wenn die Reaction des Ammoniumsulfits auf Monochloräthylenchlorid sehr energisch war und mit Entwicklung vielen schwefligsauren Gases einherging. In grösserer Menge erhielt ich dagegen das Ammoniumsalz, zu welchem Zwecke ich jedoch mit dem entsprechenden Bromide operirte.

Die freie Säure habe ich nicht dargestellt, sondern nur das Baryum-, das Natrium- und das Ammoniumsalz, welche wohl krystallisirt sind, sehr leicht löslich in Wasser und etwas in Weingeist, besonders in verdünntem. Mit Silbernitrat und anderen Salzen schwerer Metalle, sowie mit Eisenchlorid werden sie weder niedergeschlagen noch in der Hitze gebräunt. Sie sind beständig bei hoher Temperatur.

Der Umstand, dass während der Reaction der Sulfit auf ein Halogenderivat die Substitution des Chlors durch die Hydroxylgruppe erfolgen kann, wurde zum ersten Male von William James<sup>1)</sup> beobachtet, welcher unter den Producten der Einwirkung des Natriumsulfits auf Aethylenchlorid die Isäthionsäure  $C_2H_4.OH.SO_3H$  vorfand.

Baryumhydroxyäthylendisulfonat,  $C_2H_3.OH.(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ . — Nach einer energischen und etwas anhaltenden Reaction von vielem Ammoniumsulfid auf Monochloräthylenchlorid, während welcher eine sehr deutliche Entwicklung von Schwefligsäuregas wahrgenommen wurde, schieden sich als erste Producte das äthenyltrisulfonsäure und das methylenendisulfonsäure Baryumsalz aus; aber die Mutterlauge, aus welcher diese Salze auskrystallisirten, lieferte nach Eindampfen auf ein geringes Volumen und Fällung mit concentrirtem Alkohol das in Rede stehende Baryumsalz.

Aus Wasser konnte es, seiner grossen Löslichkeit wegen, nicht krystallisirt werden; ich fällte es daher wieder mittelst Alkohol, aus welchem es sich in Gestalt eines äusserst feinen Pulvers ausscheidet, das aus winzigen nadelförmigen, weder hygroskopischen noch verwitternden, auch bei hoher Temperatur sehr haltbaren Krystallen besteht.

Natriumhydroxyäthylendisulfonat,  $C_2H_3.OH.(SO_3Na)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . — Dieses Natriumsalz bereitete ich aus dem Baryumsalze; es entsteht auch bei Zersetzung von Ammoniumtrisulfonat mit Natriumcarbonat in dem theoretischen Mengenverhältnisse.

Es erscheint in grossen, langen, hellen, büschelförmig verbundenen prismatischen Krystallen, die weder hygroskopisch sind noch verwittern.

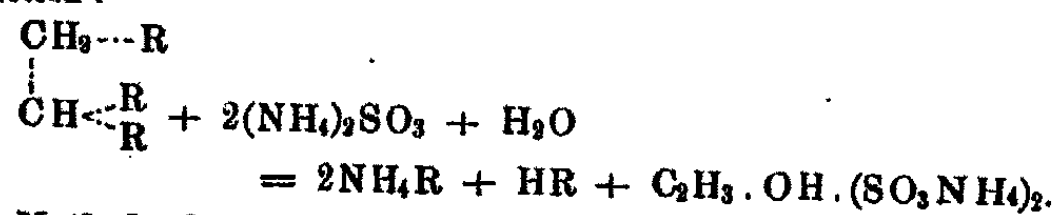
Ammoniumhydroxyäthylendisulfonat,  $C_2H_3.OH.(SO_3NH_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . — 1 Theil Monobromäthylenbromid wurde der Reaction

<sup>1)</sup> Journal of the Chemical Society, 1883, p. 44.

mit 12 Theilen Ammoniumsulfid unterworfen; nach 4 Stunden war das Bromid vollständig angegriffen. Während die Flüssigkeit 15 Tage lang sich selbst überlassen blieb, entwickelte sich inzwischen eine grosse Menge schwefeligen Gases. Alsdann wurde sie mit Baryumacetat, Ammoniumcarbonat u. s. w. behandelt unter Einhaltung genau desselben Verfahrens wie bei der Darstellung von Ammoniumäthyltrisulfonat; und so wurde das in Rede stehende Salz erhalten, welches in Weingeist unlöslich ist. In der alkoholischen Mutterlauge fand sich auch das Ammoniumsalz der Aethylendisulfonsäure gelöst.

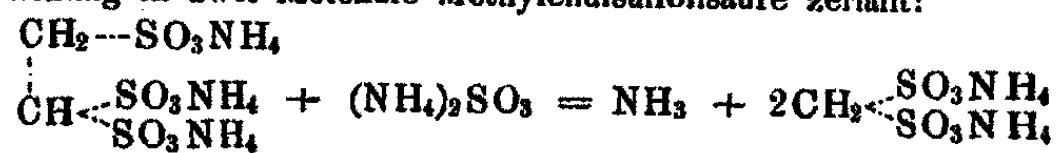
Das Ammoniumhydroxyäthylendisulfonat krystallisirt in grossen hellen prismatischen Tafeln; es ist sehr beständig in der Hitze und verhält sich im Uebrigen wie Ammoniumäthyltrisulfonat; es ist ebenfalls nicht hygroskopisch, wohl aber etwas fluorescirend. Aus Alkohol krystallisirt es wasserfrei; aus Wasser dagegen mit  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser.

Die Gegenwart der Hydroxyäthylendisulfonsäure in den sowohl vom Monochloräthylenchlorid als vom Monobromäthylenbromid erhaltenen Producten erklärt sich durch folgende Reaction:



Methylendisulfonsäure,  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ , vom Monochloräthylenchlorid. Wenn man rohes Baryumäthyltrisulfonat, welches bei energischen und fortgesetzten Reactionen mit dem Sulfid erhalten wird, aus Wasser krystallisiren lässt, so lagern sich zuerst schöne perlmutterähnliche, kleine, harte, wohl charakterisirte rhomboëdrische Plättchen ab, welche leicht abgeschieden werden können und sich durchweg als aus dem bereits von Liebig, Strecker, Husemann, Buckton, Hofmann u. A.<sup>1)</sup> untersuchten Baryummethylendisulfonat,  $\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ , bestehend erweisen. Ich stellte daraus das von den genannten Autoren noch nicht erhaltene Natriumsalz,  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , dar, das in schönen, sehr hellen, rhomboëdrischen, weder hygroskopischen noch verwitternden Krystallen erscheint.

Die Bildung dieser Säure beweist, dass das Molekül der Aethyltrisulfonsäure, wenigstens unter gewissen Umständen, nach folgender Gleichung in zwei Moleküle Methylendisulfonsäure zerfällt:

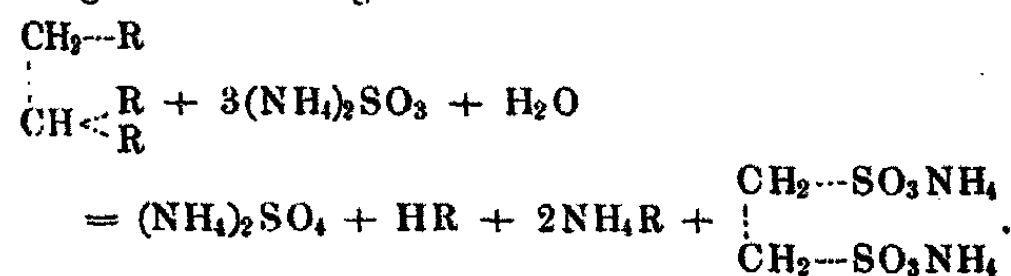


<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 13, 35; 100, 133 u. 199; 118, 290; 126, 293 u. s. w.

**Aethylendisulfonsäure**,  $C_2H_4(SO_3H)_2 + H_2O$ , vom **Monobromäthylenbromid**. Die alkoholische Mutterlauge, aus welcher Ammoniumäthyltrisulfonat und Ammoniumhydroxyäthylendisulfonat ausgeschieden wurden, giebt nach Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Bariumacetat einen Niederschlag, der sich durch alle seine Kennzeichen und Eigenschaften als **Bariumäthylendisulfonat**,  $C_2H_4(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ , erweist, ein bereits von mehreren Chemikern<sup>1)</sup> untersuchtes Salz.

Je nachdem es langsam oder rasch an der Luft oder unter der Glasglocke über Schwefelsäure krystallisirt, ist dieses Salz wasserhaltig oder wasserfrei; beide Modificationen sind bekannt. Ich bereitete daraus das zuerst von Husemann<sup>2)</sup> dargestellte Ammoniumsalz,  $C_2H_4(SO_3NH_4)_2$ , und zwar ebenfalls vollkommen wasserfrei, wie es der genannte Forscher erhalten hatte.

Die Aethylendisulfonsäure entsteht in diesem Falle wahrscheinlich nach folgender Gleichung, durch die reducirende Wirkung der schwefeligen Säure in Gegenwart von Wasser:



Turin. K. Universitäts-Laboratorium des Prof. Guareschi.

**271. S. Przybytek: Ueber das Diallyldioxyd,  $C_6H_{10}O_2$ .**

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ogleich meine Untersuchung über das neue Dioxyd von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_2$ , über welches ich bereits in einer vorläufigen Mittheilung<sup>3)</sup> berichtete, noch nicht abgeschlossen ist, so zwingen mich dennoch einige Umstände schon jetzt die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen. Das Dioxyd  $C_6H_{10}O_2$  bildet sich beim Einwirken trocknen Aetzkalis auf das durch Addition von unterchloriger Säure zum Diallyl entstehende Dichlorhydrin  $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ . Da bei

<sup>1)</sup> Memorie della R. Accademia dei Lincei, Serie III, Vol. III, und diese Berichte XI, 1692.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 126, 272.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, (Ref.) 314.

dieser Reaction auch noch eine flüchtige chlorhaltige Substanz entsteht die dem Dioxyde immer sehr fest anhaftet, so ist es mir nicht gelungen, dasselbe aus dem Reactionsproducte in vollkommen reinem Zustande darzustellen. Beim Erwärmen des Diallyldioxyds  $C_6H_{10}O_2$  mit Wasser (unter Zusatz von Baryt) erhielt ich eine dicke, syrupartige Substanz, die sich in Wasser leicht, in Aether dagegen fast garnicht löste. Auf Grund von Analogieen und der physikalischen Eigenschaften dieser Substanz glaubte ich dieselbe für ein Additionsproduct von zwei Molekülen Wasser zum Dioxyde, d. h. für einen Hexylerythrit  $C_6H_{10}(OH)_4$  ansehen zu können. Die ausgeführten Analysen zeigten aber, dass hier das erste Anhydrid des Hexylerythrits  $C_6H_{10}O(OH)_2$  entstanden war, das sich mit Wasser nur sehr schwierig zum vierwerthigen Alkohol  $C_6H_{16}(OH)_4$  verbindet. Wasserentziehende Substanzen führen das Alkoholoxyd  $C_6H_{10}O(OH)_2$  in das reine Dioxyd  $C_6H_{10}O_2$  über.

Das mir als Ausgangsmaterial dienende Dichlorhydrin  $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$  ist bekanntlich zuerst von Henry<sup>1)</sup> durch Einwirken von unterchloriger Säure auf das Diallyl erhalten worden. Dieselbe Methode benutzte auch ich, aber unter Beobachtung der Einzelheiten, die von Eltekow<sup>2)</sup> zur Darstellung der Glycolchlorhydrine aus den Kohlenwasserstoffen und unterchloriger Säure ausgearbeitet worden sind. Mein Reactionsproduct einer schwachen, wässrigen unterchlorigen Säure auf das bei 57.5—60° siedende Diallyl bearbeitete ich zur Zerstörung der überschüssigen Säure mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium und neutralisirte darauf mit Soda. Wenn hierbei auf dem Boden des Gefässes keine schwere, ölige Schicht (des Dichlorhydrins) zu bemerken war, so wurde die Lösung durch ein nasses Filter von dem ausgeschiedenen Quecksilberoxyde oder basischen Quecksilbersalze<sup>3)</sup> und der geringen Menge des in der Flüssigkeit schwimmenden Oeles abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgezogen. Wenn dagegen am Boden eine Schicht des Dichlorhydrins war, so wurde letzteres nach dem Abgiessen der Lösung in heissem Wasser gelöst und durch ein nasses Filter filtrirt, um die dem Dichlorhydrine beigemengten öligen Producte zu entfernen, die nicht näher untersucht wurden und die, aller Wahrscheinlichkeit nach, ihre Entstehung dem Einwirken von Chlor und Sauerstoff auf das Diallyl und Dichlorhydrin verdanken. Die Menge dieser öligen Producte war unbedeutend, wenn die unterchlorige Säure zum Diallyl allmählich unter Abkühlung und öfterem

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 279, und VII, 409.

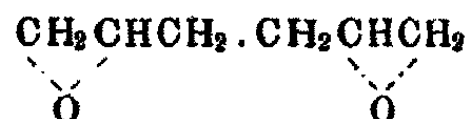
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 395.

<sup>3)</sup> Die durch Einwirken von Chlor auf Quecksilberoxyd und Wasser gewonnene unterchlorige Säure enthält selbst nach dem Ueberdestilliren immer Quecksilberchlorid.



Schütteln zugeworfen wurde. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren auf dem Wasserbade fast vollkommen reines Dichlorhydrin  $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ , dessen Ausbeute von ungefähr 67 pCt. für sehr genügend gelten kann.

Gestützt auf Analogieen<sup>1)</sup> und auf die bekannte Structur des Diallyls muss dem auf diese Weise erhaltenen Dichlorhydrin die Structur:  $CH_2OH \cdot CHCl(CH_2)_2CHCl \cdot CH_2OH$  zugeschrieben werden. Durch Entziehung der Elemente von zwei Chlorwasserstoffmolekülen gelangt man von der letzteren Verbindung zum Dioxyde



das seiner Structur nach dem Erythritdioxyde analog ist. Ein Dioxyd von dieser Structur entsteht in der That beim Einwirken von Aetzkali auf das erwähnte Dichlorhydrin. Die Darstellung desselben muss, wie Versuche gezeigt haben, auf folgende Weise ausgeführt werden. In die Lösung des Dichlorhydrins in Aether oder in Benzol wird die berechnete Menge Aetzkali in Pulverform auf einmal hineingeschüttet, wobei die Flüssigkeit sich stark erwärmt und eine braungelbe Farbe annimmt. Darauf wird  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, stehen gelassen und filtrirt. Das Filtrat wird durch zugesetzte Stücke von geschmolzenem Aetzkali getrocknet und bis zum Verjagen des Aethers resp. Benzols auf dem Wasserbade und dann auf freiem Feuer abdestillirt. Hierbei steigt die Temperatur schnell über  $100^\circ$  und die Hauptmenge der Flüssigkeit geht zwischen  $150$ — $200^\circ$  über. Bei  $200^\circ$  wird die Destillation unterbrochen (da bei höherer Temperatur das in bedeutender Menge zurückbleibende Dichlorhydrin sich zersetzt) und das Zurückbleibende wieder mit Aetzkali bearbeitet.

Durch wiederholtes Fractioniren des zwischen  $150^\circ$  und  $200^\circ$  siedenden Productes gelingt es, einen seiner Menge nach bedeutenden Antheil auszuscheiden, der ziemlich constant zwischen  $178^\circ$  bis  $183^\circ$  übergeht. Dieser Antheil enthält das Dioxyd  $C_6H_{10}O_2$  und eine unbedeutende Menge einer chlorhaltigen Beimengung. Dasselbe ist eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem, schwachen Geruche und stark brennendem Geschmacke. In Wasser sinkt diese Flüssigkeit unter, ohne sich bedeutend zu lösen. Auf Lakmus wirkt sie nicht ein, besitzt aber die scharf ausgesprochenen Eigenschaften eines Oxydes. Mit Säuren, z. B. mit Salzsäure reagirt sie sehr energisch unter bedeutender Wärmeausscheidung; mit Wasser giebt sie eine neutrale, in Wasser lösliche, nicht ohne Zersetzung flüchtige Substanz; aus den Lösungen von Magnesium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 757 und 1649.

salzen verdrängt sie Magnesia und aus der von Kupfersulfat ein basisches Kupfersalz.

Die zahlreichen Versuche zur Ausscheidung des vollkommen reinen Dioxyds aus dieser Flüssigkeit blieben erfolglos, denn immer wurde wieder eine chlorhaltige Flüssigkeit erhalten. Es wurde daher, um wenigstens eine annähernde Bestimmung der Zusammensetzung zu haben, der zwischen 181—182° siedende Antheil der Analyse unterworfen.

I. 0.2027 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0.4600 g CO<sub>2</sub> und 0.1497 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.5179 g gaben beim Behandeln nach der Methode von Carius (mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.25 und Silbernitrat bei 150—170°) 0.0482 g AgCl = 0.0118 g Cl.

	Gefunden		Berechnet nach den Formeln	
	I.	II.	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> u. C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Cl	= C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O(OH)Cl
C	61.76	—	63.15	47.80 pCt.
H	8.02	—	8.77	7.30 >
Cl	—	2.27	—	23.58 >

Hieraus lässt sich nun wohl der Schluss ziehen, dass die erhaltene Verbindung hauptsächlich aus dem gesuchten Dioxyde C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> mit einer Beimengung einer flüchtigen Substanz, möglicherweise von der angegebenen Zusammensetzung besteht. Eine Bestätigung dieser Schlussfolgerung liefert das Verhalten der Verbindung gegen Wasser, denn beim Schütteln mit Wasser löste sie sich nur ganz unbedeutend und nach 24 Stunden langem Stehen mit 15 Theilen Wasser noch bei Weitem nicht vollständig. Erst nach dreitägigem Erhitzen bis 100° erfolgte die Lösung, indem nur einige ölige Tropfen zurückblieben. Die Flüssigkeit war fast farblos und reagirte auf Lakmus sauer; sie wurde filtrirt und mit Baryt übersättigt, der so lange zugesetzt wurde, bis die Flüssigkeit beim Kochen nicht mehr sauer wurde, sondern alkalisch blieb. Darauf wurde der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz eingeengt, mit Alkohol (99<sup>1</sup>/<sub>2</sub>%) ausgezogen, abfiltrirt und erst auf dem Wasserbade und dann im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure abgedampft. Auf diese Weise wurde eine kein Chlor enthaltende Flüssigkeit von gelbbrauner Farbe und Glycerinconsistenz ganz geruchlos erhalten. Dieselbe zeigte einen schwachen, etwas bitteren Geschmack und brannte mit heller Flamme. Mit Wasser und Alkohol gab diese stark hygroskopische Flüssigkeit leicht Lösungen, die neutral reagirten. Schwer löslich war sie dagegen in Aether. Beim Destilliren, selbst unter vermindertem Drucke (240 mm) trat Zersetzung ein. Die Analyse der bis zu constantem Gewichte im verdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneten Flüssigkeit gab folgende Resultate.

Aus 0.1932 g wurden beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0.3760 g  $\text{PO}_2$  und 0.1501 g  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten.

	Gefunden	Berechnet	
		für Hexylerythrit $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$	für dessen l. Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$
C	53.09	48.00	54.64 pCt.
H	8.61	9.33	9.00 >

Die durch Einwirken von Wasser und Baryt auf das Oxyd erhaltene Substanz ist also das erste Anhydrid des Hexylerythrits (wahrscheinlich mit einer geringen Beimengung des letztern). Dieser Anhydroalkohol verbindet sich nur sehr schwierig mit Wasser und es ist mir auch nicht gelungen, ihn vollkommen in den entsprechenden vierwerthigen Alkohol überzuführen. 14 g des Anhydrids gaben nach 40stündigem Erwärmen mit Wasser auf  $100^\circ$ , beim Einengen im verdünnten Raume bei Zimmertemperatur eine syrupähnliche Flüssigkeit, die zur Analyse im Schiffchen bis zu constantem Gewichte im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde, wozu aber drei Wochen erforderlich waren.

0.1702 g gaben beim Verbrennen 0.3171 g  $\text{CO}_2$  und 0.1265 g  $\text{H}_2\text{O}$ , was C = 50.70 pCt. und H = 8.40 pCt. entspricht.

Das Alkoholoxyd (oder Alkoholanhydrid)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  geht also selbst bei langdauerndem Erwärmen mit Wasser nur theilweise in den entsprechenden vierwerthigen Alkohol über. In Anbetracht bereits bekannter analoger Daten kann diese so schwierig vor sich gehende Addition von Wasser zu einem Anhydride eines mehrwerthigen Alkohols nicht Wunder nehmen. Es genügt hier auf die unvollständigen Mannitanhydride, z. B. auf das zweite Anhydrid desselben von Fauconnier  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2(\text{OH})_2$  zu verweisen, das sich nicht mit Wasser verbindet, aber trotzdem die Fähigkeit besitzt zwei Moleküle Chlorwasserstoff zu binden.

Die Unmöglichkeit, ein vollkommen reines Diallyldioxyd beim Einwirken von Aetzkali auf Diallyldichlorhydrin zu erhalten, veranlasste mich, die Einwirkung einiger anderen wasserentziehenden Substanzen auf das von mir erhaltene Alkoholoxyd,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ , zu untersuchen. Auf diesem Wege gelang es mir denn auch nach vielen fruchtlosen Versuchen das vollkommen reine Dioxyd,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ , freilich nur in geringer Menge, zu erhalten. Das dasselbe charakterisirende chemische Verhalten ist bereits oben beschrieben, und die Zusammensetzung durch Analyse und Dampfdichtebestimmung festgestellt worden.

0.1580 g der bei  $179-180^\circ$  siedenden Substanz gaben 0.3643 g  $\text{CO}_2$  und 0.1251 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$
C	62.88	63.15 pCt.
H	8.80	8.77 >

Die Dampfdichte wurde nach der Methode von V. Meyer im Dampfe des Benzoesäureamylesters (250°) bestimmt, wobei die verdrängte Luft über Schwefelsäure gesammelt und gemessen wurde.

Bei 0.1335 g angewandter Substanz betrug das Volum der verdrängten Luft 26.5 ccm bei 22° C. und 750 mm des reducirten Barometerstandes, woraus sich die Dampfdichte im Verhältniss zu Luft auf 3.70 berechnet, während die Formel  $C_6H_{10}O_2$  3.94 erfordert.

Die Untersuchung des Diallyldioxyds, ebenso wie die einiger anderen Dioxyde von der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-2}O_2$ , fällt in den Bereich meiner bereits begonnenen Versuche und wünschte ich daher mir das Recht der Ausarbeitung der hierher gehörenden Fragen zu wahren.

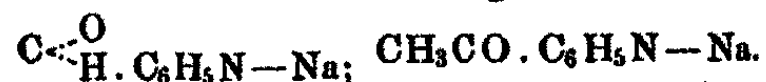
St. Petersburg. Chemisches Laboratorium der Universität.

#### 272. Richard Seifert: Ueberführung der Säureamide in Alkylamine.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Säureamiden können bekanntlich durch Einwirkung von Alkylhalogenen freie Amidwasserstoffe nicht substituiert werden. Es gelingt nicht, aus Acetamid und Jodäthyl Aethylacetamid,  $CH_3-CO-NH-C_2H_5$ , darzustellen. Auch aus Acetanilid und Jodäthyl erhält man kein Aethylacetanilid, wenn man nicht einen kleinen Umweg einschlägt:

Gleich dem Ammoniak lassen die Säureamide einen Ersatz von Amidwasserstoff durch Metalle zu:

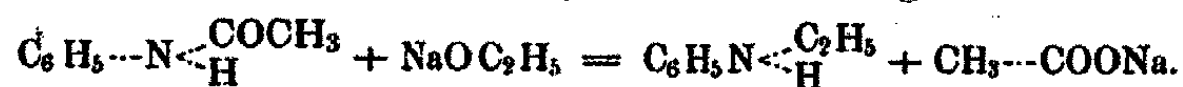


Aus der zuletzt angeführten Verbindung erhielt Hepp<sup>1)</sup> neben Jodnatrium Methylacetanilid, welches beim Verseifen das Hofmann'sche Methylanilin lieferte. Ohne Zweifel würde sich auf gleiche Weise Hofmann's Aethylanilin darstellen lassen.

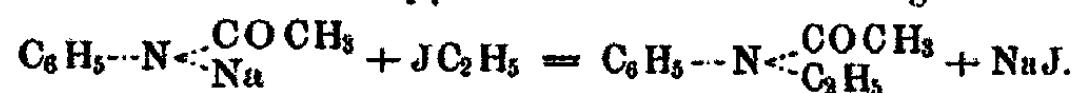
Ich habe eine andere Methode gefunden, Acetanilid in Aethylanilin oder allgemein Säureamide in Alkylamine überzuführen. Erhitzt

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 327.

man nämlich Acetanilid mit Natriumäthylat im Rohr, so entstehen Aethylanilin und Natriumacetat gemäss der Gleichung:



Die Reaction von Hepp verläuft nach der Gleichung:



Hieraus ist ersichtlich, dass nach den beiden Methoden verschiedene Amidwasserstoffe des Anilins durch Alkyl substituirt werden. Das Entstehen ein und desselben Aethylanilins ist der directeste Beweis für die immer noch angezweifelte Gleichwerthigkeit der beiden Amidwasserstoffe des Anilins, da an Umlagerungen bei diesen Reactionen wohl nicht zu denken ist.

Nach einigen Vorversuchen habe ich folgende Bedingungen bei Ausführung der Reaction eingehalten:

Ein Gemisch von 20 g Acetanilid (1 Molekül) und einer concentrirten Auflösung von 8 g blankem Natrium ( $2\frac{1}{2}$  Atom) in ganz absolutem Alkohol wurde noch warm in ein Einschmelzrohr gegossen, in welchem es zu einem aus feinen, seidenglänzenden, gelblichen Nadeln bestehenden Krystallbrei erstarrte. Nach etwa 36stündigem Erhitzen auf  $170\text{--}200^\circ$  hatte sich der Rohrinhalt sichtbar verändert. Er war jetzt rein weiss und ganz grob krystallinisch.

Beim Oeffnen des Rohres entwich eine kleine Menge Wasserstoff. Aus dem Reactionsproducte schied sich auf Wasserzusatz eine Schicht öligiger Base ab, welche in günstigen Fällen mit verdünnter Schwefelsäure nur Spuren von festem Anilinsulfat gab, deshalb ohne Weiteres über Kaliumhydroxyd getrocknet und hierauf rectificirt wurde. Die ersten übergehenden Tropfen enthielten viel Anilin. Dann stieg das Thermometer schnell von  $199^\circ$  bis  $205^\circ$ . Eine kleine Menge siedete bei  $205\text{--}209^\circ$ . Nach wiederholtem Rectificiren erhielt ich als Hauptantheil ein bei  $201\text{--}205^\circ\text{C}$ . siedendes Oel, welches mit Chlorkalk keine Farbenreaction gab und dem Aethylanilin Hofmann's auch sonst vollkommen glich.

Bei Ausführung des Versuches ist darauf zu achten, dass die Beschickung des Rohres möglichst frei von Wasser sei, da sonst nicht unbedeutende Mengen von Anilin mitentstehen. Auch das Zuschmelzen der Röhren muss mit Sorgfalt geschehen, weil sich dabei leicht eine grosse Quantität Wasser im Rohr condensirt.

Ganz anders als beim Erhitzen im Rohr verhält sich das Gemisch gleicher Moleküle von Natriumäthylat und Acetanilid, wenn es im offenen Gefäss erwärmt wird.

Als ich 1 Molekül Acetanilid (25 g) mit 1 Molekül trockenen Natriumäthylats (13 g) in einer Retorte langsam auf  $160\text{--}170^\circ$  erhitze,

destillirten 9.5 g reinen Alkohols vom Siedepunkt 78° ab, eine Menge, welche nahezu 1 Molekül (9 g) Alkohol entspricht. Das anfangs geschmolzene Gemisch war nach Beendigung der Destillation fest und krystallinisch und bestand aus Natriumacetanilid, welches folgender Reaction seine Entstehung verdankt:



#### Aethylamin aus Acetamid.

Um zu constatiren, ob auch Acetamid und Natriumäthylat nach der Gleichung:



reagiren, erhitzte ich ein Gemisch von 12 g Acetamid mit einer absolut alkoholischen Auflösung von 9.5 g Natrium ungefähr 50 Stunden im Rohr auf 170—200°. Hierauf wurde das Rohr mit Eis gekühlt und geöffnet, wobei unter starkem Druck grosse Quantitäten ammoniakalisch riechenden Gases entwichen. Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasserdampf destillirt, das in Salzsäure aufgefangene Destillat eingedampft, die zurückbleibende trockene Salzmasse mit Alkohol extrahirt und der Extract verdampft. Nachdem ich den nun verbleibenden Rückstand noch einige Male der gleichen Behandlung mit Alkohol unterworfen hatte, war das Salzgemisch in 5—6 g Salmiak und 1 g Aethylaminchlorhydrat geschieden. Letzteres bildete eine leicht zerfliessliche, strahlige Krystallmasse. Das daraus dargestellte Platindoppelsalz zeigte die charakteristische Form des Aethylaminchloroplatinats, sechsseitige Tafeln.

Beim Erhitzen hinterliessen 0.3650 g der im Exsiccator getrockneten Substanz 0.1422 g Platin. Der Körper  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_6$  verlangt 38.92 pCt. Platin; gefunden 38.95 pCt. Platin.

Für die hier so überwiegende Bildung von Ammoniak lassen sich leicht Erklärungen finden, deren ich mich aber vorläufig enthalte.

Dresden, organ.-chem. Laboratorium von Prof. Schmitt am Polytechnikum.

**273. Richard Seifert: Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Natriumacetanilid. Neue Synthese von Dicarbonsäuren aus Monocarbonsäuren.**

(Eingegangen am 4. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Natriumacetanilid.

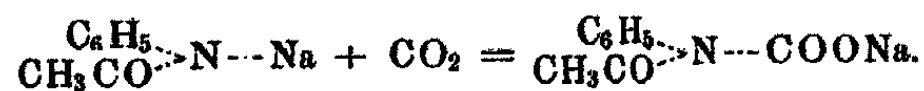
Diesen Körper erhielt Bunge <sup>1)</sup> durch Behandlung einer heissen, xylolischen Lösung von Acetanilid mit Natrium. Einfacher stellt man es dar, indem man im Kolben ein Atom Natrium in ganz absolutem Alkohol löst; einen Theil des letzteren im Wasserstoffstrom abdestillirt und zu der auf diese Weise concentrirten alkoholischen Natriumäthylatlösung ein Molekül Acetanilid schüttet. Den übrigen Theil des Alkohols vertreibt man nun im Wasserstoffstrom möglichst vollständig, zu welchem Zwecke man zuletzt im Oelbad auf 160—170° erwärmen muss. Der dichte, strahlig krystallinische, etwas gelbliche Rückstand ist Natriumacetanilid. Wird dasselbe gepulvert und in einem weiten Rohre im Wasserstoffstrom auf 150—160° erhitzt, so verliert es die letzten Spuren von Alkohol.

Mit Schwefelsäure eingäschert gaben 0.1247 g Substanz 0.0554 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Der Körper $C_6H_5N \begin{smallmatrix} \text{COCH}_3 \\ \text{Na} \end{smallmatrix}$ verlangt	Gefunden
Na 14.65	14.4 pCt.

II. Acetylphenylcarbaminsaures Natrium.

Natriumacetanilid absorbirt in der Kälte ein Molekül Kohlensäureanhydrid und geht dabei in phenylacetylcarbaminsaures Natrium über, das man als krystallinisches, dem Acetanilidnatrium äusserlich ähnliches Pulver erhält:



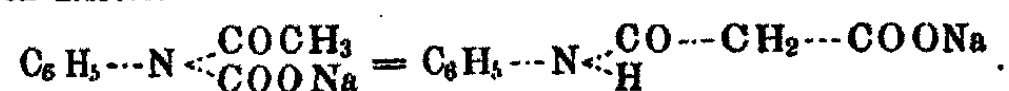
Die Absorption geht anfangs sehr rasch und unter geringer Erwärmung, bei vorgeschrittener Sättigung langsamer von statten. Sie ist jedoch sicher in 24 Stunden beendet. Von dem auf die oben beschriebene Weise dargestellten Natriumacetanilid absorbirten 56.5 g 14.5 g Kohlensäure, und 43.2 g des nach Bunge bereiteten nahmen um 11.6 g zu. Die berechneten Zunahmen sind 15.5 resp. 12.1 g Kohlensäure.

Phenylacetylcarbaminsaures Natrium wird durch Salzsäure unter Aufbrausen zersetzt. Gleich dem Natriumacetanilid ist es selbst gegen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 132.

Wasser nicht beständig, denn obwohl beide Körper in Aether unlöslich sind, tritt sofort Lösung ein beim Schütteln mit Wasser und Aether. Das Wasser zerlegt das Natriumacetanilid und das phenylacetylcarbaminsäure Natrium zu Acetanilid, welches vom Aether aufgenommen wird, und zu Natriumhydroxyd resp. Natriumbicarbonat. Diese letzteren Körper befinden sich in der wässrigen Lösung.

Wird phenylacetylcarbaminsäures Natrium in einer Retorte im Oelbad erwärmt, so entweicht schon unter 100° ein starker Kohlensäurestrom. Nach vierstündigem Erhitzen auf 120° wurde die zusammengesinterte Masse mit Salzsäure zerrieben. Unter starkem Aufbrausen entwich Kohlensäureanhydrid, während eine krystallinische Substanz zurückblieb. Von derselben löste sich ein kleiner Theil in Ammoniak. Der jetzt noch ungelöste Rest bestand aus reinem Acetanilid. Aus dem ammoniakalischen Filtrat hingegen fiel nach dem Ansäuern eine geringe Menge eines Körpers nieder, welcher sich als Malonanilsäure erwies und nach folgender Gleichung gebildet haben musste:



### III. Malonanilsäure.

Diese merkwürdige Wanderung der Gruppe COONa vom Stickstoff in das Alkyl des Säureradikals vollzieht sich ziemlich glatt, wenn das Erhitzen des phenylacetylcarbaminsäuren Natriums in geschlossener Röhre erfolgt.

Ich erhitze in der Regel 5 bis 6 Stunden auf 130 bis 140° entweder im Glasrohr oder in kleinen, den Birnen des Natterer'schen Apparates ähnlichen Autoclaven, welche Prof. Schmitt seit einiger Zeit mit Vortheil in seinem Laboratorium verwendet und früher zur Darstellung von Mononatriumsalicylat<sup>1)</sup> aus Phenolnatrium und Kohlensäure gebraucht hat.

Das Reactionsproduct besteht nie aus reinem malonanilsäurem Natrium. Es enthält vielmehr nicht unbedeutende Mengen von Acetanilid und eine geringe Quantität eines noch nicht analysirten Körpers, den ich für Malonanil halte. Um die gebildeten Verbindungen zu trennen, wurde das Rohproduct mit wenig Wasser zerrieben und mit einem geringen Ueberschuss concentrirter Salzsäure versetzt, welche zunächst eine Kohlensäureentwicklung, dann milchige Trübung und Abscheidung von Malonanilsäure hervorrief. Letztere bildete kleine, kugelförmige, aus Nadeln bestehende Aggregate. Dem nach kurzem

<sup>1)</sup> Schmitt, Deutsches Reichs-Patent 29939.



Stehen abfiltrirten Niederschlage wurde durch überschüssiges, verdünntes Ammoniak alle Malonanilsäure entzogen.

Acetanilid und ein anderer Körper, auf den ich nachher zurückkommen werde, blieben ungelöst zurück, während die Malonanilsäure durch Ansäuern des ammoniakalischen Filtrats in der oben beschriebenen Form wiedererhalten wurde. Aus allen sauren Filtraten extrahirte Aether neben Acetanilid noch beträchtliche Mengen von Malonanilsäure.

Dieselbe wird durch heisse concentrirte Kalilauge in Anilin und Malonsäure gespalten. Wird das Anilin mit Aether ausgeschüttelt, und die wässrige alkalische Lösung hierauf angesäuert, so kann man nun durch Aether Malonsäure extrahiren. Die ammoniakalische Lösung derselben schied auf Chlorcalciumzusatz nach kurzer Zeit die charakteristischen, langen, glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln des Calciummalonats ab, welche den verlaugten Gehalt an Calcium besaßen.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben 0.5358 g Malonanilsäure 37.3 ccm Stickstoff von 10° C. und 742.5 mm.

Die Verbindung  $C_6H_5N \begin{matrix} H \\ \vdots \\ CO \end{matrix} \dots CH_2 \cdot COOH$  verlangt 7.8 pCt. Stickstoff, gefunden 8.1 pCt. Stickstoff.

Der von mir erhaltene Körper ist demnach ohne Zweifel Malonanilsäure.

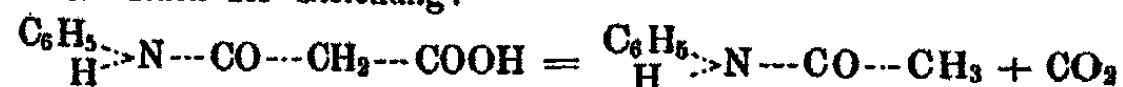
Diese Säure krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung bei schnellem Abkühlen in feinen Nadeln. Bei langsamer Ausscheidung aus weniger concentrirten Lösungen entstehen grosse, glänzende, gut ausgebildete, wahrscheinlich monokline Krystalle, an denen Säule und schiefe Endfläche vorherrschen. Die Krystalle zeigen auf der Endfläche eine durch den ganzen Körper gehende, merkwürdige, kreuzartige Zeichnung. Auch Xylol eignet sich zum Umkrystallisiren der Säure.

Freund (diese Berichte XVII, 133) und Rügheimer (diese Berichte XVII, 235) stellten die Malonanilsäure aus Malonsäure dar und fanden als Schmelzpunkt derselben 132° C. Auch die von mir dargestellte Säure schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren bei 132°. Die genannten Autoren geben an, dass sich die Malonanilsäure beim Schmelzen zersetzt. Sie haben aber übersehen, dass diese Zersetzung eine quantitative Spaltung in Kohlensäure und Acetanilid ist.

Lässt man bei der Schmelzpunktbestimmung das Capillarrohr im heissen Oelbad, bis die geschmolzene Masse keine Bläschen mehr entwickelt, so hat der zurückbleibende Körper den unveränderlichen Schmelzpunkt 112° des Acetanilids.

Eine Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure führte ich folgendermaassen aus:

In eine am dünnen Ende capillar ausgezogene und zugeschmolzene Liebig'sche Trockenröhre brachte ich 2.2776 g Malonanilsäure. Das andere Ende verband ich mit zwei Liebig'schen Kaliapparaten und einem kleinen Röhrchen mit festem Kaliumhydroxyd. Ich erhitze die Substanz langsam durch ein Oelbad bis 135° und leitete, als die Kohlensäureabspaltung beendet und die Kalilauge zurückgestiegen war, durch das nun abgebrochene Capillarrohr Luft in den Apparat. Es wurden 0.5581 g Kohlensäure absorbiert, entsprechend 24.5 pCt. Kohlensäure. Nach der Gleichung:



spaltet Malonanilsäure 24.6 pCt. Kohlensäure ab.

Dieser Unbeständigkeit muss man es zuschreiben, dass das Erhitzungsproduct des phenylacetylcarbaminsauren Natriums stets freies, zurückgebildetes Acetanilid enthält. So hatten sich zum Beispiel beim Erhitzen von 47 g Natriumacetanilid mit Kohlensäure 8 g freies Acetanilid abgespalten.

Neben Acetanilid befindet sich, wie schon oben erwähnt, in dem durch Ammoniak von Malonanilsäure befreiten Rückstand noch ein anderer Körper in geringer Quantität, welchen ich für Malonanil halte. Aus dem bei 100° getrockneten Gemisch beider Körper extrahirte ich das Acetanilid durch Aether. Den Rückstand krystallisirte ich aus kochendem Eisessig um und erhielt so farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 220°, welche unlöslich in Wasser und Aether, kaum löslich in Alkohol sind.

Ich beabsichtige, meine Versuche über »Synthesen mittels Kohlensäure« auf die Natriumverbindungen anderer Anilide und überhaupt auf solche Verbindungen auszudehnen, in denen Alkalimetalle direct an Stickstoff und Kohlenstoff gebunden sind. Die geehrten Fachgenossen bitte ich deshalb, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

Dresden, Organ.-chem. Laboratorium von Prof. Schmitt am Polytechnikum.

## 274. Bernhard Prieb: Ueber nitrierte Furfuranderivate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Die Fähigkeit, durch concentrirte Salpetersäure glatt in Nitrokörper übergeführt zu werden, die für die Benzolderivate ein ziemlich charakteristisches Merkmal bildet, ist in neuerer Zeit auch für das Thiophen und seine Derivate, sowie für einige Derivate des Pyrrols nachgewiesen worden. Man ist berechtigt, diese Fähigkeit als eine Stütze für die Ansicht, dass Thiophen und Pyrrol dem Benzol analog constituirt seien, zu betrachten.

Die geringere Widerstandsfähigkeit des Thiophenringes gegen oxydirende Agentien bedingt freilich, dass die Nitrirung des Thiophens nur bei sehr vorsichtigem Operiren gelingt; glatter erfolgt sie bei Thiophenderivaten mit Seitenketten. Der Pyrrolring scheint noch unbeständiger, Pyrrol selbst zu nitriren ist nicht gelungen, nur besonders stabile Pyrrolderivate, wie Pyrrolmethylketon und Pyrokoll konnten in Nitrokörper übergeführt werden.

Vom Furfuran, auf dessen Analogie mit dem Benzol in neuerer Zeit verschiedentlich hingewiesen worden ist, sind dagegen noch keine Nitroderivate bekannt.

Ich habe nun im Furfurnitroäthylen einen Körper gefunden, der durch concentrirte Salpetersäure ziemlich glatt im Furfurankern nitriert wird. Ich theile darüber Nachstehendes vorläufig mit, indem ich bezüglich des Weiteren auf die demnächst in den Annalen erscheinende Abhandlung verweise.

Furfurnitroäthylen,  $C_4H_3O-CH=CHNO_2$ , entsteht überraschend leicht aus Furfurol und Nitromethan in alkalischer Lösung. Es bildet aus Petroläther krystallisirt lange, glänzende, gelbe Prismen, die bei  $74-75^\circ$  schmelzen. Sie sind leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, von beissendem Geschmack und Geruch und stark reizender Wirkung auf Haut und Schleimhäute. Durch vorsichtiges Nitriren erhält man daraus



das aus Alkohol in hellgelben, verfilzten Nadelchen krystallisirt, die bei  $143-144^\circ$  unter Bräunung schmelzen. Es ist ein sehr beständiger Körper, der mit 1 Molekül Brom ein in schönen, hellgelben Prismen krystallisirendes, bei  $110-111^\circ$  schmelzendes Dibromid liefert.

Das Nitrofurfurnitroäthylen enthält eine Nitrogruppe im Furfurankern, es giebt mit Chromsäuremischung oxydirt eine

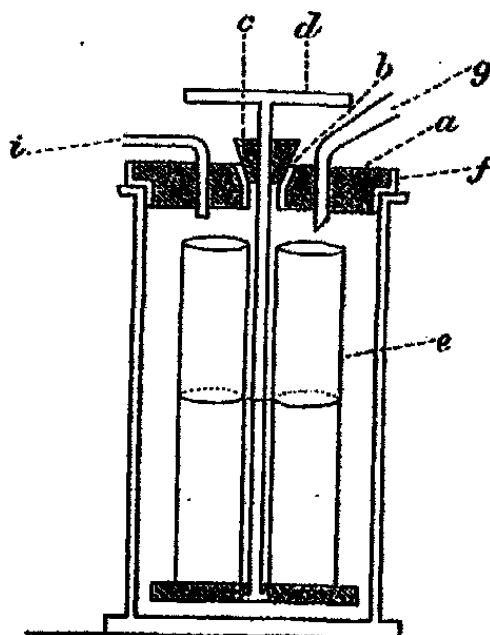
Nitrobrenzschleimsäure,  $C_4H_2O \begin{matrix} NO_2 \\ \vdots \\ COOH \end{matrix}$ .

Dieselbe krystallisirt aus Wasser in gelblichen, glänzenden Tafeln oder Prismen, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt in benzoësäureähnlichen Blättchen, schmilzt bei  $184^{\circ}$  und bildet ein schwerlösliches Silbersalz, das beim Erhitzen verpufft.

275. A. Gorboff und A. Kessler: Ueber eine Vorrichtung für fractionirte Destillation unter vermindertem Druck.

(Eingegangen am 12. April.)

Vor einiger Zeit ist von Konovalow ein sehr einfaches und sinnreiches Verfahren für fractionirte Destillation unter vermindertem Druck beschrieben (diese Berichte XVII, 1535), welches aber bei grösseren Mengen Flüssigkeit ohne Modification nicht anzuwenden ist. Der Kautschukpropfen, welcher die Recipientenkammer schliesst, muss nämlich in letzterem Falle von bedeutender Dicke sein, sonst wird derselbe leicht eingedrückt. Die Dicke des Propfens vergrössert aber die Reibung des Glasstabes, der durch den Propfen geht, dermassen, dass es unmöglich wird, ihn zu bewegen. Dieser Uebelstand lässt sich folgendermassen beseitigen. Anstatt eines Kautschukpropfens nimmt man einen gewöhnlichen Korkpropfen *a*, in dessen Mitte ein Stück eines ziemlich breiten Glasrohres *b* eingesetzt wird. Die Oeffnung dieses letzteren schliesst ein durchbohrter Kautschukstöpsel *c*, durch dessen Bohrung der Glasstab *d* geht, an den grosse Probirgläser *e* — Recipienten — angebracht sind. Damit der Verschluss luftdicht sei, muss der Korken mit geschmolzenem Paraffin unter Druck getränkt und mit einem Kautschukring *f* umspannt werden. Beifolgende Skizze wird das oben Gesagte genügend erläutern (*g* vom Siedegefäss, *i* zur Luftpumpe führende Röhren).



Wenn der Stab mit Talg gut eingeschmiert ist, so lässt er sich bei stark vermindertem Druck (16 mm) mit grosser Leichtigkeit herunterdrücken, umdrehen und wieder heraufheben, wodurch der Wechsel der Vorlagen bequem bewerkstelligt wird.

Beschriebene Vorrichtung gestattet, bedeutende Quantitäten Flüssigkeit einer ununterbrochenen fractionirten Destillation unter vermindertem Druck zu unterwerfen.

St. Petersburg. Laboratorium des Hrn. Professor Butlerow.

### 276. E. Lang: Ueber das Diisobutylketin.

(Eingegangen am 7. Mai.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> zeigte F. P. Treadwell, dass durch Reduction der von V. Meyer entdeckten Isonitrosoacetone man zu einer Reihe von eigenthümlichen stickstoffhaltigen Basen, zu den Ketinen gelangt. Das Ketin, Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylketin sind dargestellt und beschrieben. Auf Anrathen des Herrn Prof. Treadwell unternahm ich die Darstellung des nächst höheren Homologen dieser Reihe, des Diisobutylketins. Als Ausgangsmaterial benutzte ich

das Isonitrosoisobutylketon,

welches genau nach Treadwell's und Westenberger's Vorschrift<sup>2)</sup> bereitet wurde. Isobutylacetessigester wurde in verdünntem Kali gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, unter Abkühlung sorgfältig angesäuert und sogleich mit Aether ausgezogen. Nach Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein Oel, welches über Schwefelsäure gestellt zu grossen Krystallschuppen erstarrte. Dieselben waren sublimirbar und zeigten den Schmelzpunkt 42° C.

#### Das Diisobutylketin.

Durch Behandeln von 5g Isonitrosoisobutylketon mit Zinn und Salzsäure, erhielt ich eine Lösung, welche nach dem Entzinnen, Alkalischemachen und Ausziehen mit Aether das Diisobutylketin lieferte. Nach Verdunsten des Aethers blieb ein hellgelb gefärbtes Oel zurück, welches zwischen 242—244° C. ohne Zersetzung siedet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1462, 2159; XV, 1060, 2786.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2786.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Oeles zeigte:  
 0.16425g Oel gaben 0.4578g Kohlensäure und 0.15812g Wasser.  
 0.1451g Oel gaben bei 18° C. und 726.6 mm Quecksilberdruck  
 16.25 cc Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet
C	76.16	76.36 pCt.
H	10.69	10.90 »
N	12.61	12.72 »

dass das Diisobutylketin in der That vorlag.

#### Platinsalz des Diisobutylketins.

Löst man das Diisobutylketin in verdünnter Salzsäure, und fügt einen Ueberschuss von Platinchlorid hinzu, so scheiden sich beim langsamen Verdunsten prachtvolle orangegefärbte Nadeln aus.

Die Platinbestimmung:

0.2025 g Platinsalz gaben 0.0643 g Platin.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{24}N_2, 2HCl + PtCl_4$	$(C_{14}H_{24}N_2, HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	30.89	22.89
		30.83 pCt.

ergibt, dass das Diisobutylketin eine zweisäurige Base ist, ganz so wie die drei ersten Glieder der Reihe. Auffallend ist, dass das vierte Glied, das Dipropylketin, eine einsäurige Base ist. Ich beabsichtige das Diisopropylketin und das Dibutylketin darzustellen, um diese Eigenschaft näher zu studiren. Ueber das Diisobutylketin kann ich noch hinzufügen, dass es sich aus essigsaurer Lösung leicht durch Brom als orangefarbener Niederschlag fällen lässt, und dass es sich nicht leicht mit Silbernitrat verbindet.

Laboratorium des Prof. A. Hantzsch, Zürich.

#### 277. R. Müllenhoff: Bildungswärme des Schwefeleisens.

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

Die grosse Energie, mit der die Vereinigung von Schwefel und Eisen erfolgt, ermöglicht es, die Grösse der Bildungswärme des Schwefeleisens durch einen Vorlesungsversuch zur Anschauung zu bringen.

Als geeigneter Apparat dazu dienen drei verschieden weite, ineinander steckende Reagenzgläschen. Das äusserste derselben muss um mehrere Centimeter länger als die beiden anderen und durch einen Kork verschliessbar sein.

Man füllt, nachdem die drei Röhren zuerst leer gewogen, das innerste derselben mit einem fein verriebenen Gemisch von Ferrum limatum mit Schwefelpulver und entzündet sodann das Gemisch von oben her durch einen heiss gemachten Eisendraht, der an dem das äussere Glasröhren verschliessenden Korke befestigt ist, und verschliesst dabei das äussere Röhren. Es durchzieht dann die Glüherscheinung allmählich das ganze Gemisch von Schwefel und Eisen und es erfolgt dabei eine so starke Erwärmung des inneren Röhrens, dass dasselbe meistens gesprengt wird. Das zweite und noch weit mehr das dritte (äusserste) Röhren werden dagegen nur allmählich erwärmt, und man kann daher das äussere Rohr in Wasser eintauchen und durch die eintretende Erwärmung des Wassers die Grösse der gebildeten Verbindungswärme messen.

In 6 Versuchen wurden jedes Mal 8.8 g des fein verriebenen Gemisches von Schwefel und Eisen in einem Glasapparate (drei Reagenzglaschen) von 24 g Gewicht vereinigt. Das Becherglas, in dem das Wasser sich befand, wog 150 g (der benetzte Theil), die angewandte Wassermenge betrug bei allen Versuchen 965 g.

Die Temperatur des Wassers wurde

	im Versuch 1	um 2.6° C.
>	>	2 > 2.4° >
>	>	3 > 2.6° >
>	>	4 > 2.5° >
>	>	5 > 2.4° >
>	>	6 > 2.5° > erhöht.

Im Mittel 2.5° C.

Es wurden demgemäss für die Erwärmung:

für das Wasser . . .	965 t	Calorien verwendet,
für das Schwefeleisen	$\frac{8.8, 12.3}{88} t$	> = 1 t
für das Glas . . .	176.0, 197 t	> = 34 t

Im Ganzen also . . . 1000 t Calorien, d. h. die für 88 g Schwefeleisen gebildete Verbindungswärme (Fe, S) beträgt:

nach Versuch 1	26000	Calorien.
>	>	2 24000 >
>	>	3 26000 >
>	>	4 25000 >
>	>	5 24000 >
>	>	6 25000 >

(Fe, S) Im Mittel 25000 Calorien.

Aus der erhaltenen Bildungswärme berechnet sich die Höhe der bei der Vereinigung von (Fe, S) entstehenden Temperatur in einfachster Weise

$$\text{Bildungstemperatur} = \frac{\text{Bildungswärme.}}{\text{Molekularwärme.}}$$

Die Bildungstemperatur beträgt:

$$\frac{25\,000}{12.3} = 2032^{\circ}\text{C.}$$

276. Ad. Claus und H. Kautz: Ueber Chlorderivate des Orthoxylols.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Am Benzolkern gechlorte Derivate des Orthoxylols sind bis jetzt noch nicht bekannt. Wir haben uns mit der Darstellung derselben und der Untersuchung zunächst ihrer Oxydationsproducte etwas eingehender beschäftigt.

Leitet man in reines Orthoxylol (vom Siedepunkt  $141-143^{\circ}\text{C.}$ ), welchem 10 pCt. Jod zugesetzt sind, unter gutem Abkühlen einen Strom von trockenem Chlorgas, so erstarrt die ganze Masse nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Brei, welcher eine ganze Reihe der verschiedensten Substitutionsproducte enthält, und zwar werden stets, auch wenn man noch so vorsichtig jede Erwärmung bei dem Chlorirungsprocess vermieden hat, nicht unbeträchtliche Mengen von in den Methylgruppen chlorirte Derivate gebildet. Um aus diesem Gemisch reine Verbindungen isoliren zu können, ist es nöthig, zuerst die letztere Art von Derivaten, die sich beim Destilliren für sich sowohl, wie beim Destilliren mit Wasserdampf ununterbrochen zersetzen, zu entfernen. Und das gelingt leicht durch Destillation des rohen Chlorirungsproductes über festem Aetzkali, wobei allerdings ein ziemlicher Verlust an Material nicht zu vermeiden ist, — oder besser, weil hier der Verlust bedeutend geringer ist, durch längeres Kochen des Gemenges mit alkoholischer Kalilösung. — In der soweit gereinigten Substanz befinden sich nun — neben event. grösseren oder geringeren Mengen von unangegriffen gebliebenem Kohlenwasserstoff — wesentlich 4 Verbindungen, nämlich: 1 Mono-, 1 Di-, 1 Tri- und 1 Tetrachlorderivat, und es mag hier gleich als auf-



fallend betont werden, dass von den 3 ersten Chlorirungsstufen stets nur die eine Form, nie ein Isomeres, beobachtet werden konnte. Ob das die Folge der energischen Behandlung mit Kali ist, muss vor der Hand dahin gestellt bleiben.

Zur Trennung der vier genannten Chlorirungsstufen fanden wir die *fractionirte Destillation mit Wasserdampf* als das geeignetste Mittel. Es geht dabei zuerst das unveränderte Xylol über, dann folgen Mono-, Di- und Trichlorxylol in der Reihenfolge ihres steigenden Chlorgehaltes, während das Tetrachlorxylol mit Wasserdampf<sup>1)</sup> überhaupt nicht mehr flüchtig ist.

Das Monochlororthoxylo ist eine farblose und geruchlose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die constant bei 205° C. (uncorrigirt) siedet. Das specifische Gewicht wurde bei 19° C. gefunden = 1.0863. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt das Oel nicht! Trotz der wiederholten Behandlung der Verbindung mit Aetzkali bei ihrer Darstellung hält sie ganz ungemein hartnäckig geringe Mengen Jod, die, wenn die Flüssigkeit längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, sich durch Erzeugen einer Gelbfärbung bemerkbar machen, und denen wohl auch das bei den Halogenbestimmungen gefundene Plus zuzuschreiben sein dürfte.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_7Cl.(CH_3)_2$
	I.	II.	
C	68.01	—	68.32 pCt.
H	6.33	—	6.4 »
Cl	25.77	25.8	25.26 »

Das Dichlororthoxylo ist gleichfalls eine farb- und geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die constant bei 227° C. siedet. Beim Abkühlen auf 0° C. erstarrt dieselbe zu einer Krystallmasse, deren Schmelzpunkt + 3° C. ist.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_6Cl_2(CH_3)_2$
	I.	II.	
C	54.82	—	54.85 pCt.
H	4.65	—	4.57 »
Cl	41.0	41.2	40.57 »

<sup>1)</sup> Vor einiger Zeit ist von Hrn. Lazarus (diese Berichte XVIII, 577) eine Notiz über die Anwendbarkeit der fractionirten Destillation im Wasserdampfstrom zur Trennung sonst nicht leicht trennbarer Substanzen mitgetheilt worden. Dem gegenüber muss ich bemerken, dass ich schon seit Jahren die fractionirte Destillation mit Wasserdampf als gutes Trennungsmittel angewendet habe, und dass sich z. B. in diesen Berichten XVI, 1598 die Zerlegung des sogenannten flüssigen Dinitrotoluols in seine 4 Componenten auf diesem Wege beschrieben findet.

Claus.

Das Trichlororthoxylole krystallisirt aus Aether in farblosen, langen, bis 5 cm grossen, glänzenden Nadeln: Es schmilzt bei 93° C. (uncorr.) und siedet ohne Zersetzung bei 265° C. (uncorr.), bei langsamem Erhitzen sublimirt es zu schönen Nadeln. In kaltem Alkohol ist es sehr schwer, in heissem leicht löslich, ebenso löst es sich reichlich in Benzol, Chloroform, heissem Eisessig und sehr leicht in Aether.

	Gefunden	Berechnet für $C_6HCl_3(CH_3)_2$
C	45.99	45.82 pCt.
H	3.91	3.34 »
Cl	49.69 <sup>1)</sup>	50.7 »

Das Tetrachlororthoxylole bildet ebenfalls farblose, lange Nadeln, die bei 215° C. (uncorr.) schmelzen und unverändert sublimiren. In kaltem Alkohol ist es nur wenig löslich, in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, heissem Chloroform und heissem Eisessig ist es leicht löslich; aus Aether namentlich krystallisirt es in prachtvoll schillernden Nadeln. Mit Wasserdampf ist es, wie schon hervorgehoben wurde, im Gegensatz zu den beschriebenen, chlorärmeren Verbindungen, nicht flüchtig.

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_4(CH_3)_2$
C	39.28 —	39.34 pCt.
H	2.80 —	2.45 »
Cl	58.45 58.25	58.19 »

Was die Frage nach der Stellung der Chloratome in den eben beschriebenen Chlororthoxylole — natürlich abgesehen von der Tetrachlorverbindung, die ja nur in einer Form existiren kann — anbetrifft, so glauben wir, dass dieselbe am leichtesten auf dem Wege der Oxydation, d. h. durch Untersuchung der Oxydationsproducte, zu beantworten sein wird. — Wir haben nämlich die äusserst interessante Thatsache constatiren können, dass die drei zuerst beschriebenen Chlorxylole im Gegensatz zum unchlorirten Orthoxylole auffallend leicht und glatt durch verdünnte Salpetersäure in die entsprechenden, gechlorten, Phtalsäuren übergeführt werden, dass also, während im Orthoxylole die benachbartstehenden Seitenketten durch Salpetersäure nicht zur Bildung von Phtalsäure oxydirt werden können, durch Einführung von Chloratomen in den Benzolkern die Oxydationsverhältnisse der in Orthostellung stehenden Methylgruppen ganz wesentlich verändert werden. — Diese Beobachtung steht in einem nahen Zusammen-

<sup>1)</sup> Die Halogenbestimmungen mussten alle durch Glühen mit Natronkalk ausgeführt werden; dass aus dem Trichlorid auch in einer Anzahl anderer, hier nicht aufgeführter, Analysen stets zu wenig Chlor gefunden wurde, dürfte der leichten Sublimirbarkeit dieser Verbindung zugeschrieben werden.

hang mit mehreren andern, schon früher erkannten Thatsachen — z. B. der Fähigkeit bestimmter gebromter Cymole zu Toluolpropionsäuren oxydirt zu werden, — und sie lehrt wieder so recht deutlich, dass die Regelmässigkeiten, die sich für bestimmte Reaktionsvorgänge in der organischen Chemie aus einer Anzahl von Beobachtungen folgern lassen, nicht so ohne Weiteres verallgemeinert und als allgemeine Gesetzmässigkeiten hingestellt werden dürfen, da sie zumeist eine, eben nur auf eine Anzahl von Fällen beschränkte Giltigkeit haben. — Die dem Monochlorortho-xylol entsprechende Monochlorphtalsäure haben wir noch nicht näher untersuchen können, da dieses Chlorderivat des Orthoxylols am schwierigsten rein und immer nur in kleinen Mengen erhalten werden kann.

Wird Dichlorortho-xylol mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.15) im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 200° C. erhitzt, so ist die Oxydation zu Dichlorphtalsäure glatt erfolgt. Eine nachweisbare Menge eines Nitroproductes entsteht unter diesen Umständen nicht. Die durch Darstellung des Baryumsalzes, Wiederabscheiden aus demselben und Umkrystallisiren aus Aether gereinigte Säure ergab sofort den Schmelzpunkt 183° C., ist also identisch mit der einzigen, bis heute bekannten Dichlorphtalsäure.

Das Barytsalz ergab bei den Analysen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	19.42	19.18 pCt.
Ba	37.32	37.02 »

Das Silbersalz lieferte 48.55 pCt. Silber; berechnet 48.10 pCt. Silber.

In gleicher Weise wird aus dem Trichlorortho-xylol durch Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.15) auf 200° C. im geschlossenen Rohr in reichlicher Ausbeute Trichlorphtalsäure erhalten. Die nach dem Eindunsten der direct erhaltenen Salpetersäurelösung hinterbliebene Krystallmasse lieferte beim einmaligen Sublimiren Nadeln, welche sofort den Schmp. 157° zeigten, den Schmelzpunkt des Anhydrids der einzigen bis jetzt bekannten, aus  $\beta$ -Pentachlor-naphtalin dargestellten, Trichlorphtalsäure.

Das in kleinen Nadeln erhaltene Barytsalz ergab bei den Analysen:

	Gefunden		Berechnet
Ba	33.44	33.47	33.08 pCt.
Cl	26.26	—	26.30 »

Das Silbersalz liess finden: 44.61 pCt. Silber; berechnet: 44.67 pCt. Silber.

Uebrigens haben wir die Säure durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entchlort und dabei Phtalsäure

erhalten, deren Anhydrid nach einmaligem Umsublimiren den Schmp. 125° C. ergab.

Dieselbe Trichlorphtalsäure erhielten wir auch durch Oxydation des Trichlororthoxylois mittelst Chromsäure in Eisessiglösung, doch fand hierbei eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung statt, und infolge dessen war die Ausbeute an Säure recht gering.

Von übermangansaurem Kali wird das Trichlorxylois gar nicht, weder in stark saurer, noch in stark alkalischer Lösung angegriffen.

Aus dem Tetrachlororthoxylois die Tetrachlorphtalsäure zu erhalten, gelingt nicht: Salpetersäure, auch concentrirtere, bleibt beim Erhitzen über 200° C. im geschlossenen Rohr ohne Einwirkung. Nur Chromsäure wirkt, wenn man die Lösung des Chlorids in wenig Eisessig damit kocht, ein, jedoch, wie es scheint, unter vollkommener Zersetzung zu Kohlensäure.

Wir setzen die Untersuchungen über die Chloride des Orthoxylois fort, und im Anschluss daran möchte ich bemerken, dass mit dem entsprechenden Studium des Metaxylois Herr Burstert und mit dem des Paraxylois Herr Springsfeld schon seit einiger Zeit in meinem Laboratorium beschäftigt sind.

Freiburg, den 6. Mai 1835.

279. F. Szymanski: Ueber Hemialbumose aus vegetabilischem Eiweiss.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Das Vorkommen von Pepton in den Pflanzen machte es wahrscheinlich, dass da, wo dieses nachgewiesen worden ist, auch das Propepton oder die Hemialbumose — deren Bildung nach den in der Thierchemie gemachten Erfahrungen derjenigen des Peptons vorherzugehen pflegt — aufzufinden sein werde. Als mich jedoch diesbezügliche Versuche mit gemalzter Gerste, in der die Existenz von Hemialbumose a priori anzunehmen war, zu keinem befriedigenden Resultate geführt hatten, unternahm ich es, zumal da über vegetabilische Hemialbumose nichts bekannt ist und selbst über Hemialbumose thierischen Ursprungs, die durch Digestion von Blutfibrin mit Pepsin und Säure erhalten wurde, Angaben vorhanden sind, die mit einander nicht ganz übereinstimmen<sup>1)</sup>, den in der Ueberschrift ge-

<sup>1)</sup> Vergl. Rob. Herth: Sitzungsberichte der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften. Mathemat.-naturwiss. Klasse, Bd. 90, III. Abth., p. 70, 1884.

nannten Körper aus möglichst reinem Pflanzenalbumin darzustellen, um durch Feststellung seiner charakteristischen Eigenschaften seine Abscheidung aus den Pflanzensäften zu ermöglichen. Trotzdem ich das erstrebte Ziel noch nicht ganz erreicht, erlaube ich mir dennoch, da mir die Fortsetzung der Versuche in der nächsten Zeit nicht möglich ist, das über das Wesen der vegetabilischen Hemialbumose bislang Ermittelte hier mitzutheilen.

Zur Darstellung der Hemialbumose hatte ich zunächst Eiweiss verwendet, das durch Erhitzen wässriger Extracte aus der Gerste gewonnen, durch wiederholtes Waschen mit heissem Wasser und durch nacheinanderfolgendes Behandeln mit Alkohol und Aether gereinigt wurde. Um in die Versuche keinen fremden, eiweissartigen Körper hineinzubringen, hatte ich das Gerstenalbumin nur mit Säuren, und zwar mit 0.2 bis 0.4 proc. Salz- und Schwefelsäure, welche mit animalischen Albuminaten bis zu einer gewissen Grenze qualitativ dieselben Producte liefern, wie das Pepsin und Säure, digerirt. Die Digestionszeit dauerte zehn Tage, wobei die Temperatur des Wasserbades 60 bis 70° betrug. Wurde nun die Verdauungsflüssigkeit nach dem von E. Salkowski angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> — welches darin besteht, dass man die betreffende Flüssigkeit neutralisirt, das Filtrat von dem Neutralisationsniederschlag einengt und, nach Zusatz von Essigsäure bis zur stark sauren Reaction, mit Kochsalz in Substanz sättigt, wobei die Hemialbumose in den Chlornatriumniederschlag eingeht und das Pepton in der Lösung bleibt — verarbeitet, so stellte sich der Gehalt an dem gesuchten Körper als sehr gering heraus. Es scheint, dass die Hemialbumose während des Eindampfens der sehr schwach sauren Flüssigkeit, die von dem Neutralisationspräcipitat restirte, zum grossen Theil eine Zersetzung erlitten hat. Die durch Chlornatrium abgesetzene Hemialbumose war, bei Gegenwart einer beträchtlichen Menge dieses Salzes, in Wasser, heissem sowohl wie kaltem, leicht löslich. Die wässrige Lösung gab mit Kupfersulfat und Natronlauge die Biuretreaction, mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte einen Niederschlag, der sich beim Erhitzen löste, beim Abkühlen der Flüssigkeit wiederkehrte und im Ueberschuss der Säure löslich war.

Wurde die kochsalzhaltige Lösung bis zum Verschwinden der Chlorreaction in dem umgebenden Wasser dialysirt und hierauf auf dem Wasserbade eingeengt, so schied sich ein Theil der Hemialbumose als eine pulverförmige, in Wasser nicht mehr lösliche Masse ab. In der übriggebliebenen Flüssigkeit erzeugte starker Alkohol einen ebenfalls pulverförmigen Niederschlag, welcher nach wiederholter Behandlung mit Alkohol und nach dem Trocknen über Schwefelsäure schwach grau gefärbt und in Wasser unlöslich war. Er zeigte

<sup>1)</sup> Virchow's Archiv für patholog. Anatomie, Bd. 81, p. 559.

einen beträchtlichen Aschegehalt, nämlich 11.20 pCt., und war in verdünnter Salpetersäure so gut wie unlöslich. In alkalihaltigem Wasser löste er sich leicht und gab die Lösung auf Zusatz von verdünntem Kupfersulfat die Biuretreaction.

Als ein bequemeres und ergiebigeres Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Hemialbumose hat sich das Conglutin erwiesen. Dasselbe wurde aus gelben Lupinen nach dem älteren Verfahren von Ritthausen<sup>1)</sup> von diesem selbst dargestellt. Wurden 30 g davon, durch die Güte des Hrn. Professor Henneberg mir überlassen, mit  $\frac{1}{4}$  L. 0.4 procentiger Schwefelsäure im Wasserbade bei 90 bis 95° erhitzt, so quollen sie bald zu einer Gallerte auf, welche, in einen grösseren Glasballon verbracht und mit 3 L. Schwefelsäure von obiger Concentration bei der genannten Temperatur digerirt, sich innerhalb drei Stunden verflüssigte. Wurde nun die Flüssigkeit von dem verhältnissmässig unbedeutenden Niederschlage, welcher sich daraus in der Kälte ausgeschieden, befreit und mit verdünnter Natronlauge bis zur ganz schwach sauren Reaction versetzt, so entstand zuerst eine milchige Trübung, zuletzt ein schneeweisses, feinflockiges, an den Wänden des Glasgefässes haftendes Präcipitat, das, auf dem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser einige Male ausgewaschen, sodann mit starkem Alkohol entwässert und über Schwefelsäure getrocknet, folgende Eigenschaften besass. Es war in verdünnter Salpetersäure in der Hitze bis auf einen ganz geringen Theil löslich und schied sich in der Kälte zunächst in Form einer Trübung, bei weiterem, ungefähr eine Viertelstunde bis eine halbe Stunde dauerndem Stehen, als ein voluminöser, flockiger Niederschlag aus. In verdünnter Natronlauge löste es sich leicht auf, und gab die alkalische Lösung auf Zusatz von verdünntem Kupfersulfat die Biuretreaction. In heissem Wasser war es so gut wie unlöslich.

Das von dem Neutralisationspräcipitat restirende, schwach sauer reagirende Filtrat wurde auf ungefähr den fünften Theil seines ursprünglichen Volumens auf dem Wasserbade eingedampft und von dem Niederschlage (a), der sich während des Eindampfens gebildet, lauwarm abfiltrirt. Wurde der Niederschlag (a) zunächst mit kaltem Wasser behufs Entfernung von Salzen und von Pepton gewaschen, sodann mit wenig siedendem Wasser wiederholt behandelt, so ging er im letzteren Fall zum grössten Theil in Lösung. Aus der kalt gewordenen Lösung schied er sich, doch bei weitem nicht vollständig, aus. Dieselbe gab vielmehr auf Zusatz von Alkohol oder von Salpetersäure oder beim Eindampfen einen sehr beträchtlichen Niederschlag, welcher, wenn durch die beiden ersten Fällungsmittel erhalten, in frisch gefälltem Zustande in Wasser wieder löslich, durch Eindampfen dagegen

<sup>1)</sup> Journal für praktische Chemie, Bd. 103, p. 78—83.

erhalten, in Wasser nicht mehr löslich war. Die kalt gewordene, wässrige Hemialbumose-Lösung wurde nun sammt dem darin bereits vorhandenen Niederschlage durch Alkohol ausgefällt, doch hat sich die Hoffnung, in dem so gewonnenen Präparate eine reine Hemialbumose zu erhalten, nicht bestätigt; denn dieselbe enthielt 20.05 pCt. Asche, welche das Verhalten der Albumose zu den Reagentien, sowie auch namentlich zu den Lösungsmitteln wesentlich beeinflussen musste.

Dagegen konnte aus dem Filtrat von dem Niederschlage (a) die Hemialbumose in reichlicher Menge und in relativ reinem Zustande erhalten werden, wenn man das Filtrat in der Kälte mit Kochsalz in Substanz bis zur Sättigung versetzt und hierauf mit Essigsäure stark angesäuert hat. Hat man nun den sich dabei bildenden Niederschlag, nach vorangegangenem Auswaschen mit gesättigter Chlornatriumlösung bis zum Verschwinden der Pepton-Biuretreaction in der abfliessenden Waschflüssigkeit, in Wasser gelöst, die Lösung durch Dialyse vom Chlornatrium befreit und mit Alkohol ausgefällt, so zeigte die alkoholische Fällung, nachdem sie mit absolutem Alkohol und mit Aether entwässert und über Schwefelsäure getrocknet worden, die folgenden Eigenschaften:

Sie war in kaltem Wasser schwierig, in heissem bis auf einen ganz geringen Theil leicht löslich; aus der heiss gesättigten Lösung schied sich die Albumose in der Kälte zum grössten Theil aus. Mit destillirtem Wasser liess sich die Lösung in jedem beliebigen Verhältnisse verdünnen, während Brunnenwasser, in grösserer Menge zugesetzt, Trübung bewirkte.

Eine mässig concentrirte, wässrige Lösung der Hemialbumose gab, mit Essigsäure und wenig Ferrocyankalium- oder Chlornatriumlösung in der Kälte versetzt, einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Erhitzen löste, beim Erkalten wieder zum Vorschein kam.

Mit wenig verdünnter Salpetersäure gab die wässrige Lösung einen Niederschlag, der sich in der Hitze löste, in der Kälte wieder erschien, und zwar fing die Abscheidung immer am Boden des Probirglases an. Der durch Salpetersäure erzeugte Niederschlag löste sich bei Anwendung von Säureüberschuss bereits in der Kälte mit einer intensiv gelben Färbung auf, doch trat die Gelbfärbung beim Erhitzen viel schneller und intensiver ein.

0.4512 g der bei 110° getrockneten Substanz hinterliessen 0.0056 g = 1.241 pCt. Asche.

Diese für die Hemialbumose charakteristischen Reactionen gab das Natriumsulfat und Pepton enthaltende Filtrat von dem Niederschlage (a) ebenfalls. Wurde ein Theil dieses Filtrates mit Alkohol gefällt, die nicht getrocknete Fällung in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt, so schien ein grosser Theil der Hemialbumose eine Umwandlung in Pepton erfahren zu haben, denn einerseits traten die Reactionen

mit Essigsäure und Ferrocyanium, Chlornatrium, Chlornatrium und Essigsäure, sowie mit Salpetersäure nur ganz schwach ein, andererseits war eine pulverförmige Abscheidung, wie sie sonst beim Erhitzen von Hemialbumoselösungen stattfindet, nicht zu beobachten.

Von der Elementaranalyse der oben beschriebenen Hemialbumosen (der wasserlöslichen und der wasserunlöslichen) musste Abstand genommen werden, weil die Muttersubstanz, aus der sie erhalten wurden, nach den neuesten Untersuchungen Ritthausen's<sup>1)</sup> kein einheitlicher Körper ist, sondern aus zwei Proteinsubstanzen, dem Conglutin im engeren Sinne und dem Legumin besteht, welche nicht nur in ihrem Verhalten zur Kochsalzlösung, sondern auch hinsichtlich ihres Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes Differenzen zeigen. Ebenso wenig konnte ich bei diesen Orientierungsversuchen auf die feinen Unterschiede, welche Kühne und Chittenden<sup>2)</sup> zwischen ihren mittelst Pepsin und Säure erhaltenen Albumosen machen, und welche den höchst möglichen Grad von Reinheit der Körper voraussetzen, eingehen.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich:

1) dass zur Darstellung vegetabilischer Hemialbumose das Conglutin geeigneter ist als das coagulirbare Eiweiss;

2) dass eine vorhergehende Quellung des Conglutins in Säure und ein hierauf folgendes Erhitzen desselben bei der Temperatur des siedenden Wassers so lange, bis es sich vollständig oder fast vollständig gelöst hat, zum Gewinnen einer hohen Ausbeute an Hemialbumose sehr zweckmässig ist;

3) dass bei derartiger Behandlung des Conglutins mit 0.4procentiger Schwefelsäure das Neutralisationspräcipitat fast ausschliesslich aus Hemialbumose besteht und diese Albumose nicht wasserlöslich ist;

4) dass beim Erhitzen wässriger Hemialbumoselösungen sich ein Theil der Hemialbumose in Form eines pulverförmigen Niederschlages abscheidet, welcher letzterer in frischem Zustande in heissem Wasser löslich, nach der Behandlung mit Alkohol und nach dem Trocknen in Wasser nicht mehr löslich ist;

5) dass die möglichst reine, nach dem Verfahren von E. Salkowski aus der Verdauungsflüssigkeit abgeschiedene Hemialbumose die charakteristischen Eigenschaften besitzt, welche Salkowski für die von ihm aus dem Witte'schen Pepton erhaltene Hemialbumose angegeben hat.

Göttingen, Agricultur-chem. Laboratorium, 16. April 1885.

<sup>1)</sup> Journal für praktische Chemie (2) 24, 221.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Biologie Bd. 20, p. 11 ff. 1884 und diese Berichte XVII, 79, 1884.



**280. G. Lunge: Ueber die Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im Gaszustande.**

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

Diese Frage, über welche schon eine ganze Reihe von Arbeiten vorliegt, und an deren Erörterung ich mich mehrfach betheiligt habe<sup>1)</sup>, ist in neuester Zeit wiederum von Ramsay und Cundall behandelt worden (Journal of the Chemical Society, March 1885, S. 187). Diese Chemiker bezweifeln die Existenz des Stickstofftrioxyds,  $N_2O_3$ , im Gaszustande, nehmen aber solches in der bekannten blauen oder grünen, bei niedriger Temperatur beständigen Flüssigkeit an. In der auf den Vortrag folgenden Discussion (Abstracts of the Proceedings of the Chemical Society 1885, No. 3, S. 28) bezweifelt Armstrong sogar die Existenz von  $N_2O_3$  im flüssigen Zustande; wenigstens sagt er, man könne die Resultate jener Forscher (und jedenfalls meint er doch auch die aller ihrer Vorgänger) ganz ebenso gut unter der Annahme erklären, dass sie eine Auflösung von Stickoxyd,  $NO$ , in Stickstoffperoxyd,  $N_2O_4$ , in den Händen gehabt hätten.

Ich für meinen Theil habe geglaubt, die entgegengesetzte Ansicht vertreten zu sollen, d. h. dass das Stickstofftrioxyd auch in Gasform existire; dass die Existenz derselben sogar in flüssiger Form je früher bezweifelt worden wäre, ist mir nicht bekannt. Die von mir für meine Ansicht gegebenen Gründe sind in den oben angeführten Abhandlungen niedergelegt, und werden im Folgenden wiederum berührt werden müssen. Hätten Ramsay und Cundall (resp. Armstrong) meine Gründe widerlegt, so müsste ich mich eben dabei bescheiden. Aber jene Autoren haben, obwohl sie meine Abhandlungen citiren, dieselben so gut wie gar nicht berücksichtigt, und selbst das wenige, was sie daraus anführen, ist völlig irrig dargestellt; das von mir als wesentlich entscheidend hervorgehobene und seither nie widerlegte Argument erwähnen sie nicht mit einem Worte.

Ich glaube, die von jenen englischen Chemikern als durch ihre Versuche erwiesen hingestellte Behauptung, das  $N_2O_3$  existire nicht im Gaszustande, nicht ohne ausdrücklichen und motivirten Widerspruch vorbeigehen lassen zu sollen, da hiermit die Theorie eines der wichtigsten bekannten chemischen Processes, desjenigen der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern, innig zusammenhängt, und die von mir darüber entwickelten Ansichten nicht haltbar wären, wenn salpetrige Säure oder deren Anhydrid nicht als existenzfähig im Gaszustande angenommen würden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1232; XII, 357; XV, 495.

Ramsay und Cundall stellten ihr Ausgangsmaterial durch Einwirkung von Salpetersäure auf Arsenigsäureanhydrid dar, erwähnen aber nichts davon, dass die Concentration der Salpetersäure von grösstem Einflusse auf die Zusammensetzung der resultirenden Stickstoffoxyde ist. Im allgemeinen war dies schon früher bekannt, und ich selber habe dann durch eine eingehende Untersuchung (Berichte XI, 1641, welches Citat jene Chemiker selbst mit anführen!) gezeigt, welches die mit verschiedenen concentrirten Säuren erhaltenen Producte sind, insbesondere, dass man mit Salpetersäure von mehr als 1.35 specifischem Gewicht neben  $N_2O_3$  viel  $N_2O_4$ , ja bei Säure von 1.5 ganz vorwiegend (neun Zehntel)  $N_2O_4$  erhält. Ferner habe ich gezeigt (Dingl. polyt. Journ. 233, 68), dass die bei niedriger Temperatur aus möglichst reinem  $N_2O_3$  condensirte blaue Flüssigkeit trotz mehrfacher Rectificationen stets etwas  $N_2O_4$  enthält, weil das  $N_2O_3$  beim Verdampfen sich theilweise dissociirt und Stickoxyd fortgeht. Ramsay und Cundall sagen aber, mit Ignorirung dieser Arbeiten (S. 187): »Man glaubt gewöhnlich, dass die indigoblaue oder grüne Flüssigkeit, welche durch die Wirkung von Arsenigsäureanhydrid auf Salpetersäure dargestellt wird, die Formel  $N_2O_3$  habe!« Sie arbeiten dann mit Salpetersäure von 1.5, zuweilen sogar unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, und benutzen das Product zur Untersuchung des Verhaltens des Salpetrigsäureanhydrids, während sie aus meinem von ihnen selbst citirten Aufsätze schon von vorneherein hätten wissen müssen, dass ihre Producte höchst wenig  $N_2O_3$ , und fast nur  $N_2O_4$  enthalten würden. Auch zeigen ihre eigenen Analysen einen Stickstoffgehalt von 28.5 bis höchstens 30.4 pCt., während  $N_2O_3$  36.84 pCt.,  $N_2O_4$  30.43 pCt. verlangt. Die Farbe der Producte war indigogrün, olivengrün oder roth. Sie hatten also eigentlich nach ihren Analysen gar kein  $N_2O_3$  erhalten, und es ist kaum verständlich, dass sie nur zuweilen, nicht stets die rothe Farbe des  $N_2O_4$  vorfanden; vermuthlich ist dies auf die unten zu besprechende Ungenauigkeit ihrer Analysenmethoden zurückzuführen. Zweimal allerdings suchen sie ihr Product zu modificiren, indem sie Stickoxyd durch die condensirte Flüssigkeit streichen lassen, kommen aber auch dann nur auf ein »indigoblaues« (d. h. grünblaues) Product mit 30.5 resp. 31.56 pCt. Stickstoff, und selbst durch Mischen des Dampfes mit Ueberschuss von Stickoxyd und Condensiren bei 20 bis 25° C. nur auf ein Product mit 32.44 pCt. Stickstoff, das also nach ihrer eigenen Rechnung eine Mischung von 31.3 Theilen  $N_2O_3$  auf 68.7 Theile  $N_2O_4$  enthielt. Es liegt auf der Hand, dass mit solchem Material angestellte Versuche, nachdem ich gezeigt habe, wie leicht man selbst in flüssigem Zustande ein überwiegend  $N_2O_3$ -haltiges Product darstellen kann, keinen grossen Werth für die Entscheidung der vorliegenden Frage beanspruchen können.

Eine ähnliche Nichtberücksichtigung der Literatur zeigt die besprochene Arbeit in Bezug auf die Analysenmethoden. Die von Ramsay und Cundall zuerst angewendete Methode besteht darin, dass sie die Substanz ( $N_2O_4$  mit etwas  $N_2O_3$ ) in Kügelchen eingeschmolzen in sehr verdünnte Natronlauge bringen, die Flasche verschliessen, das Kügelchen durch Schütteln zertrümmern und die nicht gesättigte Natronlauge zurücktitriren. Sie bemerken selbst, dass diese Methode ungenau ist, vermuthlich weil sich Stickoxyd entwickle. Dies war aber schon längst bekannt und von mir mehrfach hervorgehoben worden<sup>1)</sup>; selbst wenn man sich nicht wie Ramsay und Cundall mit einer alkalimetrischen Titrirung begnügt, sondern eine wirkliche Stickstoffbestimmung mit der alkalischen Flüssigkeit vornimmt, verbleibt die gerügte Ungenauigkeit.

Sie versuchen dann einige andere Methoden, aber mit Ausnahme einer einzigen ohne Erfolg, und führen dabei zunächst die Titrirung der salpetrigen Säure mit Chamäleon an. Diese soll unbefriedigende Resultate ergeben, »in Folge der unbequemen und langwierigen Zeitreactionen, welche dabei eintreten«. Da sie ihre Bestimmung mit in oben beschriebener Weise neutralisirten Lösungen anstellten, d. h. mit solchen, bei denen sie selbst schon früher (und zwar ganz richtiger Weise) einen Verlust von Stickoxyd annehmen zu sollen geglaubt hatten, so ist es mir ganz unverständlich, wie sie überhaupt diesen Weg einschlagen konnten. Aber abgesehen davon ist es ihnen augenscheinlich unbekannt, dass man salpetrige Säure in saurer Lösung sehr gut mit Chamäleon titriren kann. Dieses Verfahren (von Feldhaus) ist seit vielen Jahren von hunderten von Chemikern in allen Schwefelsäurefabriken ausgeübt worden, und ich hatte schon 1877 gezeigt, dass man dasselbe durch gewisse Modificationen zu einem völlig genauen und dabei ungemein raschen machen kann<sup>2)</sup>. Tausende von Bestimmungen sind danach von mir selbst und vielen anderen Chemikern vorgenommen worden und das Verfahren wird in einer Menge von Schwefelsäurefabriken täglich ausgeübt. Ramsay und Cundall hätten also, wenn sie ihre Substanz nicht in Natronlauge, sondern in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und nach meiner Methode titriert hätten, sofort die genauesten Resultate bekommen,

<sup>1)</sup> Vergl. Dingler's polyt. Journ. Bd. 228, S. 155 und diese Berichte X, 1076.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1074; dieses Citat ist auch in meiner Abhandlung (diese Berichte XI, 1230), welche Ramsay und Cundall selbst citiren, angegeben. Ausserdem ist das Verfahren in den deutschen und englischen Ausgaben meines Handbüches der Sodafabrikation und meines Taschenbüches für Sodafabrikation u. s. w., sowie in Fresenius' quant. Analyse II, 569 genau beschrieben.

welche das Princip des Verfahrens überhaupt gestattet, d. h. nicht eine directe Bestimmung der salpetrigen Säure als solcher, aber die der Menge des Sauerstoffs, welche zur Oxydation der Salpetersäure erforderlich ist, woraus man das  $N_2O_3$  indirect berechnen kann. Ich selbst habe mich freilich seither bei den vielen Arbeiten, bei denen ich salpetrige Säure neben anderen Stickstoffoxyden zu bestimmen hatte, nie mit der Chamäleonitirung begnügt, sondern stets eine directe Bestimmung des Stickstoffs zugezogen, also sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff bestimmt, wie meine oben citirten Arbeiten beweisen. Anfangs habe ich mich dazu der Peligot'schen Methode mit gewissen Verbesserungen bedient, später der von Crum entdeckten, auch von Frankland und Armstrong angewendeten, und dann von mir auf Grund von Urprüfungen weiter ausgebildeten und durch Construction eines passenden Apparates (des Nitrometers) äusserst bequem und dabei völlig genau gemachten Methode (diese Berichte XI, 484).

Die von Ramsay und Cundall schliesslich gewählte Analysenmethode beruht zwar auch auf dem gleichen Princip, der Umwandlung aller höheren Stickoxyde in NO beim Schütteln mit Quecksilber in Gegenwart von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure; aber nicht nur erwähnen sie gar nicht der früheren Arbeiten, sondern arbeiten auch mit einem sehr schwerfälligen, unbequemen Apparate, in welchem es gewiss sehr schwer möglich ist, die nothwendige innige Berührung zwischen Quecksilber und Säuregemisch hervorzubringen, wie sie in meinem Nitrometer so gründlich geschieht<sup>1)</sup>. Ihre Analysen-Resultate sind denn auch nichts weniger als gut untereinander stimmend, und zeigen gerade bei dem Producte, mit welchem sie ihre Dampfdichteveruche anstellten, Abweichungen in den Grenzen von 31.60 bis 32.97 pCt. im Stickstoffgehalte. Da sie nun nicht damit eine Controle durch Bestimmung des Säuregehaltes verbinden, wie es bei Anwendung der Chamäleonmethode so leicht gewesen wäre, so können wir auch diesen Analysen keinen hohen Grad von Zuverlässigkeit zusprechen; dies influirt selbstredend sofort auf die darauf gebauten Schlüsse über die Existenz des  $N_2O_3$  im Gaszustande, und macht dieselben von vornherein in hohem Grade unsicher.

Sehen wir zu, inwiefern die von Ramsay und Cundall gemachten Beobachtungen ihren Schluss, dass  $N_2O_3$  unmittelbar beim

<sup>1)</sup> Dass das Nitrometer auch in England sehr gut bekannt ist und sehr vielfach angewendet wird, geht aus der Arbeit von A. H. Allen über neue Anwendungen desselben hervor (Journ. Soc. Chem. Industry 1885, S. 178). Dass auf der andern Seite mit der Crum'schen Methode bei Anwendung eines unten offenen Rohres und der Quecksilberwanne wegen des oben erwähnten Umstandes leicht ungenaue Resultate erhalten werden, geht aus der Arbeit von Warrington (Journ. Chem. Soc. vol. 35, p. 386) hervor.

Uebergänge in den Gaszustand sofort und vollständig dissociirt wird, und also gar nicht als Gas existire, wirklich stützen. Sie finden, dass die von ihnen aus Arsenigsäureanhydrid mit stärkster Salpetersäure dargestellten, bei niedriger Temperatur flüssigen Producte, von grünlicher bis rother Farbe, fast nur  $N_2O_4$  enthalten. Durch Einwirkung eines grossen Ueberschusses von NO auf dieselben kommen sie schliesslich auf ein blaues Product, welches 31.3  $N_2O_3$  und 68.7  $N_2O_4$  enthält; höher gelang es ihnen nicht zu kommen, was für einen Ueberschuss von NO sie auch anwendeten. Wenn sie auf der anderen Seite einen Strom Sauerstoff längere Zeit hindurch führten, so bekamen sie selbst bei längerer Einwirkung nur eine grüne Flüssigkeit, deren Stickstoffgehalt 28.5 pCt. betrug (dies ist bei Annahme genauer Analysen unerklärlich); sie selbst formuliren das Resultat (S. 196): »die Behandlung der blauen Flüssigkeit mit Sauerstoff verwandelt sie in  $N_2O_4 + NO_2$ , aber diese Reaction ist sehr langsam; es ist in der That zweifelhaft, ob sie mit flüssigem Trioxyd überhaupt stattfindet.« Die Gegenwart oder Abwesenheit von Feuchtigkeit hat keinen Einfluss auf diese Reactionen (?); sie treten bei mit Phosphorpentoxyd völlig getrockneten Gasen ein.

Alles dies hat augenscheinlich keinen Einfluss auf die Entscheidung der vorliegenden Frage. Dagegen suchen Ramsay und Cundall diese durch Bestimmung der Dampfdichte zu erreichen. Sie bestimmen diese, indem sie ein mit Substanz (31.3  $N_2O_3 + 68.7 N_2O_4$ ) gefülltes Kügelchen in ein mit Quecksilber gefülltes und in der Wanne umgekehrtes Rohr einführen, darin zerbrechen und das Volum des entstehenden Gases in dem Rohre selbst, also über Quecksilber, messen. Sie berechnen nun nach der Formel von J. W. Gibbs (Amer. Journ. Sci. 18, 1878), wie weit das nach ihrer Analyse vorhanden gewesene Stickstoffperoxyd bei der beobachteten Temperatur und Druck dissociirt gewesen sein müsse, d. h. wie viel  $NO_2$  neben  $N_2O_4$  vorhanden gewesen sei, berechnen daraus die theoretische Dampfdichte dieses Gemenges, dann auch diejenige, welche man erhält unter der Annahme, dass alles vorhandene  $N_2O_3$  sich in NO und  $NO_2$  resp.  $N_2O_4$  dissociirt habe, und vergleichen nun damit die von ihnen gefundenen Dampfdichten. Dieselben zeigen zwar ganz erhebliche Abweichungen von der Theorie, welche sie nicht erklären; dennoch schliessen sie daraus, dass es »deutlich« sei, dass das von ihnen dargestellte  $N_2O_3$  nicht im Gaszustande existire.

Haben wir nun das Recht, diesen Schluss zu ziehen? Wir haben gesehen, dass sie mit einer nur ca. 30 pCt.  $N_2O_3$  haltenden Substanz arbeiteten, deren Zusammensetzung, auf die hier alles ankommt, nicht nach den besten Methoden ermittelt worden war. Sie bestimmen ferner die Dampfdichte nach einem keineswegs einwurfsfreien Verfahren, nämlich über Quecksilber, das nach Naumann von Stickstoff-

peroxyd langsam angegriffen wird; auch Ramsay und Cundall fanden, dass das Quecksilber sofort anluft, halten das aber für unwesentlich, weil sie nach mehrstündigem Stehen keine Contraction bemerkten. Aber wenn aus  $\text{NO}_2$  durch Abgabe von Sauerstoff an Quecksilber  $\text{NO}$  entsteht, so bleibt ja das Volum unverändert, und wenn aus  $\text{N}_2\text{O}_4$  oder  $\text{N}_2\text{O}_3$  unter gleichen Umständen  $2\text{NO}$  entsteht, so muss sich sogar das Volum vergrössern, d. h. die Dampfdichte geringer werden. Wir wissen also in Wirklichkeit nicht, was die Dampfdichte der von ihnen angewendeten Substanz war. Aber selbst wenn ihre Bestimmungen zuverlässiger wären, als wir dies zugeben können, so ist doch die ganze Methode, welche auf Veränderungen der Dampfdichte basirt, in Folge des Ueberwiegens von Stickstoffperoxyd eine so ungewisse, dass selbst Armstrong, welcher durchaus der Anschauung von Ramsay und Cundall zuneigt und eher noch weiter geht (s. o.) in der Discussion sagt: »es sei zu hoffen, dass später die Beobachtungen der Verfasser durch solche ergänzt werden würden, welche sich directer an Chemiker wenden« (it was to be hoped that ere long confirmatory evidence that would more directly appeal to chemists would be forthcoming). In andern Worten: Selbst Armstrong muss zugeben, dass jene Beobachtungen, selbst angenommen, dass sie an sich durchaus richtig seien, für Chemiker noch nicht genügende Ueberzeugungskraft besitzen, und weniger von vornherein zu Gunsten derselben disponirte Chemiker werden das sicher noch mehr fühlen. Der ganze Schluss fällt nämlich dahin, wenn ein wenig mehr  $\text{N}_2\text{O}_4$  in  $2\text{NO}_2$  dissociirt war, als die Gibbs'sche Formel für ganz andere Umstände, nämlich für reines Stickstoffperoxyd, angiebt, und diese Formel kann an sich nichts weniger als mathematische Genauigkeit beanspruchen, da die von den einzelnen Beobachtern (Playfair und Wanklyn, Saint-Claire Deville und Troost, Müller, Naumann) gefundenen Werthe nicht unerheblich von einander abweichen. Nur wenn alles völlig genau wäre: die Analyse der Substanz, die Bestimmung der Dampfdichte, die Gibbs'sche Formel, die Anwendung derselben auch für den vorliegenden Fall, und die Uebereinstimmung der Beobachtungen von Ramsay und Cundall mit der Theorie, könnte eine so ausnehmend indirecte Beweisführung als giltig angesehen werden, und wie ausserordentlich viel zu diesen Vorbedingungen fehlt, habe ich doch im Obigen genügend gezeigt.

Das Neue also, was Ramsay und Cundall bringen, ist für die Entscheidung der Frage über die Existenz des  $\text{N}_2\text{O}_3$  im Gaszustande nicht zu verwerthen. Ausserdem ist es aber sicher unzulässig, dass sie auf das früher Bekannte so wenig eingehen. Alles, was sie von meinen jahrelangen und in einer Reihe ausführlicher Mittheilungen publicirten Arbeiten in diesem Gebiete anführen, ist dieses: »Lunge hat versucht zu zeigen, dass das von Schwefelsäure absorbirte Gas

[natürlich das durch Einwirkung von Arsenrioxyd oder Stärke auf »Salpetersäure« erhaltene] ganz und gar aus  $N_2O_3$  bestehe. Sein Argument ist dies, dass, wenn Dissociation einträte, das Stickoxyd der Absorption entgehen würde.« Hier wird nicht nur mein weitaus stärkstes Argument, auf welches sich der grösste Theil meiner Arbeiten bezieht und welches ich sofort aufführen werde, vollständig übergangen, sondern auch das, was angeführt wird, dadurch in's Unsinnige verkehrt, dass Ramsay und Candall, wie oben erwähnt, die Frage der Concentration der Salpetersäure ganz übersehen haben. Grade ich habe in einer Reihe von (hier gar nicht weiter interessirenden) Arbeiten gegenüber den Behauptungen Anderer gezeigt, dass das, ebenfalls aus  $As_2O_3$  und Salpetersäure, aber concentrirter, erhaltene  $N_2O_3$  ganz vollständig von Schwefelsäure aufgenommen wird!

Mein wesentliches Argument war dieses. Wenn wirklich  $N_2O_3$  nicht im Gaszustande bestehen kann, sondern sich vollständig zu einer Mischung von NO und  $N_2O_4$  (resp.  $NO_2$ , was ich der Kürze halber im Folgenden fortlassen will) dissociirt, so muss, wenn man Sauerstoff in Ueberschuss hinzulässt, alles NO in  $N_2O_4$  übergehen, also die Analyse dann nur  $N_2O_4$  nachweisen. Dem schien mir zu widersprechen (Ber. XI, 1233), dass in den aus den Schwefelsäurekammern entweichenden Gasen, welche doch einen enormen Ueberschuss von Sauerstoff enthalten, die Stickstoffverbindungen bei normalem Betriebe jedenfalls die empirische Formel  $N_2O_3$  zeigen, während jene Theorie  $N_2O_4$  erwarten lassen müsste. Dass wirklich die empirische Zusammensetzung der Stickstoffoxyde in normalen Kammeraustrittsgasen  $N_2O_3$ , nicht  $N_2O_4$  ist, habe ich später in weit vollkommener Weise, als dies damals möglich war, in der mit Naef ausgeführten Arbeit über die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern (Chem. Ind. 1884, 5) gezeigt. Die Annahme, dass man in den Kammern nicht  $N_2O_3$ , sondern  $NO_2H$  vor sich habe, ist für unsere Versuche ausgeschlossen, da alle flüssigen im Gase suspendirten Theile durch eine lange Schicht Baumwolle zurückgehalten wurden, und die Existenz von dampfförmigem  $NO_2H$  wohl von Niemandem angenommen werden wird. Aber ausserdem habe ich durch eine sehr mühsame, im Winter 1878—1879 mit allen Cautelen ausgeführte Laboratoriumsarbeit direkt bewiesen (diese Ber. XII, 357, ausführlich Dingl. polyt. Journ. 233, 63), dass möglichst reines, im übrigen genau analysirtes  $N_2O_3$  im Gaszustande nach Vermischen mit trockener Luft beim grössten (bis  $10\frac{1}{2}$  fachen) Ueberschusse an Sauerstoff und bei allen Temperaturen zwischen  $4^0$  und  $150^0$  nie vollständig in  $N_2O_4$  übergeht, dass vielmehr bei Zusatz des 1.7fachen der theoretischen Menge von Sauerstoff noch bis 75 pCt.  $N_2O_3$  wiedergefunden werden, also nicht dissociirt sind.

Da ich meine Analysenresultate ganz im Einzelnen angegeben habe, so wäre ja eine Kritik resp. Widerlegung irriger Theile meiner



Arbeit leicht gewesen; aber bisher ist diese noch von keiner Seite versucht worden, und daher steht meine Schlussfolgerung noch immer unangefochten da: dass nämlich das Stickstofftrioxyd beim Verdunsten sich allerdings zum Theil dissociirt, zum Theil aber unverändert bleibt. Da ferner meine Versuche deutlich zeigen, dass die Dissociation des Stickstofftrioxyds mit steigendem Luftzusatz zunimmt, da aber bei Zusatz von so viel Luft, dass ihr Sauerstoff das 1.7 fache des zur Oxydation nöthigen betrug, noch 75 pCt. des Stickstofftrioxyds wiedergefunden werden, so muss bei einfacher Vergasung des Stickstofftrioxyds ohne Luftzusatz jedenfalls noch mehr davon unverändert bleiben, also nur ein verhältnissmässig kleiner Theil davon dissociirt sein. Daraus erklärt sich, dass man beim Rectificiren der blauen Flüssigkeit allerdings nie reines Stickstofftrioxyd bekommt, indem bei der Condensation etwas Stickoxyd fortgeht, aber doch eine grösstentheils aus Stickstofftrioxyd bestehende Flüssigkeit erhält. Man könnte nun zwar annehmen, dass das Stickstofftrioxyd hierbei erst im Augenblicke der Condensation durch Zusammentreten von Stickoxyd und Stickstofftetraoxyd entsteht, aber dies wird gerade höchst unwahrscheinlich gemacht durch die von Ramsay und Cundall gemachte Beobachtung, wonach man durch Vermischen der Dämpfe ihrer Producte mit viel überschüssigem Stickoxyd und Abkühlen nur Flüssigkeiten von höchstens 31 pCt. Stickstofftrioxyd bekam.

Noch eine andere Beobachtung dieser Chemiker stützt meine Arbeit vortrefflich. Sie haben gefunden, dass auch flüssiges  $N_2O_3$ , wenn überhaupt, nur äusserst langsam durch Sauerstoff oxydirt wird<sup>1)</sup>. Hierdurch wird die Meinung Armstrong's, man könne das sogenannte flüssige  $N_2O_3$  als eine Lösung von NO in  $N_2O_4$  auffassen, völlig unhaltbar; dies erkennt er auch in der Discussion selbst an, und damit wird auch die von mir für die Existenz des  $N_2O_3$  als Gas auf gleichem Wege früher geleistete Beweisführung von vornherein als gültig anerkannt, wie es auch gar nicht anders sein kann. Ein weiterer Grund dagegen ist der oben erwähnte positive Nachweis, dass überschüssiges NO in flüssigem oder gasförmigem  $N_2O_4$  nur langsam und ganz unvollständig zu  $N_2O_3$  aufgenommen wird, während

<sup>1)</sup> Hasenbach & Fritsche wollen allerdings ein  $N_2O_3$  haltiges  $N_2O_4$  durch Einleiten von Sauerstoff und Rectificiren völlig in  $N_2O_4$  überführen (Michaelis, Anorg. Chem. II, 220). Vermuthlich geschieht aber hier die Umwandlung, resp. Reinigung nur durch das Rectificiren, d. h. bei der Abkühlung condensirt sich nur  $N_2O_4$  und das  $N_2O_3$  geht fort, da es sich erst bei  $-18^\circ$  verflüssigt.



man letzteres aus  $\text{As}_2\text{O}_3$  und Salpetersäure von 1.33 direct ganz leicht darstellen kann.

Der (allerdings nur in der mündlichen Discussion gefallene) Ausspruch von Armstrong (p. 23 der Abstracts of the Proceedings, 1855): »Es ist bemerkenswerth, dass nie ein Beweis für die Existenz von  $\text{N}_2\text{O}_3$  als Gas veröffentlicht worden ist« ist daher irrig. Dieser Beweis ist von mir schon 1879 gegeben, und in keiner Weise widerlegt worden; dass auch Witt's interessanter Versuch (Ber. XII, 2188) mein vorhin angeführtes Argument gar nicht einmal tangirt, geschweige denn widerlegt, habe ich Ber. XV, 495 gezeigt.

**281. G. Lunge: Ueber die Reaction zwischen Stickoxyd und Sauerstoff unter verschiedenen Versuchsbedingungen.**

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

Die im vorhergehenden Aufsätze berührte Controverse hat mich veranlasst, einige Versuche über das Verhalten von Stickoxyd gegen Sauerstoff unter verschiedenen Umständen anzustellen. Es schien mir nicht überflüssig, auf dieses elementare Thema zurückzukommen, da einige der in den Lehrbüchern darüber zu findenden Daten schon aus sehr alter Zeit stammen und darin zum Theil erhebliche Widersprüche vorkommen. So beruft sich Armstrong (Abstracts of the Proceedings of the Chemical Society 1885, p. 23) auf Versuche von Gay-Lussac vom Jahre 1816, um zu beweisen, dass Stickoxyd und Sauerstoff stets nur Stickstofftetraoxyd erzeugen und Stickstofftrioxyd nur in Gegenwart von Alkalien entsteht. Dagegen soll man nach verschiedenen anderen Autoren (z. B. Dulong, Berzelius) aus Sauerstoff mit überschüssigem Stickstoff Stickstofftrioxyd erhalten. Dass nicht nur die Gegenwart von Alkalien, sondern auch diejenige von Schwefelsäure oder von Wasser die Reaction zwischen Stickoxyd und Sauerstoff ganz wesentlich beeinflusst, ist zwar bekannt, aber auch hier sind noch einige Lücken in unserer Kenntniss auszufüllen. Die nachstehend zu beschreibenden Versuche hatten nicht den Zweck, dieses Thema nach allen Richtungen hin zu erschöpfen, sondern nur den, sichere Anhaltspunkte für die Theorie vom Bestehen des Stickstofftrioxyds im Gaszustande und für diejenige der Schwefelsäurefabrikation zu erhalten.

Der zu meinen Versuchen dienende Apparat war in der Weise zusammengestellt, dass andere als Glasverbindungen und -Verschlüsse überall vermieden waren, wo Kautschuk angegriffen werden oder Diffusion veranlassen konnte. Der Sauerstoff wurde aus einem graduirten Cylinder *A* von  $\frac{1}{2}$  L Inhalt, welcher über Wasser damit gefüllt worden war, durch eine mit Schraubenquetschhahn regulirte Wassersäule verdrängt, passirte zwei Trockenflaschen mit concentrirter Schwefelsäure und ging dann vermittelt eines gläsernen Dreiweghahnes *B* anfangs ins Freie, um die Röhrenleitungen damit zu füllen, dann durch Umstellen des Dreiweghahnes nach Bedarf in das mit Stickoxyd gefüllte Gefäss *C*. Das Stickoxyd wurde zuerst in Eisenvitriol aufgefangen, aus dieser Lösung ausgetrieben und in einem Gasometer gesammelt. Von hier ging es zuerst durch zwei Trockenflaschen und dann auf den Boden einer  $\frac{1}{2}$  L Drechsel'schen Waschflasche *C*, also mit Glasverschluss, bis nicht nur in dieser, sondern auch in einer dahinter aufgestellten kleineren Flasche *D* und in dem Ableitungsrohre aus derselben längere Zeit jede Färbung vollständig verschwunden, also alle Luft durch trockenes Stickoxyd verdrängt war. Zwischen *C* und *D* war ein Glashahn *E* eingeschaltet, der nun geschlossen wurde, so dass das Stickoxyd sich ganz zwischen Glasverschlüssen befand. Hierauf liess man aus *A* gemessene Mengen von Sauerstoff vermittelt des Dreiweghahnes *B* nach *C* übertreten, dessen Inhalt vorher genau ermittelt worden war. Inzwischen wurde das Stickoxyd in *D* durch einen Kohlensäurestrom verdrängt und eine grosse Menge concentrirte reine Schwefelsäure mittels eines Hahntrichters einlaufen gelassen. Nachdem die Reaction in *C* beendigt war, liess ich durch Oeffnung des Hahnes *E* die in *D* befindliche Schwefelsäure nach *C* zurücktreten, wobei die Kohlensäure fortwährend in *D* einströmte, die Säure zurückdrängen half und das von der Schwefelsäure nicht absorbirte Gas aus *C* durch den inzwischen passend gestellten Dreiweghahn *B* heraustrieb. Die Schwefelsäure wurde dann auf die in ihr aufgelösten Stickstoffverbindungen geprüft und zwar wurde (durch je zwei Bestimmungen) der Stickstoff mittelst des »Nitrometers« und der Sauerstoff durch Titirung mit Chamäleon (diese Berichte XI, 434, X, 1074) ermittelt.

I. Trockenes Stickoxyd mit Ueberschuss von Sauerstoff. Auf 497.5 ccm Stickoxyd, welches die Hälfte seines Volums an Sauerstoff braucht, um in Untersalpetersäure überzugeben, wurde in drei Versuchen 400—500 ccm Sauerstoff wirken gelassen. Die Analyse der Schwefelsäure zeigte in einem Falle, dass nur Untersalpetersäure gebildet worden war; in den beiden anderen Fällen fand ich 3.52 resp. 1.4 pCt. des Stickstoffs als  $N_2O_3$ . Wenn auch diese Mengen, vor allem die erstere, über die Grenzen der bei meinen ana-

lytischen Methoden möglichen Versuchsfehler hinausgehen, und ich es somit für wahrscheinlich halten muss, dass auch bei Ueberschuss von Sauerstoff das Stickoxyd kleine Mengen von Stickstofftrioxyd bilden kann, so möchte ich doch aus obigen wenigen Versuchen noch keinen bestimmten Schluss in dieser Richtung ziehen. Jedenfalls giebt trockenes Stickoxyd mit überschüssigem, trockenem Sauerstoff ganz überwiegend, wenn nicht ausschliesslich, Untersalpetersäure.

II. Stickoxyd und unzureichender Sauerstoff im trockenen Zustande. Auf 497.5 ccm Stickoxyd wurde nur 180 ccm Sauerstoff angewendet; für  $N_2O_3$  hätte man 124, für  $N_2O_4$  249 ccm Sauerstoff gebracht. Beim Zurücktreten der ersten Theile Säure aus *D* nach *C* sah man augenblicklich Kammerkrystalle entstehen, die sich natürlich im Ueberschuss der Säure auflösten. Beim Austritt der durch die Kohlensäure zuletzt verdrängten Gase an die Luft waren rothe Dämpfe nicht zu bemerken. Die Analyse zeigte jetzt 94 pCt. des Stickoxyds als  $N_2O_3$ , 6 pCt. als  $N_2O_4$ . Dies könnte man vielleicht versuchen so zu erklären, dass bei der Reaction in der Flasche *C* nur  $N_2O_4$  entstanden, und daneben NO im Ueberschuss geblieben sei; beim Eintritt der Schwefelsäure habe sich zunächst das  $N_2O_4$  wie immer in derselben unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure aufgelöst, und das vorhandene Stickoxyd habe dann die Salpetersäure reducirt und auch aus dieser Nitrosylschwefelsäure gebildet. Aber bei unbefangener Betrachtung des Versuches scheint doch die Annahme unabweisbar, dass in diesem Falle, das heisst bei Mangel an Sauerstoff, zuerst Stickstofftrioxyd (also in Gasform) gebildet wurde, neben etwas  $N_2O_4$ , und dass vermuthlich auch noch etwas freier Sauerstoff, aber kein Stickoxyd mehr übrig war; denn 1) die Kammerkrystalle erschienen schon im ersten Augenblick bei Berührung der Säure mit dem Gase, 2) sowohl aus der Farblosigkeit des austretenden Gases, als aus der Analyse der Säure muss man schliessen, dass gar kein Stickoxyd vorhanden war, da dieses mit der in der Schwefelsäure aufgelösten Salpetersäure keineswegs augenblicklich und vollständig reagirt; bei früheren Versuchen fand ich, wie andere Beobachter (vergl. u. A. Groves, Abstr. Proc. Chem. Soc. 1885, 24), dass selbst bei grossem Ueberschuss das Stickoxyd auf Salpetersäure nur ziemlich langsam und nie vollständig reducirend einwirkt, 3) wäre primär gar kein  $N_2O_3$  entstanden, so hätten die 180 ccm Sauerstoff nur 360 ccm Stickoxyd zu  $N_2O_4$  gebunden, und 137.5 ccm Stickoxyd wären frei geblieben; dann wären 72.3 pCt. des Stickstoff als  $N_2O_4$ , 27.7 pCt. als Stickoxyd vorhanden gewesen. Selbst wenn diese 27.7 pCt. dann beim Eintritt der Schwefelsäure momentan und vollständig eingewirkt hätten, so hätten sie doch nur eine gleiche Menge als  $N_2O_4$  vorhandenen Stickstoffs, zusammen also

55.4 pCt. in Nitrosylschwefelsäure überführen können, und es wären noch 44.6 pCt. Stickstoff als  $N_2O_4$  übrig geblieben. Die Analyse zeigte aber, wie bemerkt, 94 pCt. Stickstoff als  $N_2O_3$  und nur 6 pCt. als  $N_2O_4$ . Hieraus folgt, dass schon bei der Reaction der Gase auf einander eine bedeutende Menge  $N_2O_3$  entstand, neben etwas  $N_2O_4$ , woneben dann ganz gut noch freier Sauerstoff vorhanden sein konnte, da dieser ja, wie wir früher gesehen haben, auf  $N_2O_3$  gar nicht einwirkt. Es wäre also hiermit gezeigt, dass Sauerstoff mit überschüssigem Stickoxyd grossentheils zu Salpetersäureanhydrid zusammentritt, und zugleich wäre damit ein neuer Beweis für dessen Existenz im Gaszustande geliefert.

III. Stickoxyd und überschüssiger Sauerstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Das Gefäss wurde, ehe es mit Stickoxyd gefüllt wurde, mit Wasser ausgeschwenkt, wobei einige kleine Tropfen daran hängen blieben. Auf 497.5 ccm Stickoxyd wurde 375 ccm Sauerstoff angewendet. In *C* entstand ein Vacuum, so dass beim Oeffnen des Hahnes *E* die Säure augenblicklich mit Vehemenz zurückstieg und das Gas absorbirte. Die Analyse zeigte, dass 98 pCt. des Stickstoffs in Salpetersäure, 2 pCt. in  $N_2O_4$  verwandelt worden war. Es hatte also jene minimale Menge Wasser genügt, um einen ganz anderen Verlauf der Reaction zu bewirken; das Stickoxyd geht jetzt ganz vorwiegend, bei mehr Wasser gewiss vollständig in Salpetersäure über. Eine intermediäre Bildung von  $NO_2H$  durch Grünfärbung der Tropfen konnte nicht wahrgenommen werden, ist aber doch nicht ausgeschlossen.

IV. Stickoxyd und überschüssiger Sauerstoff in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. Ich wählte Säure von 1.405 specifischem Gewicht, weil so verdünnte Säuren nach meinen früheren Versuchen nur noch Spuren von Nitrosylschwefelsäure enthalten können, woraus man schliessen durfte, dass die Säure nicht prädisponirend auf die Bildung der letzteren Verbindung einwirken würde. Es war aber zu untersuchen, ob dennoch durch die Gegenwart der Schwefelsäure die Bildung von Stickstofftrioxyd inducirt würde. Es wurden also in das Gefäss *C* 10 ccm Schwefelsäure von 1.405 gebracht und zu den verbleibenden 489.5 ccm Stickoxyd dann 365 ccm Sauerstoff eingeführt, welcher durch die Säure in einzelnen Blasen aufsteigen musste. Die Atmosphäre des Gefässes färbte sich wie gewöhnlich rothbraun, die Säure allmählig schwach grün. Nach einer Viertelstunde ruhigen Stehens liess ich 50 ccm concentrirte Schwefelsäure eintreten, welche das rothbraune Gas sofort absorbirte, wobei wie früher Kohlensäure eingeleitet und die Säure darauf analysirt

wurde. Es zeigte sich, dass in der Absorptionssäure 89.8 pCt. des Stickstoffs als Salpetersäure, 10.2 pCt. als Nitrosylschwefelsäure vorhanden war. Mithin musste Folgendes vorgegangen sein. Im Grossen und Ganzen wirkt die so verdünnte Schwefelsäure schon wie Wasser, d. h. sie inducirt die Oxydation des Stickoxyds bis zu Salpetersäure. Immerhin zeigt sich aber doch schon der Umstand wirksam, dass selbst so verdünnte Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade die Bildung von salpetriger Säure begünstigt, vermuthlich soweit die letztere noch eine beständige Lösung bildet, worauf die grüne Farbe hindeutet. Bestimmte Schlüsse lassen sich wegen der Complication der Bedingungen aus diesem Versuche nicht ziehen.

V. Stickoxyd und überschüssiger Sauerstoff in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure. Hierher gehört ein zuerst von mir angestellter Versuch, bei dem der Hahn *E* noch fehlte, und deshalb während des Eintretens des Sauerstoffs in das Stickoxydgefäss *C* schon die Schwefelsäure aus *D* zurückstieg. Die Vereinigung von Sauerstoff und Stickoxyd fand also anfangs bei Abwesenheit, dann in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure statt. Das Resultat war, dass 39.4 pCt. des Stickstoffs in  $N_2O_3$ , 60.6 in  $N_2O_4$  überging.

Ein weiterer Versuch wurde dann in der Weise angestellt, dass das Gefäss *C* zuerst 50 ccm concentrirte Schwefelsäure empfing und darauf mit Sauerstoff gefüllt wurde, indem mehrere Liter desselben durch die Säure hindurch und durch *E* und *D* fortgeleitet wurden. Es waren also in *C* dann 447 ccm Sauerstoff vorhanden. Das Stickoxyd wurde diesmal in *A* eingefüllt und davon 340 ccm ganz langsam nach *C* übergeführt, so dass zuerst nur eine bis höchstens zwei Blasen pro Secunde durch die Säure aufstiegen, wobei auch oft umgeschüttelt wurde. Mithin traf jede Blase Stickoxyd auf einen enormen Ueberschuss an Sauerstoff, aber grossentheils in unmittelbarer Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Die Farbe des Gases war jetzt nur ganz schwach gelblich; später, als in Folge der Gasverdünnung in *C* durch Absorption das Stickoxyd schneller hinübertrat, wurde die Farbe etwas tiefer gelb. Starke Bildung von Kammer-Krystallen an den beim Umschwenken von Säure benetzten Theilen des Cylinders war stets zu bemerken. Nachdem alles Stickoxyd eingetreten war, liess ich eine halbe Stunde stehen, wobei die gelbe Farbe allmählig völlig verschwand. Die Analyse der Säure zeigte, dass 68.7 pCt. des Stickstoffs in  $N_2O_3$ , 31.3 pCt. in  $N_2O_4$  übergegangen war. Da natürlich bei diesem Versuche, wie es auch die gelbe Farbe des Gases erwies, ein Theil des in Blasen eintretenden Stickoxyds nicht schon in unmittelbarer Berührung mit der Säure, sondern erst weiter oben im Cylinder in Verbindung mit

Sauerstoff trat, so kann man folgenden Schluss ziehen. Da wo Stickoxyd mit Sauerstoff, selbst bei enormem Ueberschusse des letzteren, aber in unmittelbarer Berührung mit concentrirter Schwefelsäure zusammen kommt, entsteht Salpetrigsäureanhydrid, welches sich sofort mit der Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure verbindet; weiterhin aber, also im Raume über der Säure, geht die gewöhnliche Reaction:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$  vor sich. Hiermit stimmen früher gewonnene Resultate durchaus überein. Einerseits ist es zuerst von Cl. Winkler beobachtet, und von mir mehrfach bei ganzen Versuchsreihen bestätigt worden, dass beim gleichzeitigen Vorhandensein von starker Schwefelsäure, Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoff, also z. B. wenn man die beiden Gase neben einander durch die Säure in Blasen aufsteigen lässt, die Säure dann nichts als  $\text{N}_2\text{O}_3$ , d. i. Nitrosylschwefelsäure enthält.

Andererseits hatte ich früher gefunden, dass, wenn man die beiden Gase in schnellem Strome durch die Schwefelsäure leitet, so dass sie von der Säure nicht ganz absorbirt werden, und sich erst ausserhalb derselben im oberen Raume des Gefässes mit einander verbinden können, und wenn man nun das hier entstandene Product in einer zweiten Schwefelsäure-Vorlage zur Absorption bringt, die Analyse des letzteren es =  $\text{N}_2\text{O}_4$  zusammengesetzt nachweist. Eine Art Contactwirkung der Schwefelsäure, welche die Verbindung von 2N mit 3O ohne Antheilnahme der Schwefelsäure induciren sollte, ist also nicht vorhanden; vielmehr wirkt die Schwefelsäure nur, wenn sie selbst mit in die Verbindung eintreten kann.

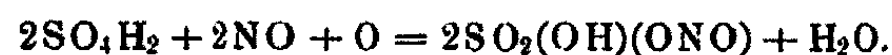
Die aus obigem Versuch zu folgernden Schlüsse sind:

1) Im trockenen Zustande wird aus Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoff ganz überwiegend oder ausschliesslich  $\text{N}_2\text{O}_4$  gebildet.

2) Bei überschüssigem Stickoxyd entsteht aus trockenem NO und O neben  $\text{N}_2\text{O}_4$  auch viel  $\text{N}_2\text{O}_3$ , beide im Gaszustande.

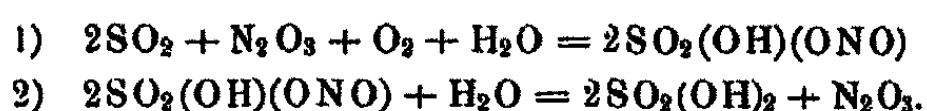
3) Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff ganz in Salpetersäure über.

4) Wenn Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen, so entsteht selbst bei grösstem Sauerstoff-Ueberschuss weder  $\text{N}_2\text{O}_4$  noch  $\text{HNO}_3$ , sondern die Reaction ist:



Für die Theorie des Schwefelsäure-Bildungsprocesses in der Bleikammer kann man obige Thatsachen wie folgt verwerthen, im Zusammenhange mit den von mir zusammen mit Naef ausgeführten

Untersuchungen des Processes (Chem. Industrie 1884, S. 5), wobei in der Atmosphäre der hinteren Kammern bei normalem Betriebe stets nur  $N_2O_3$  nachgewiesen wurde. Da in der Kammer stets ein enormer Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden ist, so müsste das nach früherer allgemeiner Annahme dort frei werdende NO hauptsächlich in  $N_2O_4$  übergehen, denn die in der Kammer als Nebel schwebenden Schwefelsäuretheilchen vermögen auf die in einiger Entfernung von ihnen mit einander in Berührung kommenden Gas-Moleküle nicht einzuwirken. Nun ist es aber constatirt, dass fast oder gar keine  $N_2O_4$  entsteht, so lange auch noch ganz wenig Schwefelsäurebildung eintritt, d. h. so lange noch merkliche Mengen von Schwefligsäure in der Kammer vorhanden sind. Mithin muss überhaupt gar kein freies NO entstehen, sondern der Process aus folgenden, für sich sehr bekannten Reactionen bestehen, deren erste von Cl. Winkler zuerst genau studirt worden ist:



Das heisst: Das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer vertheilt ist, zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern vielmehr das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoff-Ueberträger in der Bleikammer fungirt. Dieser Vorgang wird im vordersten Theile des Kammersystems durch das Vorwalten von Schwefligsäure, im hintersten unter Umständen durch das gänzliche Zurücktreten von Schwefligsäure, sowie stellenweise durch Wasser-Ueberschuss modificirt; hierauf und andere wichtige Punkte werde ich in einer speziellen Arbeit über den Kammerprocess, die ich später in der »Chemischen Industrie« zu veröffentlichen hoffe, des Näheren eingehen.

282. G. Lunge: Ueber die Löslichkeit des Stickoxyds  
in Schwefelsäure.

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

In den vorstehenden Mittheilungen ist die von mir seit längerer Zeit angewendete Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in dessen höheren Oxyden mittelst des »Nitrometers« als die bei meinen Analysen dienende angeführt. A. H. Allen (*Journal of the Society of Chemical Industry* 1885, S. 178) hat eine Menge von neuen und interessanten Anwendungen meines Nitrometers beschrieben, dabei aber auf einige vermeintliche kleine Uebelstände hingewiesen, welche er durch besondere Maassregeln vermeiden will. Hierher gehört z. B. die Bildung einer Art Schaumschicht zwischen Quecksilber und Säure, welche die augenblickliche Ablesung des Quecksilberniveau's verhindert, weshalb Allen auf das Quecksilber in der »Niveauröhre« von vornherein eine ähnliche Mischung von Säure und wässriger Lösung giesst, wie sie in der Messröhre entsteht, und dann beide Flüssigkeiten oben ins Niveau bringt. Dies kann ich nicht billigen; eine augenblickliche Ablesung des Stickoxyd-Volums kann ich durchaus nicht empfehlen, weil erstens die Temperatur des Gases und der Flüssigkeiten sich mit der der Atmosphäre ausgleichen muss, und zweitens man der Säure im Messrohr einige Zeit zum völligen Zusammenlaufen geben muss, während welcher Zeit der erwähnte Schaum sich ohnehin vollkommen zertheilt. Schaum auf der Oberfläche der Säure kann man durch Sparsamkeit im Einfetten des Hahnes vermeiden; bei Anwendung von Vaseline habe ich solchen überhaupt nie gefunden.

Ernstlicher sieht ein anderer Einwurf aus, den Allen anführt, nämlich dass starke Schwefelsäure ein erhebliches Lösungsvermögen für Stickoxyd besitze, dass man also nicht den vollen Betrag des Gases erhalte, wenn man nicht die Säure nachträglich verdünne. Wie er anführt, will Bailey bei Anwendung von Säure von 1.62 sp. Gew. noch ein Quantum von 0.5ccm Gas nach weiterer Verdünnung erhalten haben; bei stärkerer Säure soll diese Fehlerquelle noch grösser sein, und Allen empfiehlt daher solche Verdünnungen anzuwenden, dass auf 3 Volum starker Säure 2 Volum Wasser oder wässrige Flüssigkeit komme. Dies stimmt von vornherein nicht mit der eben erwähnten Angabe von Bailey, denn aus 3 Volum concentrirter Schwefelsäure von 1.84 spec. Gewicht und 2 Volum Wasser erhält man eine Säure von 70.5 pCt. Schwefelsäure, oder grade 1.62 spec. Gewicht, welche ja nach weiterer Verdünnung noch 0.5 ccm Gas abgeben soll! Man müsste also jedenfalls noch viel weiter verdünnen, wenn Bailey's Beobachtung richtig wäre; und es wäre merkwürdig, dass man bei Tausenden von Analysen dies übersehen haben sollte. Aber dies ist



eben nicht der Fall; es muss hier ein experimenteller Irrthum vorliegen (vielleicht grade verursacht durch zu schnelles Ablesen, ehe das Gas wieder völlig abgekühlt war), wie Folgendes zeigt.

Nach Cl. Winkler und nach J. Kolb soll sich Stickoxyd in concentrirter Schwefelsäure gar nicht auflösen; beide sagen, dass eine Säure, durch welche luftfreies Stickoxyd längere Zeit geleitet worden war, auf Chamäleon überhaupt nicht einwirke. Diese Versuche mussten nun wiederholt werden, um etwa von jenen Forschern übersohene Minimalmengen aufzufinden. Zunächst brachte ich im Nitrometer eine gewisse Menge Schwefelsäure, 6–12 ccm, durch längeres Schütteln mit reinem Stickoxydgas in Berührung, las das Volum des Gases ab, verdünnte mit 4–10 ccm Wasser, schüttelte von neuem, liess wieder auf die Zimmertemperatur erkalten und las nach genauer Einstellung des Niveaus nochmals ab. Dieser Versuch wurde oft wiederholt. Dabei vermehrte sich das Gasvolum um 0.05 bis 0.15 ccm; die stärkere Vermehrung trat bei stärkeren Verdünnungen ein, und rührte augenscheinlich von der bei verdünnter Schwefelsäure schon merklichen Tension des Wasserdampfes her. Die wirkliche Volumvermehrung des Gases beträgt also 0.05 oder höchstens 0.1 ccm, jedenfalls eine für die meisten Fälle zu vernachlässigende Grösse, während die von Bailey angegebenen 0.5 ccm einen groben Fehler bedeuten würden. Nach dem Ausfall der gleich zu beschreibenden Versuche möchte ich selbst die erwähnte kleine Volumvermehrung als nicht von Entwicklung von Stickoxyd herrührend ansehen.

Directe Versuche über die Löslichkeit von Stickoxyd in Schwefelsäure werden ebenfalls mit Hilfe des Nitrometers angestellt, welches sich dafür ganz ausgezeichnet eignet und auch sonst in sehr vielen Fällen als das bequemste Absorptiometer empfohlen werden kann. Eine gewisse Menge (15–20 ccm) möglichst reiner Schwefelsäure wurde in das Nitrometer gebracht, durch Heben des Niveaurohres alle Luft ausgetrieben, der Dreiweghahn so gestellt, dass der Becher mit der Seitenöffnung communicirte, vermittelst dieser der Becher mit Wasser ausgespült und getrocknet. Bei gleicher Stellung des Hahnes wurde derselbe mit den Trockenröhren eines Stickoxyd-Gasometers verbunden und trockenes Stickoxyd durchgeleitet, bis dasselbe alle Luft aus den Verbindungsröhren und dem Becher verdrängt hatte. Nun wurde der Hahn um 180° gedreht, so dass die Seitenöffnung mit dem Inneren des Messrohres communicirte, durch Senken des Niveaurohres einige Cubikcentimeter Stickoxydgas angesaugt, der Hahn geschlossen und die Verbindung mit dem Gasometer gelöst. Hierauf wurde der Becher, um das Stickoxyd daraus zu verdrängen, mit Wasser gefüllt, das aus der Seitenöffnung ablaufen konnte, und wieder getrocknet. Nun wurde anhaltend (50–100 mal) geschüttelt, was natürlich viel leichter als bei dem schweren Bunsen-

schen Absorptiometer angeht, und darauf das Niveauröhr so gestellt, dass das Quecksilber in demselben nicht nur den Druck der Säure-schicht im Messrohr, sondern auch den Unterschied zwischen dem herrschenden Barometerstand und 760 mm compensirte. (Selbstverständlich hätte man auch bei beliebig höherem oder niedrigerem Druck arbeiten können, was gerade ein besonderer Vorzug des Apparates ist.) Nach einiger Ruhe wurde durch Höherstellen des Niveauröhres und Öffnen des Hahnes das überschüssige Gas aus dem Messrohr verdrängt und der Hahn seitlich mit einer engen, leicht auf 0.01 ccm abzulesenden Glashahn-Bürette verbunden, durch welche man schon vorher Kohlensäure geleitet hatte, was während des Titirens von oben fortgesetzt wurde, um den Einfluss der Luft auf das in der Säure gelöste Stickoxyd abzuhalten. Die Säure wurde zuerst in die Bürette hinübergedrängt und aus dieser in genau titrirte, sehr verdünnte Chamäleonlösung bis zur Entfärbung auslaufen gelassen, um das aufgelöste Stickoxyd zu bestimmen. Da es sich um sehr geringe Mengen handelte, so konnte man nur 1 ccm des Chamäleons anwenden, dessen Oxydationsfähigkeit = 0.000196 g Sauerstoff oder 0.000245 g Stickoxyd war; es wurde vor Einfließen der Säure mit Wasser verdünnt und schwach erwärmt. Die Wirkung der angewendeten Schwefelsäure auf das Chamäleon vor der Behandlung mit Stickoxyd war auf 28 ccm Säure = 1 ccm Chamäleon bestimmt worden, wonach für jeden beim Titiren verbrauchten Cubikcentimeter starker Säure 0.036 ccm Chamäleon zur Abrechnung kommen musste.

Die Beobachtungen ergaben nun folgende Werthe: a) Concentrirte Schwefelsäure (1.84 spec. Gewicht = 96 pCt. Schwefelsäure), mit Stickoxyd bei 18° und 760 mm Druck gesättigt, nahm in zwei verschiedenen Versuchen so viel Stickoxyd auf, dass auf 1 ccm des Chamäleons 4.33 resp. 4.22 ccm der Säure kamen, also im Mittel 4.28 ccm. Hier-von ist abzuziehen  $4.3 \times 0.036 = 0.15$ , bleibt also 4.13 ccm Säure = 1 ccm Chamäleon, oder 1 ccm Säure = 0.242 ccm Chamäleon = 0.0000593 g Stickoxyd = 0.035 ccm Stickoxyd. b) Verdünnte Schwefelsäure, spec. Gewicht 1.500 = 60 pCt. Schwefelsäure, absor-birte so viel Stickoxyd bei 18° und 760 mm Druck, dass bei zwei verschiedenen Versuchen 1 ccm Chamäleon 8.42 resp. 8.90, im Mittel 8.66 ccm Säure verbrauchte. Hiervon muss man wieder 0.15 ccm abziehen, bleibt also 8.51 ccm oder 1 ccm Säure = 0.117 ccm Cha-mäleon = 0.0000287 g Stickoxyd = 0.017 ccm Stickoxyd.

Da man nun, um die Säure a) in die Säure b) zu verwandeln, 1 Volum der ersteren mit 1 Volum Wasser versetzen muss, so ent-spricht 0.017 ccm Stickoxyd in 1 ccm der Säure b): 0.034 ccm Stick-oxyd in 1 ccm der Säure a). In Wirklichkeit hatte diese 0.035 ccm Stickoxyd absorbirt. Beim Verdünnen der mit Stickoxyd ge-sättigten Säure von 1.84 auf 1.50, d. i. mit dem gleichen

Volum Wasser, entweicht also überhaupt gar kein Stickoxyd. Die von Bailey gemachte Beobachtung ist also jedenfalls unrichtig, und das von Allen empfohlene Verfahren nicht dazu geeignet, einen durch Absorption von Stickoxyd in der Säure entstandenen Fehler zu verbessern. Aber dieser Fehler ist nach den obigen Bestimmungen so gering, dass er für alle gewöhnlichen Fälle vernachlässigt werden kann, da er in die gewöhnlichen Versuchs- und Ablesungsfehler fällt.

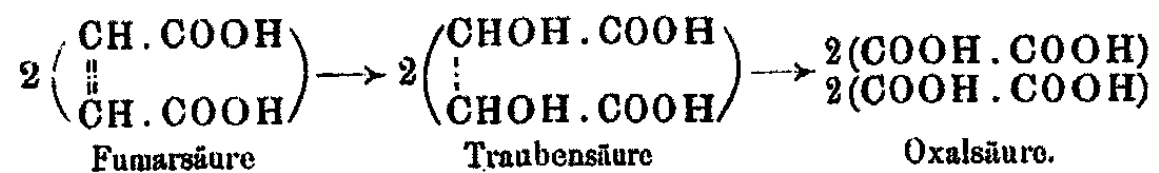
Zürich. Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

283. R. Anschütz und C. Hintze: Ueber das Diammoniumoxalat.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Bei der Oxydation der Fumarsäure entsteht neben Traubensäure Oxalsäure, und zwar um so mehr Oxalsäure, je unvorsichtiger die Oxydation mit Kaliumpermanganat geleitet wird. Offenbar ist die Traubensäure das primäre Product der Oxydation und die Oxalsäure entsteht erst durch weitere Oxydation der Traubensäure:



In der Abhandlung von Kekulé und Anschütz<sup>1)</sup> »Ueber Tanatar's Trioxymaleinsäure« war darauf hingewiesen worden, dass die Resultate der Oxydationsversuche der Fumarsäure und Maleinsäure den Gedanken nahe legen, die Isomerie beider Säuren beruhe wahrscheinlich auf demselben Grunde wie die Isomerie der Traubensäure und der inactiven Weinsäure, die Fumarsäure bestehe aus Links- und Rechtsmaleinsäure.

Wenn uns die Bildung der Traubensäure aus Fumarsäure die doppelte Formel für die letztere Substanz wahrscheinlich macht, wäre nicht vielleicht dieselbe Annahme für die Oxalsäure, die neben der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 717.

Traubensäure und aus dieser entsteht, zu machen? Die Le Bel-van't Hoff'sche Hypothese würde freilich eine derartige Annahme für unzulässig erklären. Wenn auch unsere auf Grund dieser Ueberlegungen angestellten Versuche kein abschliessendes Resultat ergeben haben, so wollen wir dieselben doch in Kürze mittheilen, da sie uns nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

Da sich traubensaures Natrium-Ammonium bei dem Krystallisiren in links- und rechtsweinsaures Natrium-Ammonium spaltet, so wurde zunächst versucht, aus gewöhnlicher Oxalsäure das oxalsaurer Natrium-Ammonium darzustellen in der Hoffnung, hierbei eine ähnliche Spaltung sich vollziehen zu sehen. In der That wurden rhombisch-hemiëdrische Krystalle erhalten, die sich indessen bei der Analyse als natriumfrei erwiesen und nichts anderes als Diammoniumoxalat,  $\text{COONH}_4$ ,  
 $\vdots$   
 $\text{COONH}_4$  + aq, waren.

Die krystallographische Untersuchung des Diammoniumoxalates,  $(\text{COONH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , ergab folgendes Resultat:

Rhombisch-hemiëdrisch.

Axenverhältniss:  $a:b:c = 0.77583:1:0.73323$ .

Beobachtete Flächen:

$$c = 001 = 0P$$

$$a = 100 = \infty \bar{P} \infty$$

$$b = 010 = \infty \check{P} \infty$$

$$p = 110 = \infty P$$

$$q = 011 = \check{P} \infty$$

$$l = 012 = \frac{1}{2} \check{P} \infty$$

$$o = 112 = \frac{+ \frac{1}{2} P}{2}$$

$$o' = 1\bar{1}2 = \frac{- \frac{1}{2} P}{2}$$

Winkeltabelle (Normalenwinkel):

	berechnet	gemessen
$b:q = 010:011 =$	*	$53^\circ 45'$
$q:q = 011:0\bar{1}1 =$	$72^\circ 30'$	—
$q:l = 011:012 =$	$16^\circ 17'$	$16^\circ 3'$
$l:l = 012:0\bar{1}2 =$	$40^\circ 16'$	—
$c:l = 001:012 =$	$20^\circ 8'$	$20^\circ 12'$
$o:o = 001:012 =$	*	$30^\circ 53'$
$o:b = 010:112 =$	$71^\circ 40'$	—

	berechnet	gemessen
$a:o = 100:112 = 66^\circ 5'$		—
$o:q = 112:011 = 28^\circ 35'$		28° 32'
$o:p = 112:\bar{1}10 = 82^\circ 40'$		82° 29'
$p:q = 110:011 = 68^\circ 45'$		68° 59'
$p:l = 110:012 = 77^\circ 49'$		—
$p:p = 110:\bar{1}10 = 75^\circ 37'$		—
$p:a = 110:100 = 37^\circ 48'$		37° 46'

Nachstehend mögen einige Winkel mit den früheren Beobachtungen verglichen werden, die sich in Rammelsberg's Handbuch der kryst.-phys. Chemie II, S. 40 (Leipzig 1882) zusammengestellt finden:

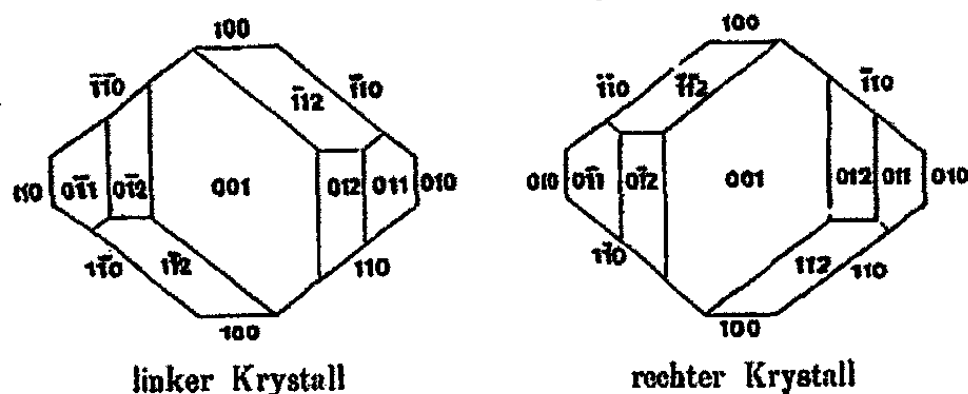
	$p:p$	$q:q$	$c:o$
Brooke . . . . .	75° 54'	73° 0'	31° 2'
Rammelsberg . . . . .	75° 58'	73° 8'	31° 4'
De la Provostaye . . . . .	76° 10'	73° 8'	31° 0'
Brion . . . . .	75° 58'	72° 42'	30° 49'
Hintze . . . . .	75° 37'	72° 30'	30° 53'

Zwar hat schon De la Provostaye darauf aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>, dass die Pyramide  $o$  hemiëdrisch auftritt, in seiner Beschreibung ist aber nichts darüber gesagt, ob rechte oder linke oder beiderlei Krystalle vorlagen, während seine Zeichnungen nur linke Krystalle darstellen<sup>2)</sup>.

Rammelsberg erwähnt hierzu, dass er nur eine Fläche von  $\frac{1}{2}P(112)$  beobachtet habe, woraus sich natürlich gar nichts in Bezug auf holoëdrische oder hemiëdrische Ausbildung schliessen lässt.

Die uns vorliegenden Krystalle zeichnen sich nun durch eine unzweifelhafte Hemiëdrie der Pyramide  $o(112)$  aus, welche niemals vollflächig, sondern bald als rechtes, bald als linkes Sphenoïd beobachtet wurde, so dass sich dadurch die Krystalle ganz scharf in solche rechter und solche linker Stellung scheiden, wie dies die nachstehenden beiden Figuren veranschaulichen:

Ammoniumoxalat. Gerade Projection auf die Basis.



<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (1842) [3] 4, 458.

<sup>2)</sup> De la Provostaye hat unser Brachydroma nach vorn gestellt, so dass dem Beschauer die hemiëdrische Pyramide rechts davon erscheint. Vergl. l. c.

Ob in der That hier eine Zerlegung der Oxalsäure stattgefunden hat, bleibt uns fraglich. Die linkshemiëdrischen Krystallindividuen waren nämlich zahlreicher als die rechtshemiëdrischen. Eine allerdings sehr verdünnte Lösung des linkshemiëdrischen Salzes (1 g des schwer löslichen Salzes in 12 ccm Wasser) zeigte keine merkbare Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls. Oxalsäure, mittelst des Bleisalzes aus den linkshemiëdrischen Krystallen isolirt, erwies sich krystallographisch identisch mit der gewöhnlichen Oxalsäure.

Die beiden erhaltenen Oxalsäurekrystalle zeichneten sich bei ziemlicher Grösse (2 : 5 : 6 mm) nicht durch gute Flächenbeschaffenheit aus; die Flächen waren gerundet und der Bau schalig. Die Messungen konnten daher nur approximativ sein, aber doch bestätigen, dass Oxalsäurehydrat,  $C_2O_4H_2 + 2 aq$ , vorliegt. An dem besseren der Krystalle wurde gemessen (Normalenwinkel):

	Hintze	De la Provostayo	Rammels- berg
$\infty P(110) : P \infty (\bar{1}01)$	= 62° 57'	62° 56'	—
$P \infty (\bar{1}01) : o P(001)$	= 77° 29'	76° 36'	77° 7'
$o P(001) : - P \infty (101)$	= 49° 31'	50° 40'	50° 38'
$- P \infty (101) : + P \infty (\bar{1}01)$	= 127° 0'	127° 16'	127° 0'

Schliesslich möge im Vorübergehen daran erinnert werden, dass die Oxalsäure sehr gut charakterisirte Salze bildet, die nach der Formel  $C_4O_3M'H_2 + 2H_2O$  zusammengesetzt sind.

Bonn, den 10. Mai 1885.

284. R. Anschütz: Ueber die Bildung von Traubensäuremethyläther aus Rechts- und Linkswinsäuredimethyläther, sowie über die Dampfdichte des Traubensäureäthyläthers.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Die Alkyläther der Traubensäure und der Rechtswinsäure sind zuerst in vollkommen reinem Zustand von mir in Gemeinschaft mit Herrn Amé Pictet<sup>1)</sup> bereitet worden. Wir stellten damals das Studium der Linkswinsäureäther und Linksäpfelsäureäther in Aussicht, um so weitere homologe Reihen optisch activer Substanzen zur Verfügung zu haben, deren Drehungsvermögen sich ohne Hilfe eines inactiven Lösungsmittels bestimmen lässt. Die Darstellung vollkommen reiner Linkswinsäure ist nicht so einfach, und wenn mir auch zur

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1175.

Zeit nicht unbeträchtliche Mengen Linkswinsäure zur Verfügung stehen, so ist doch das Studium der Linkswinsäureäther und der jetzt auch von mir im Zustand völliger Reinheit dargestellten Aepfelsäureäther, durch andere, drängendere Arbeiten bei Seite geschoben, noch nicht abgeschlossen. Aber einige Resultate dieser Untersuchungen möchte ich mir erlauben mitzuteilen.

Der Linkswinsäuredimethyläther gleicht in seinen Eigenschaften, die optischen ausgenommen, völlig dem Rechtsweinsäuredimethyläther, er schmilzt bei  $48^{\circ}$ , siedet unter einem Druck von etwa 16 mm bei  $160^{\circ}$  und bleibt leicht im Zustand der Ueberschmelzung. Vermischt man äquivalente Mengen Rechtsweinsäuredimethyläther und Linkswinsäuredimethyläther und erwärmt zur besseren Mischung der bei gewöhnlicher Temperatur im Zustand der Ueberschmelzung befindlichen, zähflüssigen Aether, so verbinden sich beide Substanzen zu Traubensäuremethyläther, der wie der Traubensäuremethyläther aus Traubensäure bei  $85^{\circ}$  schmilzt. Aber auch ohne äussere Wärmezufuhr vereinigen sich Links- und Rechtsweinsäuredimethyläther zu Traubensäuremethyläther. Vermischt man concentrirte methylalkoholische Lösungen äquivalenter Mengen Rechtsweinsäuredimethyläther und Linkswinsäuredimethyläther, so krystallisiren aus dieser Lösung wohl ausgebildete Krystalle von Traubensäuremethyläther. Die Methyläther der Rechts- und Linkswinsäure verhalten sich also analog wie die freien Säuren.

Für den Nachweis der krystallographischen Identität des aus Aethylalkohol umkrystallisirten Traubensäuremethyläthers aus Links- und Rechtsweinsäuredimethyläther mit dem von Bodewig<sup>1)</sup> gemessenen Traubensäuremethyläther aus Traubensäure bin ich Herrn Busz zu bestem Dank verpflichtet:

	Traubensäuremethyläther	
	aus Traubensäure	aus Linkswinsäure- und Rechtsweinsäure- dimethyläther
	Bodewig	Busz
$m : m = 110 : \bar{1}10 = 90^{\circ} 59\frac{1}{2}'$		$90^{\circ} 57'$
$m : o = \bar{1}10 : \bar{1}11 = 49^{\circ} 37'$		$49^{\circ} 36'$
$a : o = 100 : \bar{1}11 = 65^{\circ} 14'$		$65^{\circ} 13'$
$a : c = 100 : 001 = 83^{\circ} 25'$		$83^{\circ} 36\frac{1}{2}'$
$m : o = 110 : \bar{1}11 = 87^{\circ} 15'$		$87^{\circ} 16'$
$o : c = \bar{1}11 : 001 = 44^{\circ} 52'$		$44^{\circ} 45'$
$c : m = 001 : 110 = 85^{\circ} 26'$		$85^{\circ} 26'$
$o : o = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}0 = 59^{\circ} 34'$		$59^{\circ} 28'$
$a : m = 100 : 110 = 44^{\circ} 29'$		$44^{\circ} 33'$

<sup>1)</sup> Groth's Zeitschr. f. Kryst. 5, 562.



Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob sich Aether der Rechts- und Linkswinsäure mit verschiedenen Alkoholradicalen, also z. B. äquivalente Mengen von Rechtsweinsäure-dimethyläther und Linkswinsäure-dimethyläther zu einem gemischten Traubensäure-tetraalkyläther vereinigen und wie sich Links- und Rechtsweinsäure-methyläthyläther zu einander verhalten.

Es schien ferner von Interesse die Dampfdichte eines Traubensäureäthers kennen zu lernen. Eine nach der A. W. Hofmann'schen Methode im Amylbenzoatdampf von meinem Freund Bennert schon vor längerer Zeit auf meinen Wunsch ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Traubensäureäthyläthers zeigte, dass die Dampfdichte dieses Aethers der einfachen Formel:  $C_8H_{14}O_6$  entspricht. Dieses Resultat war nicht unerwartet, da der Traubensäuremethyl-, Rechts- und Linkswinsäuredimethyläther, sowie der Traubensäureäthyl- und der Rechtsweinsäureäthyläther unter gewöhnlichem und unter stark vermindertem Druck nahezu denselben Siedepunkt zeigen. Nachfolgende Siedepunktsbestimmungen wurden neuerdings ausgeführt:

	Siedepunkt	Druck	Temp. des Paraffinbades
Linkswinsäure-dimethyläther	158°	gegen 11.5 mm	181—182°
Rechtswinsäure-dimethyläther	158.5°	» 12 »	180—181.5°
Traubensäure-methyläther	158°	» 11.5 »	180—183°
Rechtswinsäure-diäthyläther	157°	» 11.5 »	175—177°
Traubensäure-äthyläther	157°	» 11.5 »	176—177°

Die angeführten Beobachtungen führen zu folgenden Betrachtungen: Äquivalente Mengen Linkswinsäure und Rechtswinsäure ergeben glatt optisch inactive Traubensäure. Aus der optisch inactiven Traubensäure lässt sich mit Hilfe des Natriumammoniumsalses wieder optisch active Links- und Rechtswinsäure darstellen. Der erste Vorgang der Bildung der Traubensäure aus Links- und Rechtswinsäure ist daher wohl aufzufassen als Verbindung der beiden optisch activen Säuren zu der optisch inactiven und nicht als eine Umwandlung jeder einzelnen der beiden optisch activen Säuren für sich in die gleiche optisch inactive Säure. Dann ist der Traubensäuredimethyläther gemäss seiner Bildung aus den Aethern der optisch activen Weinsäuren gleichfalls als Verbindung des Linkswinsäure-dimethyläthers mit dem Rechtswinsäure-dimethyläther anzusehen, ebenso die übrigen Traubensäureäther. Die einfachste Annahme wäre also die, dass ein Molekül Traubensäure aus je einem Molekül Links- und je einem Molekül Rechtswinsäure, dass ein Molekül Traubensäureäther aus je einem Molekül Linkswinsäure- und je einem Molekül Rechtswinsäureäther zusammengesetzt ist. Da nun für den Traubensäureäther die Dampfdichte zu der einfachen Formel für diesen Aether zwischen bestimmten Temperaturgrenzen bei gewöhnlichem und bei beträchtlich ver-



mindertem Druck führt, so muss man daraus schliessen, dass die Traubensäureäther bei diesen Temperatur- und Druckverhältnissen zerfallen in Links- und Rechtsweinsäureäther, die sich bei der Abkühlung der Dämpfe wieder zu Traubensäureäther vereinigen.

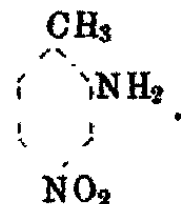
Noch in einer anderen Beziehung ist die Dampfdichtebestimmung des Traubensäureäthyläthers von Bedeutung, nämlich für die Frage nach der Molekulargrösse der Fumarsäure. Nach der in der Abhandlung »Ueber Tanatar's Trioxymaleinsäure« von Kekulé und Anschütz<sup>1)</sup> ausgesprochenen Hypothese, dass die Fumarsäure aus Links- und Rechtsmaleinsäure bestehe, ist das Fumarsäuremolekül als doppelt so gross anzusehen, wie man es seither annahm. Aus den Dampfdichtebestimmungen des Fumarsäureäthyläthers und des Maleinsäureanhydrids, die auf die einfachen Formeln stimmende Werthe ergaben, hatten dagegen Hübner und Schreiber früher den Schluss gezogen, »dass die Fumar- und Maleinsäure gleiche Atomgewichte haben«. Abgesehen davon, dass man überhaupt nicht ohne Weiteres berechtigt ist, aus der Dampfdichte eines Körpers einen Schluss auf seine Molekulargrösse in festem oder flüssigem Zustand zu ziehen, so wird für die Fumarsäure durch die auf die einfache Formel stimmende Dampfdichte des Aethers der Traubensäure, in welche die Fumarsäure durch Kaliumpermanganat übergeht, der von Hübner und Schreiber formulirte Einwand gegen die Annahme der verdoppelten Formel definitiv beseitigt.

Bonn, den 10. Mai 1885.

#### 285. H. Limpricht: Ueber Nitrotoluidine.

(Eingegangen am 15. Mai.)

##### I. Darstellung des Nitrotoluidins,



Nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> wird bei der Behandlung des bei 70.5° schmelzenden Dinitrotoluols,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{NO}_2} \cdot \overset{3}{\text{NO}_2}$ , mit weingeistigem Schwefelammonium in der Kälte ein bei 77.5° schmelzendes Nitrotoluidin,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{NO}_2} \cdot \overset{3}{\text{NH}_2}$ , erhalten. Ich hielt es für wahrscheinlich, dass neben

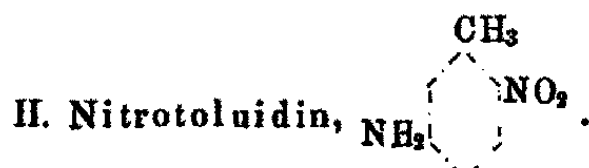
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 717.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 14.

diesem Nitrotoluidin auch noch das zweite,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{4}{NO_2}$ , entstehen würde, was der Versuch bestätigte.

Verfährt man genau nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg und leitet in die gut abgekühlte, mit Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung des reinen Dinitrotoluols Schwefelwasserstoff, so bildet sich in der That nur das bei  $77.5^\circ$  schmelzende Nitrotoluidin, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist sogleich den richtigen Schmelzpunkt besitzt. Wird dagegen während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs die Lösung im Wasserbade so stark erwärmt, dass der Weingeist langsam überdestillirt, so ist das Product ein Gemenge der beiden Nitrotoluidine, die aus dem angewandten Dinitrotoluol entstehen können. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Ammoniaks wurde der Rückstand mit heisser Salzsäure ausgezogen und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag konnte durch mehrmaliges Umkrystallisiren nicht auf constanten Schmelzpunkt, der stets zwischen  $60^\circ$  und  $68^\circ$  schwankte, gebracht werden. Uebergiesst man aber das Gemenge der Basen mit warmer, sehr verdünnter Salzsäure, so geht das Nitrotoluidin  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$  ( $77.5^\circ$ ) in Lösung, und es bleibt die salzsaure Verbindung des Nitrotoluidins  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{4}{NO_2}$  zurück. Das aus diesem Rückstand mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Nitrotoluidin krystallisirt aus heissem Alkohol in bräunlich gelben, bei  $107^\circ$  schmelzenden Prismen.

Dieses Nitrotoluidin ist schon von Nölting und Collin<sup>1)</sup> dargestellt, welche dieselbe Structurformel für dasselbe annahmen. Aus dem *o-p*-Dinitrotoluol kann neben dem bei  $77.5^\circ$  schmelzenden Nitrotoluidin auch nur noch dieses entstehen, dessen Constitution endlich noch durch Elimination der Amidogruppe bestätigt wurde: Zu dem in Salpetersäure von 1.40 spec. Gewicht suspendirten Nitrotoluidin wurde salpetrige Säure geleitet, die Lösung in das zehnfache Volum absoluten Alkohols gegossen und erwärmt, dann mit Wasser gefällt und das sich abscheidende, schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt. Die schön weissen Krystalle besaßen den Schmelzpunkt des *p*-Nitrotoluols:  $54^\circ$ .



Bei der Darstellung des Dinitrotoluols durch Eintragen von Toluol in rauchende Salpetersäure und Vermischen der Lösung mit dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte. XVII, 268.

gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung<sup>1)</sup>, entsteht auch ein Dinitrotoluol  $C_7H_5 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NO_2$ , das zwar nicht isolirt, aber in das Nitrotoluidin von oben angeführter Structur verwandelt wurde. Das mit Wasser gefällte Gemenge der Dinitrotoluole wurde so lange aus Weingeist umkrystallisirt, als sich noch Krystalle des bei  $70.5^\circ$  schmelzenden Dinitrotoluols absetzten, dann die letzte ölige Mutterlauge zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Nitrotoluol mit Wasserdampf destillirt und der im Destillationsgefäß bleibende Rückstand mit weingeistigem Schwefelammonium in der Wärme behandelt. Das nach Verdunsten des Weingeistes bleibende Reductionsproduct wurde mit Salzsäure ausgezogen, die salzsaure Lösung mit Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag wiederholt aus heissem Wasser und verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Man erhält so gelbe oder röthlichgelbe Nadeln, die constant bei  $53^\circ$  schmelzen, sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Durch fractionirtes Ausziehen mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure konnte ein Nitrotoluidin mit anderem Schmelzpunkt nicht aus ihnen gewonnen werden.

100 g der wässrigen Lösung enthielten nach 9 Tagen bei  $13^\circ$  0.079 g Nitrotoluidin.

0,4082 g lieferten 55.09 pCt. C und 5.54 pCt. H.  
0,276 g     »   18.27   »   N (nach Dumas Methode).

	Berechnet für $C_7H_5N_2O_2$	Gefunden
C	55.25	55.09 pCt.
H	5.26	5.54   »
N	18.42	18.27   »

Mit Säuren bildet dieses Nitrotoluidin gut krystallisirende Salze  $C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$  (wasserfrei). Farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

0.350 g lieferten 18.39 pCt. Chlor. — Berechnet = 18.67 pCt. Chlor.  $[C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot NH_2]_2H_2SO_4$ ; (wasserfrei). Tafeln, die leicht in heissem, etwas schwerer in kaltem Wasser, wenig in Alkohol löslich sind.

0.3183 g lieferten 24.31 pCt. Schwefelsäure. — Berechnet = 24.27 pCt. Schwefelsäure.

Nitroacettoluid,  $C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot C_2H_3O \cdot NH$ . Es entsteht beim Erwärmen des Nitrotoluidins mit Essigsäureanhydrid oder längeren Kochen mit Eisessig und krystallisirt aus diesen Lösungen nach Zusatz von Wasser in gelblichweissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. In kaltem Wasser ist es nicht, in heissem Wasser und verdünntem Alkohol schwer, in starkem Alkohol leicht löslich. Schmelzp.  $136^\circ$ .

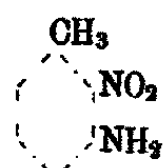
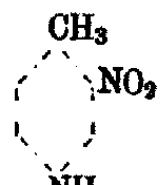
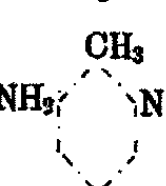
<sup>1)</sup> Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 13.

0.324 g lieferten 55.58 pCt. Kohlenstoff und 5.54 pCt. Wasserstoff.

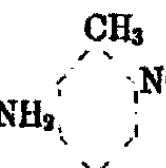
	Berechnet	Gefunden
C	55.66	55.58 pCt.
H	5.15	5.54 »

Zur Bestimmung des Ortes der Nitrogruppe wurde dieses Nitrotoluidin so wie vorhin beschrieben diazotirt und die Diazoverbindung mit absolutem Alkohol zerlegt. Das mit Wasserdampf überdestillierte Nitrotoluol erstarrte nicht in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee, war also *o*-Nitrotoluol, was auch durch seine Umwandlung in eine alle Eigenschaften des *o*-Toluidins besitzende Basis bestätigt wurde.

Von den Nitrotoluidinen, deren Nitrogruppe die Orthostellung einnimmt, sind schon bekannt:

1. , Schmp. 133—134°. Nitracetoluid. Schmp. 101°.
2.  » 77.5° » 160°.
3.  » 94° » 155°.

Es bleibt also für das hier beschriebene Nitrotoluidin übrig:

4. , Schmp. 53°. Nitracetoluid. Schmp. 136°.

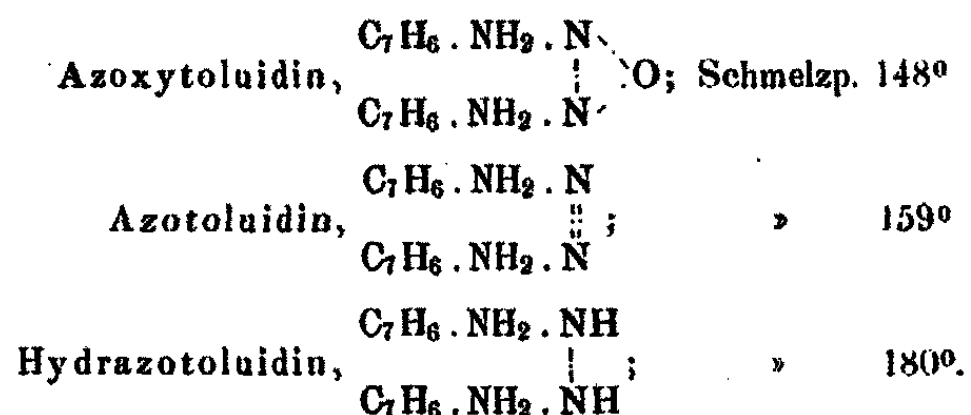
### III. Verhalten einiger Nitrotoluidine gegen reducirende Substanzen.

Von Haarhaus<sup>1)</sup> ist zuerst aus dem *m*-Nitroanilin durch Behandlung der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam ein

Hydrazoanilin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH}$ , dargestellt worden und später

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 135, 162.

von Buckney<sup>1)</sup> aus dem Nitrotoluidin  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot N\overset{2}{O}_2 \cdot N\overset{4}{H}_2$  (70.5°) nach derselben Methode:



In einigen Fällen ist die Reduction mit Zinkstaub und weingeistigem Kali bequemer auszuführen als mit Natriumamalgam. So braucht man zu einer weingeistigen Lösung des *m*-Nitroanilins unter Erwärmen und Umschütteln nur so lange abwechselnd weingeistiges Kali und Zinkstaub in kleinen Portionen einzutragen, bis lebhaftere Wasserstoffentwicklung eintritt, dann zu filtriren und vom Filtrat entweder den grössten Theil des Alkohols abzudestilliren, oder es in heisses Wasser einfließen zu lassen, um sogleich eine reichliche Ausbeute an Hydrazoanilin zu erhalten, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle vollkommen rein ist. — Handelt es sich darum, die zwischen der Nitro- und Hydrazoverbindung liegenden Producte zu erhalten, dann ist allerdings das Natriumamalgam dem Zinkstaub vorzuziehen.

Von den Nitrotoluidinen wurden untersucht:

1.  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot N\overset{1}{O}_2 \cdot N\overset{4}{H}_2$ ; (Schmelzp. 114°). Natriumamalgam, Zinkstaub und weingeistiges Kali verwandeln es auch bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen sogleich in Toluyldiamin (Schmelzp. 88.5°).

2.  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot N\overset{2}{O}_2 \cdot N\overset{3}{H}_2$ ; (Schmelzp. 133°). Alle oben genannten Reductionsmittel liefern harzige Producte.

3.  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot N\overset{3}{O}_2$ ; (Schmelzp. 127°). Es verhält sich wie die vorhergehende Verbindung.

4.  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot N\overset{2}{H}_2 \cdot N\overset{4}{O}_2$ ; (Schmelzp. 107°). Mit Natriumamalgam wurden aus dieser Verbindung erhalten, welche den von Buckney aus dem Nitrotoluidin,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot N\overset{1}{O}_2 \cdot N\overset{4}{H}_2$ , dargestellten entsprechen.

Das Nitrotoluidin wurde durch Reduction mit Schwefelammonium in der Wärme aus dem bei 70.5° schmelzenden Dinitrotoluol, oder

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1451.

durch Nitriren des *o*-Toluidins mit Salpeterschwefelsäure <sup>1)</sup> gewonnen.

Azoxytoluidin,  $\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \end{array}$ . In die concentrirte, kalt

gehaltene, alkoholische Lösung des Nitrotoluidins wird sehr langsam in kleinen Portionen Natriumamalgam eingetragen, bis die Lösung durch Ausscheidung von gelben Krystallen erstarrt; es ist vortheilhaft, von Zeit zu Zeit die Natronlauge mit Essigsäure abzustampfen. Die Krystalle werden aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

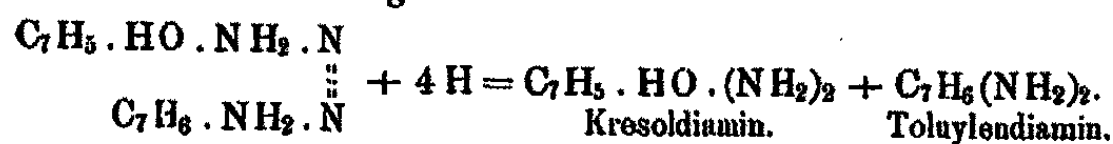
Die Verbindung bildet lange, seidenglänzende, gelbe oder gelbrothe Nadeln, die bei 168° zu einem rothen Oele schmelzen, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure bilden sie gut krystallisirende Salze.

Oxyazotoluidin,  $\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{HO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \\ | \\ \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \end{array}$ . Dieselbe Umlagerung

der Atome, welche von Wallach und Belli<sup>2)</sup> und von Wilsing<sup>3)</sup> bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Azoxybenzol beobachtet wurde, erleidet das Azoxytoluidin bei gleicher Behandlung. Eine Lösung des letzteren in 10 Theilen englischer Schwefelsäure ist nach 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur noch unverändert geblieben, erwärmt man aber eine Stunde auf 100 bis 110°, oder löst man in rauchender Schwefelsäure auf, wobei von selbst Erwärmung eintritt, so fällt Wasser hellrothe, kleine Prismen des schwefelsauren Oxyazotoluidins. Man kocht dieses längere Zeit mit weingeistigem Kali, trennt die Lösung vom abgeschiedenen schwefelsauren Kalium und fällt mit Wasser das Oxyazotoluidin.

Aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt bildet es kleine dunkelrothe Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich sind und bei 212° unter Zersetzung schmelzen. — Das schwefelsaure und chlorwasserstoffsäure Salz sind schwer löslich in Wasser.

Mit Zinnchlorür behandelt nimmt es Wasserstoff auf und zerlegt sich nach der Gleichung:



Tolylendiamin,  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ . Das schwefelsaure Oxyazotoluidin wird mit Zinnchlorür und Salzsäure bis zur Entfärbung gekocht, dann mit Wasser verdünnt, Schwefelwasserstoff zur Fällung

<sup>1)</sup> Collin und Nölting, diese Berichte XVII, 269.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 525.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 218.

des Zinns eingeleitet und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der in Wasser gelöste Rückstand giebt mit starkem Alkohol einen Niederschlag von schwefelsaurem Toluylendiamin, während in dem Alkohol schwefelsaures Kresoldiamin gelöst bleibt. — Das Toluylendiamin wird aus der wässrigen Lösung des schwefelsauren Salzes nach Zusatz von Ammoniak beim Abdampfen in dunkeln Krystallen gewonnen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle entfärbt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99°. Die Lösung färbt sich an der Luft dunkel. Die Structur dieses Toluylendiamins ist  $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{3}{NH_2}$ .

Kresoldiamin,  $C_7H_5 \cdot HO \cdot (NH_2)_2$ . Das schwefelsaure Salz bildet feine weisse Nadeln, die sich an der Luft bläulich färben, sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, weniger in Aether lösen. Beim Versuch das Kresoldiamin aus dem schwefelsauren Salze abzuscheiden, zersetzt es sich sogleich unter Bildung harziger Producte.

Azotoluidin,  $C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{\underset{\parallel}{N}}$ . Wird in die nicht zu concen-

trirte Lösung des Azoxytoluidins in Alkohol wieder Natriumamalgam eingetragen, so bilden sich unter Erwärmung Azotoluidin und Hydrazotoluidin, von welchen sich das letztere sogleich abscheidet, während ersteres beim Verdunsten des Weingeistes in langen, rothen Nadeln herauskrystallisirt. Aus heissem Wasser krystallisirt es in kleinen, gelblichen Nadeln, die denselben Schmelzpunkt wie die rothen besitzen, nämlich 197°. Sie sind schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bilden mit den Säuren gut krystallisirende Salze. — Das schwefelsaure Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter das chlorwasserstoffsäure und noch leichter das bromwasserstoffsäure Salz.

Hydrazotoluidin,  $C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot \overset{\overset{NH}{\parallel}}{\underset{\parallel}{NH}}$ . Gelblich weisse Nadeln,

die im feuchten Zustande sich an der Luft zersetzen, beim Erhitzen ohne zu schmelzen mit lebhafter Flamme verbrennen, in absolutem Alkohol fast nicht, in verdünntem Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Die Salze krystallisiren gut. — Dargestellt wurden das schwefelsaure, chlorwasserstoffsäure und bromwasserstoffsäure Salz.

Diese Untersuchung, die an einem andern Orte mit den analytischen Belägen veröffentlicht wird, ist von Dr. Graeff ausgeführt.

Greifswald, den 14. Mai 1885.

**286. Otto von der Pfordten: Bildung rother Silberlösungen durch Reduction.**

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 18. Mai.)

In seiner Abhandlung »über das Verhalten einiger Silbersalze im Wasserstoffgas« giebt Wöhler<sup>1)</sup> an, dass das von ihm mittelst Wasserstoff erhaltene citronensaure Silberoxydul sich mit tiefer Portweinfarbe in reinem Wasser auflöse. Die andern von ihm dargestellten Silberoxydulsalze waren unlöslich in Wasser.

Diese Beobachtung lässt es als wahrscheinlich erscheinen, dass eine rothe Farbe allen löslichen Silberoxydulsalzen resp. ihren Lösungen zukommen wird, falls es gelingt, solche darzustellen.

Von diesem Gedanken ausgehend schloss ich weiter, dass es dann auch gelingen müsse, aus den Lösungen der bekannten Silbersalze durch schwache Reductionsmittel rothe Lösungen herzustellen, und dass diese Reduction in neutraler oder saurer Flüssigkeit vor sich gehen müsse, da in alkalischer Lösung stets sofort Metall gebildet wird.

Diese Erwartungen sind durch das Experiment vollkommen bestätigt worden: in der That erhält man bei der Einwirkung von phosphoriger und schwefliger Säure auf Lösungen von Silbernitrat oder Sulfat rothgefärbte Flüssigkeiten. Die einfachsten Versuche sind folgende:

Versetzt man etwas concentrirte Silbernitratlösung mit chlorfreier phosphoriger Säure, so bleiben die gemischten Flüssigkeiten zuerst vollkommen klar. Alsdann tritt in der Kälte langsam, rascher wenn man die Silberlösung zuvor am Wasserbad angewärmt hatte, die rothe Färbung auf; sobald sie am intensivsten ist, beginnt auch schon die Abscheidung eines schwärzlichen Körpers, der metallisches Silber oder Silberoxydul ist. Die Rothfärbung trat auch auf, wenn man die Silberlösung zuvor mit Salpetersäure angesäuert hatte; bei der Reaction mit schwefliger Säure ist dies sogar nöthig, da aus neutraler Silbernitratlösung nur schwefligsaures Silber ausgefällt wird.

Am besten erhält man die Röthung mit schwefliger Säure, wenn man in eine mit Salpetersäure versetzte Silbernitratlösung Stückchen festen sauren schwefligsauren Natrons einträgt. Auch mit Schwefeldioxyd kann die Reaction erhalten werden. Ueber zahlreiche andere Versuche mit Reductionsmitteln in saurer Lösung werde ich später berichten.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 30, 1. (1839.)



Es fragt sich zunächst, ob in diesen rothen Flüssigkeiten sich wirklich aufgelöste Silberoxydsalze befinden, oder ob darin fein suspendirtes metallisches Silber oder eine Auflösung desselben anzunehmen ist. Für die erstere Annahme spricht die Entstehung einer rothen Lösung aus Wöhler's festem Oxydsalz; ferner die Bildung derselben trotz der Gegenwart freier Salpetersäure bei meinen Reactionen; endlich die Durchsichtigkeit der rothen Lösung, welche ein Absorptionsspectrum giebt, das hauptsächlich aus einem rothen Streifen ohne charakteristische Linien besteht.

Ist es somit sehr wahrscheinlich, dass wir es hier mit Silberoxydsalzlösungen zu thun haben, so muss diese Frage doch noch experimentell entschieden werden. Vor allem interessirt das Verhalten der rothen Lösungen gegen Salzsäure. Schon Wöhler nahm diese Fällung bei seiner Citratlösung vor, liess es jedoch unentschieden, ob der entstehende braune Niederschlag Silberchlorür oder ein Gemenge von Silber und Chlorsilber sei. Auch eine spätere Arbeit v. Bibra's<sup>1)</sup> vermochte diese Zweifel nicht zu heben.

Der Wunsch, diese Untersuchungen ungestört ausführen zu können, auch wenn die Fortsetzung derselben durch andere, mich gegenwärtig beschäftigende Arbeiten etwas verzögert werden sollte, veranlasste mich zu der vorliegenden Mittheilung.

#### 287. C. Graebe: Ueber Phtalimidin.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Für die durch Reduction des Phtalimids entstehende Base,  $C_8H_7NO$ , hatte ich von den beiden Namen Phtalimidin und Phtalidin der Kürze wegen dem letzteren den Vorzug gegeben. Ich hatte beim Schreiben der betreffenden Notiz<sup>2)</sup> übersehen, dass Baeyer für die aus den Phtalinen erhaltenen Anthracenderivate die Bezeichnung Phtalidine gewählt hatte. Ich wollte bei einer späteren, ausführlichen Mittheilung auf diesen Umstand aufmerksam machen und für das aus Phtalimid entstehende basische Reductionsproduct den Namen Phtalimidin vorschlagen. Ich thue dies schon jetzt, da inzwischen die Bezeichnung Phtalidin für das Phtalimiderivat in einer anderen Abhandlung benutzt wurde und ich bitte daher in meiner Mittheilung über Reduction von Phtalimid an Stelle von Phtalidin den Namen Phtalimidin zu setzen.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 12, 39.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2588.

**288. C. Scheibler: Ueber die Abscheidung von Raffinose aus den Rübenzuckermelassen.**

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. April.)

Fünfzehn Jahre sind verflossen, seitdem ich die Aufmerksamkeit der Zuckertechniker auf die bis dahin noch unbekannte Erscheinung lenkte, dass mitunter Zucker vorkommen, welche

»bei der vollständigen Analyse, d. i. bei der Bestimmung des Wassers, der Salze und des Zuckers Zahlen liefern, deren Summe mehr als 100 beträgt,«

wonach derartige Zucker also scheinbar völlig frei von organischen Nichtzuckerstoffen hätten sein müssen<sup>1)</sup>. Diese Erscheinung erklärte ich durch die Annahme des Vorkommens eines Körpers von hohem optischem Drehungsvermögen in dem untersuchten Zucker und damals vermuthete ich die Anwesenheit eines Gehalts an Dextrin in demselben, worin ich durch das Verhalten der Lösung des fraglichen Zuckers, sowie der Lösungen absichtlich dargestellter dextrinhaltiger Zucker gegen starken Alkohol, welche hierbei eine milchige Trübung liefern, hauptsächlich bestärkt wurde.

Jedoch erst in den letzten Jahren, seit dem Bekanntwerden des Verfahrens der Zuckergewinnung aus Melasse mittelst Strontiumhydroxyd nach dem mir ertheilten Patente No. 15385<sup>2)</sup> ist die Discussion über das Vorkommen übermässig polarisirender Zucker in Fluss gekommen und haben sich die Fälle gehäuft, bei welchen man Zuckerlösungen erhielt, die sich durch über 100 hinausgehende Reinheitsquotienten bemerklich machten und aus denen der Zucker in eigenartigen, langgestreckten Formen von säulenförmigem Habitus herauskrystallisirte, die sich jedoch bei näherer Besichtigung als verzerrte Formen der normalen Rohrzuckerkrystalle erwiesen. Derartige abnorme Krystallisationsformen haben sich fast bei allen solchen Zuckern, besonders den Nachproducten, gezeigt, welche nach den verschiedenen modernen Entzuckerungsweisen aus Melassen erhalten waren; so beim Elutionsverfahren, beim Strontianverfahren nach Patent No. 15385, beim Steffen'schen Verfahren u. s. w. Zucker dieser Art finden sich in der Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches, Jahrgang 1881, S. 794 und Jahrgang 1883, S. 699 beschrieben.

<sup>1)</sup> Man sehe »Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches«, Jahrg. 1870, S. 352—356.

<sup>2)</sup> Scheibler's »Neue Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie«, Bd. VII, S. 46 und VIII, S. 2.

Dass die Melassen ausser Rohrzucker noch ein anderes Kohlenhydrat von hohem optischen Drehungsvermögen enthalten müssen, haben im Jahre 1882 auch die Herren Reichardt und Bittmann aus verschiedenen Wahrnehmungen gefolgert<sup>1)</sup>, ohne dass es ihnen jedoch, trotz vieler dahin gerichteter Bestrebungen gelungen war, dieses Kohlenhydrat, für welches der Name »Pluszucker« vorgeschlagen worden ist, in isolirter Gestalt zu gewinnen.

Erst durch eine Abhandlung von Tollens aus neuester Zeit<sup>2)</sup> ist mehr Licht über die wahre Natur des hier in Rede stehenden Kohlenhydrats verbreitet worden, indem Tollens zeigte, dass wir es im vorliegenden Falle höchst wahrscheinlich mit dem zuerst von Loiseau<sup>3)</sup> in der Melasse beobachteten und von diesem mit dem Namen »Raffinose« belegten Zucker zu thun haben, und dass dieser Zucker wahrscheinlich mit der Gossyose aus Baumwollensamenkuchen von Böhme<sup>4)</sup>, welche Ritthausen<sup>5)</sup> für Melitose hält, identisch ist. Da ich den Ansichten Tollens in allen wesentlichen Punkten beipflichte, so genügt es hier auf dessen Abhandlung hingewiesen zu haben, worin die betreffende Literatur vollständig aufgeführt ist.

Die Raffinose wurde 1876 von Loiseau in einem Product der Raffinerie der Herren Sommier & Co., welche Melassen nach dem bekannten Boivin und Loiseau'schen Kalk-Kohlensäure-Verfahren verarbeitet, aufgefunden. Eine Methode der Abscheidung oder Gewinnung aus der Melasse wurde hierbei jedoch nicht angegeben und es unterliegt keinem Zweifel, dass die Raffinosemengen, womit Loiseau seine Untersuchungen anstellte, zufällig erhalten worden waren. Auch von anderen Seiten ist für diesen in den Rübenmelassen vorkommenden neuen Zucker noch keine directe Darstellungsmethode bekannt geworden; er ist immer nur durch Zufall in kleinen Mengen erhalten worden, was seiner erschöpfenden Untersuchung ein Hinderniss war. Ich bin in der Lage diese Lücke auszufüllen, da es mir gelungen ist, ein Verfahren zu finden, um dieses Kohlenhydrat jederzeit und in grösseren Mengen aus den Melassen abzuscheiden.

Schon bei meinen ersten Arbeiten, sowohl im Kleinen als im Grossen, nach dem mir unter No. 22000 patentirten Verfahren, der

<sup>1)</sup> »Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie«, Jahrg. 1882, S. 764.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 26.

<sup>3)</sup> Comptes rendus, Bd. 82, S. 1058.

<sup>4)</sup> Scheibler's »Neue Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie«, Bd. XIII, S. 107.

<sup>5)</sup> Scheibler's »Neue Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie«, Bd. XIII, S. 52.

Gewinnung von Monostrontianzucker<sup>1)</sup>, konnte ich die interessante Thatsache constatiren, dass die nach demselben aus Melassen gewonnenen Zucker niemals den langgestreckten säulenförmigen Krystallhabitus zeigen, der sie nach dem älteren Strontianverfahren, Patent 15385, oder nach anderen Melasse-Entzuckerungsverfahren so unvortheilhaft auszeichnet und sie als Handelswaare unbeliebt macht, sondern völlig normal krystallisiren. Diese Wahrnehmung führte mich auf ein Verfahren der Gewinnung der Raffinose aus den Melassen, welches auf dem folgenden Verhalten derselben beruht:

1. Wenn man Melasselösungen, welche Raffinose enthalten, mit einem Ueberschuss von Strontiumhydroxyd nach dem Verfahren des Patents No. 15385 kocht, so wird die Raffinose mit dem sich bildenden Niederschlag von Bistrontiumsaccharat ebenfalls ausgefällt. Sie liefert mit anderen Worten mit Strontiumhydroxyd in der Siedehitze ebenfalls eine mehr oder weniger schwerlösliche, sich abscheidende Verbindung von Strontianraffinose, deren Zusammensetzung ich bisher aber noch nicht festgestellt habe.

2. Wenn man dagegen in einer Raffinose enthaltenden Melasselösung Monostrontiumsaccharat nach meinem Deutschen Reichs-Patent No. 22000, also in der Kälte erzeugt, so enthält die sich bildende Ausscheidung von Monostrontiumzucker,  $C_{12}H_{22}O_{11}SrO + 5H_2O$ , keine Raffinose, diese bleibt vielmehr in der davon abgetrennten Nichtzuckerlauge zurück.

3. Die Raffinose ist in starkem Alkohol weit schwerer löslich als der Rohrzucker.

Der Weg, den man hiernach einzuschlagen hat, um Raffinose aus Melassen zu isoliren, ergibt sich nach dem Gesagten von selbst, nichts destoweniger will ich denselben an einem praktischen Beispiel näher erläutern.

Als Materialien, welche mir zunächst zur Verfügung standen, dienten ein nach dem Steffen'schen Verfahren aus Melasse gewonnener in langgestreckten Krystallen ausgeschiedener Zucker, das Nachproduct und der Syrup davon. Im Ganzen betragen diese Mengen zwischen 8 bis 9 kg, und verdanke ich dieselben der Güte des Herrn Kröger, Director des Rheinischen Actienvereins für Zuckerfabrikation zu Cöln, dem ich bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank für die Sendung ausspreche.

Die wässerige Auflösung der beiden krystallisirten Producte zeigte einen scheinbaren Reinheitsquotienten von ungefähr 96. In derselben

<sup>1)</sup> Scheibler's »Neue Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie«, Bd. X, S. 143. Im Auszuge: Diese Berichte XVI, 984.

wurde so viel Strontiumhydroxyd in der Wärme gelöst, dass auf 1 Molekül des Zuckers nach dem Polarisations-Ergebniss 1 Molekül Strontiumoxyd vorhanden war; die Lösung wurde dann auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, etwas Monostrontiumzucker zur Krystallisationsanregung eingerührt und das Ganze einige Stunden sich selbst überlassen, worauf es zu einem dicken Krystallbrei erstarrt war.<sup>1)</sup> Die Krystallausscheidung wurde hierauf von der Mutterlauge auf einem Absaugefilter mit Hilfe der Wasserluftpumpe getrennt und nur wenig gewaschen. Die erhaltene Mutterlauge, welche durch den abgetrennten Monostrontiumzucker ca. 75 pCt. Zucker weniger als die ursprüngliche Lösung, dafür aber alle Raffinose enthielt, wurde nun kochend mit einem Strontiumüberschuss nach Patent No. 15 385 behandelt, dadurch der Rohrzucker und die Raffinose zusammen gefällt, heiss abgesaugt, mit 10 procentiger kochender Strontiumlösung ausgewaschen und so von Salzen und Nichtzucker befreit. Das Rohrzucker-Raffinose-saccharat wurde hierauf mit Kohlensäure zerlegt und dabei eine farblose reine Lösung erzielt, welche den scheinbaren Reinheitsquotienten von 103.3 zeigte.

Von jetzt ab wurde der Zucker-Raffinoselösung nur noch zweimal, in gleicher Weise wie vorhin gezeigt, Rohrzucker durch Monostrontiumsaccharatbildung entzogen und dadurch in dem immer kleiner werdenden Mutterlaugenquantum mehr und mehr Raffinose angehäuft.

Die scheinbaren Reinheitsquotienten der erhaltenen Restlaugen stiegen hierbei der Reihe nach auf 108.4 und 109.2. Die weitere Erzeugung von Monostrontiumsaccharat musste aber, bei diesem Punkte angekommen, aufgegeben werden, weil dasselbe zu schleimig wurde und sich nicht mehr durch Absaugung von der Mutterlauge trennen liess. Ueberhaupt bin ich auch aus demselben Grunde bei den ferneren Arbeiten (mit Syrup vom Steffen'schen Verfahren) nicht über Quotienten von 109—110 hinausgekommen.

Durch die vorbeschriebenen Operationen hatte ich schliesslich nach der Abscheidung des Strontiums mit Kohlensäure und Eindampfen ein gewisses kleines Quantum Syrup erzielt, welches relativ arm an Rohrzucker, dafür aber reich an Raffinose war. Diese beiden Zuckerarten wurden nun mit Hilfe von Alkohol getrennt. Käuflicher absoluter Alkohol erzeugt in dem Syrup eine milchige Trübung, welche anfangs noch in der Kälte beim Umschütteln, dann aber erst beim Erwärmen wieder verschwindet; man erwärmt daher auf dem Wasserbade und tröpfelt so lange Alkohol zu bis die entstehende Trübung eben nicht mehr verschwindet und lässt dann erkalten. Nach 10 bis

<sup>1)</sup> Es wurde hierbei überhaupt so verfahren, wie es des Näheren in meiner Patentschrift No. 22000 angegeben ist.

12 Stunden hat sich alsdann am Boden des Gefässes eine syrupöse Schicht abgelagert, welche reich an Raffinose und arm an Rohrzucker ist, während die überstehende alkoholische Lösung die Hauptmenge des Rohrzuckers und dafür nur wenig Raffinose enthält. Die ausgeschiedene syrupöse Schicht löst man in wenig Wasser und reinigt sie durch wiederholte Ausfällung mit Alkohol noch ein oder zweimal, um sie von gewöhnlichem Zucker möglichst zu befreien. Zuletzt löst man sie in sehr wenig Wasser und versetzt in der Kälte tropfenweise mit Alkohol unter Umschwenken so lange, als die entstehende Trübung eben noch verschwindet, verschliesst den Kolben, um Verdunstung zu verhindern und überlässt die Lösung sich selbst. Nach mehreren Tagen beginnt dann die Raffinose sich in feinen, meist zu kleinen Warzen oder Büscheln vereinigten Nadeln auszuschcheiden, welche sich nach und nach zu Krystallkrusten vermehren. Hat man einmal ein kleines Quantum solcher Krystalle, so kann man das raschere Auskrystallisiren der Raffinose-Syrupe sehr beschleunigen durch Anregung der Krystallisation durch Einwurf solcher Krystalle.

Die erhaltenen, zunächst noch etwas unreinen Krystallkrusten von Raffinose lassen sich durch Umkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung leicht völlig reinigen.

Aus den oben erwähnten 8—9 kg Rohmaterial habe ich in der vorbeschriebenen Weise ein ganz ansehnliches Quantum Raffinose erhalten, welches ausreichen wird, um alle wesentlichen Eigenschaften und das Verhalten der Raffinose festzustellen, worüber ich in einem folgenden Aufsätze berichten werde. Nur eines möchte ich für jetzt noch bemerken: Es scheint mir nämlich nach dem oben Mitgetheilten nicht unwahrscheinlich, dass man auch durch Alkohol allein, freilich unter Aufwendung grosser Mengen, also ohne Zuhilfenahme von Strontianfällungen, Raffinose aus Zuckerlösungen ausscheiden kann, worüber ich weitere Versuche zu machen gedenke. In der That haben die Herren Reichardt und Bittmann, wie sie wörtlich anführen: »durch lange fortgesetzte fractionirte Weingeistfällungen in der unreinsten Fraction (einer Zuckerlösung) ein Product erhalten, in welchem die Summe des Pol. Zuckers + Wasser + Salze zu 110 angeschwollen war.«<sup>1)</sup> Es erscheint geradezu unbegreiflich, wesshalb die Genannten diese Beobachtung, durch welche sie unzweifelhaft auf die Raffinose geführt worden wären, nicht weiter studirt und verfolgt haben.

<sup>1)</sup> Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reichs 1882, S. 765.

## 289. W. D. Halliburton: Berichtigung.

(Eingegangen am 4. Mai.)

In seiner Mittheilung über das Conchiolin und über das Vorkommen des Chitins bei Cephalopoden« (eingegangen am 31. März — Diese Berichte XVIII, Heft 6, S. 993) schreibt Herr Dr. Krukenberg, »das Vorkommen des Chitins bei Mollusken war oftmals behauptet, doch nicht irgendwie bewiesen«.

In einem kurzen Artikel in den »Proceedings of the Royal Society« December 1884, und nachher in dem »Quarterly Journal of Microscopical Sciences« (On the Occurrence of Chitin as a Constituent of the Cartilages of Limulus and Sepia, January 1885), habe ich nicht nur das Vorkommen behauptet, sondern auch genügende Beweise dafür geliefert.

Ferner möchte ich sagen, dass ich ein Exemplar von meinem Artikel Herrn Dr. Krukenberg schon im Februar zugeschickt habe.

Physiological Laboratory University College, London.

## 290. H. Limpricht: Ueber die Oxydation der Amidobenzolsulfonsäuren mit Kaliumpermanganat.

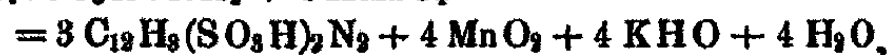
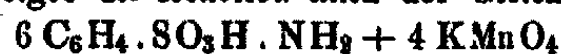
(Eingegangen am 19. Mai.)

Bei der Oxydation der Amidobenzolsulfonsäuren sowie ihrer Bromsubstitutionsproducte entstehen bekanntlich Azosulfonsäuren, jedoch nach Rodatz<sup>1)</sup> höchstens 33 pCt. der Menge, welche der Rechnung nach sich bilden könnte, wenn die Oxydation nur auf den Wasserstoff der Amidogruppe sich erstreckte. Dass noch andere Verbindungen auftreten, ist schon direct nachgewiesen<sup>2)</sup> und folgt auch aus der Quantität des Permanganats, die zur Oxydation aller vorhandener Amidosäure erforderlich ist und bei weitem die nach obiger Annahme berechnete Quantität übertrifft.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 218.

<sup>2)</sup> Laar; Journ. für prakt. Chemie [2] 20, 264.

Erfolgte die Reaction nach der Gleichung



so würden 1038 g der Amidobenzolsulfonsäure 632 g Kaliumpermanganat verbrauchen und 1026 g der Azosäure liefern können. Die Reaction ist aber erst nach Anwendung der siebenfachen (bei den gebromten Säuren der neunfachen) Menge des Permanganats insofern beendigt, als dann keine Entfärbung des Permanganats bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinger Wärme mehr eintritt, und dann ist nicht  $\frac{1}{3}$ , wie Rodatz annahm, sondern etwa  $\frac{1}{4}$  der Amidosäuren in Azoverbindungen verwandelt, während die übrigen  $\frac{3}{4}$  in Schwefelsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak übergeführt sind.

Um eine Vorstellung von dem Verlauf der Zersetzung bei Anwendung wachsender Quantitäten des Permanganats zu gewinnen und um auch zu entscheiden, ob isomere Verbindungen ein verschiedenes Verhalten zeigen, hat auf meine Veranlassung Dr. G. Ziegeler die *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzolsulfonsäure und einige ihrer Bromsubstitutionsproducte in dieser Richtung untersucht.

Die Versuche wurden am umfassendsten mit der *p*-Säure (Sulfanilsäure) ausgeführt, in beschränkterem Grade mit der *m*-Säure und in noch geringerem mit der *o*-Säure, von welcher nur wenig zur Disposition stand.

Bestimmung der Schwefelsäure. Es wurden 10.38 g (= 6 Moleküle) Sulfanilsäure nach der Neutralisation mit Kalilauge zu 500 ccm aufgefüllt und mit 6.32 g (= 4 Moleküle) Kaliumpermanganat, ebenfalls zu 500 ccm gelöst, vermischt; sollte auch noch die Kohlensäure bestimmt werden, so wurden verschliessbare Gefässe genommen. Nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit wurden 100 ccm derselben mit Salzsäure angesäuert und in ihnen mit Chlorbaryum die Schwefelsäure bestimmt. — Ganz in derselben Weise wurden die Versuche mit concentrirteren Lösungen des Permanganats angestellt, die in 500 ccm 8, 12, 16, 20, 24, 28 Moleküle des Salzes enthielten. Erst bei 28 Molekülen Permanganat auf 6 Moleküle Sulfanilsäure verschwand die violette Farbe nicht mehr.

Ein Theil der Versuche wurde bei Temperaturen von 50° und 100° ausgeführt, ohne dass die Menge der ausgeschiedenen Schwefelsäure dadurch verändert worden wäre, nur trat in höherer Temperatur Kohlensäureentwicklung auf. Auch wenn die Concentration der Lösungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankte, wurde dadurch die Quantität der Schwefelsäure nicht beeinflusst.

Die Resultate der Versuche, die bei Anwendung derselben Menge des Permanganats grosse Uebereinstimmung zeigten, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Angewendet wurden jedesmal 6 Moleküle = 1.038 g Sulfanilsäure.



Spalte I giebt die Menge des Kaliumpermanganats in Molekülen und in Grammen an;

Spalte II die Menge des gefällten  $\text{BaSO}_4$  <sup>1)</sup>);

Spalte III die auf 100 Theile Sulfanilsäure berechnete Menge Schwefel;

Spalte IV den Procentgehalt von der in der Sulfanilsäure enthaltenen Menge Schwefel (18.5 Theile Schwefel = 100 gesetzt).

Sulfanilsäure = 6 Moleküle = 1.038 g.

No. des Versuchs.	I. $\text{KMnO}_4$		II. $\text{BaSO}_4$	III. S aus 100 Theilen Sulfanilsäure	IV. S Procents von dem in der Sulfanilsäure enthaltenen Schwefel
	Mol.	g	g		
1.	4	0.632	0.157	2.08	11.3
2.	8	1.264	0.314	4.16	22.5
3.	12	1.896	0.470	6.22	33.6
4.	16	2.528	0.631	8.32	44.9
5.	20	3.160	0.790	10.45	56.4
6.	24	3.792	0.951	12.50	67.5
7.	28	4.424	1.050	13.90	75.1

Es ist sehr bemerkenswerth, dass gleichen Differenzen in den Mengen des Permanganats auch immer gleiche Differenzen der auftretenden Schwefelsäuremengen entsprechen, denn wird die bei Anwendung von 4 Molekülen Permanganat abgeschiedene Quantität Schwefelsäure gleich der Einheit gesetzt, so sind von der 2fachen, 3fachen, . . . . . 7fachen Quantität des Permanganats auch die 2fachen, 3fachen, . . . . . 7fachen Quantitäten Schwefelsäure abgeschieden.

<sup>1)</sup> Diese Zahlen sind immer die Mittel aus 3 oder 4 Versuchen, z. B.:

No. 1. Gefunden	No. 7. Gefunden
0.158 g $\text{BaSO}_4$	1.052 g $\text{BaSO}_4$
0.155 » »	1.053 » »
0.154 » »	1.050 » »
0.160 » »	1.045 » »
<hr/>	<hr/>
$\frac{0.627}{4} = 0.157.$	$\frac{4.200}{4} = 1.050.$

Bestimmung der Kohlensäure und Oxalsäure. So leicht und genau die Bestimmung der Schwefelsäure sich ausführen liess, so wenig befriedigend war die Bestimmung dieser beiden Säuren. Kohlensäure ist in der über dem Niederschlage von Mangansuperoxyd stehenden Flüssigkeit als Kaliumbicarbonat enthalten und findet sich auch als Kaliumcarbonat (oder Bicarbonat) in nicht unbedeutlicher Menge im Niederschlage, dem es durch längeres Auswaschen nicht vollständig entzogen werden kann. Die in der Lösung befindliche Kohlensäure hätte durch Titiren des Alkalis mit einer Säure und Berechnung des gefundenen Alkalis auf Bicarbonat bestimmt werden können, wenn es nicht — wie die Versuche lehrten — unmöglich gewesen wäre, wegen der intensiv gelben Färbung der Flüssigkeit das Ende der Reaction zu erkennen. Die mit einer Säure aus der Lösung in Freiheit gesetzte und volumetrisch bestimmte Kohlensäure gab natürlich zu niedrige Zahlen, weil der Niederschlag noch immer viel derselben enthielt. Es musste daher die Kohlensäure in der Flüssigkeit sammt dem Niederschlage bestimmt werden, was durch Zersetzung mit Salpetersäure und Aufsammeln des Gases in dem von Baur <sup>1)</sup> beschriebenen Apparat ausgeführt wurde. Da aber auch Oxalsäure vorhanden ist und diese durch das Mangansuperoxyd bei Gegenwart einer Säure zu Kohlensäure oxydirt wird, so entspricht das gemessene Volum dieses Gases der bei Oxydation der Amidosäure auftretenden Kohlensäure, vermehrt um die aus der Oxalsäure entstehenden Quantität.

Um die von der Oxalsäure herstammende Kohlensäure in Abzug bringen zu können, wurde die Oxalsäure aus der verdünnten Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Calciumoxalat gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt.

Die zahlreichen zur Bestimmung der Kohlensäure und Oxalsäure im Baur'schen Apparat ausgeführten Versuche sollen hier nicht im Detail beschrieben, sondern nur die Resultate — welche immer das Mittel aus mehreren Versuchen sind — tabellarisch zusammengestellt werden. Dabei ist noch zu bemerken, dass alle Zahlen zu niedrig ausfallen mussten, weil in den Flüssigkeiten je nach ihrer Concentration eine grössere oder geringere Menge Kohlensäure absorbirt blieb.

Zu jedem Versuch wurden 0.2077 g Sulfanilsäure genommen, in der Tabelle, die nach den zu der vorhergehenden gegebenen Erklärungen leicht verständlich sein wird, sind aber alle Zahlen mit 5 multiplicirt, um den Vergleich mit den oben für die Schwefelsäure gegebenen zu erleichtern.

---

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Ch. [2], 29, 489.

Sulfanilsäure = 6 Mol. = 1.038 g.

No. des Versuchs	I. $\text{KMnO}_4$		II. ccm Kohlens. auf 760 mm und 0° reducirt	III. C aus 100 Theilen Sulfanilsäure	IV. C Procente von dem in der Sulfanilsäure enthaltenen Kohlenstoff
	Mol.	g			
1.	4	0.632	91	4.3	10.3
2.	8	1.264	177	8.4	20.2
3.	12	1.896	267	12.6	30.3
4.	16	2.528	356	16.8	40.3
5.	20	3.160	445	21.0	50.4
6.	24	3.792	523	24.7	59.3
7.	28	4.424	602	28.5	68.5

Die Oxalsäure tritt bei Anwendung von 4 und 8 Molekülen Kaliumpermanganat in so geringer Menge auf, dass ihre quantitative Bestimmung unterlassen wurde, und ihre Menge wächst auch nicht mehr nach Zusatz von mehr als 16 Molekülen Permanganat.

Sulfanilsäure = 6 Mol. = 1.038 g.

No. des Versuchs	$\text{KMnO}_4$		Oxalsäure	ccm $\text{CO}_2$ aus dieser Oxalsäure bei der Oxydation
	Mol.	g	g	
3.	12	1.896	0.1107	55
4.	16	2.528	—	—
5.	20	3.160	0.224	100
7.	28	4.424	—	—

Wird diese aus der Oxalsäure entstandene Kohlensäure abgezogen von den in der vorhergehenden Tabelle angegebenen Quantitäten, so bleibt als Rest die bei Oxydation der Amidosäure direct auftretende Kohlensäure.

No. des Versuchs	ccm $\text{CO}_2$ Gesamtmenge	ccm $\text{CO}_2$ aus Oxalsäure	ccm $\text{CO}_2$ direct bei der Oxydation gebildet
3.	267	55	212
4.	356	100	256
5.	445	100	345
7.	602	100	502

**Bestimmung des Ammoniaks.** Nur ein Versuch mit Anwendung von 28 Molekülen Permanganat, also den unter No. 7 angeführten Versuchen entsprechend, wurde gemacht. Das aus 0.519 g Sulfanilsäure nach Zusatz von 2.212 g Permanganat gebildete Ammoniak wurde durch Destillation des Niederschlages mit der Flüssigkeit nach Zusatz von Kalilauge ausgetrieben und in ein bestimmtes Volumen Schwefelsäure von bekanntem Gehalt geleitet. Durch Titrieren mit Natronlauge wurden 0,0374 g  $\text{NH}_3 = 5.98 \text{ pCt. N}$  der Sulfanilsäure, oder 73.8 pCt. N des in der Sulfanilsäure enthaltenen Stickstoffes gefunden.

Es stellt sich also heraus, dass in dem Versuche No. 7 bei Anwendung von 28 Molekülen Permanganat auf 6 Moleküle Sulfanilsäure sehr annähernd  $\frac{3}{4}$  ihres ganzen Gehaltes an C, S und N, — nämlich vom C = 68.2 pCt., vom S = 75.1 pCt., vom N = 73.8 pCt., — als Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Ammoniak abgespalten werden.

Mit der *m*-Amidobenzolsulfonsäure wurde eine Reihe von Versuchen genau in derselben Weise ausgeführt und dabei Zahlen erhalten, die von den bei der Sulfanilsäure gefundenen nur innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen abweichen.

Mit der *o*-Amidobenzolsulfonsäure konnten nur 4 Versuche angestellt werden, die auch bei dieser dieselben Zahlen wie bei der *p*- und *m*-Säure lieferten. Eine Mittheilung der gewonnenen Resultate kann deshalb unterbleiben.

Das gleiche quantitative Verhalten der 3 Isomeren, der *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzolsulfonsäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist durch diese Versuche bewiesen.

Eine quantitative Bestimmung der bei dieser Reaction auftretenden Azosäuren war nicht ausführbar; aber es blieb noch übrig zu untersuchen, ob neben der schon bekannten Azobenzoldisulfonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{N}$

$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{N}$ , noch andere Azosäuren gebildet würden, und diese

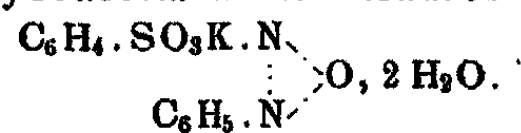
Untersuchung wurde unter Anwendung beträchtlicher Mengen der Amidosäuren ausgeführt. Zur Oxydation wurden jedesmal 28 Moleküle Permanganat auf 6 Moleküle der Säure genommen, die von dem Mangansuperoxyd getrennten Flüssigkeiten dann eingedampft und die zuerst herauskrystallisirenden Salze — schwefelsaures und azobenzoldisulfonsaures Kalium — entfernt. Die letzten, nicht mehr gut krystallisirenden, aber noch stark gelb gefärbten Mutterlaugen wurden mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Weingeist ausgezogen, der nach dem Abdestilliren gelbe Flocken eines Kaliumsalzes hinterliess, welches

durch wiederholtes Auflösen in Weingeist vom schwefelsauren Kalium befreit und zuletzt beim freiwilligen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in Krystallen erhalten wurde. Diese waren Kaliumsalze von Azoxybenzolmonosulfonsäuren.



Die weingeistige Lösung des Kaliumsalzes wird mit etwas Schwefelsäure versetzt und die vom schwefelsauren Kalium abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet. In Wasser sehr leicht lösliche, rothe, zu Rosetten vereinigte Schuppen, die unter 100° schmelzen, beim stärkeren Erhitzen sich sehr stark aufblähen und, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen. Ihre Lösung wird durch Zinnchlorür entfärbt.

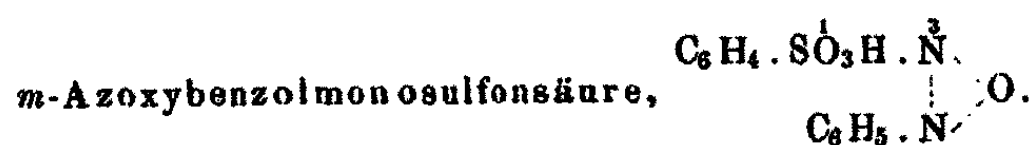
*p*-Azoxybenzolmonosulfonsaures Kalium,



Schöne, citronengelbe, kleine Krystalle, scheinbar Quadratoctaëder.

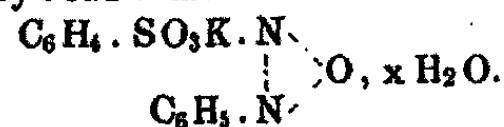
	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	10.2	10.6 pCt.
S	10.1	10.1 „
N	9.0	9.1 „
K	12.3	12.5 „

Die Ausbeute an diesem Salz betrug höchstens 2 pCt. der angewandten Sulfanilsäure. Nicht mehr wurde aus der *m*-Amidobenzol-sulfonsäure erhalten, doch war die Gewinnung derselben weit schwieriger wegen der grösseren Löslichkeit des *m*-azobenzoldisulfonsauren Kaliums.



Beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung über Schwefelsäure krystallisirt sie in rothbraunen, sehr zerfliesslichen Tafeln, die, mit wenig Alkohol übergossen, zu einem amorphen Pulver zerfallen, in mehr Alkohol sich lösen. Sie schmelzen zwischen 60° und 70°.

*m*-Azoxybenzolmonosulfonsaures Kalium,



Lang gestreckte, strahlenförmig vereinigte Tafeln, in Wasser viel leichter löslich als die entsprechende Paraverbindung. Das Krystallwasser wurde nicht bestimmt.

	Berechnet	Gefunden
S	10.1	10.1 pCt.
N	9.0	9.2 »
K	12.3	12.3 »

Bei der *o*-Amidobenzolsulfonsäure konnte das Auftreten der *o*-Azoxybenzolmonosulfonsäure nur sehr wahrscheinlich gemacht werden, aber zur Reindarstellung des Kaliumsalzes reichte das Material nicht aus. — Die letzte Mutterlauge, welche beim Eindampfen der vom Mangansuperoxyd abgegossenen Flüssigkeit übrig blieb, wurde durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Abdampfen der Lösungen vom Kaliumsulfat befreit und das zurückbleibende, rothbraune, hygroskopische Pulver analysirt.

Ber. für	$C_6H_4 \cdot SO_3K \cdot N$	$C_6H_5 \cdot N$	Gefunden
S	10.1		10.5 pCt.
N	9.0		8.7 »
K	12.3		12.8 »

Die Versuche mit den gebromten Amidobenzolsulfonsäuren wurden ebenso ausgeführt wie mit den nicht gebromten Säuren, und nur hinsichtlich der Bestimmung der Bromwasserstoffsäure ist noch hinzuzufügen, dass sie aus der stark verdünnten Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt wurde.



Bestimmung der Schwefelsäure.

Angewendet wurden 6 Moleküle = 1.512 g der Säure.

No. des Versuchs	I. $KMnO_4$		II. $BaSO_4$	III. S aus 100 Theilen der Säure	IV. S Procente von dem in der Säure enthaltenen Schwefel
	Moleküle	g	g		
1.	4	0.632	0.120	1.09	8.6
2.	8	1.264	0.238	2.15	17.0
3.	12	1.896	0.350	3.18	25.2
4.	16	2.528	0.473	4.32	34.3
5.	20	3.160	0.590	5.37	42.6
6.	24	3.792	0.707	6.45	51.2
7.	28	4.424	0.825	7.54	60.0
8.	32	5.056	0.940	8.58	68.0
9.	36	5.688	1.050	9.50	75.4

<sup>1)</sup> Spiegelberg, Ann. Chem. Pharm. 197, 257.

## Bestimmung des Broms.

Angewendet wurden 6 Moleküle = 1.512 g der Säure.

No. des Versuchs	I. KMnO <sub>4</sub>		II. AgBr	III. Br aus 100 Theilen der Säure	IV. Br Procente von dem in der Säure ent- haltenen Brom
	Moleküle	g	g		
1.	4	0.632	0.105	2.9	9.1
2.	8	1.264	0.206	5.7	17.9
3.	12	1.896	0.310	8.7	27.4
4.	16	2.528	0.415	11.6	36.2
5.	20	3.160	0.517	14.5	45.7
6.	24	3.792	0.615	17.3	54.2
7.	28	4.424	0.715	20.1	63.4
8.	32	5.056	0.810	22.4	70.6
9.	36	5.688	0.860	24.2	76.8

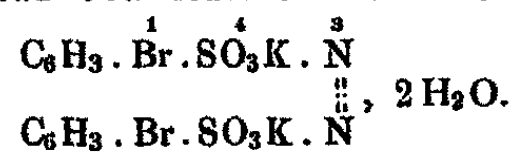
## Bestimmung der Kohlensäure.

Es wurde nur ein Versuch mit 36 Molekülen Permanganat im Baur'schen Apparat ausgeführt, welcher auch die durch Oxydation der Oxalsäure entstandene Kohlensäure lieferte. Es wurden gefunden 17.8 pCt. Kohlenstoff, oder, da in der Amidosäure 29.3 pCt. Kohlenstoff vorkommen, 60.7 pCt. des ganzen Kohlenstoffgehaltes.

Diese gebromte Amidosäure weicht von den nicht gebromten darin ab, dass zur Oxydation von 6 Molekülen nicht 28 Moleküle, sondern 36 Moleküle Permanganat erforderlich sind. Uebereinstimmung zeigen aber beide Säuren darin, dass 75 pCt. des Schwefels als Schwefelsäure austreten. Auch vom Brom wurden annähernd  $\frac{3}{4}$  (76.3 pCt.) als Bromwasserstoff abgespalten, vom Kohlenstoff jedoch weniger, nur 60.7 pCt., während die Amidosäure 68 pCt. Kohlenstoff lieferte.

Bei Aufarbeitung der Mutterlaugen wurden die Kaliumsalze der Dibromazobenzoldisulfonsäure und der Monobromazoxybenzolmonosulfonsäure gewonnen.

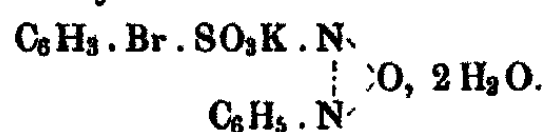
Dibromazobenzoldisulfonsaures Kalium,



Rubinrothe, glänzende Tafeln, die sich erst in 10—12 Theilen Wasser, nicht in Weingeist lösen, auf dem Platinblech erhitzt sich stark aufblähen und schwer verbrennliche Kohle hinterlassen.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	6.0	6.0 pCt.
Br	27.7	27.7 »
S	11.1	10.9 »
K	13.5	13.1 »

Monobromazoxybenzolmonosulfonsaures Kalium,

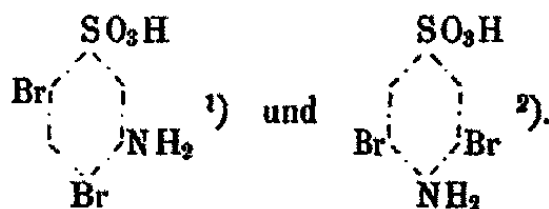


Kleine rothe, regelmässige, sechseckige Tafeln, löslich in 2—3 Theilen Wasser, aus der concentrirten Lösung durch wenig Alkohol krystallinisch fällbar, in mehr Alkohol löslich.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	8.3	8.5 pCt.
Br	20.3	21.0 »
S	8.1	8.0 »
K	9.9	9.8 »

Die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene freie Säure ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich und bleibt beim Verdunsten der Lösungen als rothbraunes Pulver zurück.

2. Amidodibrombenzolsulfonsäure,



Die bei Oxydation dieser Säuren mit Kaliumpermanganat auftretenden Tetrabromazobenzoldisulfonsäuren sind schon von Rodatz <sup>3)</sup> untersucht, im Plane dieser Arbeit lag aber die Bestimmung der Mengen der übrigen dabei auftretenden Zersetzungsproducte. Beide Säuren verhielten sich quantitativ ganz gleich, die folgenden Tabellen gelten daher für beide.

<sup>1)</sup> Spiegelberg, Ann. Chem. Pharm. 197, 266.

<sup>2)</sup> Lenz, Ann. Chem. Pharm. 181, 23.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 217 und 222.



## Bestimmung der Schwefelsäure.

Angewendet wurden 6 Moleküle = 1.986 g der Säuren.

No. des Versuchs	I. KMnO <sub>4</sub>		II. BaSO <sub>4</sub>	III. S aus 100 Theilen der Säure	IV. S Procente von dem in der Säure enthalte- nen Schwefel
	Mol.	g	g		
1.	4	0.632	0.120	0.83	8.6
4.	16	2.528	0.470	3.25	33.6
5.	20	3.160	0.590	4.08	42.2
8.	32	5.056	0.942	6.78	70.1
9.	36	5.688	1.130	7.20	74.5

## Bestimmung der Kohlensäure.

Vom Kohlenstoff traten in Form von Kohlensäure und Oxalsäure (bei Anwendung von 36 Molekülen Permanganat auf 6 Moleküle Säure wie in Versuch 9) 14 pCt. oder 64 pCt. des Gesamtkohlenstoffs aus. Der Versuch wurde im Baur'schen Apparat ausgeführt.

## Bestimmung des Ammoniaks.

Es wurden wieder 6 Moleküle der Säure mit 36 Molekülen Permanganat zersetzt und das Ammoniak nach Zusatz von Kalilauge abdestillirt. Die Menge des Stickstoffs entsprach 2.7 pCt. der Säure oder 64 pCt. des in der Säure enthaltenen Stickstoffs.

## Bestimmung des Broms.

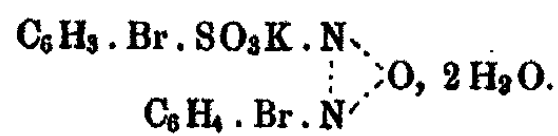
Angewendet wurden 6 Moleküle = 1.986 g der Säure.

No. des Versuchs	I. KMnO <sub>4</sub>		II. Ag Br	III. Br aus 100 Theilen der Säure	IV. Br Procente von dem in der Säure enthalte- nen Brom
	Mol.	g	g		
1.	4	0.632	0.200	4.26	8.8
4.	16	2.528	0.805	17.20	35.6
5.	20	3.160	1.005	21.50	44.5
8.	32	5.056	1.600	34.00	70.4
9.	36	5.688	1.690	36.20	74.9

Die Oxydation dieser Säuren muss bei Anwendung von mehr als 20 Molekülen Permanganat durch gelindes Erwärmen beendet werden.

Als Hauptproducte der Zersetzung treten die beiden schon von Rodatz (l. c.) beschriebenen Tetrabromazobenzoldisulfonsäuren auf, aus den letzten Mutterlaugen wurden aber noch die folgenden Kaliumsalze gewonnen.

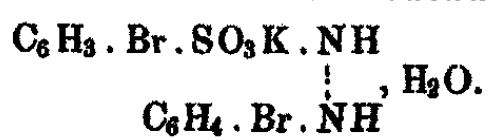
**Azoxydibrombenzolmonosulfonsaures Kalium,**



Aus der Säure  $C_6H_2 . Br . Br . NH_2 . SO_3H$ . Sehr kleine, blassgelbe, schuppige Krystalle, in etwa 2 Theilen Wasser und in 8—10 Theilen Alkohol von 95 pCt. löslich.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	7.0	6.9 pCt.
Br	33.8	32.8 »
S	6.7	6.6 »
N	5.9	5.8 »

**Hydrazodibrombenzolmonosulfonsaures Kalium,**



Die letzte Mutterlauge der Oxydationsproducte der Säure  $C_6H_2 . Br . Br . NH_2 . SO_3H$  liefert ein nicht mehr roth oder gelb gefärbtes Salz, sondern lange, weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Die Entfärbung der Mutterlauge trat erst nach und nach ein, als sie nach Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure eingedampft wurde; letztere wird die anfangs vorhandene Azoxyssäure in diese Hydrazoverbindung übergeführt haben.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	3.8	4.0 pCt.
Br	34.8	35.0 »

Greifswald, den 18. Mai 1885.

291. Gerhard Krüss: Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspectren organischer Verbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

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

(Eingegangen am 20. Mai.)

Vor einiger Zeit berichtete ich an diesem Orte<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit S. Oeconomides über Untersuchungen, welche wir an den Lösungen des Indigos und seiner Derivate vornahmen in der Absicht der Beantwortung der Frage näher zu treten, ob bestimmten Aenderungen in der Zusammensetzung eines Körpers — der Ersetzung eines Atoms Wasserstoff durch  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ , Br u. s. w. — gesetzmässige Aenderungen im Absorptionsspectrum seiner Lösungen entsprechen. Die Anzahl der untersuchten Körper war eine geringe; es konnten deshalb die gewonnenen Resultate auch nur für die Derivate des Indigos Geltung haben.

Um einen allgemeineren Ueberblick über die Abhängigkeit der Spectren von der Zusammensetzung der Körper zu gewinnen, unterzog ich eine grössere Anzahl anderer Verbindungen der gleichen Untersuchung, welche ich jedoch immer erst unternahm, nachdem die Substanzen sich bei der Analyse als rein erwiesen hatten. Die Bestimmung der Lage der Helligkeitsminima konnte in vielen Fällen in derselben Weise, wie darüber in der ersten Mittheilung<sup>2)</sup> berichtet wurde, ausgeführt werden. Zuweilen mussten jedoch die Extinctionscoëfficienten innerhalb verschiedener Regionen der Absorptionsstreifen bestimmt werden, um die Lage der Dunkelheitsmaxima mit Sicherheit zu ermitteln. An die früheren Resultate anschliessend, untersuchte ich zuerst die inzwischen von W. Löw<sup>3)</sup> dargestellte:

10. Indigodicarbonsäure. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, absorbirt sie das rothe Ende des Spectrums ziemlich stark, das Violett sehr schwach, die mittleren Theile des Spectrums garnicht, so dass in dem Spectrum dieser Lösung der für alle Indigoderivate so charakteristische Absorptionsstreifen im Gelb nicht sichtbar ist. Derselbe zeigt sich jedoch sofort, so wie man alkalische Lösungen der Indigodicarbonsäure zur Untersuchung verwendet. Bei einer Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2051.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2051.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 950. Eine Probe derselben verdanke ich der Güte des Herrn W. Löw.

der Säure in Ammoniak wurde das Dunkelheitsmaximum des Streifens bei

$$\lambda = 648.7^1),$$

bei einer Lösung in Natronlauge wurde

$$\lambda = 647.9,$$

bei einer solchen in Kalilauge wurde

$$\lambda = 649.9$$

gefunden, wonach im Durchschnitt das Dunkelheitsmaximum bei  $\lambda = 648.8$  lag. Es ist also der Absorptionsstreifen durch die Einführung der Carboxylgruppe gegen das rothe Ende des Spectrums hin verschoben, denn eine Lösung von Indigo in Schwefelsäure zeigt das Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 605.1^2)$ . Die Verschiebung des Streifens ist fast gleich gross wie diejenige, welche durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch Aethyl, beziehungsweise Oxymethyl<sup>3)</sup> hervorgerufen wird.

11. Rosolsäure wurde nach der Methode von Graebe und Caro<sup>4)</sup> dargestellt und nach dem von ihnen angegebenen Verfahren auf das sorgfältigste gereinigt. Durch langsame Krystallisation aus verdünntem Alkohol in kleinen rubinrothen Krystallen erhalten, erwies sie sich als rein, denn ihre alkoholische Lösung wurde auf Zusatz von Natriumbisulfit vollständig entfärbt, ohne dass hierbei eine Ausscheidung harziger Substanzen eintrat. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	78.80	78.95 pCt.
H	5.60	5.26 »

Diese Rosolsäure zeigte, in Wasser unter Zusatz eines Alkalis gelöst, einen Absorptionsstreifen mit dem Dunkelheitsmaximum bei

$$\lambda = 543.3.$$

In alkoholischer Lösung kommt der Rosolsäure ein Spectrum mit einseitiger Absorption des Blau zu. Versetzt man diese Lösung mit einem Alkali, so tritt ein Absorptionsstreifen um

$$\lambda = 569.4$$

auf.

12. Tetrabromrosolsäure, ebenfalls nach Angaben von Graebe und Caro<sup>5)</sup> dargestellt, wurde durch Auskochen mit Alkohol von unzersetzter Rosolsäure befreit und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in feinen Krystallen erhalten. Dieselben enthielten jedoch noch

<sup>1)</sup> Milliontel Millimeter der Wellenlänge nach Angström.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2054.

<sup>3)</sup> Beim *m*-Oxymethylindigo.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 179, 192.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 179, 201.

geringe Mengen bromärmerer Verbindungen. Die Analyse ergab für Brom:

Gefunden	Berechnet
50.98	51.61 pCt.

Auch Graebe und Caro gelang es nicht, vollständig reine Tetrabromrosolsäure zu erhalten. Es sind deshalb auch die gefundenen Werthe für die Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spectren dieser Verbindung etwas niedriger, als sie ganz reiner Tetrabromrosolsäure entsprechen würden.

In wässriger, alkalischer Lösung zeigte diese Bromverbindung mehr Farbentöne geringer Wellenlänge, als die Rosolsäure selbst. Das Dunkelheitsmaximum des Spectrums befindet sich bei

$$\lambda = 566.4.$$

In Alkohol gelöst, verhält sie sich wie die Rosolsäure, zeigt jedoch auf Zusatz eines Alkalis den Streifen um

$$\lambda = 576.9.$$

13. Fluoresceïn. Ueber die Spectren des Fluoresceïns und seiner Derivate liegen mehrere Mittheilungen vor, welche sich auf eine Schilderung des allgemeinen Charakters dieser Absorptionsspectren beschränken und keine genauen Messungen derselben enthalten.

Um für diese Untersuchungen vollständig reines Material zu gewinnen, führte ich das nach den Angaben von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> erhaltene, aus Alkohol umkrystallisirte Fluoresceïn in der Weise, wie es von E. Fischer schon ausgeführt wurde, in die Acetylverbindung über und gewann durch Zersetzung derselben vollständig reines Fluoresceïn. Seine Analyse lieferte genau auf die Formel  $C_{20}H_{12}O_5$  stimmende Zahlen.

Fluoresceïnkaliun, durch Behandlung von Fluoresceïn mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Kalilauge erhalten, zeigt in wässriger Lösung ein Spectrum, in welchem das Roth und Blau theilweise absorbirt sind; ein Absorptionsstreifen ist nicht vorhanden. Ein solcher tritt sofort auf, sowie die Lösung mit einem Tropfen Kalilauge versetzt wird. Das Dunkelheitsmaximum liegt bei

$$\lambda = 494.0.$$

Fluoresceïn in Alkohol gelöst, giebt einen schwachen Streifen um

$$\lambda = 488.4,$$

welcher auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Kalilauge schärfer begrenzt und zugleich um ca. 8 Einheiten der Wellenlänge nach Blau verschoben erscheint. Gefunden wurde:

$$\lambda = 480.8.$$

14. Dibromfluoresceïn wurde durch Bromirung des gereinigten Fluoresceïns und nachherige Krystallisation aus Alkohol und Eis-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 1.

essig in feinen, rothbraunen Krystallen erhalten. Die Analyse derselben zeigte einen Bromgehalt von

Gefunden	Berechnet
32.26	32.52. pCt.

Das Dibromfluoresceïn ist spureweise in Wasser löslich und zeigt einen Absorptionsstreifen bei

$$\lambda = 502.4.$$

Auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge wird derselbe deutlicher und zugleich nach

$$\lambda = 504.8$$

verschoben. Die Lösungen des Dibromfluoresceïns in Alkohol zeigen zwei verwaschene Streifen um

$$\lambda = 506.4 \text{ und } \lambda_1 = 476.7.$$

Dieselben vereinigen sich auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Kalilauge zu einem dunklen, scharf begrenzten Absorptionsband, welches nur ein Dunkelheitsmaximum und zwar bei

$$\lambda = 509.4$$

zeigt.

15. Tetrabromfluoresceïn, aus mehrfach umkrystallisirtem, analysenreinem Tetrabromfluoresceïnkalium erhalten, wurde unter Zusatz einer Spur verdünnter Schwefelsäure in Alkohol gelöst und zeigte ein Spectrum mit 2 Absorptionsstreifen bei

$$\lambda = 515.0 \text{ und } \lambda_1 = 488.4^1).$$

16. Die Salze des Eosins wurden nach den von A. v. Baeyer angegebenen Methoden<sup>2)</sup> erhalten, und zwölf derselben der spectroscopischen Untersuchung unterworfen. Sie zeigen in wässriger Lösung nur einen Absorptionsstreifen. Für das Kaliumsalz ergab sich:

$$\lambda = 515.9.$$

Die Natrium-, Ammonium-, Calcium- und Baryumsalze zeigen das Dunkelheitsmaximum alle an fast derselben Stelle des Spectrums; die gefundenen Werthe lagen zwischen

$$\lambda = 516.7 \text{ und } \lambda = 515.9.$$

Die Salze der Schwermetalle hingegen zeigen den Absorptionsstreifen etwas gegen Blau hin verschoben. Die Lage desselben schwankt je nach dem angewandten Salz zwischen

$$\lambda = 511.3 \text{ und } \lambda = 506.8.$$

In alkoholischer Lösung zeigen die Salze des Eosins die beiden bekannten Streifen, welche man auch an einer nicht sauren Auflösung

<sup>1)</sup> Im Spectrum des freien Tetrabromfluoresceïns, sowie in denen seiner Aether sind die Absorptionsstreifen kleinerer Wellenlänge die stärkeren. Im Spectrum der Salze dieser Verbindungen, sowie in denen der anderen Fluoresceïn-derivate besitzt der Streifen grösserer Wellenlänge die stärkere Absorption.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 40—46.

von Eosin in Alkohol wahrnimmt. Für das Kaliumeosin wurde gefunden:

$$\lambda = 525.1 \text{ und } \lambda_1 = 491.4.$$

Auch in den alkoholischen Lösungen zeigt sich der gleiche Unterschied zwischen den Spectren der Salze der Alkalien und alkalischen Erden und denen der Schwermetalle. Für erstere wurde im Durchschnitt gefunden:

$$\lambda = 525.1 \text{ und } \lambda_1 = 491.5,$$

für letztere:

$$\lambda = 521.5 \text{ und } \lambda_1 = 489.0.$$

17. Tetranitrofluoresceïn, durch Behandlung von Fluoresceïn mit rauchender Salpetersäure in der Wärme gewonnen, krystallisirte aus Eisessig in undeutlichen Krystallen und besass einen Stickstoffgehalt von:

Gefunden	Berechnet
10.69	10.95 pCt.

Die spectroskopische Untersuchung der wässerigen Lösung des Tetranitrofluoresceïns ergab für den schwachen und von unscharfen Rändern begrenzten Streifen:

$$\lambda = 489.0,$$

welche Lage sich auf Zusatz von Kalilauge nicht änderte. Der Streifen erschien verschwommener und undeutlicher, als diejenigen der anderen Substitutionsproducte des Fluoresceïns. Am Spectrum des Nitroindigos wurde früher die analoge Beobachtung gemacht.

Tetranitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung zeigt nur einen schwachen Streifen bei

$$\lambda = 523.8,$$

welcher auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge nach

$$\lambda = 500.4$$

verschoben wird.

18. Dibromdinitrofluoresceïn wurde durch Bromirung des Tetranitrofluoresceïns in Eisessiglösung nach der Methode von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> erhalten. Aus Eisessig krystallisirte es in gelbröthlichen Nadeln und zeigte die richtige Zusammensetzung. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Br	27.40	27.59 pCt.

In Wasser gelöst kommt dem Dibromdinitrofluoresceïn im Spectrum ein scharf begrenzter Streifen zu. Das Dunkelheitsmaximum desselben liegt bei:

$$\lambda = 502.0.$$

Die Untersuchung der alkalischen Lösung ergab denselben Werth. Dibromdinitrofluoresceïn, in Alkohol gelöst, wies zwei gut sichtbare Streifen auf:

$$\lambda = 515.0; \lambda_1 = 485.4.$$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 61.

Diese alkoholische Lösung, mit einem Tropfen verdünnter Kalilauge versetzt, zeigt nur einen Streifen bei

$$\lambda = 512.3.$$

19. Monomethyltetrabromfluoresceïn. Die Kaliumsalze der rothen, sauren Aether des Tetrabromfluoresceïns wurden durch Einwirkung von ätherschwefelsaurem Kalium auf Tetrabromfluoresceïnkalium erhalten. Dieselben wurden in alkoholischer Lösung mit Essigsäure zersetzt, und die gewonnenen Aether aus Chloroform umkrySTALLISIRT, worauf sie sich als analysenrein erwiesen.

Das Monomethyltetrabromfluoresceïn wurde unter Hinzufügung einer Spur einer Mineralsäure in Alkohol gelöst. Dasselbe besitzt im Spectrum zwei Absorptionsstreifen:

$$\lambda = 515.9; \lambda_1 = 488.4.$$

22. Monomethyltetrabromfluoresceïnkalium in alkoholischer Lösung ergab:

$$\lambda = 531.4; \lambda_1 = 496.8.$$

23. Monoäthyltetrabromfluoresceïn, in analoger Weise wie der Methyläther untersucht, lieferte folgende Werthe für:

$$\lambda = 516.7; \lambda_1 = 489.0.$$

24. Monoäthyltetrabromfluoresceïnkalium ergab in Alkohol gelöst:

$$\lambda = 536.5; \lambda_1 = 500.0.$$

Ueber Pyrotartrylfluoresceïn berichtete ferner inzwischen Edv. Hjelt<sup>1)</sup> und machte Mittheilung über Messungen, welche Hr. Prof. Sundell an den Spectren des Pyrotartrylfluoresceïns, sowie des Pyrotartryleosins ausführte. Nach denselben, sowie nach der Erfahrung, dass die Absorptionsstreifen in den Spectren des Fluoresceïns wie des Eosins fast genau symmetrisch sind, entspricht dem Spectrum des Pyrotartrylfluoresceïns<sup>2)</sup> ein Dunkelheitsmaximum bei

$$\lambda = 492.0$$

und demjenigen des Pyrotartryleosins<sup>2)</sup> ein solches bei

$$\lambda = 529.0.$$

Bei der Einführung von 4 Atomen Brom verhält sich das Pyrotartrylfluoresceïn also ebenso wie das Fluoresceïn. Ferner befindet sich das Dunkelheitsmaximum in dem Spectrum des Pyrotartrylfluoresceïns an fast derselben Stelle, wie dasjenige im Spectrum des Fluoresceïns. Dieses stimmt mit den Erfahrungen von A. v. Baeyer überein, nach denen das Benzol der Phtalsäure im Fluoresceïn in den Reactionen desselben nicht zur Wirkung kommt und deshalb auf seine Eigenschaften auch nur einen geringen Einfluss ausübt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1280.

<sup>2)</sup> In alkalischer, wässriger Lösung.



Zur besseren Uebersicht stelle ich die bis jetzt gewonnenen, hauptsächlichsten Resultate in folgender Tabelle zusammen:

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionstreifen der Lösungen.

	in Chloroform	in conc. Schwefelsäure	in Wasser	in Wasser unter Zusatz eines Alkali	in Alkohol	in Alkohol unter Zusatz eines Alkali
Indigo . . . . .	604.8	605.1	—	—	—	—
<i>m</i> -Methylindigo . . . .	619.7	—	—	—	—	—
<i>m</i> -Oxymethylindigo . . .	650.8	—	—	—	—	—
Aethylindigo . . . . .	652.6	—	—	—	—	—
Indigodicarbonsture . . .	—	ohne Streifen	—	648.8	—	—
Monobromindigo . . . . .	606.8	—	—	—	—	—
Dibromindigo . . . . .	623.0	—	—	—	—	—
Nitroindigo . . . . .	585.5	—	—	—	—	—
Amidoindigo . . . . .	—	588.9	—	—	—	—
Dibromamidoindigo . . .	—	585.1	—	—	—	—
Fluoresceïn . . . . .	—	—	—	494.0	488.4	480.8
Dibromfluoresceïn . . .	—	—	502.4	504.8	{ 506.4 476.7	509.4
Tetrabromfluoresceïn . .	—	—	—	515.9	{ 515.0 488.4	{ 525.1 491.4
Salze d. Alkalien u. alkalischen Erden d. Tetrabromfluoresceïns	—	—	516.0	—	{ 525.1 491.5	—
Salze der Schwermetalle des Tetrabromfluoresceïns . . . . .	—	—	509.4	—	{ 521.5 489.0	—
Tetranitrofluoresceïn . .	—	—	489.0	489.0	523.8	500.4
Dibromdinitrofluoresceïn . . . . .	—	—	502.0	502.0	{ 515.0 485.4	512.3
Monomethyltetrabromfluoresceïn . . . . .	—	—	—	—	{ 515.9 488.4	{ 531.4 496.8
Monoäthyltetrabromfluoresceïn . . . . .	—	—	—	—	{ 516.7 489.0	{ 536.5 500.0
Rosolsäure . . . . .	—	—	—	543.3	ohne Streifen	569.4
Tetrabromrosolsäure . . .	—	—	—	566.4	»	576.9

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass die in meiner ersten Mittheilung enthaltenen Schlussfolgerungen durch eine grössere Anzahl neuer Belege bestätigt werden und hierdurch allgemeinere Gültigkeit bekommen. Nach denselben bewirkt die Einführung von Methyl, Oxymethyl, Aethyl, Brom an die Stelle eines Atomes Wasserstoff des Benzolkernes oder der Seitenkette eine Verschiebung der Absorptionen gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums, während die Einführung einer Amido- oder Nitrogruppe das Gegentheil bewirkt.<sup>1)</sup>

Je mehr Wasserstoffatome substituirt sind, um so grösser sind die Verschiebungen der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsspectren, und zwar wachsen diese Verschiebungen bei analoger Substitution einer Verbindung durch gleiche Elemente oder Gruppen proportional der Anzahl der substituirtten Wasserstoffatome.

Hiernach beträgt die Verschiebung, welche z. B. die Einführung eines Atoms Brom in das Fluoresceïn<sup>2)</sup> bewirkt, 5.45 und die durch die Einführung einer Nitrogruppe hervorgerufene 1.3 Einheiten der Wellenlänge. Für die Lage der Dunkelheitsmaxima einiger Verbindungen ergeben sich dann durch Rechnung folgende Werthe:

	Berechnet	Durch Beobachtung gefunden
Fluoresceïn . . . . .	—	494.0
Dibromfluoresceïn . . . .	504.9	504.8
Tetrabromfluoresceïn . . .	515.8	515.9
Tetranitrofluoresceïn . . .	488.8	489.0
Dibromdinitrofluoresceïn .	502.2	502.0

Es lassen sich aus der oben mitgetheilten Tabelle der Dunkelheitsmaxima noch mehr derartige Beispiele anführen, welche ebenso wie das der Einführung des Broms und der Nitrogruppen zeigen, dass bestimmten Aenderungen in der Zusammensetzung eines Körpers auch gesetzmässige Aenderungen im Spectrum desselben entsprechen.

<sup>1)</sup> Eine Ausnahme hiervon machen das Tetranitro- und Dibromdinitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung, während dieselben in wässriger Lösung der in obigen Schlussfolgerungen ausgesprochenen Gesetzmässigkeit folgen.

<sup>2)</sup> Bei Beobachtung der wässrigen, alkalischen Lösungen.

202. Walther Hempel: Apparate und Einrichtungen des  
Laboratoriums zu Dresden.

(Eingegangen am 4. Mai.)

I. Filterpresse für Laboratorien.

Während in der chemischen Industrie die Filterpressen die allerausgedehnteste Anwendung finden, haben dieselben sich in den Laboratorien nur wenig Eingang verschaffen können. Der Hauptgrund hierfür liegt wohl darin, dass die Arbeiten in den wissenschaftlichen Laboratorien von Tag zu Tag wechseln, die Pressen daher für jede neue Operation sorgfältig gereinigt werden müssen, während in den Fabriken immer derselbe Niederschlag getrennt wird, eine Reinigung der complicirten Kanäle dann nicht in Frage kommt. Ausserdem sind bei den Arbeiten im Laboratorium in der Mehrzahl der Fälle saure oder stark alkalische Flüssigkeiten in Anwendung, denen metallene Apparate unter dem gleichzeitigen Einfluss der Luft wenig widerstehen.

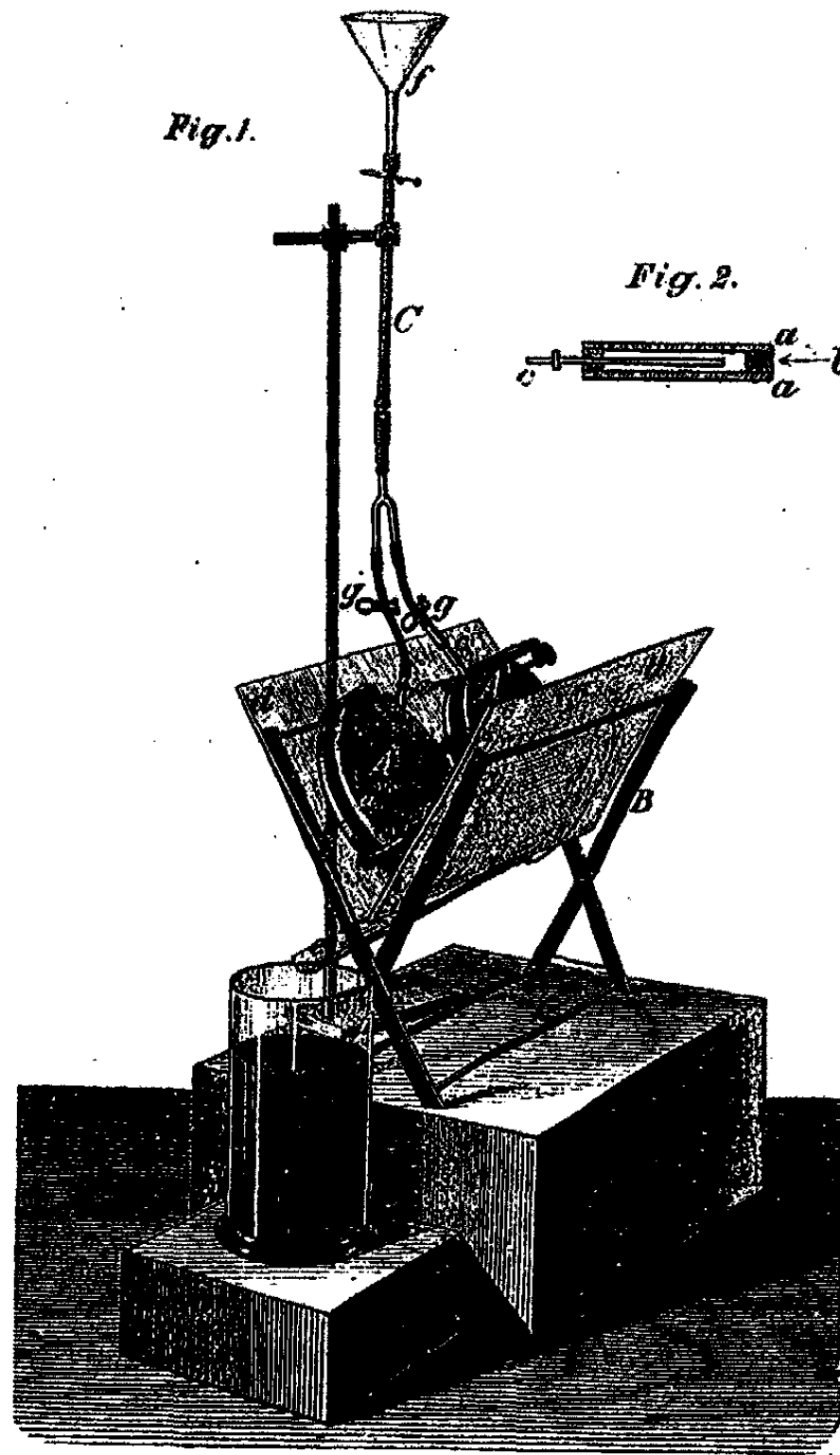
Von einer Filterpresse für Laboratorien muss man verlangen, dass dieselbe sich sehr leicht reinigen lässt und dass alle Theile, welche mit den Flüssigkeiten in Berührung kommen, entweder aus Glas, Porzellan oder Gummi hergestellt sind. Nebenstehende Zeichnung Fig. 1 giebt die Einrichtung eines derartigen Apparates. Derselbe besteht aus den eigentlichen Filtern *A*, dem Filterbock *B* und der Druckleitung *C*. Die Filter sind zusammengesetzt aus durchlochtem Porzellanplatten *a* Fig. 2 und dem dazwischen liegenden Gummiring *b*. In dem Gummiring ist in ein seitliches Loch eine etwa 1 Centimeter weite Glasröhre *c* eingeschoben, an welche sich die Druckleitung *C* anschliesst.

Als Träger der Filter dient ein eisernes, sägebockartiges Gestell, in welchem zwei starke Glastafeln *d* eingelegt sind, unter denen eine Glasrinne *e* entlang läuft.

Die Glasrinne ist aus einer etwa 40 mm weiten Glasröhre dadurch hergestellt, dass man diese der Länge nach in zwei Theile gesprengt hat. In den so gebildeten Bock kommen die Filter in der Weise zu liegen, wie es Fig. 1 zeigt (siehe Fig. 1 u. 2 auf Seite 1435).

Soll der Apparat benutzt werden, so nimmt man die Filter auseinander, legt auf die Porzellanplatten zuerst ein grobes, passend geschnittenes Stück Leinwand, dann ein Stück Fliesspapier, hierauf den Gummiring, dann wieder ein Stück Fliesspapier, ein zweites Leintuch, und endlich die zweite Porzellanplatte. Das ganze schraubt man mit 4 eisernen Schrauben, über welche Gummischuhe gezogen sind, zusammen. Zum Schutz der Porzellanplatten bringt man unter die

Pressschrauben ein Stück Holz oder Hartgummi. Auf diese Weise ist eine Zelle gebildet, welche an 2 Seiten durch filtrierende Flächen geschlossen ist.



Diese Zelle steht durch die Glasröhre *c* mit einer aus Glas und Gummi hergestellten Druckleitung *C* in Verbindung, deren Länge etwa 2—3 Meter betragen muss. Verfügt man über die Räumlichkeit, welche direct über dem Laboratorium gelegen ist, so führt man die Druckleitung am Besten in dieselbe durch ein etwa 1 Centimeter weites in die Decke gebohrtes Loch. Das Ende der Druckleitung

wird durch einen grossen Trichter *f* gebildet, die Leitung selbst hängt frei im Raume. Will man filtriren, so giesst man die betreffende Flüssigkeit mit dem Niederschlag in den Trichter. Es werden dann alle festen Theilchen im Filter zurückgehalten, die Flüssigkeit läuft an den Glastafeln herunter in die Rinne und von da in ein untergestelltes Gefäss. Man erhält so im Anfang einen ganz starken Strahl der filtrirenden Flüssigkeit, so dass die Arbeit sehr wenig Zeit beansprucht. Ist eine Zelle mit Niederschlag gefüllt, so fängt die Flüssigkeit an langsamer zu filtriren, bis dieselbe nur noch in einzelnen Tropfen abläuft. Man hat es vollkommen in der Gewalt, den Niederschlag in mehr oder weniger harten Kuchen abzupressen, je nachdem man den Filtrirprocess früher oder später unterbricht. Soll der Niederschlag vollständig ausgewaschen werden, so ist es unzweckmässig ganz dichte Kuchen herzustellen, da diese sich wegen ihrer Schwerdurchdringbarkeit für Flüssigkeiten schlecht auswaschen lassen. Man unterbricht dann am Besten die Filtration in dem Momente, wo die anfangs im zusammenhängenden Strahl durchlaufende Flüssigkeit sich in einzelne Tropfen auflösen beginnt. In diesem Fall klemmt man die Druckleitung mittelst eines Quetschhahnes *g* ab, entfernt hierauf das Filter von derselben, zieht die Glasröhre *c* so weit zurück, dass dieselbe oben noch in dem Gummiring steckt und befestigt sie an einer anderen Leitung für destillirtes Wasser. Durch das Zurückziehen der Röhre entsteht in dem Niederschlag ein Drainage-Kanal, von welchem aus das destillirte Wasser leicht den ganzen Presskuchen durchdringt, vorausgesetzt, dass man denselben nur nicht hat zu fest werden lassen.

Es ist sehr zweckmässig, zwei solche Apparate zu verwenden; in dem einen wird dann immer filtrirt, in dem anderen ausgewaschen.

Die Gummiringe werden, wenn sie nicht in Gebrauch sind, in einem Topf unter Wasser aufgehoben; sie halten sich dann Jahre lang, ohne hart zu werden.

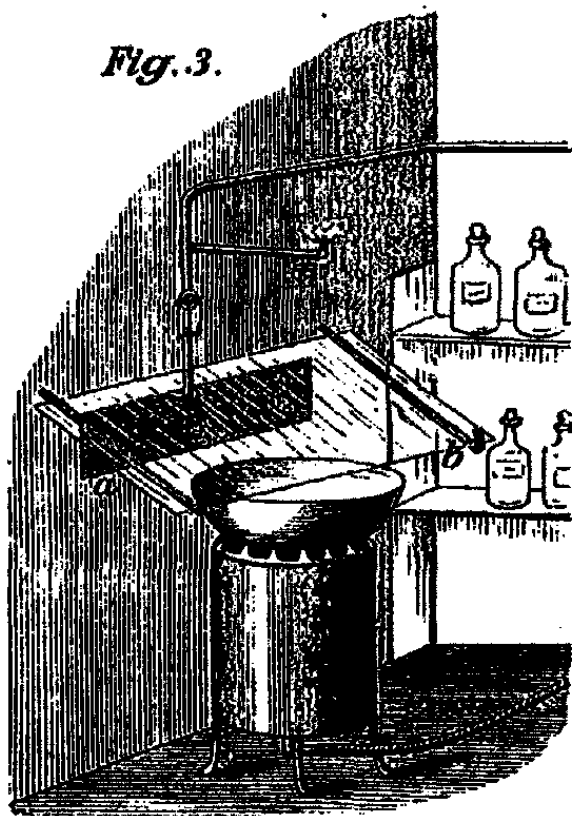
## II. Abzüge für giftige Gase.

Eines der schwierigsten Probleme in Lehlaboratorien ist die Reinhaltung der Luft. In warmen Klimaten und im Sommer kann man durch Oeffnen der Fenster und durch Arbeiten im Freien eine gute Luft im Laboratorium herstellen. Weniger leicht ist es, wenn alle Arbeiten im Haus ausgeführt werden müssen. Der einzige Weg, welcher dann übrig bleibt, ist, für eine möglichst grosse Zahl guter Abzüge zu sorgen. Die sicherste Ventilation gewähren warme Schornsteine. Es ist ein entschiedener Fehler, die Essen in die Aussenmauern des Hauses zu legen, da sie dann kälter als der Raum sind, also nur ziehen, wenn durch Gas oder Dampf künstlich Zug darin

erzeugt wird, während ein Schornstein, der in der Innenmauer eines geheizten Raumes liegt, immer seine Schuldigkeit thut.

Die Mehrzahl der in den Laboratorien vorhandenen Abzüge bestehen aus grossen Kästen, die vorn eine Thür oder ein Schiebefenster haben und oben ventilirt werden. Die so gebildeten Kammern sind meist etwas dunkel, so dass es schwierig ist, darin zu arbeiten. Die fraglichen giftigen Gase erfüllen erst den Abzug und werden dann herausventilirt. Man kommt dadurch in die Lage, dass die entwickelten Dämpfe, welche aus einer Schale, Kochflasche oder irgend einem anderen Apparat entweichen und nur wenige Cubikcentimeter pro Minute betragen, auf viele hundert Liter verdünnt werden. Während nun der Schornstein mit Leichtigkeit im Stande sein würde, einige hundert Cubikcentimeter irgend eines Gases pro Minute abzuführen, vermag er die grossen Luftvolumen nicht mehr genügend anzusaugen, die Abzüge rauchen daher selbst aus allen Spalten; der Zweck wird nicht erreicht.

Die Abführung gelingt sicher, wenn man eine Einrichtung anwendet, welche die Figur 3 zeigt. Hierbei ist in den Schornstein



ein schmaler Schlitz *a* eingehauen und vor diesem aus T-Eisen ein Eisenstab *b* befestigt, welcher als Träger von wegnehmbaren Glasplatten dient. Die Abdampfschalen werden direct an die Abzugsöffnung unter die Glasplatten gestellt, wodurch eine vollständige Entfernung aller Gase und eine sehr beschleunigte Verdampfung erreicht wird, weil die gesammte Luft, welche der Schornstein ansaugt, über die Flüssigkeit streichen muss.

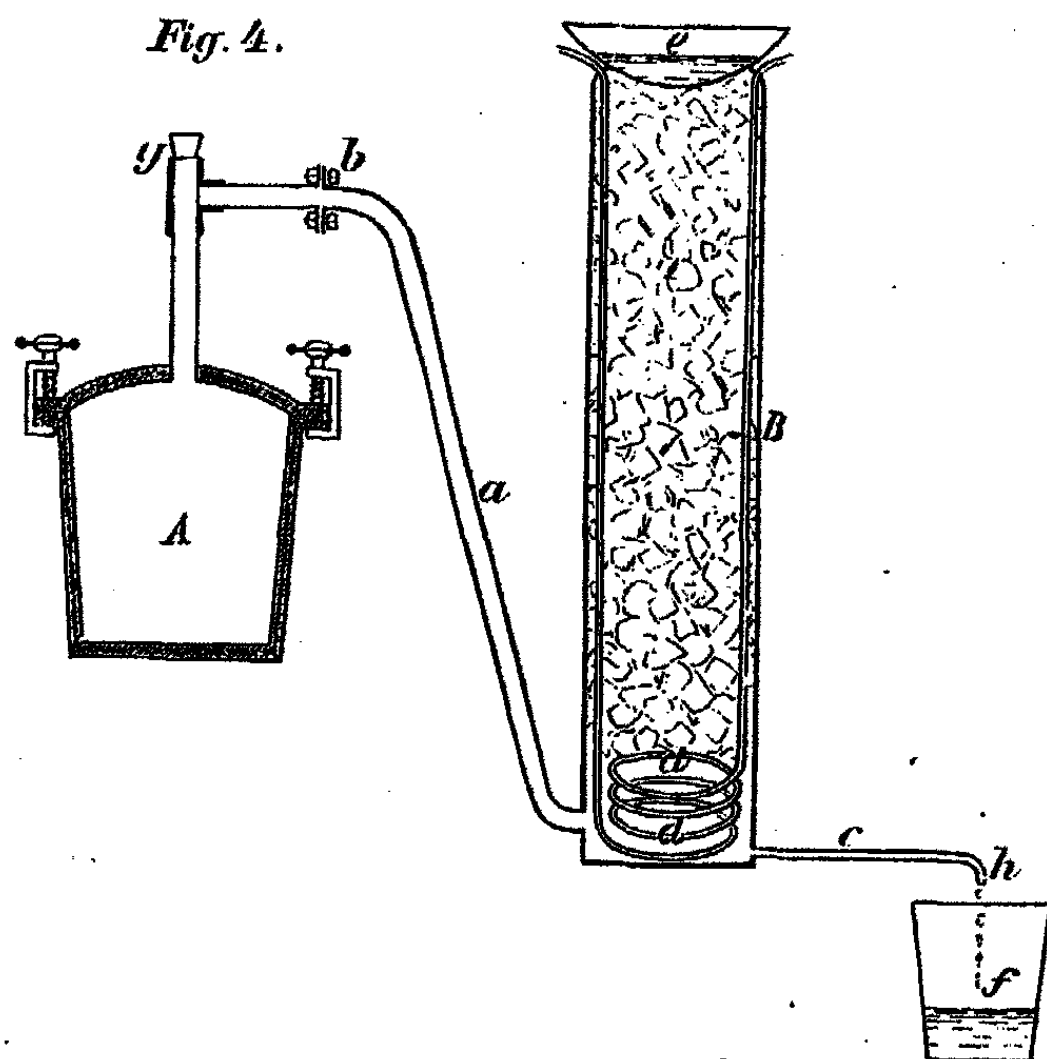
### III. Apparat zur Darstellung von Fluorwasserstoff- und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Wegen der nahen Verwandtschaft des Fluors zum Glas bietet die Darstellung der Fluorverbindungen besondere Schwierigkeiten. Man benützt in den Laboratorien daher meist Apparate aus Blei oder Platin.

Bleigefässe würden dem Zweck genügend entsprechen, wenn dieselben nicht zu leicht schmelzbar wären, die Platinapparate sind zu teuer.

Ich habe gefunden, dass man die fraglichen Operationen ganz gut in eisernen Töpfen ausführen kann, vorausgesetzt, dass man nur concentrirte Schwefelsäure zur Zersetzung verwendet. Seit längerer Zeit bediene ich mich in meinem Laboratorium nebenstehend gezeichneten Apparates zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure.

Fig. 4. Derselbe besteht aus einem gusseisernen Topf *A* mit aufgeschliffenem Deckel, welcher durch 4 Klemmschrauben fest aufgedrückt werden kann. In dem Deckel ist eine etwa 30 mm weite, eiserne



Gasleitungsröhre eingesetzt, welche bei *b* durch eine Flantsche mit dem Bleirohr *a* und dadurch mit dem bleiernen Absorptionsapparat *B* in

Verbindung steht; bei *g* ist das Rohr mit einem Dreiwegstück versehen, dessen eine Oeffnung durch einen Kork verschlossen ist.

Der Absorptionsapparat besteht aus einem einfachen, etwa 15 cm weiten und 70 cm hohen Bleicylinder, welcher am Boden ein etwa 1 cm weites Ablaufrohr *c* hat. In dem Bleicylinder liegt eine Kühlschlange *d*, welche aus einem etwa 5 mm weiten Bleirohr zusammengerollt ist, aller übrige Raum ist mit groben Holzkohlenstücken ausgefüllt.

Beim Gebrauch beschickt man den eisernen Topf mit 1 kg gemahlenem Flusspath und 1 kg concentrirter roher Schwefelsäure, rührt die Masse gut um und erhitzt am besten über freiem Feuer.

Man giesst dann in eine auf den Absorptionscyliner gestellte Bleischale *e*, in deren Boden einige Löcher gestochen sind, etwa 750 ccm Wasser und stellt bei *f* ein Gummi- oder Bleigefäss unter. Durch die Kühlschlange lässt man einen starken Strom kalten Wassers laufen. Das Wasser vertheilt sich aus der Bleischale auf die Holzkohlen und fließt über diese dem Fluorwasserstoffgas entgegen, die gebildete Flusssäure sammelt sich in dem Gefäss *f*. Hört das Tropfen bei *h* auf, so giesst man die abgelaufene Flusssäure wieder zurück nach *e* und wiederholt dies so lange, bis der eiserne Topf zum schwachen Rothglühen gebracht ist. Nach dem Erkalten findet man beim Oeffnen des eisernen Topfes eine kaum noch sauer reagirende, trockene Masse von Gyps, die sich mit einem eisernen Meißel sehr leicht herausstechen lässt.

Vielfache Versuche, die so gewonnene rohe Flusssäure zu reinigen, bei welchen ich alle vorgeschlagenen Methoden durchprobirte, lehrten, dass die einfachste Art darin besteht, dass man die rohe Flusssäure in 2 Hälften theilt, den einen Theil mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction absättigt, dann wieder mit dem andern Theil zusammengiesst und hierauf in einer Platinschale eindampft.

Es scheidet sich beim Concentriren Fluorwasserstofffluorammon ab; ist dieser Punkt erreicht, so lässt man erkalten und trennt die Krystalle von der Mutterlauge durch Filtration in einem mit Wachs überzogenen Glas- oder einem Guttapercha-Trichter. Durch zweimaliges Umkrystallisiren gelingt es leicht, dieses Salz chemisch rein herzustellen, welches sich in einem Holz- oder Papierkasten ohne Veränderung aufbewahren lässt.

Mit demselben Apparat lässt sich auch Kieselfluorwasserstoffsäure darstellen; man befestigt dann nur an die Flantsche *b*, mittelst eines Korkes, eine rechtwinklig gebogene, weite Glasröhre. Ist die Glasröhre wenigstens 18 mm weit im Lichten, so ist es nicht nöthig, das entwickelte Fluorsilicium unter Quecksilber austreten zu lassen, da der Gasstrom leicht im Stande ist, das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat heraus zu treiben, auch wenn man die Glasröhre direct in Wasser

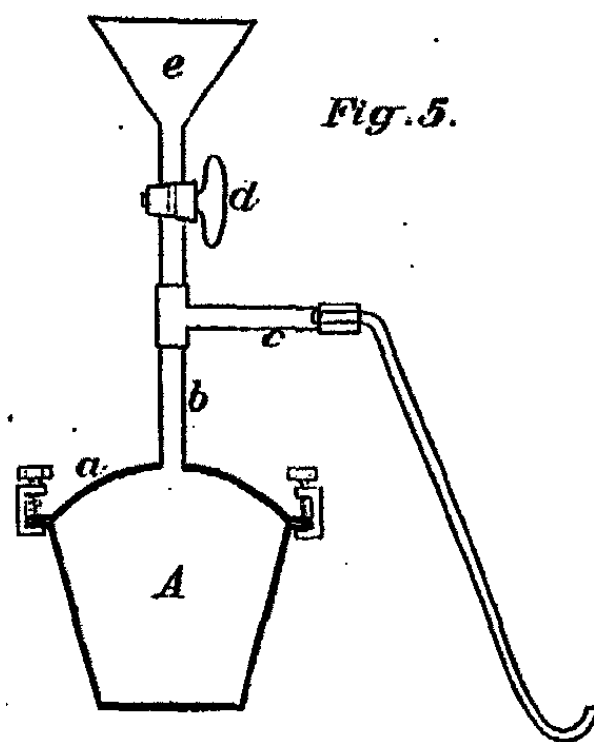


taucht. Ich habe gefunden, dass die Entwicklung von Fluorsilicium am besten geht, wenn man auf 1 kg Flusspath  $1\frac{1}{2}$  kg Sand und 2 kg concentrirte Schwefelsäure verwendet.

#### IV. Apparat zur Sauerstoffentwicklung.

Während meines Aufenthaltes in New-York im Jahre 1881 habe ich einen Apparat zur Sauerstoffentwicklung gesehen, welcher wohl verdiente, allgemein eingeführt zu werden. Leider konnte ich nicht erfahren, wer der Erfinder desselben ist.

Der fragliche Apparat besteht aus einem gusseisernen Ent-



wicklungsgefäß A, Figur 5, mit aufgeschliffenem Deckel a, welcher durch Schrauben unter Zuhilfenahme einer Dichtung aus Asbestpappe gasdicht aufgedrückt werden kann. In dem Deckel ist ein etwa 30 mm weites, eisernes Gasleitungsrohr b eingesetzt, welches seitlich ein Zweigrohr c hat und den grossen Hahn d und Trichter e trägt. Die Bohrung des Hahnes muss wenigstens 20 mm weit sein. Das Rohr c wird durch einen Gummschlauch oder eine Glasröhre mit dem Gasometer in Verbindung gesetzt, welcher den entwickelten Sauerstoff aufnehmen soll.

Um die Arbeit zu beginnen, schüttet man durch den Trichter etwa 50 g chlorsaures Kali in den Apparat und bringt denselben dann über eine Gasflamme oder ein Kohlenfeuer. Man schliesst den Hahn, so bald sich in dem Trichter mit einem glimmenden Span Sauerstoff nachweisen lässt. In dem Moment, wo die Sauerstoffentwicklung anfängt schwächer zu werden, was man nach dem aus dem Gasometer ausfliessenden Wasser leicht beurtheilen kann, öffnet man den Hahn für einen Augenblick und schüttet wieder 50 g chlorsaures Kali ein; man fährt in dieser Weise fort, bis der Gasometer gefüllt ist.

Diese Art der Arbeit bietet den Vortheil, dass nie grosse Massen von chlorsaurem Kali auf ein Mal erwärmt werden. Nach kurzer Zeit ist so viel Chlorkalium gebildet, welches als Verdünnungsmittel wirkt, dass man selbst bei ganz stürmischer Entwicklung keinerlei Gefahr läuft.

**293. Fr. Rüdorff: Ueber einige Verbindungen des Arsen-  
trioxydes.**

(Eingegangen am 22. Mai.)

In dem jüngst erschienenen Hefte von Liebigs Annalen 228. Band, S. 72 theilen die Herren Schiff und Sestini<sup>1)</sup> mit, dass sie die früher von Emmet und Harms dargestellten Verbindungen von Arsen-trioxyd mit Jodkalium einer neuen Untersuchung unterworfen haben. Sie erhielten ein Pulver von der Zusammensetzung  $(4\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{KJ}) + (4\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O})$  und ebenso die Verbindung  $4\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{KBr}$ . Eine analoge Verbindung von Chlorkalium zu erhalten, gelang ihnen nicht.

Da ich mich seit einiger Zeit mit dem Studium dieser und ähnlicher Verbindungen beschäftige, so bemerke ich vorläufig, dass die Chlorverbindung sich bei langsamem Abkühlen einer Auflösung von 10 g Chlorkalium und 50 g käuflichen Kaliumarsenits in 200 ccm warmem Wasser als krystallinisches Pulver ausscheidet, welches unter dem Mikroskop die Form sehr zierlicher, sechseckiger Blättchen zeigt, und dessen Zusammensetzung durch die Formel  $2\text{KCl} + 2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ausgedrückt werden kann. Beim Vermischen einer 10 procentigen Lösung von Chlorkalium mit einer 50 proc. Lösung von Kaliumarsenit zu gleichen Volumen scheidet sich nach einiger Zeit bei Zimmertemperatur dieselbe Verbindung in hexagonalen Blättchen aus. Auch die auf ähnliche Weise erhaltenen Verbindungen mit Brom- und Jodkalium zeigen die Form von hexagonalen Blättchen, resp. hexagonalen Säulen mit Endfläche. Nach Abschluss meiner Versuche werde ich zeigen, dass die bisher beobachteten hierhergehörigen Körper Gemenge gewesen sind.

**294. F. Hufschmidt: Zur volumetrischen Stickstoffbestimmung.**

[Aus dem unorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 26. Mai.)

In letzterer Zeit habe ich viele Bestimmungen von Stickstoff nach der Dumas'schen Methode ausgeführt; und in Folge der dabei von Substanzen bekannter Zusammensetzung erhaltenen zu hohen Resultate habe ich mich bemüht, die Fehlerquelle zu beseitigen, welche durch die dem Inhalte der Verbrennungsröhren nach scheinbarer Verdrängung noch adhärende Luft bedingt ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 262, Ref.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die ausschliesslich mit Natriumhydrocarbonat oder Mangancarbonat beschickten Röhren bei dem Erhitzen bis zum Schlusse der Kohlensäureentwicklung stets Luft in erheblicher Menge abgaben, und auch ein Evacuiren bis auf 2 mm Quecksilber ein besseres Resultat nicht bewirkte, so habe ich zunächst von der Anwendung Kohlensäure entwickelnder Substanzen im Verbrennungsrohre abgesehen und mit Kohlensäure aus einem besonderen Entwicklungsapparate gearbeitet.

Da von verschiedenen Autoren die Vermuthung ausgesprochen ist, dass der Luftgehalt der aus Marmor entwickelten Kohlensäure von der in den Poren des Marmors eingeschlossen gewesenen Luft herrühre, so habe ich zunächst die Kohlensäure aus einer Natriumcarbonatlösung und Schwefelsäure bei Siedetemperatur dargestellt; aber selbst nach tagelangem Einleiten in Kalilauge blieb im Minimum ein Gehalt von 0.4 bis 0.5 ccm nicht absorbirbaren Gases von drei Litern Kohlensäure zurück.<sup>1)</sup>

Nachdem so constatirt war, dass ein geringer Luftgehalt nicht zu vermeiden ist, selbst wenn feste, poröse Substanzen nicht in Betracht kommen, so habe ich nunmehr die Kohlensäure aus Marmor und Salzsäure, die stets dem Siedepunkte nahe erhalten wurde, entwickelt und dabei wider Erwarten eine luftfreiere Kohlensäure erzielt, als aus Soda und Schwefelsäure. Drei Liter Kohlensäure ergaben durchschnittlich 0.2 ccm in Kalilauge nicht absorbirbares Gas.

Von Thudichum<sup>2)</sup> ist nachgewiesen worden, dass Kupfer nach der Reduction mit Wasserstoff keine Spur dieses Gases zurückhält, wenn es bei voller Gluth durch Kohlensäure verdrängt wird; und bei der beabsichtigten Anwendung des Kohlensäurestromes — zur Entfernung der adhärirenden Luft — bin ich von dem Gedanken ausgegangen, dass Kupferoxyd in einer solchen Atmosphäre geglüht und abgekühlt in gleicher Weise von Luft zu befreien sein werde.

Der Versuch bestätigte diese Annahme durchaus; im Kohlensäurestrom heftig geglühtes und darin erkaltetes Kupferoxyd gab, nachdem es bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft in Berührung gebracht und wieder mit Kohlensäure behandelt worden war, bei späterem Glühen gar keine Luft mehr ab.

Die von mir mit so behandeltem Kupferoxyd nur im Kohlensäurestrom ausgeführten Verbrennungen ergaben gute, nicht mehr zu hoch ausfallende Resultate. Eine solche Verbrennung erforderte durch-

<sup>1)</sup> Der zur Kohlensäureentwicklung dienende Apparat war zuverlässig dicht und ein Eindringen der äusseren Luft in denselben ausser der durch die Entwicklungsflüssigkeiten hindiffundirenden ausgeschlossen.

<sup>2)</sup> Jahresberichte der Chemie 1876, 966.

schnittlich einen Kohlensäurestrom von einer Stunde oder circa drei Liter Kohlensäure; und man hatte deshalb bei dem constatirten Luftgehalte der letzteren von dem gemessenen Gasvolum 0,2 ccm abzuziehen, um zu dem Volum des aus der verbrannten Substanz entwickelten Stickstoffs zu gelangen.

Zum Messen der Gase habe ich einen Apparat benutzt, der eine abgeänderte Form des Zulkowsky'schen Azotometers darstellt. Die Abänderung besteht darin, dass das Absperrventil nicht mehr besonders eingeschaltet zu werden braucht und dass der Wechsel der einströmenden Gase bequemer entweder nach der geschlossenen oder der offenen Röhre bewirkt werden kann.

Die Messröhre und die Regulirungsröhre sind mit einer 90 bis 92 mm langen und 10 mm im Lichten weiten Glasröhre vermittelt dickwandigen Gummischlauches communicirend verbunden. An die Verbindungsröhre ist unten eine plattgedrückte Kugel angeblasen, welche ihrerseits, ebenfalls unten, die nach aufwärts gebogene Einströmungsröhre für die in den Apparat gelangenden Gase trägt. Es ist wesentlich, dass die Mündung der Einströmungsröhre nicht diametral der Oeffnung gegenüberliegt, durch welche die Gase aus der Kugel austreten; in Beziehung auf den letzteren Punkt muss die Einströmung um circa 4 mm nach der Seite hin entfernt sein, an welcher sich die Messröhre befindet. Die Kugel ist soweit mit Quecksilber gefüllt, dass dasselbe bis zur Mündung in die Verbindungsröhre reicht, wenn die Messröhre senkrecht unter der eingeschraubten offenen Röhre hängt.

Es ist leicht zu erkennen, dass das so geschaffene Ventil stets functioniren muss, in welche Lage zu einander die Messröhre und Regulirungsröhre bei dem Gebrauche auch kommen mögen. Durch einfaches Heben oder Senken in verticaler Richtung von einer der beiden eingeschraubten Röhren kann man dann leicht den Eintritt der Gase entweder nach der Messröhre oder der offenen Röhre hin bewirken. Zur Entfernung der Luftblasen lässt man die Messröhre senkrecht herunter hängen.

Zur bequemeren Ablesung ist an der Messröhre und an der Regulirungsröhre oben vermittelt gut schliessender Gummiringe je ein in der Mitte um 45° gebogenes, circa 10 cm langes und 5 mm weites, an beiden Enden offenes Glasröhrchen befestigt, welche an den unten abstehenden Enden durch einen Kautschukschlauch verbunden werden können. Auf der Messröhre und auf der offenen Röhre sind genau dieselben Längsabtheilungen, entstanden durch Eintheilung der Messröhre in Cubikcentimeter, aufgetragen. Bei der Ablesung werden nun die beiden gebogenen Glasröhrchen verbunden, und mit Hilfe der

Menisken einer in diese Röhre gegebenen Flüssigkeit kann man leicht und sicher gleichbezeichnete Theilstriche der beiden Röhren in die Horizontale bringen und durch Ablassen der Kalilauge aus dem Hahn der Regulirungsröhre bis zu gleichen Theilstrichen der Röhren eine sichere Ablesung des Gasvolums vornehmen.

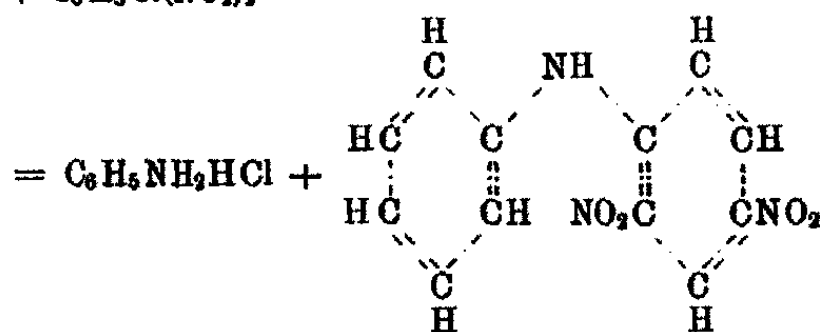
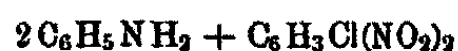
Aachen, den 22. Mai 1885.

296. Friedrich Jourdan: Neue Synthesen von Derivaten des Hydroacridins und Acridins.

[Mittheilung aus dem Privatlaboratorium des Verfassers in Mainz.]

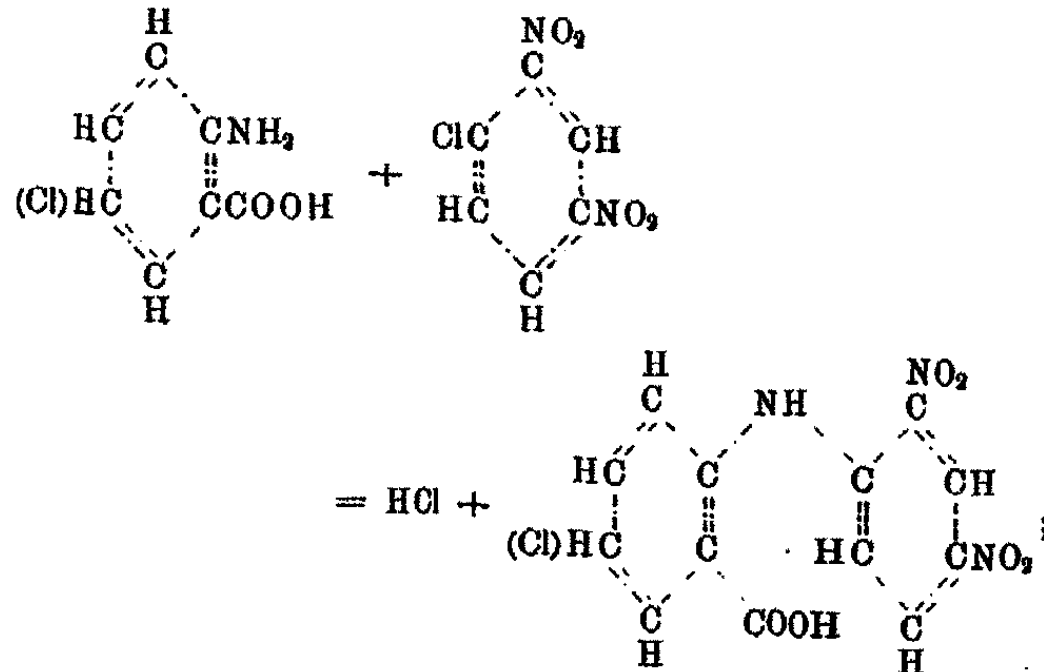
(Eingegangen am 23. Mai.)

Bekanntlich kommt gewissen, im Kerne substituirten Nitro- und Halogennitroverbindungen der aromatischen Reihe die Fähigkeit zu, das Halogen oder die Nitrogruppe mit ausnehmender Leichtigkeit gegen andere Elemente oder Gruppen auszutauschen. Eingehender studirt wurde dieses Verhalten bereits bei den entsprechenden Benzolderivaten, und zwar hat es sich gezeigt, dass die Beweglichkeit des Halogens oder der Nitrogruppe im innigen Zusammenhange steht zu dem Vorhandensein einer weiteren, in der Orthostellung befindlichen Nitrogruppe. So reagirt z. B. das Chlordinitrobenzol der Stellung 1 : 2 : 4 leicht mit Aminen, z. B. Anilin nach folgender Gleichung:



unter Bildung eines nitrirten Diphenylamins. Ich habe nun diese Reaction auf Amidocarbonsäuren ausgedehnt, zunächst auf diejenigen der aromatischen Reihe, in welchen das Carboxyl zur Amidogruppe in der Orthostellung steht, wie Anthranilsäure und die Hübner'sche Metachlororthoamidobenzoësäure. Bringt man diese beiden Säuren unter geeigneten Bedingungen mit Chlordinitrobenzol zusammen, so gelangt man zu Körpern, welche sich auffassen lassen als Diphenyl-

amincarbonsäuren, in welchen die Carboxylgruppe zum Imidstickstoff die Orthostellung einnimmt. Die Constitution derselben ist festgestellt durch die Bildungsweise:



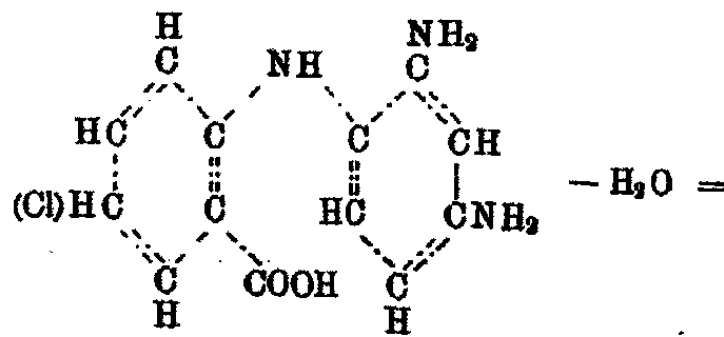
es sind unsymmetrische Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäuren.

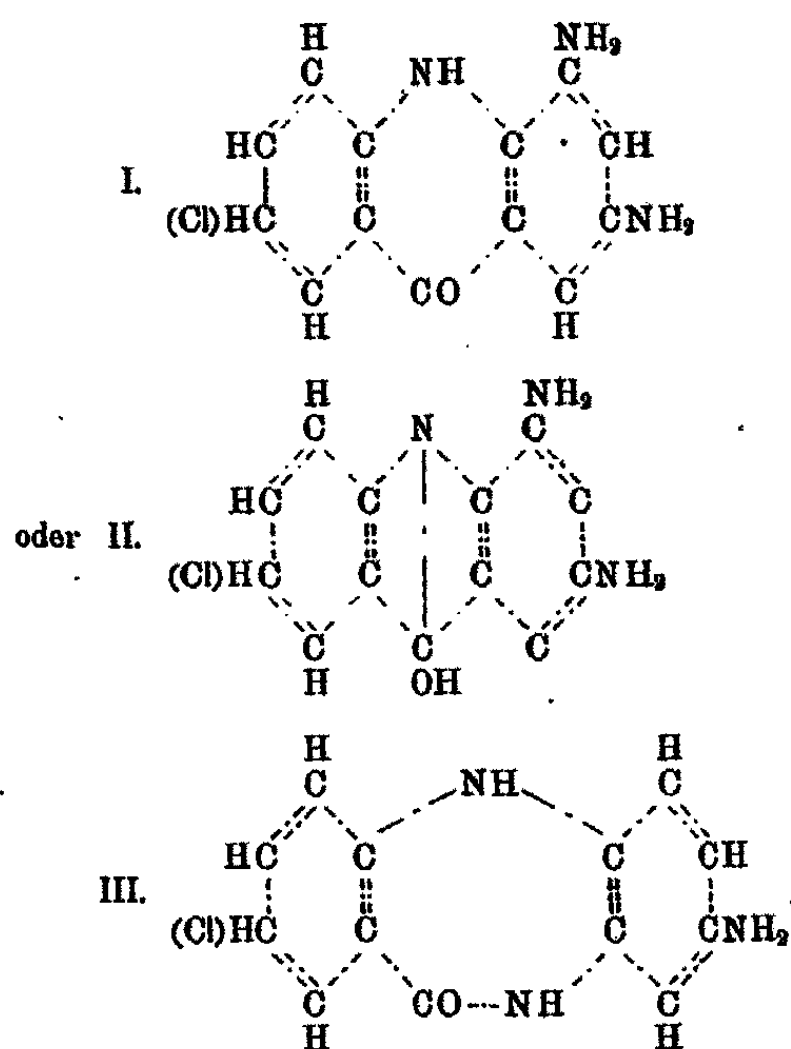
Die im Folgenden geschilderten Synthesen basiren nun auf der leichten Condensationsfähigkeit dieser Carbonsäuren zu Derivaten des Acridins oder Hydroacridins, deren jeweilige Entstehung von den dabei obwaltenden Bedingungen abhängig ist.

1. Durch Behandlung der Dinitrodiphenylamin-carbonsäure oder deren Chlorderivat mit Reductionsmitteln, wie Zinnchlorür und Salzsäure u. s. w. sollte man in erster Linie das entsprechende Amido-derivat erwarten. Das ist indessen keineswegs der Fall; es findet zu gleicher Zeit noch ein anderer Vorgang statt: unter glatter Abspaltung von 1 Molekül Wasser hat sich das Zinndoppelsalz einer Base gebildet, welche keine saure Natur mehr besitzt, weder von heissen, wässrigen Alkalien gelöst, noch von kochendem, alkoholischen Kali verändert wird und deren Lösungen nicht fluoresciren. Die freie Base sowohl als auch ihre Salze besitzen keine Eigenfarbe.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie in eine isomere gelbe Farbbase umgewandelt.

Der Austritt eines Moleküls Wasser bei der Reduction bietet drei Möglichkeiten der Formulirung:

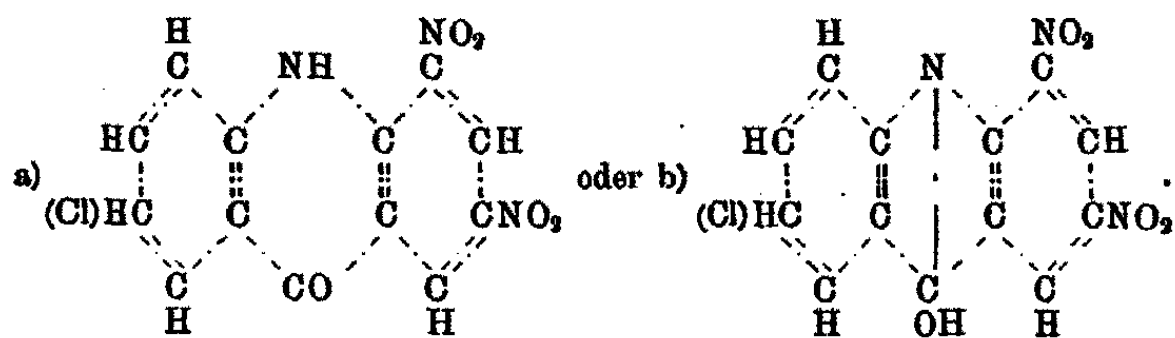




Dass der neuen Base die Constitution der Formel I, also einem Derivat des Hydroacridins entspricht und als Diamidohydroacridinketon bezeichnet werden kann, wird aus dem Folgenden sehr wahrscheinlich werden.

2. Durch Erhitzen der Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäuren mit concentrirter Schwefelsäure auf 110—120° tritt gleichfalls Condensation<sup>1)</sup> ein unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser.

Der Verlauf der Reaction lässt diesmal nur die Wahl zwischen den beiden Formeln a und b:



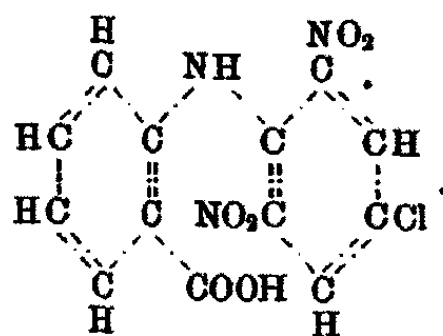
<sup>1)</sup> Die Schwefelsäure bewirkt bei der Condensation der Dinitrodiphenylaminocarbonsäure zugleich den Eintritt einer Sulfogruppe, bei Anwendung der Chlordinitrodiphenylaminocarbonsäure findet derselbe nicht statt.

Nun aber liefern diese Nitrocondensationsproducte bei der Reduction mittelst Zinnchlorür und Salzsäure Basen, die isomer und total verschieden sind von den oben beschriebenen, durch directe Reduction der Dinitrodiphenylaminocarbonsäuren erhaltenen. Sie bilden keine Doppelsalze mit Zinnchlorür, sondern scheiden sich direct als Chlorwasserstoffverbindungen in gelbbraunen, compacten Kryställchen ab. Die in Gestalt der Sulfosäure erhaltene Base bildet unter gewöhnlichen Umständen keine Salze mit Säuren und ist unlöslich in Wasser. Die aus dem chlorhaltigen Condensationsproduct entstehende Base enthält keine Sulfogruppe und löst sich mit intensiv gelber Farbe in Wasser, woraus sie durch Ammoniak in gelben Flocken gefällt wird. Natronlauge bringt die freie Base sofort wieder in Lösung, was mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart einer Hydroxylgruppe hindeutet. Die alkoholischen Lösungen der freien Base sind intensiv gelbbraun gefärbt und zeigen prächtige, hellgrüne Fluorescenz. Offenbar müssen solche Verbindungen als ächte Acridinderivate betrachtet werden und zweifellos der Formel b analog constituirt sein.

Demnach ist für die Nitrocondensationsproducte, aus welchen letztere Basen hervorgegangen sind, die Structurformel b anzunehmen. Diese Verbindungen sind daher als Oxyacridine zu bezeichnen.

Für die Basen, welche durch directe Reduction aus den Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäuren entstehen, bliebe somit noch die Wahl zwischen Formel I und III übrig. Ein indirecter Beweis für die Formel I ist mir nun insofern gelungen, als ich die Unmöglichkeit einer Anhydridbildung im Sinne der Formel III experimentell feststellte.

3. Durch Combination von Anthranilsäure mit dem Dichlor-dinitrobenzol  $\overset{1}{\text{Cl}} : \overset{4}{\text{Cl}} : \overset{2}{\text{NO}_2} : \overset{6}{\text{NO}_2}$  erhält man eine Chlordinitrodiphenylaminorthocarbonsäure folgender Constitution:



In dieser Verbindung befinden sich beide Nitrogruppen desselben Benzolkerns in der Orthostellung zum Imidstickstoff; damit ist aber eine Kohlenstoffcondensation von vornherein ausgeschlossen.

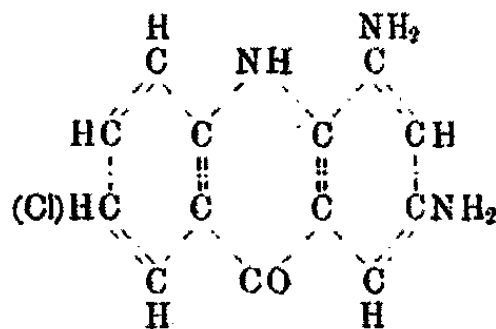
Die Reduction dieser Nitrosäure unter den bereits angegebenen Verhältnissen kann blos zur Amidosäure oder deren Anhydrid führen. In der That ist nun das erstere der Fall: die erhaltene Verbindung



hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften einer Amidocarbonsäure. Ammoniak und Alkalicarbonate nehmen sie leicht auf. Aus den Lösungen bewirkt Essigsäure im Ueberschuss wieder ihre Abscheidung. Beim Erhitzen der Säure für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure tritt Kohlensäureabspaltung ein.

Durch Behandlung der Amidosäure in ähnlicher Weise, wie E. Fischer und Kuzel die Aethyl-Hydrazinzimmtsäure<sup>1)</sup> in ihr inneres Anhydrid überführten, konnte kein gleiches Resultat erhalten werden.

Es gelang mir nicht bei dieser Säure den siebengliedrigen Carbo-styryl ähnlichen Ring herzustellen, wie er sich in Formel III vorfindet. Nach Alledem muss daher den Basen, welche durch directe Reduction unter Wasserabspaltung aus den Dinitrodiphenylaminocarbonsäuren entstehen, die Structurformel I

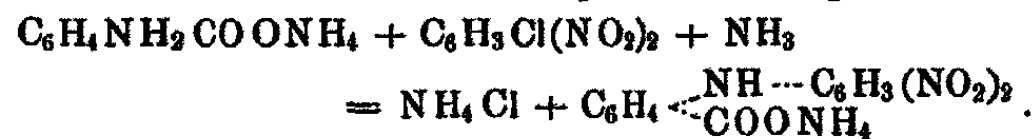


zugesprochen werden.

Weitere theoretische Folgerungen, einmal in Bezug auf die bereits bekannten Synthesen von Chinolin- und Acridinderivaten, dann hinsichtlich der Frage der Constitution des Pyridinringes resp. des  $\gamma$ -Oxypyridins und  $\gamma$ -Oxychinolins, sollen am Schlusse des experimentellen Theiles dieser Arbeit ihre Stelle finden.

#### Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäure.

Löst man molekulare Mengen von Anthranilsäure und Chlordinitrobenzol in Alkohol unter Zusatz überschüssigen Ammoniaks und erwärmt unter Rückfluss, so färbt sich die Lösung alsbald dunkelgelbroth und in kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit rubinrothen Kryställchen von starkem Glanz. Dieselben stellen das Ammoniak Salz einer neuen Säure dar, welche nach folgender Gleichung entstanden ist:



Das Ammoniak wirkt hierbei ausschliesslich als Neutralisationsmittel für die gebildete Salzsäure. Die Reaction verläuft quantitativ

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1451.

und bei Anwendung grösserer Mengen mitunter so stürmisch, dass die Entfernung des Wasserbades nothwendig wird; beendet ist dieselbe gewöhnlich in zwei Stunden. Nach dem Erkalten überlässt man das Reactionsgemisch längere Zeit der Ruhe, um möglichst vollkommene Abscheidung zu bewirken und saugt alsdann die Krystallmasse auf einem Trichter gut ab. Durch successives Auswaschen mit Alkohol und Wasser erhält man das Ammoniaksalz der Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäure sofort rein.

Es wurden gewonnen aus

40.5 g Chlordinitrobenzol und 28 g Anthrauilensäure: 63 g Ammoniaksalz,  
33.0 g Chlordinitrobenzol und 23 g Anthrauilensäure: 52 g Ammoniaksalz.

Die Säure selbst wird aus dem Ammoniaksalz in Freiheit gesetzt durch längeres Digeriren in feingepulvertem Zustande mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade. Man gewinnt so ein krystallinisches Product, welches durch Umkrystallisiren aus mit Essigsäure versetztem Alkohol in feinen, orangegebl gefärbten, verfilzten Nadelchen erhalten wird. Die Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäure schmilzt bei 262—264° (uncorr.) zur braunrothen, in dicken Schichten fast schwarz erscheinenden Flüssigkeit, welche durch vorsichtiges Erhitzen zum Theil ohne Veränderung destillirt werden kann; beim raschen Erhitzen auf Platinblech tritt Verpuffung ein. Von kaltem Alkohol und Eisessig wird sie kaum, in der Wärme reichlicher aufgenommen, fast unlöslich ist sie in Wasser, Benzol und Ligroin.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Ber. für $C_{13}H_9N_3O_6$	Gefunden
C	51.48	51.23 pCt.
H	2.97	3.25 „
N	13.86	14.17 „

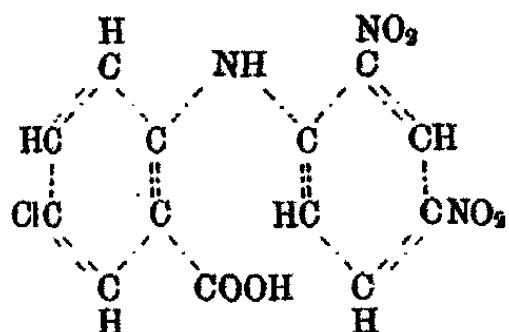
Die saure Natur dieser Verbindung ist gut ausgeprägt. Sie zerlegt die Carbonate der Alkalien mit Leichtigkeit unter Bildung von schön krystallisirenden Salzen, welche durch kalte Essigsäure nicht merklich angegriffen werden. Die Alkalisalze bilden Blättchen, die je nach der Dicke rubinroth bis rothgelb erscheinen. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in der Wärme leichter löslich, beim Erhitzen verpuffen sie. Von den übrigen meist nahezu unlöslichen Metallsalzen, welche durch doppelte Zersetzung erhalten wurden, sind bemerkenswerth das in feinen verfilzten Nadelchen krystallisirende Calciumsalz, ferner die Magnesium- und Bariumverbindung, wovon die erstere hübsche gelbrothe Blättchen, die letztere einen schweren krystallinischen Niederschlag von dunkelzinnberrother Farbe darstellt. Analysirt wurde das Bariumsalz

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.49	18.21 pCt.

Bei der Bariumbestimmung wurde so verfahren, dass man das Salz mit starker Salzsäure zersetzte und im Filtrat in gewöhnlicher Weise das Barium bestimmte.

#### Chlordinitrodiphenylaminorthocarbonsäure.

Dieselbe wurde in analoger Weise erhalten, wie die vorstehend beschriebene Säure, durch Combination der Hübner'schen Metachlororthoamidobenzoessäure mit Chlordinitrobenzol. Die Umsetzung findet hier bedeutend träger statt, aber immerhin noch vollständig. Das gebildete Ammoniak Salz dieser neuen Säure gleicht dem der chlorfreien Säure durchaus. Ihrer Bildungsweise gemäss besitzt sie folgende Constitution:



Die freie, aus Alkohol krystallisirte Säure bildet feine rothgelbe Nadeln, welche ohne Zersetzung bei 280—282° (uncorr.) schmelzen. Vorsichtig auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt sich die Säure in rothgelben Dämpfen; rasches Erhitzen bewirkt Verpuffung. Von den gleichen Lösungsmitteln wird sie noch schwieriger aufgenommen als die chlorfreie Verbindung. Die Elementaranalyse ergab mit der Formel übereinstimmende Werthe:

Ber. für $C_{13}H_6ClN_2O_6$	Gefunden
C 46.22	46.29 pCt.
H 2.37	2.85 >
N 12.44	12.60 >
Cl 10.51	10.32 >

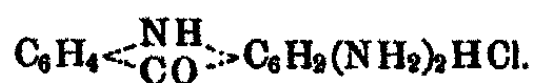
Von den Eigenschaften der Salze dieser Säure lässt sich im Allgemeinen dasselbe sagen, was für diejenigen der chlorfreien Verbindung Geltung hat. Zur Analyse eignete sich am Besten das Calciumsalz, welches aus viel heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Dasselbe wurde durch Salzsäure zersetzt, das Filtrat mit Ammonoxalat gefällt und das Calcium als Carbonat gewogen.

Berechnet	Gefunden
Ca 5.61	5.59 pCt.

#### Diamidohydroacridinketon.

Man übergiesst Zinn mit alkoholischer Salzsäure, erwärmt bis Wasserstoffentwicklung beginnt und trägt die feingepulverte Nitro-

säure in kleinen Portionen ein, achtet aber darauf, dass vor jedem erneuten Zusatz die gelbrothe Farbe der Lösung einem beständigen Blassgelb Platz gemacht hat. Nach beendigter Reduction beseitigt man restirendes Zinn durch Umgiessen der Lösung und destillirt bis Salzsäure überzugehen beginnt. Der Rückstand, welcher nur wenig gefärbt erscheint, nimmt beim Erkalten eine dickliche Beschaffenheit an, ohne indessen Krystalle abzuscheiden. Versetzt man aber mit dem gleichen Volum Wasser, so erstarrt in Kurzem die ganze Flüssigkeit zum farblosen Krystallbrei, welcher das Zinndoppelsalz der neuen Base darstellt. Durch Absaugen und Waschen mit rauschender Salzsäure, in welcher die Verbindung unlöslich, entfernt man überschüssige Zinnlösung und krystallisirt schliesslich aus siedendem Wasser um. Die Chlorwasserstoffverbindung der Base wurde durch Zersetzung der Lösung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen derselben gewonnen. Sie bildet farblose dünne Nadelchen, welche sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Die im Exsiccator über Kalk getrocknete Verbindung ist wasserfrei und enthält auf 1 Molekül der Base 1 Molekül Chlorwasserstoff entsprechend der Formel



Berechnet

13.57

Gefunden

13.62 pCt.

Bei der Chlorbestimmung kann die Chlorwasserstoffverbindung nicht direct mit Silbernitrat gefällt werden, da Zersetzung unter Bildung eines grünschwarzen Niederschlags eintritt; es wurde daher die Base zuvor durch Alkali abgeschieden und im Filtrat das Chlor bestimmt. Die Thatsache, dass in dieser Verbindung auf drei basische Gruppen nur ein Molekül Säure kommt, findet ohne Zweifel darin ihre Erklärung, dass die saure Natur der CO-Gruppen in gewissem Grade zur Abschwächung der Basicität beiträgt.

Zur Darstellung der freien Base zersetzt man die heisse wässrige Lösung der Chlorwasserstoffverbindung mit Ammoniak oder Natronlauge im Ueberschuss. Sie scheidet sich alsdann in schwach gelblich gefärbten platten Nadeln fast vollkommen aus der Lösung ab. Nach dem Auswaschen ist die Verbindung sofort analysenrein. Bei Verwendung der Mutterlauge von der Darstellung der salzsauren Base genügt es zur Reinigung die gefällte Base einmal aus heissem Alkohol umzukrystallisiren. Aus letzterem kann sie durch langsames Verdunsten auch in dicken Prismen erhalten werden. Die exsiccator-trockne Verbindung ergab bei der Analyse zur Formel stimmende Werthe:

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array} C_6H_3(NH_2)_2$	
69.33	69.00 pCt.
4.89	5.30 "

Das Diamidohydroacridinketon schmilzt bei 222—223° und färbt sich dabei bräunlich. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich unter Verkohlung und Entwicklung von Dämpfen, deren Geruch an den der Pyridinbasen erinnert. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, weniger in kaltem, wird kaum aufgenommen von Aether, Benzol und Ligroin, etwas mehr von siedendem Wasser. Sie verändert sich nicht an der Luft. Concentrirte siedende Kalilauge ist ohne Einwirkung, ebensowenig alkoholische. Fortgesetztes Kochen der Chlorwasserstoffverbindung mit concentrirter Salzsäure bewirkt keine Veränderung. Schwach erwärmte concentrirte Schwefelsäure löst die Base auf, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das schwerlösliche Sulfat wieder ab. Stärkeres Erhitzen erzeugt die Sulfosäure der Base, die sich endlich durch andauernde gesteigerte Temperatur in die Sulfosäure des isomeren Diamidooxyacridins umwandelt; hierbei färbt sich die schwefelsaure Lösung intensiv braun-gelb. Uebersättigt man diese Lösung nach dem Verdünnen mit Alkali, so zeigt dieselbe die lebhaft gelbe Farbe der alkalischen Lösungen des Diamidooxyacridins resp. dessen Sulfosäure.

Fügt man zur angesäuerten Lösung der Chlorwasserstoffverbindung Eisenchlorid, so tritt anfänglich intensiv gelbe Färbung auf, in kurzer Zeit geht dieselbe aber in grünschwarz über, worauf schliesslich die Flüssigkeit sich mit ebenso gefärbten Flocken erfüllt. Erhitzt man aber eine verdünnte saure Lösung von überschüssigem Eisenchlorid zum Sieden und giesst hierzu die heisse Lösung der Base, so erscheint eine rothgelbe Färbung, die beim Aufkochen der Flüssigkeit wieder verschwindet; dabei bleibt letztere vollkommen klar.

Ueberschüssiges Kaliumbichromat giebt mit der Lösung der Chlorwasserstoffverbindung eine mennigrothe, ziemlich beständige Fällung, wahrscheinlich das Chromat der Base. Silberlösung bewirkt einen grünschwarzen, flockigen Niederschlag, welcher dem durch Eisenchlorid erzeugten gleicht.

#### Chlordiamidohydroacridinketon.

Das Zinnchlorürdoppelsalz dieser Base erhält man durch Reduction der Chlordinitrodiphenylaminorthocarbonsäure mittelst Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure. Zur Isolirung der freien Base wurde die Zinnverbindung mit überschüssigem Ammoniak zersetzt — die Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff ist wegen der Schwer-

löslichkeit des Zinndoppelsalzes nicht thunlich — mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahirt. Beim Erkalten scheidet sich die Base in glänzenden, der chlorfreien Verbindung ähnlichen Krystallen ab, welche grünlich gefärbt sind. Durch Behandlung mit Thierkohle erhält man dieselbe farblos. Die Base hat die Zusammensetzung  $C_6H_3Cl \cdot \begin{matrix} NH \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ O \end{matrix} \cdot C_6H_2(NH_2)_2$ , welche durch die Analyse bestätigt wird.

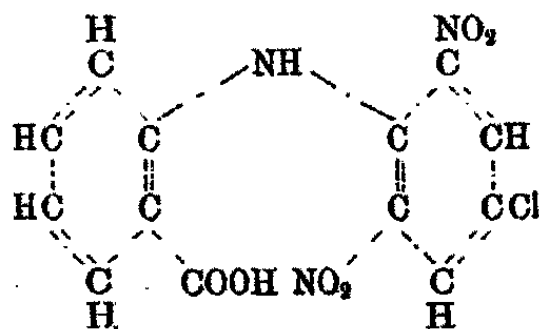
	Berechnet	Gefunden
C	60.12	60.00 pCt.
H	3.85	4.30 »
N	16.18	16.17 »
Cl	13.68	13.88 »

Die Base schmilzt ungefähr bei 230°. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich unter denselben Erscheinungen wie die chlorfreie Verbindung. In kaltem Wasser ist dieselbe fast unlöslich, in heissem leichter. Von heissem Alkohol wird sie schwieriger aufgenommen als die chlorfreie Verbindung, von Aether, Benzol und Ligroin dagegen kaum merklich. Kochende, wässrige und alkoholische Alkalien sind ohne Wirkung. Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt sie dasselbe Verhalten, wie das Diamidohydroacridinketon. Beim längeren Erhitzen damit nimmt die Lösung die braungelbe Farbe der isomeren Oxyacridinderivate an, deren Farbstoffcharacter beim Uebersättigen mit Alkali zu Tage tritt.

Mit Säuren bildet die Base gutcharakterisirte Salze, von welchen das Sulfat äusserst schwer in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, die Chlorwasserstoffverbindung in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter und in rauchender Salzsäure unlöslich ist. Gegen Eisenchlorid zeigt die Lösung des Hydrochlorats durchaus dasselbe Verhalten, wie es bei der chlorfreien Base beobachtet wurde.

Die Fällung, welche überschüssiges Kaliumchromat mit den Lösungen der Base giebt, ist zinnberroth und sehr beständig. Kocht man mit Kaliumchromat und Schwefelsäure, so ist deutlicher Chinongeruch wahrzunehmen.

Chlordinitrodiphenylaminorthocarbonsäure der Constitution:



resultirt aus der Combination von Anthranilsäure mit Dichlordinitrobenzol:



Letzteres wurde gewonnen durch mehrstündiges Erwärmen von Paradichlornitrobenzol (Schmp. 54.5°) mit Salpeterschwefelsäure. Von isomeren Verbindungen wird es getrennt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel Alkohol, welchen man zweckmässig nicht unter 30° erkalten lässt. Hat die Verbindung auf diese Weise einen Schmelzpunkt von etwa 100° erreicht, so genügt einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, um dieselbe in den charakteristischen monoklinen Blättchen vom Schmelzpunkt 104° zu erlangen.

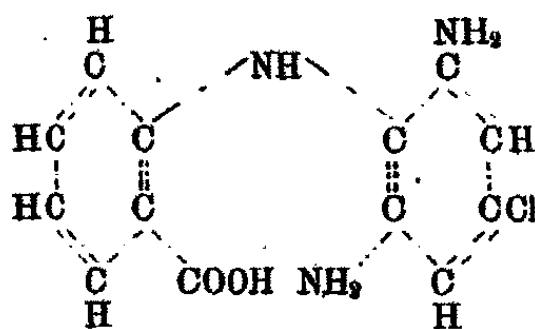
Bezüglich der Umsetzung zwischen Anthranilsäure und Dichlordinitrobenzol ist wohl zu beachten, dass zur Neutralisation zugesetztes Ammoniak nie im merklichen Ueberschuss vorhanden sein darf, da andernfalls der Ammoniakrest sich in secundärer Reaction gleichfalls mit dem beweglichen Chloratom austauscht unter Bildung von Chlordinitranilin. Ferner hat es sich als praktisch erwiesen, die Anthranilsäure in grösserer Menge als der Theorie entspricht anzuwenden. Die Umsetzung ist beendet, wenn sich das auf dem Wasserbade erhitzte Reaktionsgemisch nicht mehr von selbst neutralisirt. In diesem Falle versetzt man nochmals mit etwas Ammoniak, verdünnt mit Wasser und verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade. Die filtrirte dunkelrubinrothe Lösung wird hierauf direct mit Salzsäure gefällt und das krystallinische orangefarbene Präcipitat aus Eisessig umkrystallisirt. In dieser Weise erhält man die Chlordinitrodiphenylaminocarbonsäure in kleinen dicken rubinrothen Prismen von starkem Glanze und grünlichem Flächenschimmer.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$	Gefunden
C 46.22	46.69 pCt.
H 2.37	2.68 »
N 12.44	12.81 »

Diese Chlordinitrodiphenylaminorthocarbonsäure, welche der oben beschriebenen aus Anthranilsäure und Chlordinitrobenzol isomer ist, schmilzt bei 254—256° ohne Zersetzung. Sie löst sich nicht in Wasser, mässig in heissem Alkohol und Eisessig. Mit Alkalien bildet sie gut charakterisirte Salze, welche grössere Löslichkeit besitzen, als die der übrigen Dinitrodiphenylaminocarbonsäuren. Das Barytsalz lässt sich gut aus Wasser umkrystallisiren, die Salze der übrigen schweren Metalle sind meist schwer bis unlösliche Niederschläge.

## Chlordiamidodiphenylaminocarbonsäure:



Die Reduction der Chlordinitrodiphenylaminocarbonsäure muss mit Vorsicht geleitet werden, da leicht durch stürmisch eintretende Reaction der Kolbeninhalt verloren gehen kann. Die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse vermehrt sich noch durch Zusatz rauchender Salzsäure. Durch Absaugen mit der Wasserluftpumpe und Verdrängen der Mutterlauge mittels starker Salzsäure entfernt man das Zinn, presst ab und löst den Krystallkuchen in Ammoniak. Nach dem Filtriren verjagt man durch Kochen den grössten Theil des überschüssigen Ammoniaks und versetzt mit Essigsäure im Ueberschuss. Die Amidosäure scheidet sich daraufhin in kaum gefärbten, verfilzten Nadelchen ab, die einmal aus siedendem Alkohol krystallisirt, nach dem Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse Verwendung fanden:

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	56.22	56.52 pCt.
H	4.32	4.58 »
N	15.13	15.07 »
Cl	12.79	12.60 »

Die Chlordiamidodiphenylaminocarbonsäure erweicht unter Dunkel-färbung bei etwa  $235^\circ$ , bei  $245^\circ$  tritt unter starker Gasentwicklung vollkommene Schmelzung ein. Sie ist schwer löslich in heissem Wasser und Aether, kaum merklich in Benzol und Ligroin. Am besten, wiewohl auch schwierig, wird sie von siedendem Alkohol aufgenommen. Kohlensäure Alkalien und Ammoniak lösen sie mit Leichtigkeit. Das Ammoniaksalz dissociirt beim längeren Kochen in wässriger Lösung unter Abscheidung der freien Säure.

Erwärmt man die Amidosäure mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt Kohlensäureabspaltung ein.

In den Lösungen der Chlorwasserstoffverbindung bewirkt Eisenchlorid eine braunviolette Färbung.

Im Anschluss an diese Versuche beabsichtigte ich zunächst, die beschriebenen Reactionen auch auf andere Amidosäuren, Amido-ketone u. s. w. auszudehnen. Durch im Gange befindliche Untersuchungen ist bereits ersichtlich, dass solche aromatische Amidosäuren, deren Carboxyl nicht in der Orthostellung zur Amidogruppe steht,



mit Chlordinitrobenzol Dinitrodiphenylamincarbonsäuren liefern, welche durch Reduction keine Condensationsproducte ergeben, sondern in die entsprechenden Amidodiphenylamincarbonsäuren umgewandelt werden.

Es ist uns somit ein Mittel an die Hand gegeben, mit Leichtigkeit zu entscheiden, ob einer aromatischen Amidocarbonsäure die Orthostellung zukommt. Zu diesem Zweck ist es nur nothwendig, dieselbe mit Chlordinitrobenzol in mit etwas Ammoniak versetztem Alkohol zu lösen und einige Zeit zum Sieden zu erhitzen. Die gebildete nitrirte Diphenylamincarbonsäure muss dann durch Reduction, falls sie Orthosäure ist, eine Base liefern, welche sich in Alkalien nicht lösen darf; alsdann ist auch die ursprüngliche Amidosäure eine Orthoverbindung.

Der zweite Theil zu vorstehender Arbeit, welcher die, mit den beschriebenen Hydroacridinketonen isomeren Oxyacridinderivate umfasst, soll Gegenstand der demnächstigen Mittheilung werden.

296. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrrolmethylketon.

(Eingegangen am 27. Mai.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir angegeben, dass das Pyrrolmethylketon oder Pseudoacetylpyrrol bei niedriger Temperatur unter der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure Nitroverbindungen bilde, und zwar ohne dass diese Säure, wie dies bei dem grössten Theil der übrigen Pyrrolabkömmlinge, die völlig zerstört werden, der Fall ist, eine oxydirende Wirkung ausübe. Wir haben jetzt das Studium dieser Einwirkung beendigt und sind in der Lage, eine genauere Beschreibung der von uns erhaltenen vier Nitroverbindungen zu geben. Diese vier Körper sind die folgenden:

$\alpha$ -Mononitropyrrolmethylketon  $C_4H_2(NO_2)(C_2H_3O)NH$ ,

Dinitropyrrol  $C_4H_2(NO_2)_2NH$ ,

$\beta$ -Mononitropyrrolmethylketon,

Dinitropyrrolmethylketon  $C_4H(NO_2)_2(C_2H_3O)NH$ .

Der erstere von diesen Körpern, der sich in grösserer Menge bildet, und dessen wir kurz in unserer angeführten vorläufigen Mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 413.

theilung erwähnt haben, ist auch der einzige, der nicht ausgesprochene saure Eigenschaften besitzt, der sich daher völlig mit Aether aus seiner Lösung in Kohlensäurem Natron ausziehen lässt. Alle übrigen drei Verbindungen verhalten sich wie Säuren, d. h. sie lassen sich aus ihrer Lösung in Kohlensäurem Natron nicht mit Aether ausziehen. Auf dieses Verhalten fussend, ist es uns unschwer gelungen eine vorläufige Trennung der in Rede stehenden Körper zu erzielen.

Da wir im Verlauf unserer Untersuchung Gelegenheit hatten, grössere Mengen von Pyrrilmethylketon darzustellen, so gelang es uns, grosse und wohlentwickelte Krystalle zu erhalten, die krystallographisch näher untersucht werden konnten. Die krystallographischen Messungen dieses interessanten Körpers, sowie auch der übrigen weiter unten erwähnten, verdanken wir der Bereitwilligkeit des Herrn Giuseppe La Valle. Die Krystalle des Pyrrilmethylketons wurden durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung erhalten; sie sind fast immer abgeflacht und selten prismatisch.

Krystallform des Pyrrilmethylketons (Pseudoacetylpyrrol).

System: Monoklin

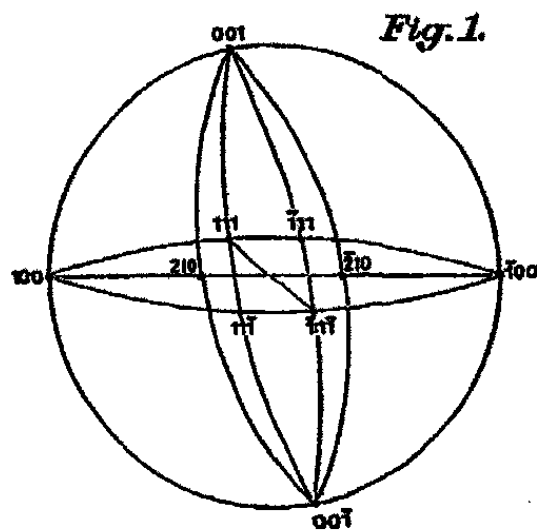
$$\text{Constanten} \begin{cases} \beta = 79^\circ 41' \\ a : b : c = 2.91833 : 1 : 3.01735. \end{cases}$$

Beobachtete Formen: (100), (001), (111), (210), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), Fig. 1.

Spaltbarkeit leicht und vollständig parallel zu (100).

Spitze Bisectrix normal zu (001).

Geneigte positive Dispersion. Die Krystalle waren immer nach der  $y$ -Axe verlängert und nie auf beiden Seiten gut ausgebildet.



In einigen Krystallen hatten die Pinakoide (001) und (100) fast gleiche Ausdehnung, in anderen war das Pinakoid (001) stark entwickelt, so dass die Krystalle tafelförmig ausgebildet waren; die Endigungsflächen waren entweder (111) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) oder auch ausser diesen noch die Flächen (210) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), seltener auch die Fläche ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ).

#### I. $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon.

In eine Reihe von Kölbchen, die äusserlich durch ein Gemisch von Kochsalz und Schnee bis auf  $-18^\circ$  abgekühlt waren und rauchende Salpetersäure enthielten, wurde nach und nach in kleinen Antheilen

feingepulvertes Pyrrilmethylketon, und zwar in jedes Kölbchen nicht mehr als 5 g, eingetragen. Es erfolgt sogleich Lösung unter Wärmeentwicklung, hierbei färbt sich die Salpetersäure rothbraun. Beim Schütteln verschwindet diese Färbung jedoch sogleich wieder.

Nach vollendetem Eintragen wurde die Salpetersäure in viel Wasser, das bis auf 0° abgekühlt war, gegossen. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der gelben Lösung eine Fällung in Gestalt von kleinen, gelben Nadeln des  $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketons ab. Ohne auf diese Abscheidung Rücksicht zu nehmen, wird die ganze Flüssigkeit wiederholt mit Aether behandelt, so lange als der letztere noch irgendwie bemerkenswerthe Mengen von fester Substanz in sich aufnimmt. Die letzten Spuren derselben lassen sich nur schwierig entziehen. Dampft man die wässrige Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so bleibt nur Oxalsäure zurück; dieselbe bildet sich jedoch erst durch das Eindampfen, denn von vornherein enthält die Lösung keine Oxalsäure. Die Aetherlösung, die alle Producte, die sich durch die Reaction gebildet haben, enthält, wird mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt. Die letztere dient zunächst dazu, die Salpetersäure, die im Aetherauszug enthalten war, abzustumpfen, und färbt sich dann, sobald die im Aether enthaltenen Körper sich zu lösen anfangen, stark rothbraun. Man fährt fort mit Soda-lösung zu schütteln und erneuert die Lösung öfter, bis sie nur noch schwach gelb gefärbt wird. Die Aetherlösung enthält jetzt nur das  $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon, die übrigen Körper befinden sich alle in der alkalischen Flüssigkeit, von der wir weiter unten reden werden. Verdampft man die Aetherlösung, die man vorher noch mit Wasser, um die Soda zu entfernen, gewaschen hatte, so bleibt ein krystallinischer, gelbgefärbter Rückstand, der einige Male ans heissem Weingeist unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die mit den für ein Mononitropyrril-

methylketon,  $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{NH} \\ | \\ \text{COCH}_3 \end{array}$ , berechneten übereinstimmen.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
C	46.67	—	46.76 pCt.
H	4.16	—	3.89 >
N	—	18.39	18.18 >

Das Mononitropyrrilmethylketon schmilzt bei 197°, ist löslich in Aether, Benzol, Chloroform und in warmer Essigsäure; es löst sich auch in heissem Weingeist und fällt beim Abkühlen in kleinen, gelben Nadeln wieder heraus. Um es völlig weiss zu erhalten, muss man es mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure in Essigsäure kochen; aus dieser Lösung fällt es beim Erkalten in Gestalt von völlig weissen

Nadeln heraus. Der neue Körper ist wenig löslich in heissem Wasser; seine wässrige Lösung besitzt völlig neutrale Reaction. Mit Salzsäure kann er gekocht werden ohne Veränderung zu erleiden; er löst sich auch ohne Zersetzung in rauchender Schwefelsäure, aus welcher Lösung er bei Zugabe von Wasser wieder unverändert herausfällt; beim Erhitzen der Schwefelsäurelösung scheint tiefgehende Zersetzung einzutreten. Die vorliegende Verbindung, die wir zum Unterschiede von ihrem Isomeren, von dem weiter unten die Rede sein wird, » $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon« nennen, löst sich unter starker Gelbfärbung in Kalihydrat, Ammoniak, und auch beim Kochen in kohlen-saurem Natron. Beim Abkühlen jedoch fällt es aus dieser letzteren Lösung unverändert heraus und kann daraus durch Aether völlig entzogen werden. Beim Concentriren seiner Lösung in Kalihydrat bildet sich eine Fällung von langen, gelben Nadeln, wahrscheinlicher Weise aus der Kaliumverbindung bestehend; dieselbe ist leicht löslich in Wasser. Beim Behandeln seiner wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silber findet keine sichtbare Einwirkung statt. Auf Zugabe einiger Tropfen Ammoniak erhält man jedoch sogleich eine Fällung von kleinen, gelben Nadeln.

Die Silberverbindung  $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{NAg} \\ | \\ \text{COCH}_3 \end{array}$  verpufft leicht beim

Erhitzen auf dem Platinblech und lässt einen Ring von Kohle zurück.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$
Ag	40.98	41.38 pCt.

$\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon bildet sich in genügender Menge, denn seine Ausbeute ist 50—57 pCt., auf das angewandte Pyrrilmethylketon berechnet. Beim freiwilligen Abdunsten einer weingeistigen, in der Kälte gesättigten Lösung des  $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketons werden wohl entwickelte Krystalle erhalten, die näher krystallographisch untersucht wurden.

Krystallsystem: Triklin.

Constanten:

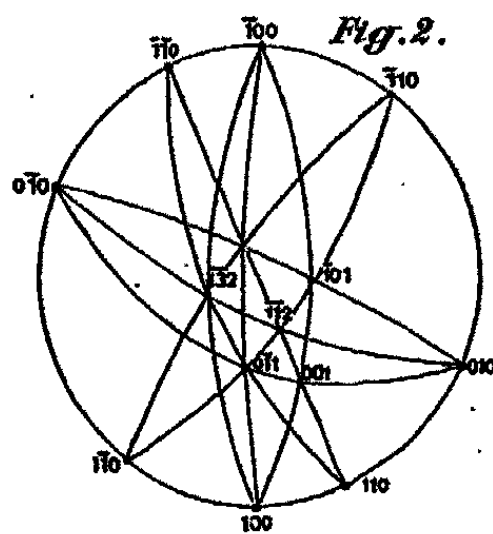
$$a : b : c = 0.729865 : 1 : 0.598890$$

$$\alpha = 53^\circ 55' \quad \xi = 85^\circ 44' 28''$$

$$\beta = 44^\circ 15' \quad \eta = 131^\circ 12' 38''$$

$$\gamma = 67^\circ 40' \quad \zeta = 119^\circ 23' 30''$$

Beobachtete Formen: (100), (001), (010), (0 $\bar{1}$ 1), ( $\bar{1}$  $\bar{1}$ 2), ( $\bar{1}$ 01), ( $\bar{1}$  $\bar{3}$ 2), (1 $\bar{1}$ 0), (110) Fig. 2. Spaltbarkeit parallel zu (001).



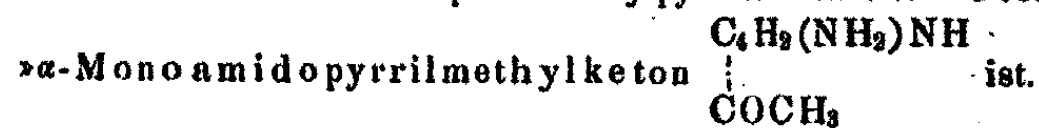
Wir haben vergebens versucht, die in Rede stehende Verbindung zu oxydiren, um so zu einer entsprechenden Carboketonsäure oder Nitrocarbopyrrolsäure zu gelangen. Beim Behandeln sowohl mit übermangansaurem Kali, wie auch mit Chromsäure in essigsaurer Lösung wird ein Theil des Körpers völlig verbrannt unter Bildung von Essigsäure, während der übrige völlig unangegriffen bleibt. Bei der Behandlung des  $\alpha$ -Mononitropyrrolmethylketons in wässriger, warmer Lösung mit Brom bilden sich Spuren von Harz, während fast die ganze Menge glatt in Dibrommaleinimid vom Sdp. 225° verwandelt wird.

Einwirkung von Wasserstoff in statu nascenti auf  
 $\alpha$ -Mononitropyrrolmethylketon.

$\alpha$ -Mononitropseudoacetylpyrrol reducirt sich leicht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure, jedoch nicht ohne dass ein Theil desselben völlig zerstört wird; indessen haben uns alle andern Reductionsmittel noch weniger günstige Resultate gegeben. — 3 g  $\alpha$ -Mononitropyrrolmethylketon wurden in 500 ccm heisser Salzsäure gelöst und dieser Lösung nach und nach 10 g Zinnfeile zugegeben. Nach ca. 2stündigem Kochen wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis auf ca.  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volums eingedampft. Bei diesem Punkt beginnt eine Krystallisation, die beim Abkühlen der Lösung zunimmt, und die aus kleinen orangerothen Nadeln, wahrscheinlich einer Verbindung der salzsauren Base mit Zinnchlorid, besteht. Ohne die Krystalle von der Flüssigkeit zu trennen, behandelt man das Ganze nach genügender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff. Die vom Zinn befreite Flüssigkeit ist gelb gefärbt und wird auf dem Wasserbade bis auf ca. 300 ccm eingedampft. Die stark gefärbte Lösung wird mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Man erhält sogleich lange gelbe Nadeln, deren Menge noch beträchtlich zunimmt, wenn man die Flüssigkeit während einiger Stunden sich selbst überlässt. Zuletzt setzen sich nach längerem Stehn auch ausser diesen Nadeln Krystalle von Platinsalmiak ab. Behufs Reinigung der Platinverbindung der neuen Base wurde sie einige Male aus siedender Salzsäure umkrystallisirt. Man erhält so lange, gelbe Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum mit der Formel:  $\text{>[C}_4\text{H}_2(\text{COCH}_3)(\text{NH}_2)\text{NH, HCl]PtCl}_4\text{<}$  übereinstimmende Zahlen gaben.

	Gefunden		Berechnet für $\text{[(C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{O)HCl]PtCl}_4$
C	21.92	— —	21.80 pCt.
H	2.74	— —	3.33 »
N	—	8.52 —	8.52 »
Pt	—	— 29.52	29.61 »

Aus der vorstehenden Analyse geht hervor, dass das bei der Reduction des Mononitropseudoacetylpyrrols erhaltene Product das



Die freie Base zu erhalten, scheint mit grossen Schwierigkeiten verknüpft zu sein, zumal es schon schwer ist, zur reinen salzsauren Verbindung zu gelangen. Beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade oder auch im Vacuum über Schwefelsäure bleibt ein krystallinischer, jedoch stark gefärbter Rückstand. Die wässrige Lösung mit Kalihydrat versetzt, giebt eine braune harzartige Ausscheidung, die wenig zu weiterer Untersuchung einladet. Wir hoffen jedoch irgend ein anderes, leichter zu reinigendes Derivat der Base erhalten zu können.

## II. Dinitropyrrrol.

Die vorher besprochene alkalische Lösung, die alle jene Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf das Pseudoacetylpyrrol gelöst enthält, die sich wie Säuren verhalten, wird mit Aether geschüttelt, um die letzten Spuren von  $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon, die sie noch enthalten könnte, zu entfernen, und darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Flüssigkeit, die auf Zusatz von Säure ihre braunrothe Farbe verloren hat, wird mehrere Male mit Aether ausgezogen. Beim Abdunsten des Aetherausuges bleibt ein gelber, syrupöser Rückstand, der langsam nach einigen Tagen beim Stehen über Aetzkalk im Exsiccator völlig fest wird. Die so erhaltene krystallinische Masse wird zwischen Fliesspapier, um eine geringe Menge eines öligen nicht krystallisirbaren Körpers zu entfernen, abgepresst und dann aus siedendem Wasser<sup>1)</sup> umkrystallisirt. Die sich beim Erkalten abscheidende Masse erscheint deutlich als ein Gemenge verschiedener Körper, die sich nicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser trennen lassen. Die Trennung gelingt jedoch leicht, wenn man das nach einigen Krystallisationen aus Wasser über Schwefelsäure getrocknete Krystallgemenge aus heissem Benzol umkrystallisirt. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels erhält man, indem man zu rechter Zeit die ausgeschiedenen Krystalle immer von den Mutterlauge trennt und oftmals die getrennten Krystalle fractionirt wieder umkrystallisirt, vier Körper von verschiedenem Aussehen, die wir in folgender Weise unterschieden haben. Der am wenigsten in Benzol lösliche Körper, der sich in relativ grösster

<sup>1)</sup> Die Menge an abgepresstem Rohproduct entspricht 37 pCt. auf das angewandte Pseudoacetylpyrrol berechnet.

Menge vorfindet, bildet grosse, gelbbraune Prismen (a), nach diesem erscheinen leicht gelb gefärbte Krystalle von unbestimmter Form (b), sodann konnten wir durch weiteres Fractioniren braune Warzen (c) erhalten und schliesslich, als am leichtesten löslich in Benzol, weisse, weiche, kleine Warzen. Die unter a angeführten Prismen bestehen aus Dinitropyrrol, wie folgende Analysen beweisen:

	Gefunden				Berechnet für $C_4H_2(NO_2)_2NH$
C	30.66	30.39	—	—	30.57 pCt.
H	2.18	2.17	—	—	1.91 „
N	—	—	27.18	26.80	26.75 „

Dinitropyrrol schmilzt bei  $152^\circ$ , ist löslich in Aether, in Alkohol, in Essigsäure, in heissem Benzol und Toluol. Es löst sich auch in heissem Wasser und giebt eine stark gelbgefärbte Lösung damit, die beim Erkalten grosse, gelbgefärbte Krystallblätter absetzt. Auch Salzsäure und Schwefelsäure lösen ohne Zersetzung das Dinitropyrrol. — Dinitropyrrol zeigt das vollständige Verhalten einer Säure, es löst sich leicht in der Kälte unter starker Gelbfärbung in Kali- und Natronhydrat und in Ammoniak unter Bildung von Salzen; es löst sich ebenfalls in kohlensauern Alkalien und kann diesen Lösungen nicht durch Behandlung mit Aether entzogen werden.

Beim Behandeln der wässrigen Lösung des Dinitropyrrols mit salpetersaurem Silber unter Zufügung einiger Tropfen Ammoniak erhält man eine gelatinöse, gelbe Fällung, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt und unter dem Mikroskop betrachtet aus feinen Nadelchen besteht. Beim Erhitzen verpufft die Verbindung lebhaft. Die saure Natur des Dinitropyrrols beweist deutlich die

#### Baryumverbindung, $[C_4H_2(NO_2)_2N]_2Ba$ .

Man erhält dieses Salz durch Behandlung einer wässrigen Lösung des Dinitropyrrols mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryum. Die stark gelbe Lösung setzt beim Abdampfen über Schwefelsäure im Vacuum Nadeln von der gleichen Farbe ab, die bis  $120^\circ$  getrocknet bei der Analyse ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_4N_4O_8Ba$
Ba	30.21	30.51 pCt.

Beim Erhitzen des Barytsalzes auf dem Platinblech erfolgt lebhaftere Verpuffung unter Zurücklassung eines Ringes von Kohle. — Lässt man eine Lösung von Dinitropyrrol in Benzol an der Luft verdunsten, so erhält man ziemlich gut entwickelte Krystalle, deren krystallographische Beschreibung wir folgen lassen.

Die Krystalle dieses Körpers, welche aus zwei verschiedenen Krystallisationen erhalten wurden, waren immer im Innern hohl und waren nie an beiden Enden gut ausgebildet.

Krystallsystem: trimetrisch.

Constanten:  $a : b = 0.44123 : 1$ .

Beobachtete Formen: (110), (001), (100), (p), (q), (r), siehe Fig. 3.

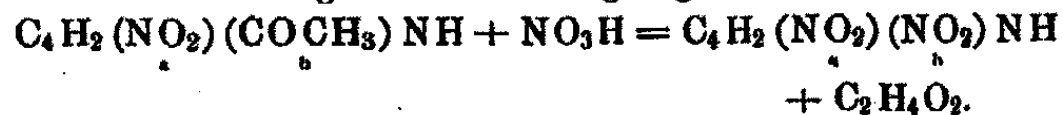
Spaltbarkeit leicht und vollständig, parallel zu (001).

Ebene der optischen Axen parallel zu (010).

Spitze Bisectrix normal zu (100).

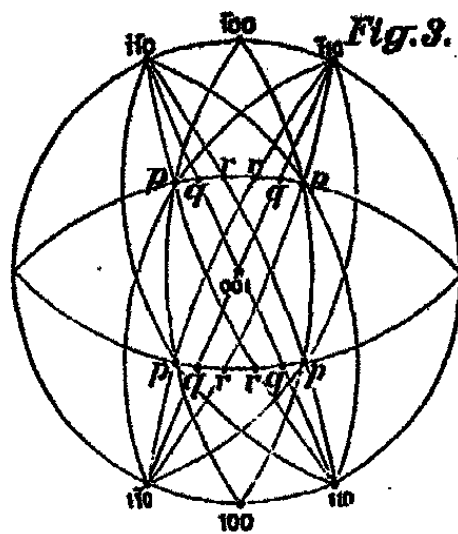
Die Krystalle zeigten die Pyramidenflächen (p) (q) (r), welche aber immer krumm waren, so dass man nur unsichere Winkelmessungen erhalten konnte. In einem einzigen Krystall konnte die Pyramide (p) gemessen werden. Diese Pyramide gab jedoch in anderen Krystallen so wenig übereinstimmende Werthe, dass man dieselben nicht benutzen konnte zur Vervollständigung der krystallographischen Constanten.

Das Dinitropyrrrol bildet sich nach dem  $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon bei der beschriebenen Einwirkung in vorwiegender Menge. Man kann es auch erhalten zusammen mit dem Dinitropyrrilmethylketon, das wir weiter unten beschreiben werden, bei der Behandlung des  $\alpha$ -Mononitroacetylpyrrols mit rauchender Salpetersäure. Wir glauben nun, dass das Dinitropyrrrol durch directen Ersatz der Acetylgruppe des  $\alpha$ -Mononitropseudoacetylpyrrols durch die Nitrogruppe entsteht, da es uns wenig wahrscheinlich erscheint, dass seine Bildung auf einem Oxydationsprocess des  $\alpha$ -Mononitropseudoacetylpyrrols beruhe, indem wir unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf das Pseudoacetylpyrrol weder eine Nitrocarbopyrrolsäure noch eine Nitropyrrilglyoxylsäure haben erhalten können. Im übrigen haben wir auch weiter oben gezeigt, dass das  $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon bei der Oxydation weder eine Nitrocarbopyrrolsäure noch eine Nitropyrrilcarbocetonsäure oder ein Mononitropyrrrol giebt. Wir glauben daher, dass durch die folgende Gleichung die Bildung des Dinitropyrrrols bei der vorliegenden Reaction genügend erklärt werde:



### III. Dinitropyrrilmethylketon.

Dieser Körper ist in den beiden Fractionen enthalten, die wir oben unter b u. c bezeichneten. Wir haben diese beiden Krystallisationen



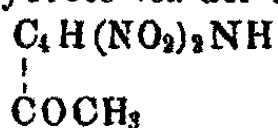


von so verschiedenem Aussehen gesondert verarbeitet; wir glauben, dass die Ursache des verschiedenen Aussehens desselben Körpers auf der Anwesenheit oder Abwesenheit von Krystallisationswasser beruhe, da das Dinitropseudoacetylpyrrol mit einem Molekül Wasser krystallisieren kann.

Fraction (b), aus kleinen, gelben Krystallen bestehend, wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und dann im Vacuum über Schwefelsäure und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.<sup>1)</sup> Die Gewichtsabnahme entspricht einem Molekül Wasser.

Gefunden	Ber. für $C_4H(NO_2)_2(COCH_3)NH + H_2O$
H <sub>2</sub> O 8.54	8.29 pCt.

Die wasserfreie Substanz besitzt die Zusammensetzung eines Dinitropseudoacetylpyrrols von der Formel:



Gefunden	Ber. für $C_6H_5N_3O_5$
C 35.86	36.17 pCt.
H 2.76	2.51 »

Die Krystalle dieser Fraction schmelzen nach dem Trocknen bei 100° bei 114°.

Die Fraction (c), die aus braun gefärbten Warzen bestand, wurde ebenfalls einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt; der so erhaltene Körper wurde in allen Punkten übereinstimmend mit dem aus der Fraction (b) nach der gleichen Behandlung erhaltenen gefunden. Obwohl nun die Uebereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften der beiden Körper die Möglichkeit von vornherein ausschloss, dass man es mit verschiedenen Körpern zu thun habe, so wurde dennoch zur grösseren Sicherheit auch der aus der Fraction (c) erhaltene Körper der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Zahlen bestätigten die Formel:  $C_4H(NO_2)_2(COCH_3)NH + H_2O$ . Die Wasserbestimmung ergab:

Gefunden	Ber. für $C_6H_5N_3O_5 + H_2O$
H <sub>2</sub> O 8.74	8.29 pCt.

Die wasserfreie Substanz hatte die Zusammensetzung:  $C_6H_5N_3O_5$ :

Gefunden	Ber. für $C_6H_5N_3O_5$
C 35.75 —	36.17 pCt.
H 3.12 —	2.51 »
N — 21.16	21.10 »

Dinitropyrrilmethylketon, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, schmilzt, wenn es nicht entwässert ist, bei ungefähr 106 bis 107°; bei

<sup>1)</sup> Die Substanz verliert das Krystallisationswasser auch beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum, jedoch sehr langsam.

100° getrocknet oder lange Zeit hindurch im Vacuum über Schwefelsäure gelassen, verliert es 1 Molekül Wasser und schmilzt bei 114°. Es löst sich leicht in Aether, in Alkohol und heissem Benzol; aus der Lösung in heissem Wasser scheidet es sich beim Abkühlen in kleinen, gelben Nadelchen ab. Es ist auch löslich in den Alkalihydraten und kohlensauren Alkalien unter Bildung von gelben Lösungen; aus der Lösung in Kalihydrat scheidet sich bei genügendem Eindampfen das Kalisalz in Gestalt kleiner, gelber Nadelchen ab. — Die wässrige Lösung des Dinitropyrrilmethylketons giebt mit salpetersaurem Silber und Ammoniak ein Silbersalz in Gestalt eines flockigen, gelben Niederschlags.

#### IV. $\beta$ -Mononitropyrrilmethylketon.

Das  $\beta$ -Mononitropseudoacetylpyrrol ist unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf das Pyrrilmethylketon, die saures Verhalten zeigen, das am meisten lösliche in Benzol und findet sich daher in den letzten Mutterlaugen, aus denen es sich in Gestalt kleiner, weisser Warzen, oben unter *d* bezeichnet, abscheidet. Diese Fraction ist als letzte auch die am wenigsten reine und enthält immer ausser einem krystallisirbaren Antheil eine ölige Beimengung, infolge deren sie schon bei 90° zu schmelzen anfängt, bei 140° jedoch erst völlig zerfließen ist.

Beim Sublimiren der durch eine Krystallisation aus heissem Wasser zum Theil gereinigten Substanz erhält man lange Nadeln, die, einige Male aus heissem Wasser krystallisirt, constant bei 156° schmelzen und bei der Analyse mit den für ein Mononitropyrrilmethylketon berechneten Zahlen übereinstimmen:

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_7NO_2 \cdot COCH_3NH$
C	46.46 —	46.76 pCt.
H	4.18 —	3.89 »
N	— 18.24	18.18 »

Der auf solche Weise erhaltene Körper besitzt also dieselbe Zusammensetzung wie der, den wir zu Anfang beschrieben haben; er ist jedoch nicht identisch mit demselben, sondern besitzt physikalisch und chemisch verschiedene Eigenschaften. Wir wollen diese beiden isomeren Mononitropyrrilmethylketone unterscheiden, indem wir den bei 197° schmelzenden Körper  $\alpha$ -Verbindung nennen und  $\beta$ - $\alpha$  den, der bei 156° seinen Schmelzpunkt hat.

$\beta$ -Mononitropyrrilmethylketon ist sehr löslich in Aether, Alkohol und warmem Benzol. Aus heissem Wasser scheidet es sich beim Erkalten in schönen, langen Nadeln ab. Es unterscheidet sich von seinem Isomeren vor Allem durch seinen ausgesprochen sauren Charakter; es löst sich schon in der Kälte in den Alkalihydraten und kohlensauren Alkalien und kann diesen Lösungen durch Aether nicht

entzogen werden. Beim Abdampfen seiner Lösung in Kalihydrat erhält man lange, gelbe Nadeln der Kaliumverbindung. — Seine wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber und Ammoniak eine gelbe Fällung.

In nachfolgender Tabelle geben wir eine Zusammenstellung der Haupteigenschaften der beiden, von uns erhaltenen, isomeren Mononitropyrilmethylketone:

	$\alpha$ -Mononitropyrilmethylketon	$\beta$ -Mononitropyrilmethylketon
Schmelzpunkt:	197°	156°
Krystallisirt aus siedendem Wasser:	in kleinen Krystallen.	in langen Nadeln.
Verhalten gegen kohlensaures Natron:	Löst sich in der Wärme; scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten wieder ab. Aus der alkalischen Lösung lässt es sich durch Aether ausziehen.	Löst sich darin schon in der Kälte. Durch Aether wird der alkalischen Lösung nichts entzogen.

Roma, Istituto chimico, 3. Mai 1885.

297. G. Ciamician und P. Silber: Ueber Pyrrilendimethyldiketon.

(Eingegangen am 27. Mai.)

In einer kurzen Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass das wahre Acetylpyrrol durch weitere Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur in Pyrrilendimethyldiketon oder Dipseudo-Acetylpyrrol verwandelt wird. Da es nun bekannt ist, dass das Pyrrol mit Essigsäureanhydrid wahres und Pseudo-Acetylpyrrol giebt, und dass dieses letztere in Dipseudo-Acetylpyrrol, das völlig übereinstimmend ist mit dem aus seinem Isomeren erhaltenen, umgewandelt werden kann, so haben wir Pyrrol mit Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur in Röhren erhitzt, in der Hoffnung so direct Dipseudo-Acetyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 881.

pyrrol erhalten, und vielleicht auch eine bessere Ausbeute, als bisher, erzielen zu können.

Der Versuch hat vollständig unsere Erwartung bestätigt. Die Menge von Dipseudo-Acetylpyrrol, die man direct aus dem Pyrrol erhält, entspricht 38 pCt. des angewandten Pyrrols, während, ausgehend vom Monopseudo-Acetylpyrrol man nur 33 pCt. Dipseudo-acetylpyrrol erhalten konnte.

Da wir so die Darstellungsweise dieses merkwürdigen Körpers haben vereinfachen können, ist es jetzt unsere Absicht, ihn einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Trotz der langwierigen Arbeit, die der Eine von uns auch in Gemeinschaft mit Anderen dem Studium des Pyrrols und seinem Derivate gewidmet hat, ist die Anzahl der bekannten Verbindungen dieser Reihe noch vollständig ungenügend, um genau die Constitution des Pyrrols festzustellen. Der langsame Fortgang der Untersuchung in diesem Sinne ist zum Theil durch das besondere Verhalten dieser Substanz begründet, die nicht jene allgemeinen Reactionen und Umwandlungen zu geben im Stande ist, wie diese mit so gutem Erfolge an den Körpern der übrigen Reihen angestellt werden konnten.

Wir geben für heute eine kurze Mittheilung über die von uns bisher ausgeführten Versuche über das Dipseudo-Acetylpyrrol, indem wir uns eine genauere Mittheilung, sobald wir unsere Arbeit beendet haben werden, vorbehalten.

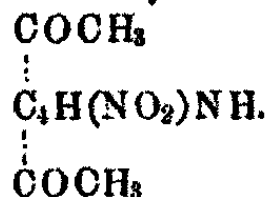
Um direct aus dem Pyrrol Dipseudo-Acetylpyrrol zu erhalten, haben wir 5 g des Ersteren mit 50 g Essigsäureanhydrid in Einschmelzröhren während ca. 6 Stunden auf 240—260° erhitzt. Der Röhreninhalt besteht aus einer schwarzen und zum Theil verkohlten Masse und wird mit Wasser, nach vorhergegangener Abstumpfung der Essigsäure mit kohlensaurem Natron, wiederholt ausgekocht. Das erhaltene, gelbgefärbte Filtrat lässt beim Abkühlen einen Theil des Dipseudo-Acetylpyrrols in Gestalt langer, gelber Nadeln fallen; die in der Lösung noch enthaltene Menge wird derselben durch mehrmaliges Behandeln mit Aether entzogen. Einige Male aus heissem Wasser umkrystallisirt besitzt das so erhaltene Pyrrilendimethyldiketon alle Eigenschaften, die zum ersten Male von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dennstedt<sup>1)</sup> beschrieben wurden.

#### Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dipseudo-Acetylpyrrol.

Dipseudo-Acetylpyrrol wird leicht in eine Nitroverbindung übergeführt, wenn man die feingepulverte Substanz in überschüssige, rauchende Salpetersäure einträgt. Der aus der wässrigen Salpeter-

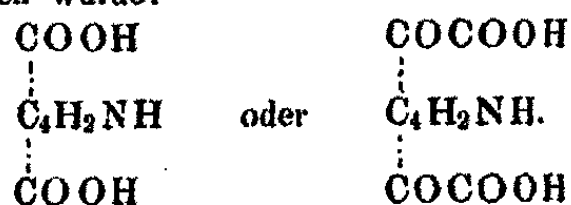
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2944.

säurelösung durch Behandlung mit Aether entzogene Körper besitzt saures Verhalten und schmilzt bei 149°. Er hat die Zusammensetzung eines Mononitropyrrilendimethyldiketons



Wir glauben nicht, dass er das einzige Product der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das Dipseudo-Acetylpyrrol vorstellt und sind mit dem weiteren Studium dieser Einwirkung gegenwärtig beschäftigt.

Gleichzeitig haben wir auch die Oxydation des Dipseudo-Acetylpyrrols in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali in Angriff genommen und haben einen Körper erhalten, dem eine der folgenden Formeln zukommen würde:



Roma. Istituto chim., 17. Mai 1885.

#### 298. H. Limpricht: Ueber Azobenzolthiosulfonsäuren und Azobenzolsulfinsäuren.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Vor zwei Jahren wurden von Dr. Heffter<sup>1)</sup> und Dr. Paysan<sup>2)</sup> im hiesigen Laboratorium durch Behandlung der Chlorüre der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfonsäure und *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure mit Schwefelammonium die *p*-Amidotoluol-*o*-thiosulfonsäure und *o*-Amidotoluol-*p*-thiosulfonsäure dargestellt, aus welchen dann Amidosulfinsäuren und mit diesen isomere Basen gewonnen wurden. Die leicht erfolgenden Umsetzungen und Zersetzungen dieser Verbindungen veranlassten mich, auch andere Säuren nach derselben Richtung untersuchen zu lassen, und im Folgenden werde ich die Resultate einer von Dr. R. Bauer mit der *m*- und *p*-Azobenzoldisulfonsäure ausgeführten Arbeit mittheilen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 221, 345.

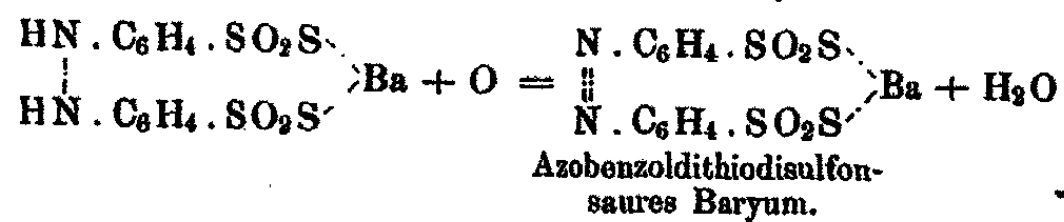
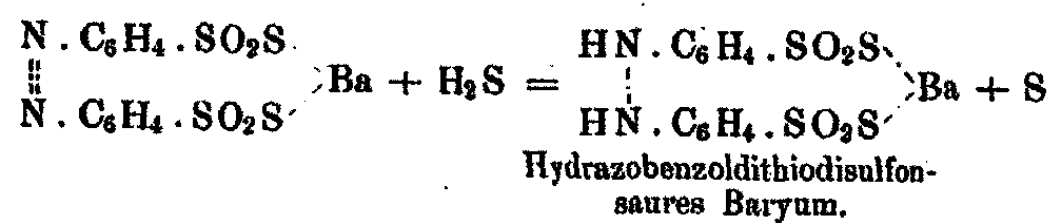
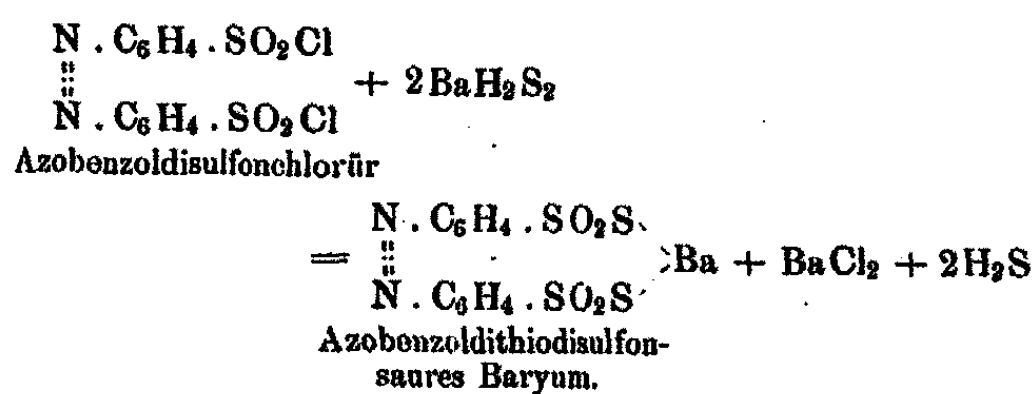
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 221, 360.

I. *m*-Azobenzoldisulfonsäure.

Das bei 166° schmelzende Chlorür dieser Säure wurde nach den Angaben von Mahrenholtz und Gilbert <sup>1)</sup> dargestellt und allmählich in eine gesättigte Lösung von Baryumsulfhydrat oder Ammoniumsulfhydrat eingetragen. Mit dem Baryumsulfhydrat tritt schwache Erwärmung ein und es scheidet sich, wenn für gute Abkühlung gesorgt wird, sogleich hydrazobenzoldithiodisulfonsaures Baryum ab, während bei der Concentration der Flüssigkeit azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum gewonnen wird.

Beim Eintragen des Chlorürs in die Lösung des Ammoniumsulfhydrats entwickelt sich ebenfalls Schwefelwasserstoff und die Temperaturerhöhung wird so bedeutend, dass das Eintragen von Zeit zu Zeit unterbrochen werden muss. Das überschüssige Schwefelammonium wird durch Eindampfen verjagt und endlich so lange auf dem Wasserbade mit Baryhydrat erwärmt, als noch Ammoniak entweicht. Es bilden sich dabei die Baryumsalze der Azobenzoldithiodisulfonsäure und der Azobenzolmonothiodisulfonsäure.

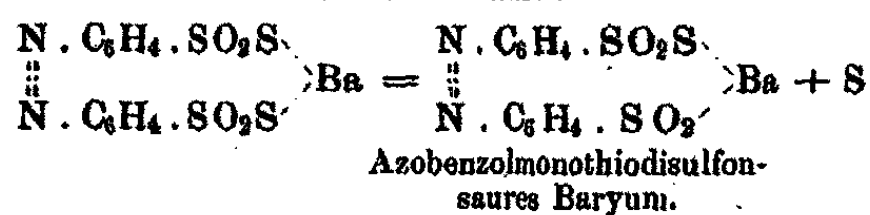
Die Reactionen gehen wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen vor sich:



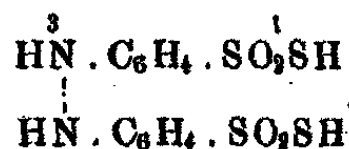
Diese Rückbildung der Azoverbindung aus der Hydrazoverbindung unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft beobachtet man stets, wenn die Salze der Hydrazosäure umkrystallisirt werden. Endlich zersetzen sich auch die Salze der Azobenzoldithiodisulfonsäure beim

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 335.

Umkrystallisiren unter Abscheidung von Schwefel nach und nach in Salze der Azobenzolmonothiodisulfonsäure:

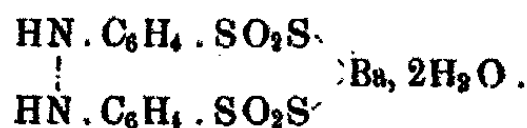


*m*-Hydrazobenzoldithiodisulfonsäure,



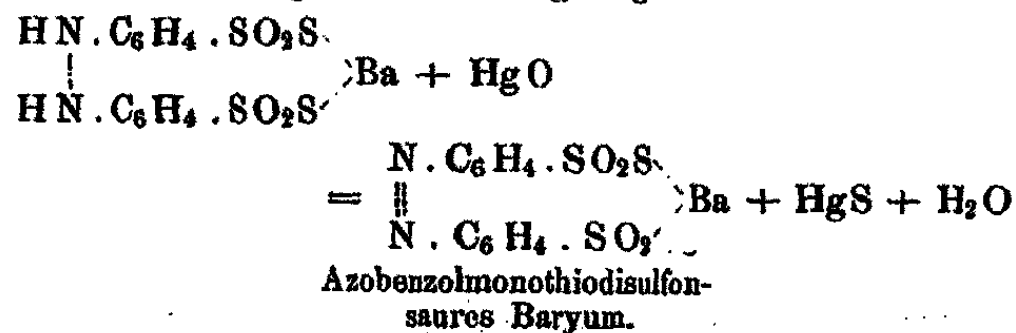
Die verdünnte, heisse Lösung des Baryumsalzes trübt sich allmählich nach Zusatz von Salzsäure oder überschüssiger, concentrirter Essigsäure unter Abscheidung eines gelblich weissen, amorphen, voluminösen Niederschlags, der beim Kochen mit Wasser sich harzig zusammenballt und in heissem Wasser und heissem Weingeist nicht oder nur sehr wenig löslich ist.

Hydrazobenzoldithiodisulfonsaures Baryum,

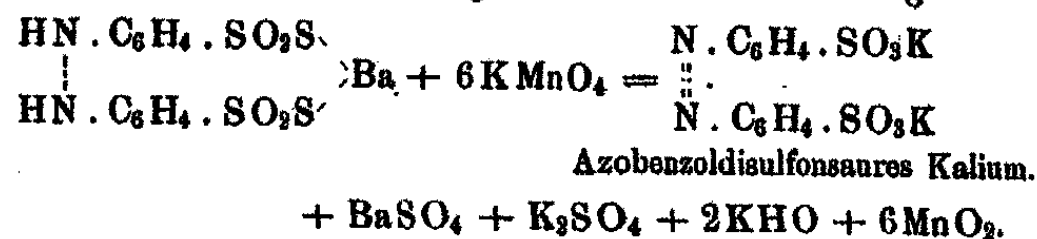


Das Salz scheidet sich sogleich als weisses Pulver bei Einwirkung des Baryumsulfhydrats auf Nitrobenzolsulfonchlorür ab und wird durch Waschen mit Aether und kaltem Wasser, Auflösen in heissem Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt. Es ist schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und setzt sich beim Eindampfen der Lösung in weissen, mikroskopischen, zu Gruppen vereinigten Nadeln ab, denen rothe Warzen des azobenzoldithiodisulfonsauren Baryums beigemischt sind. Bei 130° verliert es sein Krystallwasser, färbt sich gelblichbraun und löst sich sehr schwer in Wasser wieder auf.

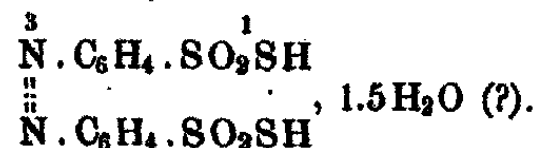
Wird 1 Molekül dieses Salzes in Wasser suspendirt und 1 Molekül Quecksilberoxyd hinzugesetzt, so ist nach 24stündigem Stehen in gelinder Wärme die folgende Umsetzung eingetreten:



Auf Zusatz von zweiprocentiger Kaliumpermanganatlösung zu einer Lösung des Baryumsalzes, bis die violette Farbe bleibt, hat sich azobenzoldisulfonsaures Kalium gebildet nach der Gleichung:

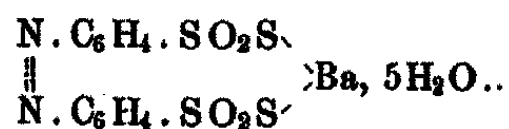


*m*-Azobenzoldithiodisulfonsäure,



Sie muss aus den Lösungen ihrer Salze durch Eisessig gefällt werden, da verdünntere Essigsäure sie nicht abscheidet und Mineral-säuren sie sogleich unter Abspaltung von Schwefel zersetzen. Sie bildet eine hellgelbe, voluminöse, amorphe, in Wasser und Weingeist fast unlösliche Masse, die sich beim Kochen mit Wasser zu einem dunklen Harz zusammenballt. Im Röhrchen erhitzt färbt sie sich dunkel und schmilzt zwischen 91 und 93°. Das Wasser verliert sie nicht über Schwefelsäure und sehr langsam bei etwa 75°; längere Zeit auf 80° und etwas darüber erhitzt zersetzt sie sich.

Azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum,



Es wird bei der Behandlung des Azobenzoldisulfonchlorürs mit Baryumsulfhydrat und aus dem mit Ammoniumsulfhydrat und dem Chlorür erhaltenen Product beim Kochen mit Barythydrat gewonnen. Rothe Warzen, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, kaum in Alkohol löslich. Sie verwittern an der Luft und verlieren bei 150° das Krystallwasser vollständig. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet sich jedes Mal Schwefel ab und bei häufiger Wiederholung dieser Operation ist schliesslich das Baryumsalz der Azobenzol-monothiodisulfonsäure entstanden.

Aus dem Baryumsalz wurden durch Digestion mit Natriumcarbonat und Ammoniumcarbonat dargestellt:

das Natriumsalz; in Wasser und Alkohol leicht lösliche, röthlich-gelbe Warzen;

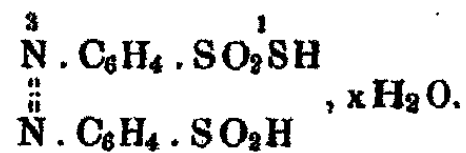
das Ammoniumsalz; concentrisch vereinigte, sehr zerfliessliche und auch in Alkohol äusserst leicht lösliche Nadeln.



Die Salze der Azobenzoldithiodisulfonsäure verwandeln sich in die Salze der Hydrazosäure, wenn man sie mit gelbem Schwefelammonium längere Zeit stehen lässt.

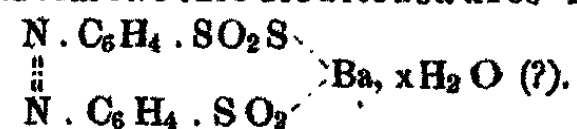
Auf Zusatz von Kaliumpermanganatlösung zur wässrigen Lösung der Salze entsteht Azobenzoldisulfonsäure.

*m*-Azobenzolmonothiodisulfonsäure,



Mineralsäuren bringen in der kalten Lösung ihrer Salze einen gelben, voluminösen, scheinbar amorphen Niederschlag hervor, Essigsäure fällt die Säure nicht. Sie ist sehr schwer in Wasser und Alkohol löslich und ballt beim Kochen mit Wasser und Säuren zu einem Harz zusammen. Im Röhrchen erhitzt schmilzt sie unter 100°; längere Zeit über 80° erhitzt tritt Zersetzung ein.

Azobenzolmonothiodisulfonsaures Baryum,



Beim Eindampfen der Lösung des Baryumsalzes der Hydrazo- und der Azobenzoldithiodisulfonsäure scheidet es sich in rothen, nicht krystallinischen Krusten ab, die sich fast nicht in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser und nicht in Alkohol lösen. Bei 140° färbt es sich gelbbraun und nimmt constantes Gewicht an.

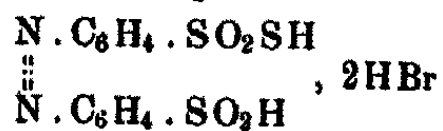
Durch Digestion mit Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat wurden aus dem Baryumsalz das Kalium- und Natriumsalz dargestellt. Beide sind sehr leicht löslich in Wasser, weniger in starkem Alkohol.

Das Kaliumsalz wird durch absoluten Alkohol als weisses, amorphes, an der Luft sich röthendes Pulver gefällt; das Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

Kaliumpermanganat verwandelt diese Salze in azobenzoldisulfonsaure Salze.

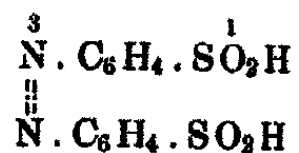
Wird aus einem azobenzolmonothiodisulfonsauren Salze mit einer Säure die Azosäure gefällt, so giebt das Filtrat mit Ammoniak einen amorphen, rothbraunen Niederschlag, der dieselbe Zusammensetzung wie die Azobenzolmonothiodisulfonsäure, aber basische Eigenschaften besitzt. Beim Kochen mit Wasser ballt er zuerst zusammen und wird zuletzt ganz dünnflüssig, löst sich aber nur wenig; etwas leichter ist er in Alkohol auflöslich. Von Säuren wird er sogleich aufgenommen, die Lösungen zersetzen sich aber beim Eindampfen unter Dunkel-

färbung. — Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung dieser Base in Bromwasserstoffsäure wurden schwach grünlich gefärbte Warzen erhalten, deren Zusammensetzung für die Formel



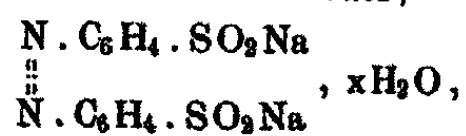
spricht.

*m*-Azobenzoldisulfinsäure,



Ein Salz der Azobenzolmonothiodisulfonsäure oder der Azobenzoldithiodisulfonsäure wird in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt und dann mit einer Mineralsäure die Sulfinsäure gefällt. Gelblich weisse, amorphe, voluminöse Masse, nicht in Aether, schwer in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem Wasser und in Alkohol löslich. Beim Kochen mit Wasser ballt sie zusammen; auf dem Platinblech verbrennt sie ohne vorher zu schmelzen.

Das Natriumsalz,



krystallisirt in hellgelben, zu Warzen vereinigten Nadeln, die an der Luft schnell verwittern, leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich sind.

Das Baryum- und Calciumsalz scheiden sich aus der mit Baryumacetat oder Calciumacetat versetzten Lösung des Natriumsalzes nach einiger Zeit in gelbrothen, warzenförmigen Krystallen ab. Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag.

Aus den Salzen der Sulfinsäure entstehen Salze der Azobenzoldisulfonsäure, wenn man Kaliumpermanganat oder Fehling'sche Lösung oder Jod hinzusetzt oder Chlor einleitet. — Bei Digestion mit Schwefelammonium bilden sich azobenzoldithiodisulfonsaure Salze. — Natriumamalgam ist ohne Einwirkung.

Leitet man salpetrige Säure in eine Lösung des sulfinsauren Natriums, so scheint anfangs keine Einwirkung stattzufinden, aber plötzlich tritt heftige Gasentwicklung ein und die Flüssigkeit schäumt über, bis der letzte Tropfen aus dem Gefässe ist.

Die Sulfinsäure wird beim Kochen mit Mineralsäuren nicht oder nur sehr wenig verändert, erhitzt man jedoch mit concentrirter Chlor-

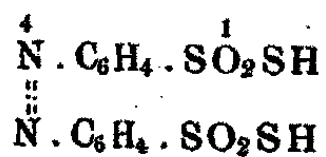
wasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure oder mässig verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 110°, so wird zwar auch der grösste Theil der Sulfinssäure als zusammengesintertes Harz wiedergewonnen, aber etwa 2 pCt. einer ihr isomeren Base sind entstanden. Aus der sauren, blaugrünen Flüssigkeit wird sie mit Ammoniak gefällt und bildet eine gelbliche, blättrige Masse, die schwer in Wasser und kaltem Weingeist, leicht in heissem Weingeist, nicht in Aether löslich ist und auf dem Platinblech unter Zersetzung schmilzt. — Die Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, krystallisiren schlecht und zersetzen sich leicht.

Lässt man auf die Sulfinssäure Zinnchlorür und Salzsäure einwirken, dann entsteht eine Base, die mit der Hydrazobenzoldithiodisulfonsäure gleich zusammengesetzt zu sein scheint und deren Salze leichter rein zu erhalten sind. Wahrscheinlich steht sie mit dem Benzolsulfamin,  $C_6H_4 \cdot SO_2H \cdot NH_2$ , in nahem Zusammenhang und ich schiebe den Bericht über sie so lange auf, bis auch diese letztere genauer untersucht worden ist.

## II. *p*-Azobenzoldisulfonsäure.

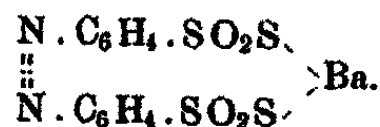
Das Chlorür dieser Säure (Schmelzp. 222°) wurde in Baryumsulfhydrat eingetragen, worin es sich unter Erwärmung löste und einen Niederschlag von azobenzoldisulfinsaurem Baryum gab, während azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum gelöst blieb.

### *p*-Azobenzoldithiodisulfonsäure,



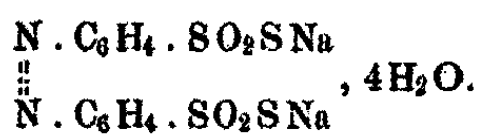
Mineralsäuren scheiden sie aus der Lösung ihrer Salze als gelbe, voluminöse Masse ab, die in Wasser und Weingeist sehr schwer löslich ist, beim Kochen mit Säuren zusammenballt und längere Zeit auf 85° erhitzt sich zersetzt.

### Azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum,

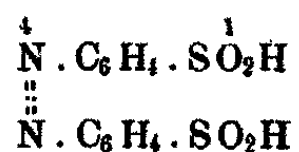


Gelbe Warzen, die leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind und beim Umkrystallisiren nicht wie das correspondirende Salz der *m*-Säure Schwefel abscheiden. Bei längerer Digestion mit Schwefelammonium wird das Salz nicht verändert.

## Azobenzoldithiodisulfonsaures Natrium,



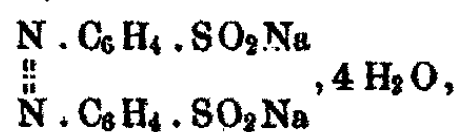
Gelbe, an der Luft leicht verwitternde Warzen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

*p*-Azobenzoldisulfinsäure,

Das Baryumsalz dieser Säure wird bei der Darstellung der Azobenzoldithiodisulfonsäure gewonnen (siehe oben) und entsteht aus letzterer bei Behandlung mit Natriumamalgam. Aus ihren Salzen wird die Sulfinsäure durch Mineralsäuren — aber nicht durch Essigsäure — als gelbe, voluminöse, nicht krystallinische Masse gefällt, die sich sehr schwer in Wasser und Alkohol löst und beim Kochen mit Säuren nicht zusammenballt.

Das Baryumsalz ist ein hellbrauner, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der unter dem Mikroskop kaum krystallinisch erscheint.

Das Natriumsalz,



krystallisirt in gelben, zu Warzen vereinigten Schuppen, die leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich sind.

Ob diese Paraverbindungen auch in basische Körper verwandelt werden können, liess sich wegen Mangels an Material noch nicht entscheiden.

Greifswald, 26. Mai 1885.

## 299. B. Kühn: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Amidverbindungen. II.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXIII.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

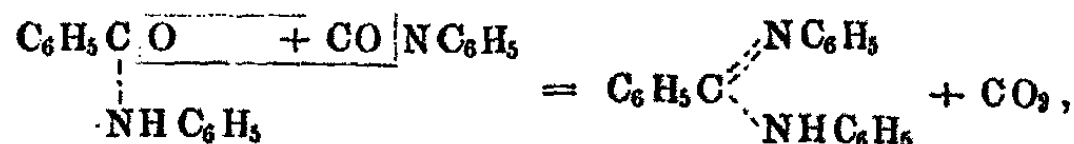
Meiner früheren Mittheilung über die Einwirkung von Carbanil auf Amidverbindungen<sup>1)</sup> füge ich in kurzem einige andere Resultate der damals in Aussicht gestellten Untersuchungen hinzu.

Während die Amide einwerthiger Säuren unter gewöhnlichem Druck mit Carbanil durchweg Additionsproducte zu bilden scheinen (die einzige Ausnahme von den zur Reaction herangezogenen Amiden machte Formamid, welches sich weder in der Kälte, noch in der Wärme an Phenylcyanat anlagern liess), so hat von den gemischten Säureamiden bis jetzt nur Acetanilid ein Additionsproduct geliefert (siehe Seite 2882 des vorigen Jahrganges); Benzanilid, Formanilid und Benznaphtalid dagegen wirken nur unter erhöhtem Druck auf Carbanil, und zwar folgendermaassen ein:

Werden gleiche Moleküle Benzanilid und Phenylcyanat im Einschlussrohr 4 Stunden auf eine Temperatur von 180–200° erhitzt, so resultirt eine geruchlose, krystallinische Masse, welche sich fast ganz in Alkohol löst. Aus der Lösung scheidet sich auf Wasserzusatz ein Körper ab, welcher, zwei bis drei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den constanten Schmelzpunkt 145–146° zeigt, schöne weisse Nadeln bildet und basische Eigenschaften besitzt. Die bei der Analyse erhaltenen Werthe weisen auf die Formel C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	83.82	85.17	83.57	83.93	— pCt.
H	5.89	6.4	6.09	6.23	— „
N	10.29	—	—	—	10.13 „

Die Entstehung dieses Körpers lässt sich durch die Gleichung geben:



d. h. es liegt symmetrisches Benzoyldiphenylamidin vor, für welches Döbner<sup>2)</sup>, der dasselbe aus Anilin und Benzotrichlorid gewonnen hat, den Schmelzpunkt 144° angiebt.

In den Röhren ist nach der Digestion so starker Druck von Kohlensäure vorhanden, dass sie beim Oeffnen häufig zersprengt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2880.

<sup>2)</sup> Döbner, diese Berichte XV, 233.

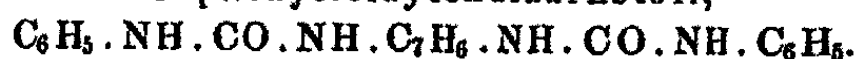
werden; es empfiehlt sich daher, dem Reaktionsgemisch zur Fixirung der Kohlensäure Baryumoxyd hinzuzusetzen. Die Ausbeute an Amidin bleibt übrigens weit hinter der theoretischen zurück.

Die Erwartung, dass obige Bildungsweise eines Amidins allgemein gültig sei, hat sich durch Versuche mit anderen gemischten Säureamiden leider nicht bestätigt. So zerfällt Formanilid unter dem Einfluss des Phenylecyanates in Phenylcarbylamin und Wasser, welches letzteres sich in statu nascendi mit Carbanil zu Diphenylharnstoff umsetzt. Bei der Ausführung dieses Versuches wurden äquivalente Mengen gut getrockneten Formanilids und Phenylecyanats im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 180° erhitzt; der Rohrinhalt verbreitete widerlichen Isonitrilgeruch, löste sich in Alkohol und lieferte Krystalle von dem Schmelzpunkt 235° und den Eigenschaften des Carbanilids; die Mutterlaugen hinterliessen nach dem Verjagen des Alkohols ein zwischen 160—175° unter Zersetzung siedendes Oel, welches durch seinen Geruch hinreichend als Isonitril charakterisirt war. Phenylcarbylamin siedet nach Hofmann's<sup>1)</sup> Angabe bei 167°.

Benznaphtalid liefert, 3—4 Stunden mit Carbanil unter Druck bei einer Temperatur von 180° digerirt, geruchlose, harzige Producte, aus denen sich krystallinische Körper nicht isoliren lassen. Den Schmelzpunkt des nach Ebell's Angabe dargestellten Benznaphtalids habe ich übrigens zu 161—162° gefunden, während Ebell<sup>2)</sup> 156° angiebt.

Trocknes Acetanilid, welches sich bei Atmosphärendruck zu Carbanil unter Bildung von Diphenylacetylharnstoff addirt, erleidet, unter erhöhtem Druck mit Phenylecyanat bei 200° digerirt, eine eigenthümliche Reaction; das resultirende Product weist nämlich in grösserer Menge Diphenylharnstoff auf neben einem unschmelzbaren, in der Hitze allmählich verkohlenden, gelbgefärbten Körper, welcher von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird; aus siedendem Nitrobenzol krystallisirt derselbe in mikroskopischen Prismen, deren Analysen indess bis jetzt zu keinen präzisen Resultaten geführt haben. Ob die Bildung des Diphenylharnstoffes durch eine Anilin- oder durch eine Wasserabspaltung aus dem Acetanilid bedingt wird, kann nicht eher festgestellt werden, bevor nicht die Natur des erwähnten gelben Körpers sicher erkannt ist.

#### Diphenyltoluylendiharnstoff,



Diamine wirken auf Carbanil leicht ein. Eine ätherische Lösung von reinem Toluylendiamin (Schmelzpunkt 99°) wurde mit zwei

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte X, 1096.

<sup>2)</sup> Ebell, Ann. Chem. Pharm. 208, 324.

Molekülen Phenylecyanat versetzt. Sofort entstand ein weisser Niederschlag, welcher sich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform unlöslich erwies und aus Eisessig, der ihn spurenweise aufnahm, nicht krystallisirte. Heisses Anilin löste ihn dagegen mit Leichtigkeit; die aus der erkaltenden Lösung abgetrennten Nadeln liessen sich nunmehr aus Alkohol umkrystallisiren und zeigten die Eigenschaften des Carbanilids (Schmelzpunkt  $233-235^{\circ}$ ). Offenbar hatte also Anilin unter Abspaltung von Phenylecyanat eine Zersetzung des Körpers bewirkt; derselbe wurde deshalb unkrystallisirt der Analyse unterworfen, nachdem er aus chemisch reinen Agentien von neuem dargestellt, mit heissem Aether sorgfältig ausgewaschen und bei  $100^{\circ}$  bis zum constanten Gewicht getrocknet war. Die erhaltenen Werthe entsprachen der Formel  $C_{21}H_{20}N_4O_2 = C_7H_{10}N_2 + 2C_7H_5NO$ :

Ber. für $C_{21}H_{20}N_4O_2$		Gefunden	
C	70	69.64	— pCt.
H	5.55	5.8	— „
N	15.55	—	15.23 „

Die Verbindung schmilzt oberhalb  $300^{\circ}$  und entwickelt bei stärkerem Erhitzen den stechenden Carbanilgeruch, scheint also dabei in ihre Componenten zu zerfallen.

Diphenylphenylendiharnstoff,  
 $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.NH.CO.NHC_6H_5,$

wird auf dieselbe Weise aus *m*-Phenylendiamin und Phenylecyanat gewonnen. Auch er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, hat einen sehr hohen Schmelzpunkt und wird durch Anilin zersetzt. Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten, unkrystallinischen Substanz ergab:

Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_2$		Gefunden	
C	69.36	68.77	pCt.
H	5.2	5.4	„

Diphenyldiphenylendiharnstoff,  
 $C_6H_5.NH.CO.NHC_6H_4.C_6H_4NH.CO.NH.C_6H_5,$

entsteht durch Zusammengiessen einer ätherischen Lösung von einem Mol. Benzidin mit zwei Mol. Phenylecyanat als weisser Niederschlag, welcher nur durch concentrirte Schwefelsäure sowie durch Anilin in Lösung zu bringen ist. Aus der sauren Lösung fällt derselbe auf Wasserzusatz anscheinend amorph aus, während er sich aus Anilin beim Erkalten in concentrisch gruppirten, spitzen Nadeln abscheidet, deren Schmelzpunkt oberhalb  $300^{\circ}$  liegt. Der Harnstoff scheint durch kochendes Anilin nicht zersetzt zu werden. Die Zahlen, welche die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Krystalle lieferte, entsprachen der Formel  $C_{26}H_{22}N_4O_2$ .

	Berechnet	Gefunden
C	73.93	73.8 pCt.
H	5.21	5.4 »

## Berichtigung.

Die Uramidobenzoësäure verwandelt sich nicht, wie ich auf S. 2883 des XVII. Bandes dieser Berichte nach älterer Angabe Menschutkin's irrthümlich erwähnte, durch Erhitzen unter Wasserabspaltung in ihr inneres Anhydrid, sondern zerlegt sich, wie Griess angab und Traube<sup>1)</sup> bestätigt fand, im Sinne folgender Gleichung:



## 300. Adolf Spiegel: Notiz über eine neue Classe von Sulfonsäuren der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 28. Mai 1885.)

## Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung des Verhaltens von doppelt schwefeligsauren Salzen zu Azofarbstoffen konnte ich vor nunmehr zwei Jahren die Beobachtung machen, dass beide sich zu labilen Verbindungen vereinigen, welche im Allgemeinen die leichte Zersetzlichkeit mit anderen längst bekannten Bisulfitverbindungen gemein haben.

Azofarbstoffe, entstanden durch Paarung eines Diazosalzes, sei es mit einem Phenol oder mit einer Base, liefern bei Behandlung mit Bisulfiten in einem den Farbstoff sowohl, als das doppelt schwefelige saure Salz lösenden Medium wasserlösliche Bisulfitverbindungen der betreffenden Azofarbstoffe, einerlei ob sich die ursprünglichen Farbstoffe in Wasser lösen oder nicht. Handelt es sich um einen in Wasser löslichen, sulfonirten Azofarbstoff, so lässt sich die Vereinigung mit Bisulfiten in wässriger Lösung in der Wärme mit grosser Schnelligkeit bewerkstelligen. Ist dagegen der Farbstoff nicht sulfonirt und

<sup>1)</sup> Traube, diese Berichte XV, 2122.



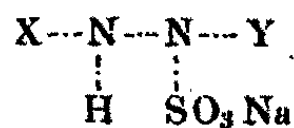
in Wasser unlöslich, so vollzieht sich die Reaction in alkoholischer Lösung und dies Dank dem Umstande, dass die doppelt schwefeligen Salze der Alkalien zum Unterschiede von den neutralen Sulfiten ebenfalls in Alkohol löslich sind.

Die so erhaltenen Bisulfitverbindungen geben gelbe, wässrige Lösungen, wenn die ursprünglichen Farbstoffe eine rothe Farbe besitzen, rothe Lösungen hingegen, wenn sie von den wenigen vorhandenen blauen Azofarbstoffen stammen. Durch den Farbenwechsel wird der Uebergang des Farbstoffes in seine Bisulfitverbindung mit dem Auge genau verfolgbare. Alle Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen zeichnen sich durch grosses Krystallisirvermögen aus, und es besitzen die Krystalle, je nachdem sie mehr oder weniger compact sind, eine mehr oder weniger dunkle Farbe und Metallglanz.

Die Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen sind gegen verdünnte Säuren sehr beständig, zerfallen aber unter dem Einflusse der Wärme oder eines Alkalis in den ursprünglichen Farbstoff und das neutrale Sulfit. Vermöge dieser Eigenschaft ist man im Stande, in Wasser unlösliche Azofarbstoffe in lösliche Form zu bringen und damit echte Färbungen auf der Textilfaser hervorzurufen. Zu diesem Zweck wird die wasserlösliche Bisulfitverbindung eines unlöslichen Azofarbstoffs aus dem Färbebade aufgezogen oder auch aufgedruckt und alsdann der unlösliche Azofarbstoff durch Dämpfen oder ein alkalisches Bad auf der Faser entwickelt.<sup>1)</sup>

Die Analyse verschiedener derartiger Bisulfitverbindungen lehrte, dass es sich bei ihrer Entstehung um eine einfache Addition eines doppelt schwefeligen Salzes zu dem betreffenden Azofarbstoff handelt. Zur Erklärung dieser Fähigkeit von Azofarbstoffen muss einstweilen noch die Annahme der Gegenwart der doppelten Bindung der zwei Stickstoffatome dienen. Dass Azofarbstoffe auch ganz im Allgemeinen ein grosses Additionsvermögen besitzen, geht aus dem Umstande hervor, dass rothe Azofarbstoffe, mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren oder mit Schwefelsäure behandelt, violette bis blaue Additionsproducte liefern, die allerdings durch Wasser sofort zersetzt werden.

Den Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen dürfte die allgemeine Formel



zu Grunde liegen. Ob die freie Säure beständig ist, habe ich nicht festgestellt, obzwar ich beobachten konnte, dass bei Behandlung mit concentrirten Säuren ein Farbumschlag der Lösung erfolgt, noch ehe sich der ursprüngliche Azofarbstoff abscheidet.

<sup>1)</sup> Gegenstand einer Patentanmeldung der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Amidodiphenylsulfaminsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\}$

Nachdem nachgewiesen war, dass die Fähigkeit, Bisulfidverbindungen zu liefern, allen ausgeprägten Azofarbstoffen gemein ist, war es erforderlich, die Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen und auf andere Azokörper auszudehnen. Wenn ich auch dieses Capitel noch nicht erschöpfend bearbeiten konnte, so hat doch schon eine Untersuchung der Einwirkung von Bisulfiten auf Azobenzol in alkoholischer Lösung ein ganz unerwartetes Resultat gegeben. Beim Erwärmen des Gemisches entstand nicht etwa eine Bisulfidverbindung des Azobenzols, sondern eine neue Sulfonsäure des Benzidins. Die Reaction bleibt in diesem Falle bei der Addition nicht stehen, sie bewirkt auch noch eine Umlagerung ganz analog derjenigen, welche das Azobenzol resp. Hydrazobenzol an sich zeigen.

Azobenzol, mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Ammonbisulfid und Alkohol in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt, geht Anfangs gänzlich in Lösung. Alsbald aber wird die Lösung heller und es beginnt die Abscheidung fast weisser, blumenkohlartiger Massen. Nach einigen Stunden ist das ganze Gefäss damit erfüllt und die Ueberführung vollendet. Zur Abscheidung wird der Brei filtrirt, der Filtrerrückstand wiederholt mit Wasser und Alkohol gewaschen und in heisser, verdünnter Soda gelöst. Die Lösung wird filtrirt und durch Zusatz von Säure der neue Körper in Form einer fast amorph zu nennenden, gelatinösen Masse gefällt.

Er besitzt ausgeprägt saure Eigenschaften, liefert farblose krystallisirte Alkalisalze und erweist sich als eine eigenthümliche Mono-Sulfonsäure des Benzidins, deren Analyse einen Schwefelgehalt von 11.7 pCt. ergab, während die Theorie für  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  12.1 pCt. Schwefel verlangt.

Die Entstehungsweise schliesst es aus, dass die Sulfongruppe in den Kern eingetreten sei; vielmehr muss der Schwefelsäurerest sich am Stickstoff befinden. Diese Annahme wird durch die Thatsache bestätigt, dass die Sulfonsäure mit grosser Leichtigkeit unter Bildung von Benzidin zerfällt. Die Säure löst sich nämlich in concentrirter Schwefelsäure einen Augenblick lang klar auf; unmittelbar darauf tritt indessen unter Erwärmung Abscheidung von Krystallen von schwefelsaurem Benzidin ein. Aus diesem Salze konnte die freie Base isolirt und durch den Schmelzpunkt sowohl, als durch das intensiv gefärbte chromsaure Salz identificirt werden.

Wenn auch eine genauere Kenntniss der neuen Säure sich nur aus einem eingehenderen Studium derselben ergeben kann, so steht es doch schon fest, dass sie einer Gruppe von Körpern angehört, von der sich viele Glieder herstellen lassen, und als deren Grund-

typus die merkwürdigen Sulfonsäuren des Ammoniums aufzufassen sind, mit denen uns Fremy<sup>1)</sup> bei Untersuchung der Einwirkungsproducte von salpetrigsauren auf schweflige Salze bekannt gemacht hat.

Wird ein aromatischer Nitrosokörper z. B. Nitrosonaphtol, das man als Derivat der salpetrigen Säure zu betrachten berechtigt ist, mit einem Bisulfit erwärmt, so tritt eine heftige Reaction ein, und das Nitrosonaphtol geht in Lösung. Auf Zusatz einer Säure scheidet die Lösung ein gelbliches Pulver ab, das in Alkalien löslich ist, durch Säuren aus dieser Lösung gefällt wird und sich hierdurch als Säure charakterisirt. Mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt liefert sie Naphtohydrochinon.

Wie auf den erwähnten Nitrosokörper wirkt Bisulfit auch auf andere ein. Selbst gewisse Nitrokörper verfallen ähnlichen Umwandlungen. Ich will nur an die längst bekannte Eigenschaft des Nitrophenanthrenchinons erinnern, das mit Bisulfit in Lösung geht, ohne dass es gelänge, aus der so erhaltenen Lösung das ursprünglich verwandte Nitrophenanthrenchinon wieder auszufällen.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, dass wir es in den eigenthümlichen Sulfonsäuren von aromatischen Amidokörpern mit einer grossen Classe von Körpern zu thun haben, deren nahe Anverwandten sich auch in der fetten Reihe finden werden. Ausführliche Untersuchungen werden darüber Aufschluss geben, in wie weit diese Annahme berechtigt ist.

301. Ludwig Gattermann: Ueber einige Derivate des  
*m*-Nitro-*p*-Toluidins.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die in dem Referatentheil des 5. Heftes der diesjährigen Berichte auf Seite 153 im Auszug veröffentlichte Arbeit von Romburgh's, betreffend die Nitrirung dialkylierter Toluidine, veranlasst mich, die folgenden Untersuchungen, welche vor Jahresfrist auf Veranlassung des verstorbenen Prof. Hübner unternommen wurden, mitzuthellen, da ich, wenn auch auf ganz anderem Wege, dabei zu theilweise denselben Körpern wie von Romburgh gelangt bin.

Die Darstellung meines Ausgangsmaterials, des *m*-Nitro-*p*-Toluidins, geschah nach folgendem, sehr bequemen Verfahren:

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. (3), 15, 408.

Ich trug 100 g *p*-Acettoluid in Portionen von 1—1.5 g in 400 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.45 ein, indem ich durch geeignete Kühlung Sorge trug, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 40° nicht überschritt, sondern sich am besten zwischen 30 bis 40° bewegte. Die rothbraune Lösung wird nach einigen Minuten in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das *m*-Nitro-*p*-Acettoluid in Form gelber Flocken, die aus kleinen Nadeln sich zusammensetzen, abscheidet. Die Ausbeute beträgt 90—95 pCt. der theoretischen. Bei dieser Gelegenheit machte ich die Beobachtung, dass das *m*-Nitro-*p*-Acettoluid in zwei Modificationen, einer weissen und einer gelben, auftritt. Krystallisirt man dasselbe aus Wasser um, so erhält man es in Form feiner gelber Nadeln; in derselben Form tritt es bei der Krystallisation aus concentrirten alkoholischen Lösungen auf, während es aus verdünnten alkoholischen Lösungen in langen, farblosen, derben Nadeln krystallisirt. Dass diese Verschiedenheit nicht etwa Krystallwasser oder Krystallalkohol zuzuschreiben ist, folgt daraus, dass die beiden Modificationen durch blosses Schmelzen und Hineinwerfen eines Krystalles der gewünschten Form sich beliebig oft in einander überführen lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 94—95°. Zur Verseifung löste ich das Nitracettoluid in möglichst wenig Alkohol und versetzte die siedende Lösung mit etwas mehr als der theoretischen Menge Kalilauge. Die Verseifung vollzieht sich unter starker Erwärmung ohne die geringste Verharzung und man erhält das Nitrotoluidin in prächtigen hellrothen, derben Nadeln, die bei 116° schmelzen. Die Ausbeute bei der Verseifung beträgt 95—100 pCt. der theoretischen.

#### *m*-Nitro-*p*-Aethyltoluidin.

10 g Nitrotoluidin werden mit 12 g Aethyljodid und einem diesem gleichen Volumen absoluten Aethylalkohols in einer böhmischen Röhre 6—8 Stunden auf 120°—130° erhitzt. Das dunkelrothbraune Reaktionsgemisch wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei das gewünschte Nitroäthyltoluidin in Form rother Nadeln übergeht. Bequemer erhält man dasselbe, wenn man den Röhreninhalt mit heisser concentrirter Salzsäure auszieht und die saure Lösung in Wasser giesst, wobei sich das Nitroäthyltoluidin, da seine Salze in wässriger Lösung in ihre Componenten zerfallen, in Form rother Nadelchen abscheidet. In heissem Alkohol ist dasselbe leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in hellrothen, grossen Krystallen aus. Aether und Benzol lösen den Körper selbst in der Kälte äusserst leicht auf und man erhält ihn nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in derben Krystallen, die einen Durchmesser von mehr als 1 cm erreichen. Der Schmelzpunkt liegt bei 58—59°. Die Analysen ergaben:

Berechnet für				Kohlenwasserstoffbestimmung.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{N} \\ \diagup \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$		Gefunden		0.3901 g gaben 0.8605 g Kohlen- säure, 0.2415 g Wasser.	
				Stickstoffbestimmungen.	
C	60.00	—	60.16	—	pCt. 1) 0.2356 g gaben bei 23° und 748 mm B. 33.1 ccm Stickstoff.
H	6.66	—	6.88	—	2) 0.1818 g gaben bei 22.5° und 745 mm B. 25.6 ccm Stickstoff.
N	15.56	15.57	15.58	15.59	3) 0.1853 g gaben bei 21° und 748 mm B. 25.8 ccm Stickstoff.

*m*-Amido-*p*-Aethyltoluidin.

Unterwirft man das Nitroäthyltoluidin einer Reduction mit Zinn und Salzsäure, so erhält man daraus auf bekanntem Wege das Aethyltoluylendiamin. Besondere Schwierigkeit verursacht dabei die Umkrystallisation der Rohbase, da dieselbe äusserst leicht zersetzlich ist. Ich gelangte zum Ziel, indem ich Schwefelwasserstoffwasser als Lösungsmittel anwandte und hieraus die Base in farblosen Tafeln von 1—2 cm Länge erhielt, die wie die Diamine nach einiger Zeit eine dunkle Farbe annehmen, was man jedoch durch Einschmelzen in eine mit Wasserstoff gefüllte Röhre verhindern kann. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Base zu leicht löslich, als dass sie sich mit Vortheil daraus umkrystallisiren liesse. Der Schmelzpunkt liegt bei 54—55°. Die Analysen ergaben:

Berechnet				Kohlenwasserstoffbestimmung.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$		Gefunden		0.2064 g gaben 0.5435 g Kohlensäure und 0.1781 g Wasser.	
				Stickstoffbestimmung.	
C	72.00	71.81	pCt.	0.124 g gaben bei 7° und 752 mm B. 19.4 ccm Stickstoff.	
H	9.33	9.59	»		
N	18.67	18.78	»		

Ich erwähne schliesslich noch eine interessante physikalische Eigenschaft dieser Base.

Wirft man einen nicht zu schweren Krystall auf Wasser, so geräth derselbe, indem er sich dabei löst, in eine äusserst lebhafte Rotation, die sich so weit steigern kann, dass man eine vollkommen geschlossene Bahn sieht. Bringt man einen Hauch von Fett auf das Wasser, etwa durch Eintauchen des stets mit geringen Fettmengen behafteten Fingers, so hört jene Bewegung sofort auf. Diese Beobachtung veranlasste mich, auch andere Diamine auf diese Eigenschaft hin zu prüfen, und, soweit meine Versuche reichen, scheint sie allen Diaminen zuzukommen. So rotiren auf Wasser:

Methyltoluylendiamin,  
*m-p*-Toluylendiamin,  
*o*-Phenylendiamin,  
*m*- »  
*p*- »

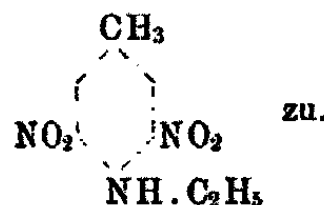
Diese Rotationserscheinungen sind ungleich auffallender, als sie z. B. Campher zeigt.

*m*-Dinitro-*p*-Aethyltoluidin.

Trägt man das oben beschriebene Nitroäthyltoluidin in die 5fache Gewichtsmenge Salpetersäure (1.45 specifisches Gewicht) ein, während man durch Wasserkühlung die Temperatur nicht über 30° steigen lässt, so erhält man durch Eingiessen in Wasser das Dinitroäthyltoluidin in orangegelben Nadelchen. Dasselbe ist in heissem Alkohol mässig löslich und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig in orangegelben Nadeln aus, welche eine Länge von mehr als 1 cm besitzen. In Benzol ist es leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in Form grosser Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 126—126.5°. Eine Analyse ergab:

Berechnet		Stickstoffbestimmung.
für $C_9H_9N_2O_4$	Gefunden	0.1813 g gaben bei 6° und 749 mm B. 28.2 ccm Stickstoff.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{NO}_2 \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$	18.67 pCt.	
N	18.67 pCt.	

Um die Stellung der eingetretenen Nitrogruppe zu bestimmen, beabsichtigte ich, das Dinitroäthyltoluidin durch Diazotirung in ein Dinitrotoluol überzuführen. Ich leitete zu diesem Zwecke Salpetersäure in ein siedendes Gemisch von 10 g Dinitroäthyltoluidin und 50 bis 75 ccm mässig concentrirter Schwefelsäure, der etwas Alkohol hinzugefügt war. Dabei erhielt ich jedoch nicht das gewünschte Dinitrotoluol, sondern durch Oxydation dieses eine Dinitrobenzoesäure, und zwar die gewöhnliche von der Constitution  $\text{COOH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:3:5$ , deren Schmelzpunkt ich bei 203—204° fand. Bei der Analyse gaben 0.1675 g Substanz bei 5° und 753 mm B. 18.6 ccm Stickstoff = 13.46 pCt. Stickstoff statt 13.21 pCt. Zur grösseren Sicherheit führte ich die Säure in den charakteristischen Aethyläther über, dessen Schmelzpunkt, wie Hübner angiebt, bei 94° lag. Eine Stickstoffbestimmung ergab 11.88 pCt. Stickstoff statt 11.67 pCt. (0.2067 g Substanz gaben bei 9° und 739 mm B. 21.1 ccm Stickstoff). Dem Körper kommt also die Constitution



Nitrosodinitroäthyltoluidin.

Leitet man in die alkoholische Lösung des vorhergehenden Körpers Salpetersäure ein oder versetzt man denselben mit Aethylnitrit, so

erhält man aus ihm als secundärem Amine eine Nitrosoverbindung. In kaltem Alkohol fast unlöslich, krystallisirt dieselbe beim Erkalten einer heissen alkoholischen Lösung in derben, fast farblosen Krystallen von säulenartigem Habitus, während sie aus Benzol, in dem sie bedeutend löslicher ist, in grossen rhombischen, schwach gelblich gefärbten Krystallen erhalten wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 77 bis 78°. Die Analysen ergaben:

Berechnet		Gefunden	Kohlenwasserstoffbestimmung.	
für $C_6H_7$ $\begin{array}{c} CH_3NO \\   \\ N \\   \\ NO_2 \\   \\ NO_2 \end{array} C_2H_5$				0.2818 g gaben 0.4394 g Kohlensäure und 0.1199 g Wasser.
C	42.52	42.53 pCt.	Stickstoffbestimmung:	
H	3.94	4.19 >	0.1630 g gaben bei 24° und 752 mm B.	
N	22.05	22.04 >	32.8 ccm Stickstoff.	

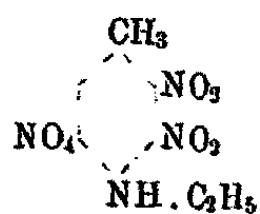
#### Trinitroäthyltoluidin.

Beim Eintragen von Nitroäthyltoluidin in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 erhält man unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Trinitroäthyltoluidin. Aus Alkohol, in dem es in der Kälte fast unlöslich ist, wird es in strohgelben Nadeln von mehr als 1 cm Länge erhalten, während es aus Benzol in derben Säulen krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 115—116°.

Die Analysen ergaben:

Berechnet		Gefunden	Kohlenwasserstoffbestimmung.	
für $C_8H_9$ $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ NH \\   \\ (NO_2)_3 \end{array} C_2H_5$				0.2316 g gaben 0.3382 g Kohlensäure und 0.0830 g Wasser.
C	40.00	39.83 pCt.	Stickstoffbestimmung:	
H	3.70	3.98 >	0.1710 g gaben bei 24° und 750 mm B.	
N	20.74	20.76 >	32.1 ccm Stickstoff.	

Da dieser Körper ebenfalls durch weitere Nitrirung des oben beschriebenen Dinitroäthyltoluidins entsteht, so schrieb ich ihm zuerst die bei der symmetrischen Structur des Letzteren einzig möglich erscheinende Formel



zu, da mir die Arbeiten von Romburgh's, betreffend die Anlagerung einer Nitrogruppe an eine Amidogruppe entgangen waren. Da nun ohne Zweifel mein Trinitroäthyltoluidin mit dem von Romburgh'schen Dinitroparacresyläthylnitramin identisch ist, so nehme ich keinen

Augenblick Anstand, die van Romburgh'sche Formel als die richtige anzuerkennen, da nur sie das Verhalten des Körpers gegen Alkalien, sowie bei der Reduction erklärt. Als weiteren Beleg füge ich hinzu, dass das Trinitroäthyltoluidin die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigt, was sich leicht daraus erklärt, dass dasselbe beim Erwärmen mit Schwefelsäure Stickstoffoxyde abgibt; eine Thatsache, die auf eine besondere Stellung einer Nitrogruppe hinweist.

#### *m*-Nitro-*p*-Methyltoluidin.

Wie oben beschrieben liess ich auf Nitrotoluidin Methyljodid und Methylalkohol einwirken und erhielt das Nitromethyltoluidin. Die Analysen ergaben:

Berechnet		Gefunden		Kohlenwasserstoffbestimmungen.
für $C_8H_9$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NO}_2 \\   \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$			1) 0.2527 g gaben 0.5373 g Kohlensäure und 0.1412 g Wasser.
C	57.83	57.98	57.68 pCt.	2) 0.2471 g gaben 0.5226 g Kohlensäure und 0.1401 g Wasser.
H	6.02	6.21	6.29 »	Stickstoffbestimmung.
N	16.87	16.90	— »	0.1296 g gaben bei 18° und 743 mm B. 19.4 ccm Stickstoff.

Aus Alkohol rothe Nadeln. Aus Benzol Tafeln. Schmelzpunkt 84—85°.

#### *m*-Amido-*p*-Methyltoluidin.

Entsteht durch Reduction des vorigen Körpers. Aus Schwefelwasserstoffwasser vierseitige Tafeln von mehr als 1 qcm Grösse. Schmelzpunkt 43—44°.

Berechnet		Gefunden		Kohlenwasserstoffbestimmung.
für $C_8H_9$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NH}_2 \\   \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$			0.2224 g gaben 0.5779 g Kohlensäure und 0.1833 g Wasser.
C	70.59	70.86 pCt.		Stickstoffbestimmung.
H	8.82	9.16 »		0.1442 g gaben bei 14.5° und 753 mm B.
N	20.59	20.65 »		26.5 ccm Stickstoff.

#### Dinitromethyltoluidin.

Wie die entsprechende Aethylverbindung erhalten. Aus Alkohol hellrothe Nadeln von bedeutender Länge. Schmelzpunkt 129°. Dasselbe giebt ebenfalls bei der Diazotirung die gewöhnliche Dinitrobenzoësäure. Eine Stickstoffbestimmung ergab 19.99 pCt. Stickstoff statt 19.91 pCt. Stickstoff. (0.1397 g gaben bei 9° und 736 mm B. 24.0 ccm Stickstoff.)



## Nitrosodinitromethyltoluidin.

Durch Einwirkung von Salpetersäure oder Aethylnitrit aus voriger Verbindung erhalten. Aus Alkohol schwach gelbe Nadeln. Aus Benzol derbe schwefelgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 125°.

Analysen:

Berechnet		Gefunden	Kohlenwasserstoffbestimmung.	
für $C_8H_9N(CH_3)(NO_2)_2$			0.2018 g gaben	0.2975 g Kohlensäure und 0.0643 g Wasser.
C	40.00	40.21 pCt.	Stickstoffbestimmung.	
H	3.33	3.54 »	0.1614 g gaben bei 22° und 745 mm B.	
N	23.33	23.25 »	33.8 ccm Stickstoff.	

## Trinitromethyltoluidin.

Wie die Aethylverbindung durch starke Nitrirung des Mono- oder Dinitromethyltoluidins erhalten. Aus Alkohol derbe zackige Nadeln von schwach gelber Farbe. Aus Benzol schön ausgebildete, grosse Prismen. Schmelzpunkt 137—138°.

Analysen:

Berechnet		Gefunden	Kohlenwasserstoffbestimmung.	
für $C_8H_9N(CH_3)(NO_2)_3$			0.2907 g gaben	0.3972 g Kohlensäure und 0.0853 g Wasser.
C	37.50	37.27 pCt.	Stickstoffbestimmung.	
H	3.13	3.26 »	0.1894 g gaben bei 19.5° und 751 mm B.	
N	21.87	21.90 »	36.6 ccm Stickstoff.	

Derselbe Körper ist von van Romburgh erhalten und von seiner Constitution gilt ebenfalls das von der entsprechenden Aethylverbindung Gesagte.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

## 302. Victor Meyer und Otto Stadler: Directe Gewinnung von Dibromthiophen aus Theerbenzol.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Das Dibromthiophen bildet ein wichtiges Ausgangsmaterial, um über Constitutionsfragen in der Thiophenreihe neue Aufschlüsse zu gewinnen. Es erschien uns daher vortheilhaft, diesen Körper nicht wie bisher aus dem reinen oder sogenannten Roh-Thiophen darzustellen, was immerhin mit Mühe und Zeitverlust verbunden ist, sondern zu versuchen, ob derselbe nicht direct durch Behandeln von Theerbenzol mit wenig Brom zu erhalten sei. Thiophen ist bekanntlich

viel reactionsfähiger als Benzol und wie ersteres auf concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte heftig einwirkt, während letzteres gossentheils intact bleibt, so reagirt es auch auf Brom so viel leichter, dass sich darin ein Trennungsmittel bietet.

In der That zeigte ein Versuch, der zuerst im Kleinen ausgeführt wurde, dass sich das Thiophen durch fractionirte Bromirung des Handelsbenzols fast quantitativ als Bromderivat gewinnen lässt.

Wir versetzten zu diesem Zwecke 500 g sogenanntes reinstes Theerbenzol mit 30 g Brom und liessen die Mischung unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden stehen. Es entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff und die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit entfärbte sich fast ganz. Hierauf wurde die stark rauchende Mischung mit Wasser und Natronlange gewaschen, und dann das Benzol, welches nun vollständig inactiv, d. h. thiophenfrei war, auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand bildete ein dunkel gefärbtes Oel, das nicht ohne Zersetzung destillirbar war und offenbar noch Brom-Additionsproducte enthielt. Zur Zerstörung derselben wurde das Oel längere Zeit mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erwärmt, das Reactionsproduct mit etwas Wasser versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Im Destillat schied sich ein schwach gelblich gefärbtes Oel aus, von welchem durch Ausziehen der wässrigen Flüssigkeit mit Aether noch mehr gewonnen wurde. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Oel der Destillation unterworfen und so leicht ein Quantum von 13 g fast reinen Dibromthiophens gewonnen. Der Rückstand war gering und wenig verkohlt.

Die Analyse ergab:

0.1786 g Substanz gaben 0.1690 g  $\text{BaSO}_4$  entspr. 0.002323412 g Schwefel.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{S}$
S 13.00	13.22 pCt.

Sonach waren aus 500 g Theerbenzol mit leichter Mühe 13 g Dibromthiophen gewonnen. Um dies Resultat praktisch zu verwerthen, waren Fabrikversuche nothwendig.

Die Direction der Farbwerke Höchst, vormals Meister, Lucius & Brüning, hatte die grosse Freundlichkeit, für uns grössere Mengen Benzol mit Brom extrahiren zu lassen. Es sei uns gestattet, der Leitung der Fabrik, sowie den Herren Dr. Fraude und Dr. Rössler daselbst, welche die Versuche durchführen liessen, unsern wärmsten Dank auszusprechen.

200 kg Benzol wurden mit 12 kg Brom nach und nach zusammengebracht und geschüttelt. Die bald entfärbte Flüssigkeit wurde mit Natronlange gewaschen und das Oel, welches nach dem Abdestilliren des Benzols zurückblieb, im Wasserdampfstrom destillirt. Es resultirte ein schweres Liquidum, dessen Menge 3.85 kg betrug.

Dies uns zugeschickte Oel wurde im hiesigen Laboratorium einer näheren Untersuchung unterworfen.

100 g des rohen Oeles wurden zur Zerstörung von Additionsproducten einige Stunden mit alkoholischem Kali gekocht, dann, nachdem der Alkohol vertrieben war, mit Wasserdampf destillirt. Das sich abscheidende Oel wurde von der wässrigen Schicht getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt.

Das getrocknete Oel wog 81 g. Durch mehrmaliges Fractioniren konnten daraus 31.7 g bei 203—207° siedendes Dibromthiophen gewonnen werden. — Aus dem zwischen 140—165° siedenden Gemisch von Mono- und Dibromthiophen wurde eine Fraction von 5 g erhalten werden, die constant bei 149—151° und sich als rohes Monobromthiophen erwies. — 1 kg Rohöl, ebenso verarbeitet, gab 360 g reines Dibromthiophen. Sonach lassen sich aus 200 kg Benzol ca. 1400 g Dibromthiophen gewinnen.

In dem Rohöl haben wir also ein werthvolles Material, aus welchem sich mit Leichtigkeit grössere Mengen Dibromthiophen isoliren lassen. Aber auch das bisher so schwer zugängliche Monoderivat ist nunmehr leicht zu erhalten und wird im hiesigen Laboratorium näherem Studium unterworfen.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

### 303. Otto Stadler: Ueber die Reduction des Nitrothiophens zu Amidothiophen.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die nachstehende kurze Mittheilung bezweckt ausschliesslich, die nunmehr gelungene Reduction des Nitrothiophens zu Amidothiophen anzukündigen, um das Studium dieses merkwürdigen Körpers zu reserviren. Eine Beschreibung der freien Base, die in auffallender Weise leicht veränderlich ist, soll heute noch nicht gegeben werden.

Die Reduction des Nitrothiophens bietet, wie schon früher bei Beschreibung des Nitroderivats erwähnt wurde<sup>1)</sup>, unerwartete Schwierigkeiten.

Lässt man auf Mononitrothiophen die üblichen Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Eisenvitriol und Ammoniak, Schwefelammonium, Natriumamalgam, Zinkstaub und

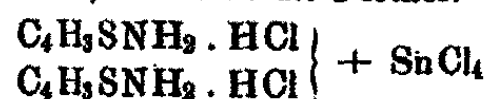
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2778.

Essigsäure, Zinkstaub und Ammoniak, hydroschweflige Säure u. s. w. einwirken, so tritt entweder keine Reaction ein oder sie ist so heftig, dass das Thiophenmolekül unter Schwefelwasserstoffabspaltung zerstört wird.

Durch Anwendung von Zinn und Salzsäure in verdünnter, alkoholischer Lösung ist mir indess eine glatte Reduction gelungen. Hätte ich dabei nicht ein leicht zu isolirendes Zinndoppelsalz erhalten, so wäre wahrscheinlich auch dieser Versuch erfolglos geblieben, denn die freie Base, das Thiophenin (Amidothiophen), ist ein äusserst subtiler Körper, der leicht durch Zersetzung verloren gehen oder ganz übersehen werden kann.

#### Darstellung des Zinndoppelsalzes.

1 g Mononitrothiophen wurde in ca. 50 ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure gelöst und nach und nach 2 g granulirtes Zinn hinzugefügt. Die Reduction geht ruhig unter gelinder, spontaner Erwärmung von statten und nach einiger Zeit scheidet sich ein schöner, weisser, krystallinischer Körper ab, während das Zinn vollständig in Lösung geht. Durch Abfiltriren von der sauren Lösung und Auswaschen mit Alkohol erhält man den Körper rein, von dem durch Eindampfen des Filtrats noch mehr gewonnen werden kann. Das Salz aus der Mutterlauge ist noch mit Chlorzinn verunreinigt, welches letzteres leicht durch Waschen mit Aether entfernt werden kann. Das reine Zinndoppelsalz, welchem die Formel:



zukommt, bildet kleine, weisse, stark glänzende Krystalle, die in Aether unlöslich sind, ziemlich leicht dagegen in Wasser und Alkohol, woraus sie aber nur schwierig wieder krystallisiren.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen, welche folgende Resultate ergab:

0.2059 g Substanz gaben 0.0586 g  $\text{SnO}_2$ .

0.1898 g Substanz gaben 0.1673 g  $\text{BaSO}_4$ .

0.2956 g Substanz gaben bei 749 mm Barometerstand und 15° Temperatur 13.2 ccm feuchten Stickstoff.

0.1891 g Substanz gaben 0.3079 g  $\text{AgCl}$ .

0.2739 g Substanz gaben 0.1851 g  $\text{CO}_2$  und 0.0500 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Sn}$
Sn	22.38	22.22 pCt.
S	12.11	12.05 "
N	5.15	5.27 "
Cl	40.28	40.11 "
C	18.43	18.08 "
H	2.03	2.25 "

Aus dem Zinnsalz wird die freie Base durch Alkalien als Oel abgeschieden, das rasch verharzt. Besser gelingt die Isolirung durch die theoretische Menge von saurem kohlensaurem Kali und Arbeiten in völliger Dunkelheit. So gewinnt man ein hellgelbes Oel, dessen Studium mich jetzt beschäftigt. Aufbewahren konnte ich es bislang noch nicht unverändert, da es sich, selbst bei Anwendung grösster Vorsicht, stets über Nacht in einen spröden Firniss verwandelte.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

**304. Traugott Sandmeyer: Ueberführung der drei Nitraniline in die Nitrobenzoësäuren.**

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor einiger Zeit machte ich Mittheilung über ein neues Verfahren zur Darstellung von Benzonitril aus Anilin (diese Berichte XVII, 2653), das sich besonders durch die niedere Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, auszeichnete und mich hoffen liess, auf gleiche Weise auch zu nitrirten und carboxylirten Nitrilen zu gelangen, die sonst, nach den bis dahin bekannten Methoden, welche in der Hitze verlaufen, nicht zu erhalten waren.

In erster Linie versuchte ich die drei Nitraniline in Nitrobenzonnitrile überzuführen, um nach Verseifung derselben und Reduction der erhaltenen Nitrobenzoësäuren zugleich Ausgangsmaterial zur Gewinnung einer neuen Classe von Körpern, der Cyanbenzoësäuren, zu bekommen.

**Paranitrobenzoësäure aus Paranitranilin.**

13.8 g fein gepulvertes Paranitranilin vom Schmelzpunkt  $146^{\circ}$  wurden in einem Kolben mit 500 g Wasser und 20.6 g concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.17) übergossen und zu dieser Mischung 7 g Natriumnitrit in 40 g Wasser gelöst zugesetzt. Das Paranitranilin löste sich in der verdünnten Salzsäure nur zum Theil, weshalb man nach Zusatz des Nitrits unter häufigem Durchschütteln des Kolbeninhaltes so lange warten musste (etwa eine Stunde), bis die Krystalle des Nitranilins vollständig verschwunden waren und sich unter Entfärbung der braunen Lösung die gebildete Diazoverbindung in reichlicher Menge in gelben Flocken abschied. Die Diazotirung wird befördert durch gelindes

Erwärmen auf circa 25° C. Unterdessen wurde in einem zweiten, doppelt so grossen Kolben die schon früher angegebene Cuprocyankaliumlösung durch Eintragen von 28 g 96procentigem Cyankalium in die fast siedende Lösung von 25 g Kupfervitriol in 150 g Wasser dargestellt. Diese Methode ist mit einem Verlust von Cyangas verbunden, was beim Arbeiten im Kleinen nicht in Betracht kommt, für grössere Mengen würde es sich indessen vielleicht empfehlen, den Kupfervitriol unter Zusatz von schwefliger Säure mit nur so viel Cyankalium zu versetzen, dass alles Kupfer als Cyanür ausgefällt wird, dieses dann abzufiltriren, auszuwaschen und in der nöthigen Menge Cyankalium wieder aufzulösen.

In diese auf etwa 90° erhitzte und fortwährend in Bewegung gehaltene Lösung wurde nun die oben beschriebene, die Diazoverbindung enthaltende Flüssigkeit in kleinen Portionen eingegossen. Jeder Zusatz derselben verursachte unter stürmischer Stickstoffentwicklung einen voluminösen Niederschlag, der aber beim Umschütteln wieder zusammenfiel. Zum Schluss wurde der ganze Inhalt des Kolbens einige Minuten aufgekocht, hierauf gut abgekühlt und das ausgeschiedene Nitrobenzonitril abfiltrirt. Dasselbe war stark mit Kupfereyanür verunreinigt und liess sich von demselben nicht vollständig durch Umkrystallisiren, wohl aber durch Sublimation trennen, wodurch ich es in schwach gelblichen, langen, federförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 146° erhielt, also fast übereinstimmend mit dem von Fricke beobachteten Schmelzpunkt (147°).

Zur Darstellung von Nitrobenzoesäure fand ich es vortheilhafter, das erhaltene Rohproduct ohne Reinigung direct zu verseifen, durch halbstündiges Kochen desselben mit 15 g Natron gelöst in 80 g Wasser am Rückflusskühler. Es zeigte sich hier die durchweg beobachtete Thatsache, dass substituirte Nitrile viel leichter und schneller sich verseifen, als Benzotrinitril, und zwar schon mit wässriger Natronlauge. Alkoholische Natron- oder Kalilauge darf man überhaupt bei Nitro-nitrilen gar nicht anwenden, indem sie reducirend auf dieselben einwirkt und sich braunroth färbt. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Abdestilliren des Alkohols und Ansäuern, erhielt ich so aus Metanitrobenzonitril einen vollständig amorphen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, wahrscheinlich von Azobenzoësäure.

Während der Verseifung des Paranitrobenzonitrils zeigten sich im Kühler krystallinisch erstarrende Oeltropfen, die sich als Parachlornitrobenzol erwiesen, welche Nebenreaction sich durch Bildung von etwas Kupferchlorür leicht erklärt.

Der nach dem Erkalten erstarrte Kolbeninhalt wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit concentrirter Salzsäure die Nitrobenzoesäure ausgefällt und an der Pumpe nach vollständigem Erkalten abgesogen.

Die noch kupfercyanürhaltige Säure wurde in siedendem, stark wässrigen Alkohol gelöst und filtrirt. Durch Umkrystallisiren gewann ich Blätter von reiner Paranitrobenzoëssäure, deren Gewicht 10.5 g betrug, gleich 63 pCt. der theoretischen Ausbeute oder 76 pCt. des Ausgangsmaterials.

#### Metanitrobenzoëssäure aus Metanitrilanilin.

In gleicher Weise wurden 13.8 g Metanitrilanilin in Metanitrobenzotrinitril übergeführt, nur mit dem Unterschied, dass ersteres in der verdünnten Salzsäure durch Erwärmen gelöst und dann unter guter Abkühlung die Nitritlösung vorsichtig zugesetzt wurde, während man Obacht gab, dass der zum Theil sich ausscheidende Diazokörper sich nicht zu harzigen Klumpen zusammenballte. Das erhaltene Nitril zeigte eigenthümlicher Weise dies Zurückhalten von Kupfercyanür nicht, sodass ich durch blosses Umkrystallisiren aus Wasser dasselbe ganz frei von Kupfer und unter Zuhilfenahme von Thierkohle in weissen, feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt  $115^{\circ}$  erhielt (vergl. Fricke, diese Berichte VII, 1321). Trotzdem fand ich es ebenfalls zweckmässiger, das Rohproduct der Verseifung zu unterwerfen, in welchem Fall kupferhaltige, in der Hitze flüssige, beim Erkalten fest werdende Harze zurückblieben, die nicht in Lösung gingen.

Nach dem Verdünnen mit Wasser, Filtriren, Ausfällen mit Salzsäure und Absaugen an der Pumpe wurde die rohe Metanitrobenzoëssäure zur Trennung vom Kupfercyanür aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Ein Theil derselben schied sich beim Erkalten in Oeltropfen ab, die bald erstarrten. Die Mutterlauge wurden noch mit Aether ausgeschüttelt und so im Ganzen aus 13.8 g Nitrilanilin 10 g reiner Säure vom Schmelzpunkt  $138^{\circ}$  erhalten.

#### Orthonitrobenzoëssäure aus Orthonitrilanilin.

13 g Orthonitrilanilin vom Schmelzpunkt  $65^{\circ}$  wurden ganz wie Paranitrilanilin diazotirt, da es sich, wie das letztere, in der verdünnten Salzsäure nicht ganz auflöste. Die Einwirkung der salpetrigen Säure musste ebenfalls durch schwaches Erwärmen unterstützt werden, doch schied sich nach Beendigung derselben ausser wenigen harzigen Flocken aus der milchig getrübbten Lösung nichts ab.

Das gleich den vorhergehenden dargestellte Nitril liess sich wieder, wie in der Parareihe, durch Umkrystallisiren nicht von hartnäckig begleitendem Kupfercyanür trennen, wohl aber durch Sublimation. Das Sublimat, einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, schied sich in langen, haarfeinen, gelben Nadeln ab vom Schmelz-

punkt 109°, entsprechend dem von Baerthlein beobachteten Schmelzpunkt. Nach dem Verseifen des Rohproductes wurde die Säure mit Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter mehrmals mit kochendem Wasser ausgelaugt und die Auszüge auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei sich die Säure als ein braunes, bald erstarrendes Oel abschied. Das nach dem Ausfällen erhaltene Filtrat wurde mit Aether extrahirt und so zusammen 8 g einer noch braun gefärbten und zu niedrig schmelzenden Säure erhalten. Bei der verhältnissmässig leichten Löslichkeit der Orthonitrobenzoësäure sah ich davon ab, die Säure durch Umkrystallisiren zu reinigen, und zog es vor, dieselbe durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Anthranilsäure überzuführen, welche der Reinigung durch das Kupfersalz leicht zugänglich ist. Bei dieser Reduction ging mir eigenthümlicher Weise fast die Hälfte der angewandten synthetischen Nitrobenzoësäure in Salicylsäure über. Ob eine solche Verseifung der Anthranilsäure schon beobachtet wurde, ist mir nicht bekannt. Da dadurch meine Ausbeute an solcher zu sehr vermindert wurde, ich aber wünschte, dieselbe noch weiter in Phtalsäure zu verwandeln, so musste ich mich nach einer anderen Darstellungsart umsehen, und wählte die folgende: Hübner hat bekanntlich gezeigt, dass Metabrombenzoësäure nitriert in zwei Bromnitrobenzoësauren übergeht, die beide bei energischer Reduction Anthranilsäure geben. Indem ich nun, vom Metanitrilanin ausgehend, mir Bromanilin und aus diesem Brombenzoësäure darstellte, erhielt ich zugleich ein weiteres Beispiel der allgemeinen Anwendbarkeit der neuen Nitrilsynthese, sowie meiner Methode zur Ersetzung der Amidogruppe durch Brom.

#### Metabrombenzoësäure aus Metanitrilanin.

In einem Zweiliterkolben mit Steigrohr und Scheidetrichter wurden 36 g Kupfervitriol, 180 g Bromkalium, 900 g Wasser und 66 g Schwefelsäure (spec. Gew. 1.8) mit einigen breiten Kupferblechstreifen bis zur annähernden Entfärbung gekocht, dann die Kupferstreifen herausgenommen, ab gespült und 42 g rohes Metanitrilanin eingetragen, wieder fast zum Kochen erhitzt und aus dem Scheidetrichter unter Schütteln eine Lösung von 22 g Natriumnitrit in 180 g Wasser tropfenweise zugesetzt. Nach dem Erkalten wurde das am Boden als dunkel gefärbtes Oel angesammelte und nach einiger Zeit zu einem Kuchen erstarrte Metanitrobrombenzol herausgenommen, mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Reductionsgemisch mit Natronlauge übersättigt und so lange destillirt, als das Wasser milchig getrübt übergang. Das Destillat, aus einem Oel und einer wässrigen Lösung desselben bestehend, ergab mit Salzsäure versetzt und eingedampft 30 g salzsaures Metabromanilin. 20 g desselben wurden in 500 g Wasser, das mit



10 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.17) versetzt war, gelöst und mit 7 g Natriumnitrit in 40 g Wasser diazotirt; die Diazoverbindung lieferte, in der beschriebenen Weise in das Nitril und die Säure übergeführt, 9.8 g noch etwas gelb gefärbte Brombenzoësäure, die durch einmalige Sublimation in weissen, glänzenden, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 153° erhalten wurde. Die nicht sublimirte Säure wurde nitriert und die Nitrosäuren mit möglichst wenig Zinn und Salzsäure in die beiden Bromamidobenzoësäuren übergeführt. Um das Brom zu eliminiren, benutzte Hübner Natriumamalgam; statt dessen wandte ich mit gutem Erfolg Zinkstaub an. Zu diesem Zwecke wurde die bei der Reduction erhaltene saure Lösung mit überschüssiger Natronlauge versetzt, Zinkstaub hinzugefügt und kurze Zeit gekocht. In erster Linie wurde das Zink metallisch ausgefällt, nachher das Brom durch Wasserstoff ersetzt. Indem ich nun mit Wasser verdünnte, filtrirte und mit Essigsäure ansäuerte, erhielt ich direct ein in Wasser fast unlösliches Zinksalz der Anthranilsäure als weissen Niederschlag, der gut ausgewaschen, mit Wasser aufgeschlämmt in der Wärme der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wurde. Beim Eindampfen der vom Schwefelzink abfiltrirten Lösung hinterblieb reine Anthranilsäure, die durch Beobachtung ihrer charakteristischen Eigenschaften identificirt wurde.

Göttingen, Mai 1885.

**305. Traugott Sandmeyer: Ueberführung der drei Amidobenzoësäuren in die Phtalsäuren.**

(Eingegangen am 28. Mai.)

Nach Reduction der synthetisch erhaltenen Para- und Metanitrobenzoësäuren (s. die vorstehende Abhandlung) in den Besitz aller drei Amidobenzoësäuren gelangt, habe ich in denselben wieder in der beschriebenen Art Amid gegen Cyan ausgetauscht. Die angewandten Verhältnisse waren folgende: 1. Für das Diazobenzoësäurechlorid: 12 g salzsaure Amidobenzoësäure, 7.2 g concentrirte Salzsäure (specifisches Gewicht 1.17) 120 g Wasser, 5 g Natriumnitrit in 40 g Wasser. Bei der Diazotirung findet keine Abscheidung statt. 2. Für die Kupferlösung: 12 g Kupfersulfat, 20 g Cyankalium, 100 g Wasser. Beim Eingiessen der ersten in die heisse zweite Lösung fand lebhafte Stickstoffentwicklung, aber anfänglich keine Abscheidung des Nitrils statt, weil dasselbe, da es zugleich Säure ist, an Kali gebunden blieb; erst

gegen das Ende der Reaction fällt ein Theil der Säure mit viel Kupfercyanür aus. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und mit siedendem Alkohol das Nitril ausgezogen.

#### Terephthalsäure aus Paraamidobenzoësäure.

Der braun gefärbte alkoholische Auszug wurde mit Wasser verdünnt, mit kalkfreier Thierkohle zum Sieden erhitzt und nach dem Filtriren zur Krystallisation eingedampft. Die in mikroskopischen Nadelchen sich abscheidende, bei 214° schmelzende Säure, noch zweimal umkrystallisirt, ergab bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen:

Gewicht der Substanz 0.2632 g, Volum. des erhaltenen feuchten Stickstoffs 21.4 ccm, Bar.-St. 721 mm, Temp. 16°.

Ber. für $C_6H_4 \begin{cases} CN \\ COOH \end{cases}$	Gefunden
N 9.55	8.98 pCt.

Der für Cyanbenzoësäure zu geringe Stickstoffgehalt liess sich durch drei Annahmen erklären. Entweder enthielt die Substanz Krystallwasser, oder sie war durch Oxybenzoësäure verunreinigt, oder endlich konnte sie durch Wasseraufnahme theilweise in Aminsäure übergegangen sein. Das erstere voraussetzend unterwarf ich die Säure der Sublimation. Aber obgleich ich jene dadurch in glänzenden breiten Blättern erhielt, erwies sich diese Reinigungsart als ganz ungeeignet, indem eine zweite Analyse drei Procent Stickstoff zuviel ergab. Bei näherer Untersuchung zeigte sich denn auch im Sublimationsrückstand eine ziemliche Menge Terephthalsäure. Es musste also eine Verseifung auf Kosten der Substanz stattgefunden haben, wobei das entstandene Ammoniak wahrscheinlich mit dem Carboxyl eines Theils der Säure Amidbildung einging, denn im Sublimat liess sich kein Ammoniak nachweisen; ferner löste sich ersteres nicht mehr vollständig in verdünnten Alkalien. Einen anderen Weg einschlagend, führte ich nun das Nitril durch Kochen mit Baryumcarbonat und Wasser in ein, in kaltem Wasser etwas schwer lösliches Baryumsalz über, das nach zweimaligem Umkrystallisiren, durch Salzsäure zerlegt wurde. Durch diese Operation hatte ich eine allfällige Beimischung von Paraoxybenzoësäure, da ihr Baryumsalz sehr leicht löslich ist, beseitigt. Trotzdem ergaben zwei ernente Stickstoffbestimmungen der bei 110 und 170° getrockneten Säure statt eines grösseren einen noch geringeren Stickstoffgehalt.

I. Gewicht der Substanz 0.2360 g, Bar.-St. 744 mm, Temp. 15°, Volum des erhaltenen feuchten Stickstoffs 18 ccm gleich 8.74 pCt.

II. Gewicht der Substanz 0.2310 g, Bar.-St. 745 mm, Temp. 16°,  
Volum des erhaltenen Stickstoffs 17.7 ccm gleich 8.75 pCt.

Ber. für $C_6H_4\begin{cases} CN \\ COOH \end{cases}$	Gefunden
N 9.55	—
Ber. für $C_6H_4\begin{cases} CONH_2 \\ COOH \end{cases}$	
N 8.51	$\left. \begin{array}{l} 8.74 \text{ pCt.} \\ 8.75 \text{ } \end{array} \right\}$

Es blieb also nur die eine Erklärung übrig, dass die Nitrilsäure theilweise schon bei ihrer Bildung, ferner beim Umkrystallisiren ein Molekül Wasser aufgenommen und in eine Terephtalaminsäure übergegangen war. Diese letztere ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen undeutlichen Blättchen. Sie löst sich ferner leicht in Alkohol, Aether und warmer Essigsäure und schmilzt bei 214°. Mit Natronlange gekocht findet starke Ammoniakentwicklung statt und fällt nach derselben, auf Zusatz einer Säure, Terephtalsäure aus, erkenntlich an ihrer Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether, Sublimation ohne Schmelzung und dem Schmelzpunkt ihres Methylesters, der aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt, bei 140° gefunden wurde.

#### Isophtalsäure aus Metamidobenzoësäure.

Das bloß durch Umkrystallisiren gereinigte Nitril ergab bei der Stickstoffbestimmung: Gewicht der Substanz 0.25 g, Volum des erhaltenen feuchten Stickstoffs 20.8 ccm, Temperatur 12°, Barometerstand 722 mm.

Ber. für $C_6H_4\begin{cases} CN \\ COOH \end{cases}$	Gefunden
9.55	9.37 pCt.

Um auch hier zu entscheiden, ob etwa eine geringe Zersetzung eingetreten war, wurde das Nitril ebenfalls in das Bariumsalz übergeführt, das aus mässig concentrirter Lösung in dünnen, mikroskopischen Tafeln auskrystallisirt und sich dadurch leicht frei von in Wasser sehr leicht löslichem metaoxybenzoësäurem Baryum erhalten lässt. Eine Analyse des durch Salzsäure abgeschiedenen, aus Wasser umkrystallisirten und bei 110° getrockneten Nitrils ergab nun: Gewicht der Substanz 0.2522 g, Volum des erhaltenen feuchten Stickstoffs 21.4 ccm, Temperatur 17°, Barometerstand 742 mm.

Ber. für $C_6H_4\begin{cases} COOH \\ CN \end{cases}$	Gefunden
9.55	9.61 pCt.

Hier hatte also keine Verseifung stattgefunden und die vorliegende Substanz war reine Metacyanbenzoësäure. Dieselbe löst sich

leicht in Aether, Alkohol und heissem Wasser und krystallisirt aus letzterem in baumförmigen Aggregaten mikroskopischer Nadeln, die trocken ein völlig glanzloses, weisses Pulver darstellen. Sie schmilzt bei  $217^{\circ}$  und lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung sublimiren. Nur die erst erhaltenen Krystalle des Sublimats zeigen noch den richtigen Schmelzpunkt, bei den späteren steigt er mehr und mehr. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie leicht in Isophtalsäure übergeführt, die durch ihren hohen Schmelzpunkt [bei  $330^{\circ}$  schmolz sie noch nicht, sondern erst beim raschen Erhitzen in einer Flamme] und ihren Methylester, der den Schmelzpunkt  $65^{\circ}$  zeigte, als solche erkannt wurde. Für ihre Reinheit sprach die Leichtigkeit, mit der man sie durch Umkrystallisiren aus Wasser in langen, haarfeinen Nadeln erhielt, eine Eigenschaft, die bekanntlich nicht jede synthetisch erhaltene Isophtalsäure zeigt.

#### Phtalsäure aus Anthranilsäure.

Einen etwas andern Verlauf, wie die vorhergehenden Synthesen, zeigte die Ueberführung der Anthranilsäure in Phtalsäure. Das Gemisch von Kupfercyanür und rohem Nitril musste anhaltend mit kochendem Alkohol extrahirt werden, nach dessen Abdestilliren ein dunkel gefärbtes, zähflüssiges Oel zurückblieb. Durch Lösen in Chloroform und Abdestilliren desselben konnte das erhaltene Product von einer dasselbe verunreinigenden, in Wasser und Alkohol löslichen, grünen, kupferhaltigen Salzmasse getrennt werden. Noch einmal in Alkohol gelöst und mit reiner Thierkohle gekocht, stellte es sich, nach dem Verjagen des Alkohols als ein dickflüssiges, bei Gegenwart von Wasser aber leicht bewegliches und im Ueberschuss desselben lösliches Oel von saurem Charakter dar. Einige Zeit mit etwas Wasser aufbewahrt, zeigte es sich von einer Masse Krystallnadeln durchsetzt, weshalb des Gemisch, zur Trennung seiner Bestandtheile mit Wasser und Baryumcarbonat gekocht und siedend filtrirt wurde. Aus dem Filtrat schieden sich lange, feine, baryumfreie Nadeln vom Schmelzpunkt  $226^{\circ}$ , während ein, in Wasser sehr leicht lösliches, beim Eindampfen gummiartig eintrocknendes Baryumsalz in der Mutterlauge zurückblieb, aus dem durch Ansäuern und Ausschütteln mit Chloroform wieder dieser ölartige Körper erhalten wurde. Grösseres Interesse als das Oel beanspruchten diese hoch schmelzenden Nadeln, da ich den ganz gleichen Körper auf einem viel kürzeren Weg, in Form grosser, glänzender Blätter schon erhalten hatte, einfach durch Sublimation des rohen, noch mit Kupfercyanür vermischten und längere Zeit aufbewahrten Nitrils. Das Sublimat, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, gab 2—3 cm lange, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt  $227^{\circ}$ .



Eine Stickstoffbestimmung derselben lieferte folgende Werthe:  
 Gewicht der Substanz 0.2454 g, Volumen des erhaltenen feuchten  
 Stickstoffs 21.2 ccm, Temperatur 15°, Barometerstand 748 mm.

Ber. für $C_6H_4 \begin{cases} CN \\ COOH \end{cases}$	Gefunden
9.55	9.95 pCt.

Mit Natronlauge erwärmt entwickelte dieser Körper ebenfalls Ammoniak und beim Erhitzen der mit Salzsäure zur Trockene eingedampften alkalischen Lösung erhielt ich die charakteristischen Krystalle von Phtalsäureanhydrid mit dem Schmelzpunkt 128°, die mit Resorcin in ausgezeichneter Weise die Fluoresceinreactionen gaben. Obwohl man also, nach Analyse und Reactionen die erhaltene Substanz für Orthocyanbenzoësäure ansehen konnte, sprach der hohe Schmelzpunkt dagegen. Den gleichen Schmelzpunkt hat nun aber auch das mit Cyanbenzoësäure isomere Phtalimid. Der angestellte Vergleich stellte auch die volltändige Identität beider dar. Beide sublimiren in glänzenden Blättern, krystallisiren aus Wasser in langen Nadeln, sind fast unlöslich in kaltem Wasser und in Ammoniak, löslich aber in verdünnter Natronlauge, daraus durch Säuren unverändert abscheidbar. In welchem Zusammenhang das aus diesem ölförmigen Körper gebildete Phtalimid mit jenem steht, habe ich noch nicht untersucht; vermuthlich ist das Oel rohe Orthocyanbenzoësäure,  $C_6H_4 \begin{cases} CN \\ COOH \end{cases}$ , die durch successive Aufnahme und Abgabe von Wasser Phtalaminsäure,  $C_6H_4 \begin{cases} CONH_2 \\ COOH \end{cases}$ , und dann sogleich Phtalimid,  $C_6H_4 \begin{cases} C=NH \\ >O \\ C=O \end{cases}$ , bildet.

Die in vorstehenden zwei Abhandlungen mitgetheilten Untersuchungen wurden im Laboratorium des Polytechnikums in Zürich begonnen und im Universitätslaboratorium in Göttingen zu Ende geführt.

Göttingen, im Mai 1885.

306. Carl Langer und Victor Meyer: Ueber die Dichte des Schwefligsäure-Gases bei Weissglühhitze.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Im zweiten Capitel unserer »Pyrochemischen Untersuchungen« (Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1885) haben wir Versuche über die Frage mitgetheilt, ob bei höheren Temperaturen, als sie bisher bei Messungen, die sich auf Gase beziehen, angewandt waren, der Ausdehnungscoefficient normaler Gase noch der gleiche sei, wie bei niederen Wärmegraden. Wir gelangten zu dem Ergebnis, dass dies bei der höchsten, von uns angewandten Versuchstemperatur, bei welcher Palladium, bestes Berliner Porzellan und Schmiedeeisen in bedeckten Gefässen schmolzen, wirklich der Fall sei. Diese Thatsache konnte indessen nur auf einem eigenthümlichen Umwege und für eine sehr beschränkte Anzahl von Gasen festgestellt werden. Die Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten der Gase setzt eine Messung der Temperatur voraus, wie sie bei niederen Temperaturen das Quecksilberthermometer gewährt, und da eine Luftthermometrische Bestimmung doch erst möglich wird, wenn die gestellte Frage nach der Ausdehnung der Gase bereits beantwortet ist, die calorimetrische Methode aber bei einer Temperatur, die wenig unter dem Schmelzpunkte des Platins liegt, ebenfalls ausgeschlossen ist, so konnte die Frage nur relativ entschieden werden, indem man prüfte, ob mehrere normale Gase bei dieser Temperatur noch den gleichen Ausdehnungscoefficienten haben. Im Falle der Bejahung war hieraus auf die Constanz des Ausdehnungscoefficienten überhaupt zu schliessen — mit demselben Rechte, wie ja in letzter Instanz die Angaben des Quecksilberthermometers oder des Luftthermometers bei niederer Temperatur überhaupt nur als wirkliches Maass der Temperatur angesehen werden, weil sie bei verschiedenen Gasen zu dem gleichen Werthe des Ausdehnungscoefficienten führen.

Glücklicherweise gestattet das Gasverdrängungsverfahren die Frage, ob verschiedene Gase bei einer gewissen Temperatur den gleichen Ausdehnungscoefficienten haben, mit Sicherheit zu beantworten, ohne dass darum diese Temperatur selbst bekannt zu sein braucht. Wir konnten daher feststellen, dass die von uns für den Versuch benutzten Gase — in erster Linie Sauerstoff und Stickstoff — in der That bei der hohen Versuchstemperatur die gleiche Ausdehnung besitzen, und wir schlossen daraus, dass ihr Ausdehnungscoefficient derselbe ist, wie der bei niederen Temperaturen für alle normalen Gase geltende. Denn, würden die beiden Gase durch Eintreten einer Dissociation ihre Dichte verändert haben, so wäre es eine an das Unmögliche grenzende Unwahrscheinlichkeit, dass diese Aenderung, bei zwei chemisch so

durchaus differenten Körpern, bei gleicher Erhitzung gerade genau den gleichen Grad erreicht haben sollte; zumal wenn man bedenkt, dass drei dissociirbare, einander chemisch äusserst ähnliche Gase: Chlor, Brom und Jod, bei Einwirkung der Hitze in durchaus verschiedenem Maasse zersetzt werden. Begreiflicher Weise wird das Ergebniss als um so sicherer festgestellt erscheinen, je grösser die Zahl der so untersuchten Gase ist.

Leider konnten wir aber nur eine geringe Anzahl prüfen. Wir wünschten zunächst, um Störungen durch Zersetzung zu vermeiden, uns auf Elementargase zu beschränken, und da unter diesen das Chlor, ganz abgesehen von seinen aggressiven Eigenschaften, schon wegen seiner Dissociationsfähigkeit ausgeschlossen ist, so blieben nur noch Sauerstoff und Stickstoff als dem Versuche zugänglich übrig. Denn auch der Wasserstoff konnte, da er bei Glühhitze durch Platinwandungen diffundirt, nicht angewandt werden. Mit einer vergasbaren Flüssigkeit — Quecksilber — zu arbeiten, erlaubte leider unser Apparat nicht.

Die Versuche hatten nun ergeben, dass Sauerstoff und Stickstoff in der That bei der Versuchstemperatur scharf die gleiche Ausdehnung zeigen, und wir hatten, da auf Grund dieses Ergebnisses die luftthermometerische Bestimmung möglich erschien, die Temperatur mit einem Stickstoffthermometer ermittelt und — im Mittel mehrerer gut unter einander übereinstimmender Messungen — zu  $1690^{\circ}$  C. festgestellt.

Die Fortsetzung der Versuche und ihre Ausdehnung auf andere, nicht elementare Gase ergab noch einige Resultate, welche für die eingangs gestellte Frage von Interesse sind. Eine grössere Anzahl von Gasen, deren Verhalten bei der Versuchstemperatur geprüft wurde, führte zu einer sehr beträchtlichen Zersetzung bei allen, mit einziger Ausnahme der Kohlensäure, welche bei  $1690^{\circ}$  eine nur äusserst geringe Dissociation zeigte<sup>1)</sup>. Zwar entstanden bei sehr andauerndem Hindurchleiten des Gases durch den weissglühenden Apparat sicher nachweisbare Spuren von Kohlenoxyd, aber die Menge desselben war so gering, dass sie auf die Dichtebestimmung keinen bemerkbaren Einfluss ausüben konnte. Und in der That fanden wir die Dichte und Ausdehnung des Kohlensäuregases noch bei  $1690^{\circ}$  sehr annähernd normal. Wir waren hiernach berechtigt, den zunächst nur aus dem Verhalten von 2 Gasen gezogenen Schluss als durch das gleiche Verhalten der Kohlensäure gestützt anzusehen.

Wir sind nun in der Lage, diesen Gasarten noch eine vierte anzureihen, deren Untersuchung zu dem gleichen Resultate führt, nämlich das Schwefligsäuregas. Die Prüfung desselben ge-

<sup>1)</sup> l. c. p. 62.

schah genau in derselben Weise und mit denselben Apparaten, wie sie bei den übrigen Gasen angewandt waren. Dass das Schwefligsäuregas bei sehr hoher Temperatur beständig sei, hatten wir kaum erwartet, da dasselbe ja bekanntlich bei langdauernder intensiver Belichtung eine Zersetzung wahrnehmen lässt, aber es zeigte sich beim Hindurchleiten des Gases durch den erhitzten Apparat keine qualitative Veränderung, und so konnte zur Bestimmung der Ausdehnung geschritten werden, indem wir, ganz wie früher, genau gemessene Volume des Gases in den mit Stickstoff gefüllten Apparat treten liessen und das verdrängte Stickstoffvolumen maassen. Eingeleitetes Gas und verdrängter Stickstoff befanden sich auch hier wieder in fließendem Wasser von gleicher, durchaus constanter Temperatur, so dass ihre Volume direct vergleichbar waren. Wir fanden:

## I. Versuch.

Eingeleitetes Schwefligsäuregas . . .	1.70 ccm
Verdrängter Stickstoff . . . . .	1.60 »

## II. Versuch.

Eingeleitetes Schwefligsäuregas . . .	1.75 »
Verdrängter Stickstoff . . . . .	1.65 »

## III. Versuch.

Eingeleitetes Schwefligsäuregas . . .	2.35 »
Verdrängter Stickstoff . . . . .	2.25 »

Die Versuche zeigen, dass Stickstoff und Schwefligsäuregas bei Weissgluth sehr nahezu die gleiche Ausdehnung haben. Immerhin fällt auf, dass bei den drei Versuchen die Uebereinstimmung der Volumina von eingeleitetem und verdrängtem Gase keine so vollkommene ist, wie sie bei Sauerstoff und Stickstoff erreicht wurde, sondern dass stets ein wenn auch kleines Deficit an Stickstoff zu constatiren ist. Ueber die Ursache desselben können wir Bestimmtes nicht angeben. Irgend eine qualitativ nachweisbare Zersetzung haben wir, wie gesagt, nicht constatiren können. Hieraus aber zu schliessen, dass nicht eine spurenweise Dissociation eintrete, wäre doch unerlaubt. Es ist immerhin möglich, dass eine sehr geringe Menge des Gases in Schwefel und Sauerstoff zerfällt, welche sich der Beobachtung entziehen können. Weissglühendes Platin ist bekanntlich imstande, Sauerstoffgas in geringem Maasse zu absorbiren [vergl. den Abschnitt »Ueber das Verhalten von Sauerstoff zu Platin bei Weissgluth«, l. c. p. 21] und es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass es bei dieser Temperatur auch Schwefel aufnehmen kann.



Mag nun durch diese oder eine andere Ursache die geringe Abweichung sich erklären, in jedem Falle beweist die nahe Uebereinstimmung der Volumina, dass das Schwefligsäuregas sich in seiner Ausdehnung den bisher untersuchten Gasen anschliesst, und dass nunmehr also vier Gasarten bekannt sind, für welche die annähernde Gültigkeit des Gay-Lussac'schen Ausdehnungsgesetzes bis gegen 1700° C. erwiesen ist.

Göttingen, Mai 1885.

---

Berichtigungen:

Jahrg. XVIII, No. 8, S. 1322, Z. 2 u. 9 v. o. lies: »Naringins« statt »Naringenins«.

» » » 8, » 1280, » 10 v. u. lies: »218-220° C.« statt »218-228° C.«

---

Nächste Sitzung: Montag, 8. Juni 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 8. Juni 1885.

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

Der Vorsitzende beklagt, der Gesellschaft Kunde von einem schweren Verluste geben zu müssen. Am 11. Mai ist

**DR. ALBERT FITZ**

in Strassburg i./E.

im besten Mannesalter plötzlich und unerwartet der Wissenschaft und seinen Freunden durch den Tod entrissen worden.

Bis jetzt sind nähere Mittheilungen über den Lebensgang des Dahingeshiedenen bei dem Bureau der Gesellschaft nicht eingelaufen, allein zahlreiche in den »Berichten« verzeichnete interessante Arbeiten desselben sind frisch in der Erinnerung der Mitglieder.

Die eigenartigen Arbeiten des Verewigten beziehen sich zumeist auf eine Classe von Erscheinungen, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker mit jedem Tage mehr und mehr in Anspruch nehmen. Fitz gehörte zu den eifrigsten Pionieren auf dem Gebiete der Forschung, welche die Veränderungen organischer Substanzen unter dem Einflusse der Pilze zum Gegenstande hat. Es ist hier der Ort nicht, der umfassenden Thätigkeit des Geschiedenen auf diesem Felde im Einzelnen zu gedenken. Nur an einige seiner hervorragendsten Arbeiten darf an dieser Stelle erinnert werden. Hierher gehört seine Untersuchung der Gährungserscheinungen, welche ein Schimmelpilz, *Mucor racemosus*, in einer Zuckerlösung hervorruft. Diese Erscheinungen sind wesentlich verschieden, je nachdem der Process in Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff verläuft, insofern im ersten Falle Mycelium gebildet und alsbald zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, während im zweiten Falle die Mucor-Sporen in Mucor-Hefezellen übergehen, indem gleichzeitig alkoholische Gärung beginnt. Eine andere schöne Unter-

suchung, welche wir Fitz verdanken, ist die der Producte, welche die Gährung des Glycerins liefert, wenn sie bei Gegenwart von Calciumcarbonat durch einen Schizomycetes bei erhöhter Temperatur bewerkstelligt wird. Die Hauptproducte dieser Gährung sind neben Kohlensäure und Wasserstoff normaler Butylalkohol und normale Buttersäure. Normaler Propylalkohol bildet sich nur in sehr geringer Menge; sein Auftreten ist aber unzweifelhaft nachgewiesen. Wiederholung dieser Versuche in großserem Maasstabe von anderer Seite haben gezeigt, dass sich auf diesem Wege in der That recht erhebliche Mengen von normalem Butylalkohol, den man früher nur auf schwierigen Umwegen erhalten konnte, gewinnen lassen. Bei der analogen Mannitgahrung tritt der normale Butylalkohol ebenfalls auf. Die Gahrungsversuche des dahingeschiedenen Gelehrten erstrecken sich auf eine grosse Reihe der verschiedensten Substanzen: Erythrit, Mannit, Glycerin, citronensaure Salze wurden nach einander durch verschiedene Spaltpilze in Gährung versetzt und gezeigt, wie die Natur des Pilzes einen wesentlichen Einfluss auf die Gestaltung der Gahrungserscheinungen ausübt.

Fast ein jeder der späteren Bände unserer »Berichte« enthält eine oder mehrere Mittheilungen des unermüdlichen Forschers über die Gährung einzelner Substanzen sowie über die Reinculturen der Gahrungserzeuger. Die Verwerthung seiner mannichfaltigen Beobachtungen für die weitere Ausbildung dieses Theiles der organischen Chemie wird dem frühe Geschiedenen einen ehrenvollen Platz in der Geschichte der Wissenschaft sichern.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 17. Mai 1885.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

G. H. Colman, Peterboro;  
 A. Schloesser, Jallowfield;  
 M. Spokoruy, | Lodz;  
 Rob. Resiger, |  
 H. Kunz, Leipzig;  
 H. W. Hillger, Baltimore;  
 Albert Leuzinger, Genf;  
 Stud. Freisdorf, Berlin;  
 Chr. Rump, Hannover;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Carl Max Nendtvich, Budapest I, Taborstr. 6 (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann);

Maurice de Lacre, Assist. Vilvorde près Bruxelles (durch F. Tiemann und L. Henry);

Hans Cornelius, }  
Gartenstr. 18, } München (durch O. v. d. Pfordten  
Friedrich Schmidt, } und G. Krüss);  
Arcisstr. 1, }

Chas. L. Reese, Heidelberg, Bergheimerstr. 61 (durch A. Michael und A. M. Comey);

Max Koppe, Berlin, Höchstestr. 18 (durch S. Gabriel und B. Kühn);

Rafael C. Casanova, Braunschweig, Theaterpromenade 7 (durch H. Beckurts und E. Kauder);

Joachim Wiernik, Zürich, Zähringerstr. 10 (durch J. Berlinerblau und K. Gosioronski);

Moritz Kickelhayn, }  
Fr. Collischonn, }  
Max Löwy, } Freiburg i./Br., chem. Universit.-  
A. Schulte im Hofe, } Labor. (durch Ad. Claus und C.  
G. Gadebusch, } Willgerodt);  
Joseph Kamner, }  
Paul Küttner, }  
Paul Lincke, }

Georg Petschow, }  
Gr. Ulrichstr. 8, } Halle a./S. (durch O. Döbner  
Edwin Hinz, Gr. } und G. Baumert);  
Ulrichstr. 15, }

Louis Fischer, Arcisstr. 1, }  
Hans Held, Arcisstr. 1, } München (durch  
Ed. Ehrmann, Arcisstr. 1, } G. Alibegoff  
Jacob Krauss, Arcisstr. 1, } und  
Joseph Lusteck, Landwehrstr. 29, II, } G. Bender);

E. A. v. Schweinitz, Berlin, chem. Laborator. der landwirthsch. Hochschule (durch H. Landolt und R. Wegscheider);

Dr. phil. Bein, organ. Labor. }  
d. techn. Hochschule, Berlin } (durch C. Liebermann  
W. Mansfeld, stud. chem. } und S. Kleemann).  
Jüdengasse 3a, Göttingen }

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen. 1885. No. 5.  
 92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. 1885. Heft 8.  
 144. Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia. 1885. No. 4—5.  
 153. Annual report of the Board of Health. 1882. Washington.  
 505. Horstmann, A. Theoretische Chemie einschliesslich der Thermochemie. (II. Abthlg. des I. Bandes von Graham-Otto's ausführl. Lehrbuch d. Chemie.) Braunschweig 1885.  
 1749. Erdmann, Hugo. Ueber die Umwandlung der Lactonsäuren in Lactone durch Schwefelsäure und über eine neue Reaction des Isocapro lactons, ein Beitrag zur Geschichte der Lactone. Habil.-Schrift. Halle 1885.  
 1750. —. Condensationen und Metamorphosen der Phenylcrotonsäuren. Inaug.-Diss. Strassburg 1883.  
 1751. Jörgensen, S. M. Beitrag zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen.  
 1752. Kohnstein, B. und F. Simand. Bestimmung der freien Säuren in Gerbebrühen.  
 1753. Ebert, Hermann. Zur Constitution des Succinylbernsteinsäureäthers. Inaug.-Diss. Leipzig 1885.  
 1751. Peter, Arnold. Zur Kenntniss der Thiophengruppe. Inaug.-Diss. Zürich 1885.  
 1755. Gonth, A. und Gerhard vom Rath. On the Vanadates and Jodyrite, from Lake Valley, Sierra Co., New Mexico.  
 1756. Gooch, F. A. A method of filtration by means of easily soluble and easily volatile filters.  
 1757. American institute of mining engineers. (Sep.-Abdr.)  
 13. Archiv der Pharmacie, Bd. 83—217 (Jahrgang 1843—1880) ausschl. d. Bde. 87, 88, 93, 94, 97—104, 107—114, 157, 158, 169, 170. Halle. (Von Hrn. E. Mylius, Freiberg i. S.)

Der Vorsitzende betont insbesondere ein reiches Geschenk, welches der Bibliothek von Hrn. Dr. Ernst Mylius in Freiberg (Sachsen) zugegangen sei, bestehend in 111 Bänden des Archivs der Pharmacie (vom Jahre 1843 bis zum Jahre 1880). Hrn. Dr. Mylius, welcher sich bereits durch seine umsichtige Wahrung als mehrjähriger Ordner der den »Berichten« beigegebenen Referate anerkannte Verdienste um die Gesellschaft erworben habe, seien die Mitglieder durch diese schöne Gabe von Neuem zu lebhaftem Dank verpflichtet.

Der Vorsitzende giebt ferner Kenntniss von einem Schreiben der HHrn. A. Liversidge und A. Leibius, Honorar-Secretäre der *Royal Society of New South Wales*, in welchem die von der Gesellschaft ausgeschriebenen Preisaufgaben mitgetheilt werden. Die chemischen Preisaufgaben sind die Folgenden:

1. Zusammensetzung der Destillationsproducte des sogenannten Kerosene-Schiefers von New South Wales. 2. Die Chemie der australischen Harz- und Gummiarten.

Die Preise sind die Medaille der Gesellschaft neben einer Prämie von 25 Pfd. Sterl.

Endlich wird ein Schreiben des Hrn. Prof. Delbrück verlesen, welcher mittheilt, dass der Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland einen Preis, betreffend die Auffindung eines neuen Denaturierungsmittels für Spiritus, ausgeschrieben habe und gleichzeitig das Programm der Preisaufgabe vorlegt.

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

### Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 17. Mai 1885.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, S. Gabriel, A. Geyger, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will.

1. Der Vorstand macht den in der General-Versammlung vom 19. December 1884 gefassten und diese Berichte XVII, 3051 abgedruckten Beschluss zu dem seinigen und beauftragt das Secretariat, die Beschlussfassung über den nachstehenden, durch Veröffentlichung in diesem Protocoll in vorgeschriebener Weise zur Kenntniss der ordentlichen Mitglieder gebrachten Antrag auf Abänderung der Statuten auf die Tagesordnung der diesjährigen ordentlichen General-Versammlung zu setzen.

Der betreffende Antrag lautet:

§ 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 Sitzungs-

local u. s. f. und jedes ausserhalb des deutsch-österreichischen Postverbandes wohnende Mitglied wegen der höheren Portogebühren einen jährlichen Beitrag von 5 M. <

2. Für einen zweiten Gehülfen der Redaction wird vom 1. April 1885 an eine jährliche Remuneration von 1200 M bewilligt.

3. Um eine regelmässige Erledigung der immer mehr anwachsenden redactionellen Geschäfte zu sichern, wird der Redacteur ermächtigt, sich in Behinderungsfällen von dem ersten Gehülfen der Redaction, Herrn Dr. Friedrich von Dechond, vertreten zu lassen. Der Redacteur trägt jedoch dem Vorstände gegenüber die Verantwortung für die von seinem Stellvertreter getroffenen Maassregeln.

4. Es wird beschlossen, dem § 5 der diese Berichte XV, 1361 abgedruckten Geschäftsordnung der Publications-Commission statt der bisherigen die folgende Fassung zu geben:

»§ 5. Die dem Urtheil der Publications-Commission unterbreiteten Abhandlungen werden nebst den gutachtlichen Aeusserungen von demjenigen Commissionsmitgliede, welches dieselben zuletzt erhält, direct dem Redacteur wieder zugestellt. Dieser verfügt nach Maassgabe der von der Majorität der Commission geäusserten Ansicht den Abdruck, die Zurückweisung oder die Aenderung der betreffenden Abhandlungen und ist mit der dadurch nothwendig werdenden Correspondenz mit den Autoren betraut. Der Redacteur ist für diese Maassnahmen in erster Linie der Publications-Commission verantwortlich und wird ermächtigt, jede Discusion mit den Autoren über die Gründe, welche die Commission zur Zurückweisung irgend einer Abhandlung bestimmt haben, abzulehnen.

5. Die jährliche Remuneration des Secretariatsgehülfen wird vom 1. April 1885 an auf 800 M erhöht.

6. Die Redaction wird ermächtigt, einzelne Hefte der Berichte versuchsweise mit zwei Inhaltsangaben zu versehen, von denen die eine nach der Reihenfolge des Abdruckes der einzelnen Mittheilungen, die zweite nach der alphabetischen Anfeinanderfolge der Autorennamen geordnet werden soll.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:  
Ferd. Tiemann.

## Mittheilungen.

307. R. Hirsch: Ueber Paranitroorthokresol<sup>1)</sup> und Toluchinonchlorimid.

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Einige Versuche im hiesigen Laboratorium hatten gezeigt, dass das aus Paratolylendiamin dargestellte Toluchinondichlordiimid sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich von dem homologen Benzochinondichlordiimid<sup>2)</sup> unterscheidet. Ich beabsichtigte, das bisher unbekannte Toluchinonchlorimid darzustellen und mit Benzochinonchlorimid zu vergleichen. Als Ausgangsmaterial musste ein Amidokresol dargestellt werden, in welchem die Amidogruppe zur Hydroxylgruppe in der Parastellung steht. Da das Parakresol eine derartige Verbindung nicht liefern kann und Metakresol mir nicht in genügender Menge zur Verfügung stand, so stellte ich zunächst Orthokresol nach dem Verfahren von Tiemann u. Schotten (diese Berichte XI, 768) aus chemisch reinem Orthotoluidin vom specifischen Gewicht 1.0038 bei 15° dar. Es zeigte sich, dass das Product weder qualitativ noch quantitativ geringer ausfällt, wenn die vier bis sechsfache Menge Toluidin in derselben Menge Wassers diazotirt wird. Es wurden je 100 g Toluidin in 1000 g Wasser und 200 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, in die abgekühlte Lösung die berechnete Menge salpetrigen Natrons eingetragen und nach Beendigung der sehr bald eintretenden Stickstoffentwicklung mit Wasserdämpfen destillirt. Das übergegangene Oel wurde durch Auflösen in Natronlauge und fractionirte Destillation gereinigt, und zeigte den Siedepunkt 189° und Schmelzpunkt 29°.

Die Nitrirung des Orthokresols ist von A. W. Hofmann und v. Miller (diese Berichte XIV, 568) ausgeführt worden, und war sowohl mit reinem Orthokresol, als auch mit einem Gemisch von Ortho- und Parakresol. In beiden Fällen lieferte die Einwirkung der Salpetersäure auf Orthokresol dieselben Producte, nämlich Dinitrokresol vom

<sup>1)</sup> Ich habe die Bezeichnungen Ortho und Para stets in Bezug auf das Hydroxyl gebraucht; dann ist die chemische Analogie der Verbindungen Ortho- und Paranitrophenol mit Orthonitroorthokresol, Orthonitroparakresol und Paranitroorthokresol auch in der Sprache ausgedrückt. In derselben Weise wären Derivate des Ortho- und Paratoluidins zu bezeichnen.

<sup>2)</sup> Vergl. Krause, diese Berichte XII, 47. Hirsch, diese Berichte XIII, 1909.



Schmelzpunkt  $86^{\circ}$ , Orthonitrokresol vom Schmelzpunkt  $69.5^{\circ}$  und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel vom Siedepunkt  $226-230^{\circ}$ , aus welchem Amidokresolmethyläther vom Schmelzpunkt  $52-53^{\circ}$  dargestellt wurde; dieses letztere Nitrokresol wurde als Paranitroorthokresol angesprochen. Es ist mir auf keine Weise gelungen, einen Körper mit den angegebenen Eigenschaften zu erhalten.

Die Nitrirung des Orthokresols wurde gemäss den Angaben von Hofmann und v. Miller vorgenommen. 20 g Kresol und 20 g Eisessig wurden unter Abkühlung mit einer Mischung von 30 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 und 60 g Eisessig versetzt. Da eine bestimmte Temperatur nicht vorgeschrieben war, so wurde je ein Versuch bei  $-5^{\circ}$ ,  $+10^{\circ}$  und  $+25^{\circ}$  angestellt. Das Reactionsproduct wurde in je 500 g Wasser gegossen, und war in allen drei Fällen fest. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging sofort reines Orthonitroorthokresol vom richtigen Schmelzpunkt ( $69-70^{\circ}$ ) über; auch das zuletzt übergehende war rein, und nur bei dem dritten Versuche war der Schmelzpunkt, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Dinitrokresol bei der höheren Temperatur, bei dem zuletzt übergehenden nicht ganz scharf.

Da ich in dieser Weise nicht in den Besitz von Paranitrokresol gelangt, andererseits nicht zu erwarten war, dass bei der Nitrirung von Kresol ausschliesslich Orthonitrokresol entstehen sollte, so untersuchte ich die bei der Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdampf zurückbleibenden, halbfesten, schmierigen Oele. Durch Auskochen mit viel Wasser erhielt ich bei dem Rückstand des dritten Versuchs eine sehr geringe, bei dem des zweiten und namentlich des ersten eine verhältnissmässig reichliche Krystallisation. — Auf diese Beobachtung fussend, nitrirte ich eine grössere Menge (220 g) Orthokresol bei möglichst tiefer Temperatur (von  $-15^{\circ}$  bis zu  $+10^{\circ}$  allmählich steigend). Zu jeder Operation wurden 110 g Kresol verwandt; auch bei diesen Quantitäten ist die Nitrirung ganz leicht. Als alle Salpetersäure eingetragen war, hatte ein Theil des gebildeten Nitrokresols sich in kleinen, gelben Flocken ausgeschieden; ohne die Flüssigkeit davon zu trennen, wurde das Reactionsproduct in 5 Liter Wasser gegossen, das ausgeschiedene Nitrokresol abgesaugt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es gingen 130 g Orthonitroorthokresol über, die, aus 600 ccm Petroleumbenzin krystallisirt, von der ersten bis zur letzten Krystallisation den richtigen Schmelzpunkt zeigten. Das Kaliumsalz ist scharlachroth, wie die Kaliumsalze aller von mir untersuchten Orthonitrophenole; ebenso das Natriumsalz. Beide Salze sind in überschüssigem Alkali oder in Kochsalzlösung ausserordentlich schwer löslich. — Im Gegensatz dazu sind die Kalium- und Natriumverbindungen von Phenolen, die in der Parastellung nitrirt sind, gelb oder braun.

Der Rückstand der Destillation wog etwa 100 g. Er wurde mit 5 Litern Wasser zum Kochen erhitzt, die Lösung auf  $+30^{\circ}$  abgekühlt, von ausgeschiedenem Harz getrennt und 24 Stunden an einen kühlen Ort gestellt. Nach dieser Zeit hatte sich eine reichliche Krystallisation weisser Nadeln ausgeschieden; durch wiederholtes Auskochen wurde eine zweite, dritte und vierte Krystallisation gewonnen, doch nimmt Menge und Reinheit des Productes wesentlich ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird ein ziemlich gutes Product erhalten.

Das Paranitroorthokresol ist in Wasser und in Petroleumbenzin sehr schwer löslich; in Alkohol, Essigsäure, Benzol u. a. löst es sich leicht und reichlich; auch aus concentrirter Salzsäure kann es leicht krystallisirt werden. Man erhält es meist in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln; so scheidet es sich auch aus einer bei  $80^{\circ}$  gesättigten Lösung in Petroleumbenzin aus; an den Wandungen des Gefässes krystallisirt es dagegen in kleinen sechseckigen Täfelchen. Werden dieselben wieder in Petroleumbenzin gelöst, so krystallisiren sie zum grössten Theil in der ersteren, zum kleineren Theil in der zweiten Form an den Gefässwänden. Paranitrokresol ist mithin, wie Paranitrophenol, dimorph. Der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Verbindung liegt bei  $82-85^{\circ}$ ; das aus Petroleumbenzin krystallisirte Product schmolz etwas niedriger, bei  $79-80^{\circ}$ ; bei  $74$  bis  $75^{\circ}$  wird es wieder fest. Unter Wasser schmilzt es viel leichter und bleibt auch längere Zeit selbst bei niedriger Temperatur flüssig. Mit Wasserdämpfen ist es fast unflüchtig; ein Liter Wasser vermag in Dampfform kaum  $\frac{1}{10}$  g Nitrokresol mitzunehmen.

Während bei der Nitrirung von Phenol annähernd gleiche Mengen der Ortho- und Paraverbindung entstehen, wird beim Kresol nur etwa  $\frac{1}{10}$  in die letztere Verbindung übergeführt. Aus 220 g Kresol wurden 120 g reines Orthonitrokresol, aber nur gegen 20 g ziemlich reines Paranitrokresol erhalten; es dürfte indess gelingen, durch sehr exactes Arbeiten die Ausbeute zu verdoppeln. Dass beiden Verbindungen die angegebene Constitution wirklich zukommt, beweist der folgende Versuch:

Je 5 g Ortho- und Paranitrokresol wurden in 20 g Salpetersäure von  $44^{\circ}$  B $\acute{e}$ . (1.45 specifisches Gewicht) eingetragen, die Lösung in kaltes Wasser gegossen und das ausgeschiedene Dinitrokresol aus Wasser krystallisirt. In beiden Fällen erhielt ich dasselbe in charakteristischen, strohgelben Nadeln krystallisirende Dinitrokresol vom Schmelzpunkt  $86^{\circ}$ , für welches aus früheren Arbeiten von Nölting und Salis (diese Berichte XIV, 987) u. A. die Constitution



genügend feststeht.

Die Kalium- und Natriumverbindungen des Paranitroorthokresols krystallisiren in messinggelben Blättchen und sind in überschüssiger Natronlauge bei weitem nicht so schwer löslich, als die entsprechenden Verbindungen des Paranitrophenols.

#### Paraamidoorthokresol.

20 g Paranitroorthokresol wurden mit 30 g Zinn und 100 ccm Salzsäure reducirt, und in die Lösung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach Kurzem scheidet sich salzsaures Amidokresol zinnfrei in glänzenden, weissen Nadeln und Blättchen aus; aus der mehrmals aufgelösten und durch Salzsäure wieder gefällten Verbindung kann durch Zusatz von Ammoniak die freie Base abgeschieden werden. Dieselbe krystallisirt in silberglänzenden Blättern, hat den Schmelzpunkt 175°, kann sublimirt und in ganz kleinen Mengen auch destillirt werden. Sie ist in Kali- und Natronlauge, verdünnter Salz- und Schwefelsäure leicht löslich; aus saurer Lösung wird sie durch essigsaures und selbst kohlen-saures Natron nicht gefällt, sondern nur durch Ammoniak. Bei Einwirkung der meisten sauren Oxydationsmittel liefert sie leicht und reichlich Toluchinon.

#### Toluchinonchlorimid.

Eine Lösung des salzsauren Amidokresols in der dreissigfachen Menge Wasser wird mit einigen ccm Salzsäure und dann mit einer concentrirten Chlorkalklösung versetzt, bis die Farbe des ausgeschiedenen Productes und die Farbe der Lösung eine rein eigelbe ist. Jenes Zwischenproduct der Oxydation, welches bei Amidophenol blauviolett gefärbt ist, besitzt hier eine schön kirschrothe Farbe. Es wurde seinerzeit von Schmitt (Journ. f. prakt. Chem. II, 19, 312) als ein chinhydrontartiger Körper angesprochen; ich halte es vielmehr für Chinonimid oder dessen Salzsäureverbindung, wobei ich mir wohl bewusst bin, mit den Angaben Schmitt's über thatsächliche Bildung und Eigenschaften des Chinonimids in Widerspruch zu kommen. Das Zwischenproduct entsteht auch durch Einwirkung von Eisenchlorid und anderen Oxydationsmitteln auf Amidokresol, wird aber nur durch Chlorkalklösung in Toluchinonchlorimid übergeführt, während ein weiterer Zusatz von Eisenchlorid es in Toluchinon verwandelt. Die Reindarstellung oder Isolirung ist mir nicht gelungen.

Das nach obiger Vorschrift dargestellte, abgesaugte und getrocknete Toluchinonchlorimid ist absolut rein. Ein Umkrystallisiren aus Benzol, Eisessig, Petroleumbenzin oder Alkohol ändert die Form auf Kosten der Reinheit. Zum mindesten ist das in der Mutterlauge gelöst bleibende stark zersetzt. Aus Lösungsmitteln erhält man es in Form gelber Nadeln, welche den Schmelzpunkt 87—88° zeigen. Die Tem-

peratur, bei welcher es explodirt, ist nicht ganz constant; bisweilen verpufft es in Haarröhrchen schon bei 100°, öfters kann es bis 115° erwärmt werden. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich; das übergelohende ist indess nicht ganz frei von Toluchinon. Mit Wasser anhaltend gekocht, zersetzt es sich zu Toluchinon und braunen, in Natronlauge löslichen, amorphen Körpern.

Während die Einwirkung von Salzsäure auf Benzochinonchlorimid glatt und schnell gechlorte Amidophenole liefert, ist Toluchinonchlorimid unter denselben Bedingungen sehr beständig. Erst durch längeres Kochen wird es in silberglänzende, in Wasser unlösliche Blättchen verwandelt, die keinen Stickstoff enthalten und wohl sicher als gechlortes Tolhydrochinon anzusprechen sind; ich habe dieselben nicht näher untersucht. Auch gegen eine Lösung von Natriumbisulfit ist es merklich beständiger als sein niederes Homologon. Erst nach mehrstündiger Digestion damit verwandelt es sich in einen Brei schneeweisser Nadeln von Amidokresolsulfosäure, welche, in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich, aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können. (Die Einwirkung von Chlor-kalklösung auf Amidophenol- und Amidokresolsulfosäure und auf Amidophenolcarbonsäure [aus Nitrosalicylsäure] habe ich untersucht und werde darüber später berichten.) Mit Phenol oder Naphtol und concentrirter Schwefelsäure liefert es leicht und glatt Körper, die als Homologe der Farbstoffe der Liebermann'schen Reaction anzusehen sind und sich durch Schönheit und Reinheit der Farbe auszeichnen.

In verdünnter und concentrirter Natronlauge ist Toluchinonchlorimid in der Wärme löslich und giebt damit eine Umsetzung, die zu der Bildung einer amorphen, rothbraunen Säure führt, die in Wasser unlöslich, in Alkalien leicht löslich ist; sie steht zu Nitrosophenol in naher Beziehung. Ich erwähne sie, obwohl ihre Untersuchung noch nicht abgeschlossen, weil die Frage nach der Constitution des Nitrosophenols durch die Untersuchungen von Goldschmidt (diese Berichte XVII, 213, 801, 2060) eine offene ist. Wenn demselben wirklich

die Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown O \end{matrix}$  zukommt, so wäre das Chinonchlorimid

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NCl \\ \diagdown O \end{matrix}$  als sein Chloranhydrid aufzufassen. Abgesehen davon,

dass eine Ueberführung beider Körper ineinander nicht gelingt, scheint mir die leichte und glatte Oxydation des Nitrosophenols zu Nitrophenol in alkalischer und saurer Lösung gegen diese Formel zu sprechen.

Ehrenfeld, den 31. Mai 1885. Laboratorium der Fabrik chemischer Producte von J. W. Weiler & Co.

308. P. Boessneck: Ueber die Condensation von Chloralhydrat mit tertiären aromatischen Aminen.

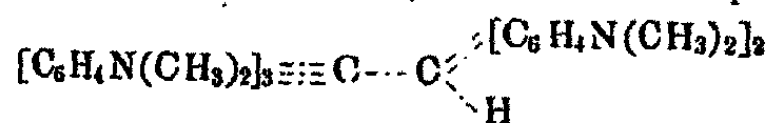
(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Erste Mittheilung.]

Bei Wiederholung der Versuche von O. Fischer<sup>1)</sup>, sowie E. und O. Fischer<sup>2)</sup> über die Condensation von Chloral mit Dimethylanilin, wurden einige Beobachtungen gemacht, die jene Forscher in ihren Mittheilungen nicht erwähnen, die jedoch von einigem Interesse zu sein scheinen.

Es soll sogleich erwähnt werden, dass es nicht gelang, aus den Reactionsproducten die Leukobase eines rein violetten Farbstoffs zu isoliren. Die näheren Verhältnisse, unter denen operirt wurde, waren folgende:

20 g Chloralhydrat werden in 50 g Dimethylanilin gelöst und in dieses Gemisch — das Gefäss befindet sich im kochenden Wasserbade — nach und nach 10 g Zinkchlorid eingetragen. Die eintretende Condensation der angewandten Ingredienzien macht sich durch Annahme einer blaugrünen Farbe und einer dickflüssigen Beschaffenheit der Mischung bemerkbar. Setzt man das Zinkchlorid sehr rasch zu, so verläuft die Reaction äusserst energisch und unter lebhafter Gasentwicklung. Nach 3—4 Stunden wird die Reaction unterbrochen, das Reactionsproduct in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak im Ueberschuss die Basen abgeschieden. Dieselben werden beim Erkalten halbfest, sodass man die ammoniakalische Lösung des Zinkoxydes abgiessen kann. Im Rückstand befinden sich, neben unverändertem Dimethylanilin, die Condensationsproducte. Um diese zu trennen, behandelt man die dunkel gefärbte, halbfeste Masse mit Aether, wobei Dimethylanilin und die später zu beschreibende basische Verbindung in Lösung gehen, während eine andere Base, wohl das von O. Fischer aufgefundene Methylderivat des Pentaphenyläthans



wegen seiner Schwerlöslichkeit in Aether zurückbleibt. Da dieser Körper auch von Alkohol nur in sehr geringen Mengen aufgenommen wird, krystallisirt man ihn am besten aus Benzol und erhält ihn auf diese Weise leicht in Zustand der Reinheit, bei einer Ausbeute von ungefähr 50 pCt. vom Gewichte des angewandten Chloralhydrates. Seinen Schmelzpunkt fand ich bei 184° liegend.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 951.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 2095.

Durch Oxydation liefert dieses Condensationsproduct — wie auch schon von O. Fischer angegeben — einen Farbstoff von grünblauer Nüance; dabei tritt eine Spaltung der Base nicht ein, so dass der Farbstoff ein Abkömmling des Aethans ist. Die Oxydation wurde mit Bleisuperoxyd vorgenommen, der umgelöste Farbstoff wurde in essigsaurer Lösung wieder reducirt, die Leukobase mit Ammoniak abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem der ursprünglich angewandten Leukobase überein.

Um das nebenbei entstandene Condensationsproduct zu isoliren, wird die auf oben angegebene Weise erhaltene ätherische Lösung verdampft und aus dem öligen Rückstand das nicht in Reaction getretene Dimethylanilin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Als nicht flüchtig bleibt ein dunkler, theeriger, schwarzer Körper zurück, der beim Erkalten erstarrt, aus dem es mir aber nicht gelang, weder durch absoluten Alkohol noch durch irgend ein anderes Mittel die von Fischer beschriebene Leukobase eines violetten Farbstoffs zu isoliren.

Um so überraschender war die Beobachtung, dass sich jener schwarze, halbfeste Körper beim Uebergiessen mit Salzsäure in einen Krystallbrei verwandelt. Die Krystalle bestehen aus dem Chlorhydrat einer neuen Base. Sie werden auf einem Filter abgesaugt und mit Weingeist gewaschen; alle Verunreinigungen befinden sich alsdann im Filtrat, während das Chlorhydrat rein weiss zurück bleibt und durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure leicht im Zustand chemischer Reinheit erhalten werden kann. Man erhält auf diese Weise etwa 5 g des Chlorhydrates aus 20 g Chloralhydrat und 50 g Dimethylanilin.

Das aus Wasser krystallisirte salzsaure Salz der neuen Basis bildet schöne, farblose Nadeln, die sich beim trocknen Erhitzen unter Salzsäureentwicklung zersetzen und bei Behandlung mit Oxydationsmitteln keinen Farbstoff liefern.

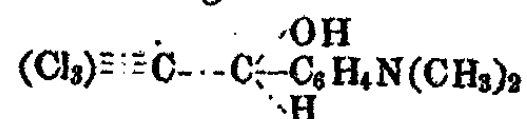
Die freie Base wird aus der Lösung ihrer Salzsäureverbindung in Wasser durch Alkalien zunächst ölförmig gefällt, erstarrt aber sehr bald zu weissen Blättchen, die sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollständig reinigen lassen. Beim Schmelzen des Körpers tritt vollständige Zersetzung ein, der Schmelzpunkt der Base liegt bei 111°.

Die neue Base erwies sich alsbald als chlorhaltig. Ein einfaches Additionsproduct von Chloral und Dimethylanilin liegt jedoch nicht vor, wie man bei der grossen Neigung des Chlorals, derartige Verbindungen einzugehen, wohl annehmen konnte. Es gelingt auf keine Weise, Dimethylanilin aus dem Condensationsproduct abzuscheiden. Ein Fingerzeig zur Interpretation der Constitution dieser neuen Base ergiebt sich jedoch aus ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Alkalien. Erwärmt man nämlich die Base oder ihr Chlorhydrat mit Kalilauge,

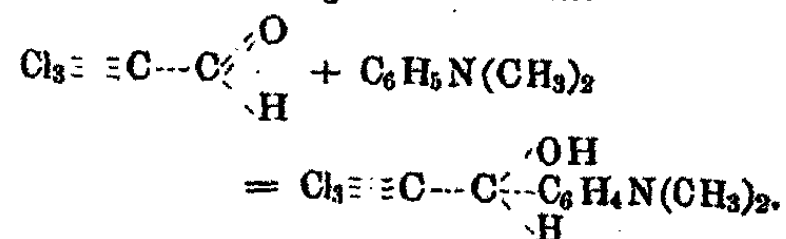
so macht sich sehr bald der Geruch nach Chloroform bemerkbar, ein Beweis, dass die  $\text{CCl}_3$ -Gruppe des Chlorals unverändert in die neue Verbindung übergegangen ist. Nebenbei entsteht ein farbloser, fester, chlorfreier Körper, der mit Wasserdämpfen flüchtig ist und entweder im Kühlrohr oder beim Erkalten des Destillates in der Vorlage erstarrt.

Eine Bestimmung des Chlors der freien Base vom Schmp.  $111^\circ$  ergab einen Gehalt an diesem Halogen von 39.88 pCt.

Nach der erwähnten Spaltung beim Erhitzen mit Alkali, der dabei statthabenden Bildung von Chloroform und mit Zugrundelegung des Analysenergebnisses, darf man der mehrfach erwähnten Base wohl folgende Constitutionsformel geben:

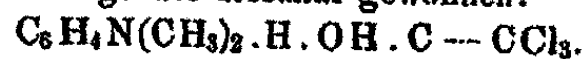


wonach ihr ein Chlorgehalt von 39.66 pCt. zukommt und sich ihre Entstehung durch Lösung der doppelten Bindung des Ketonsauerstoffs im Chloral erklärt, also nach folgendem Schema:



Dazu stimmt ferner die Existenz eines Acetylderivates dieser Verbindung, welches sich beim Kochen derselben mit Essigsäureanhydrid bildet und welches bei  $84-85^\circ$  schmilzt.

Ferner wurde eine Salzsäurebestimmung im Chlorhydrat vorgenommen und dabei folgendes Resultat gewonnen:



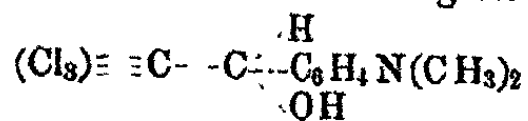
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
HCl	11.97	11.79	11.94 pCt.

Das Condensationsproduct gleicher Moleküle Chloral und Dimethylanilin erscheint nunmehr als

Dimethylamidophenyl-oxy-trichloräthan  
oder als Dimethylamidophenyltrichloräthylalkohol.

Die Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates in Wasser ist für diese Base charakteristisch, die Salze mit anderen Mineralsäuren sind leichter löslich.

Nachdem die Constitution der Verbindung als



erkannt war, lag der Gedanke nahe, dass dieser Körper das zunächst

bei der Condensation von Chloralhydrat mit Dimethylanilin auftretende Condensationsproduct sei, welches alsdann durch die weitere Einwirkung des Dimethylanilins in das von Fischer beschriebene Derivat des fünffach phenylirten Aethans überginge. Es hat denn auch in letzter Zeit nicht an Versuchen gefehlt, durch Abänderung der Einwirkungsbedingungen zu höheren Ausbeuten an der chlorhaltigen Base zu gelangen, die nur bis zu einem gewissen Grad von Erfolg gekrönt wurden.

Zunächst wurde versucht, durch Abkürzung der Einwirkungsdauer die Condensation gleicher Moleküle Chloral und Dimethylanilin herbeizuführen. Sobald man dabei im kochenden Wasserbad operirt, ist es sehr schwer, die Bildung des methylirten Pentaphenyläthans zu umgehen, dessen Auftreten sich durch die eintretende Blaugrünfärbung der Masse kundgiebt. Gleichwohl lässt sich bei Unterbrechung der Reaction nach  $\frac{3}{4}$  Stunden eine relativ grössere Menge von der chlorhaltigen Base isoliren, als es unter eingangs angeführten Bedingungen möglich war. Variationen in den Gewichtsverhältnissen der angewandten Componenten scheinen dabei auf die relativen Mengen der beiden entstehenden Basen ohne Einfluss zu sein. Bessere Erfolge erzielt man durch Manipuliren bei niederen Temperaturen. Schon beim Stehenlassen eines Gemisches von Chloralhydrat und Dimethylanilin mit Zinkchlorid in der Kälte macht sich eine Verdickung der Masse bemerkbar. Nach 24stündigem Stehen lässt sich aus dem Gemisch die chlorhaltige Base mit Leichtigkeit isoliren, während das methylirte Pentaphenyläthan überhaupt nicht nachgewiesen werden kann. Am besten arbeitet man bei einer Temperatur von ungefähr  $50^{\circ}$  C.

10 g Chloralhydrat werden in ca. 40 g Dimethylanilin warm gelöst und in die erkaltete Mischung rasch und unter beständigem Umschwenken 5 Theile Zinkchlorid, pulverisirt, eingetragen. Eine grössere Menge Zinkchlorid bewirkt selbst bei  $50^{\circ}$ , unter Selbsterwärmen der Masse die Bildung des Pentaphenyläthanderivates als Hauptproduct der Reaction. Nachdem das Gemisch ca. 24 Stunden bei etwa  $50^{\circ}$  gestanden, behandelt man mit etwas Wasser und Ammoniakflüssigkeit, bis alles Zinkoxyd in Lösung gegangen ist. Die freien Basen schüttelt man mit Aether aus, verdampft diesen und treibt überschüssiges Dimethylanilin mit Wasserdämpfen ab. Die zurückbleibende, dunkle harzartige Masse wird beim Erkalten zähe. Man übergiesst sie mit starker Salzsäure, begünstigt durch gelindes Erwärmen die Bildung des Chlorhydrates, welches sich alsbald weiss, krystallinisch abscheidet, saugt dieses nach dem Erkalten der Flüssigkeit ab und krystallisirt es zur völligen Reinigung einmal aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure um.



Leider bleibt auch bei dieser Art des Manipulirens die Ausbeute an der chlorhaltigen Base weit hinter der theoretisch berechneten zurück. Bei Anwendung von 10 g Chloralhydrat erhält man nur etwa 7 g Chlorhydrat, während die Theorie 18.2 g verlangen würde.

Löst man, wie schon angegeben, Chloralhydrat unter Erwärmen in Dimethylanilin und leitet in das erkaltete Gemisch einen Strom trockner Salzsäure, bis alles Dimethylanilin an diese gebunden ist, so lässt sich auch hierbei, nach längerem Stehen, mit oder ohne gelindem Erwärmen die Bildung der gesuchten Base constatiren, die Ausbeute ist jedoch nur eine sehr geringe. Auch Chlorcalcium wirkt auf ein Gemisch von Chloral und Dimethylanilin condensirend ein, während dies concentrirte Schwefelsäure nicht thut.

Was nun die schon erwähnte Spaltung des Dimethylamidophenyl-oxytrichloräthans (Schmp. 111°) mit Alkali anbelangt, so verläuft dieselbe bei Anwendung wässrigen Alkalis durchaus nicht glatt. Man übergiesst in einem Kolben die Base, oder deren Chlorhydrat, mit einem Ueberschuss von starker Kalilauge und leitet Wasserdampf in die Masse ein. Alsbald zeigt sich der Chloroformgeruch und bei guter Kühlung scheiden sich am Boden der Vorlage Tröpfchen von Chloroform ab, welches durch die Isonitrilreaction beim Erhitzen mit Anilin und alkoholischem Kali als solches identificirt wurde. Zugleich geht mit den Wasserdämpfen ein farbloser Körper über, der sich beim langsamen Destilliren bereits im Kühlrohr, sonst beim Erkalten des Destillates in farblosen Blättchen abscheidet. Der Körper löst sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, man krystallisirt ihn am besten aus heissem Weingeist um, den man bis zur Trübung mit Wasser versetzt hat. Sehr schön krystallisirt er auch aus heissem Wasser. Der kalten, wässrigen Lösung wird er durch Aether entzogen.

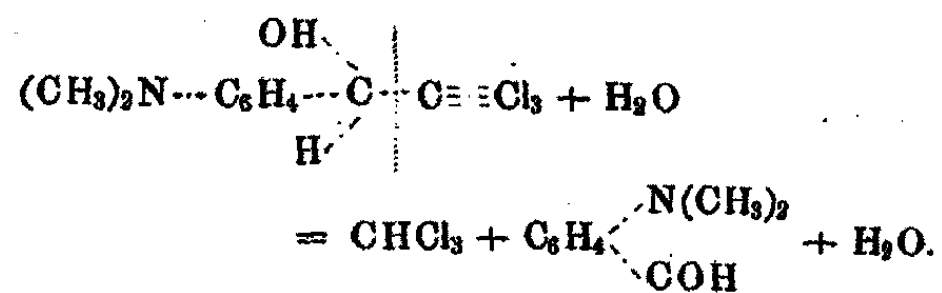
Sein Schmelzpunkt liegt bei 73°. Er löst sich in allen Säuren und wird durch Alkalien aus diesen Lösungen wieder abgeschieden.

Nach den bisher an diesem Spaltungsproduct beobachteten Eigenschaften scheint mir in ihm einer der drei möglichen Dimethylamidobenzaldehyde vorzuliegen, wofür ich analytische Belege nachzubringen hoffe und für welche Auffassung noch folgende Verhaltungsweisen des Körpers sprechen.

Beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht ein intensiver Silber Spiegel.

Nach langanhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali ist er aus der Lösung durch Wasser nicht mehr abscheidbar, vielmehr hat sich wahrscheinlich, und analog dem Verhalten anderer aromatischer Aldehyde, die dem Dimethylamidobenzaldehyd entsprechende Dimethylamidobenzoësäure neben dem Dimethylamidobenzylalkohol gebildet.

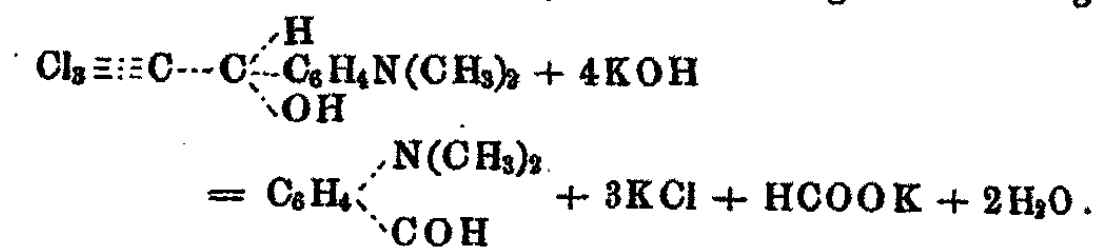
Die Entstehung des Dimethylamidobenzaldehydes, welcher seine basischen Eigenschaften der  $\text{---N(CH}_3)_2$ gruppe verdankt, aus dem Dimethylamidophenyltrichloräthylalkohol lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Glatter als mit wässrigem Alkali scheint die eben erwähnte Spaltung bei Anwendung alkoholischen Kalis zu verlaufen.

Man löst die chlorhaltige Base oder ihr Chlorhydrat in kaltem alkoholischem Kali auf und erwärmt kurze Zeit. Das primär auftretende Chloroform zersetzt sich in bekannter Weise sofort unter stürmischer Reaction mit dem Alkali, während das andere Spaltungsprodukt gelöst bleibt. Man verdünnt sofort mit Wasser und entzieht der Flüssigkeit den Dimethylamidobenzaldehyd mit Aether.

Der Verlauf der Reaction entspricht alsdann folgender Gleichung:



Ich hoffe, andere tertiäre aromatische Amine auf ihr Verhalten zu Chloralhydrat zu prüfen und werde auch einige Condensationsversuche mittelst der durch Spaltung der chlorhaltigen Basen erhaltenen Körper (Dialkylamidobenzaldehyde?) ausführen.

Leipzig-Lindenau, 29. Mai 1885.

**309. A. Potilitzin: Ueber das Verhältniss zwischen den Bildungswärmen der Salze und den Anfangsgeschwindigkeiten ihrer Bildung.**

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Grund einer Zusammenstellung thermochemischer Daten mit den Reactionen der Ersetzung und der doppelten Umsetzung habe ich vor einigen Jahren folgende Sätze ausgesprochen:

1. Die thermischen Zahlen, welche für verschiedene Paare der Elemente einzeln (in Abwesenheit anderer Körper) erhalten werden, erlauben nur die Richtung der zwischen diesen Elementen verlaufenden, vorwaltenden Reaction vorauszusehen, wenn mehrere derselben gleichzeitig auf einander einwirken; sie lassen aber nicht vorhersagen, in welcher Richtung die Reaction zwischen den Elementen ausschliesslich verlaufen und wann sie gar nicht vor sich gehen wird.

2. Die Wärmemenge, welche sie bei der Einwirkung eines Körperpaares in Gegenwart anderer auch umsetzungsfähiger Körper entwickelt, ist der ganzen Arbeit der Verwandtschaft dieses Körperpaares nicht äquivalent, da sich hierbei auf ihre Kosten noch andere Umsetzungen (Verbindungen, Zersetzungen) vollziehen.

3. Die Bildungswärme der verschiedenen Körper, z. B. der Salze bei den doppelten Umsetzungen, ist bei den nämlichen übrigen Bedingungen proportional der Salzmenge, welche in den ersten 5—10 Minuten entsteht, d. h. proportional der Anfangsgeschwindigkeit der Reaction<sup>1)</sup>.

Zur Bestätigung dieser meiner Ansichten habe ich eine Reihe von Versuchen über die doppelten Umsetzungen zwischen den Halogenverbindungen des Silbers und der Metalle in wässrigen Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt<sup>2)</sup>. Diese Versuche zeigten, dass in keinem der im äquivalenten Verhältnisse genommenem Salzpaare,  $\text{AgCl} + \text{RBr}$  und  $\text{AgBr} + \text{RJ}$ , die Reaction selbst in mehreren Tagen zu Ende geht, obgleich bei allen diesen Reactionen Wärme entwickelt wird. Dasselbe beobachtet man bei der Anwendung eines Systems aus äquivalenten Mengen  $\text{AgNO}_3 + \text{RCl} + \text{RBr}$ .

Wird fertiges Chlorsilber mit gleich concentrirten Lösungen der verschiedenen Metallbromide bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtabschluss während 3 Minuten geschüttelt und dann noch während 25 Minuten stehen gelassen, so beträgt die Menge des nach der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2369 (Correspond.).

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 3051, Ref.

Gleichung  $\text{AgCl} + \text{RBr} = \text{AgBr} + \text{RCl}$  entstandenen Silberbromids in Procenten:

R =	Li	Na	K	Ca	Sr	Ba	Mg	Zn	Cd
Entstanden:									
AgBr in pCt.	95.05	95.84	93.44	94.36	94.88	95.17	95.21	93.74	84.79

Die Bildungswärme des Silberbromids aus Chlorsilber bei der Einwirkung der entsprechenden Metallbromide in wässrigen Lösungen nach der Gleichung  $(\text{Ag}_2, \text{Cl}_2) + (\text{R}_2, \text{Br}_2) = \text{Ag}_2, \text{Br}_2 + \text{R}_2, \text{Cl}_2$  beträgt:

8.52	8.50	8.52	8.52	8.51	8.51	8.52	8.52	7.25.
------	------	------	------	------	------	------	------	-------

Diese Zahlen sind aus den thermochemischen Untersuchungen Thomsen's berechnet<sup>1)</sup>. Die Berechnung der Bildungswärme des Silberbromids, welches bei der betreffenden Reaction entsteht, geschah nach der allgemein üblichen Methode. Um z. B. zu erfahren, welche Wärmemenge sich bei der Einwirkung von Natriumbromid auf Silberchlorid entwickelt, bildet man die Gleichung:  $2\text{AgCl} + 2\text{NaBr} = 2\text{AgBr} + 2\text{NaCl} = (-58.76 - 171.16 + 45.40 + 193.02) = +8.50 \text{ Cal.}$  Die eingeklammerten Zahlen zeigen die Bildungswärme der einzelnen in die Reaction eintretenden Salze aus den Elementen in wässrigen Lösungen; der Unterschied zwischen den Bildungswärmen der genommenen und der entstehenden Salze giebt die Wärmetönung der vollständigen Reaction, d. h. im Falle, dass 100 pCt. AgBr entstehen.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Silberbromids bei den Reactionen zwischen den ersten oben angeführten acht Salzpaaren variiren also zwischen 93.44 und 95.31 und die entsprechenden Wärmeentwickelungen zwischen 8.50 und 8.52. Die Geschwindigkeit der Bildung von AgBr auf Kosten des Cadmiumbromids ist 84.79 pCt., und die entsprechende Wärmeentwicklung ist hierbei auch geringer, nämlich 7.25 Cal. Dividirt man die Werthe der Bildungsgeschwindigkeiten des Silberbromids bei den betreffenden Reactionen ( $v'$ ) durch die entsprechenden Bildungswärmen ( $c'$ ), so erhält man:

$$\frac{v'}{c'} = 11.15 \quad 11.19 \quad 10.96 \quad 11.07 \quad 11.14 \quad 11.18 \quad 11.17 \quad 11.00 \quad 11.69$$

Der Mittelwerth dieses Verhältnisses ist 11.17. Es ist also die Anfangsgeschwindigkeit der Bildung des Silberbromids bei den verschiedenen oben verzeichneten Reactionen in wässrigen Lösungen proportional den betreffenden Wärmeentwickelungen, was sich durch folgende einfache Gleichung:

$$\frac{v}{c} = 11.17 = \text{Const.}$$

ausdrücken lässt.

<sup>1)</sup> Thomsen, Thermochemische Untersuchung, Bd. III, S. 505 u. f.

Nimmt man anstatt des fertigen Silberchlorids ein System von äquivalenten Mengen der Salze  $\text{AgNO}_3 + \text{RCl} + \text{RBr}$ , schüttelt die Lösung während 5–10 Minuten und lässt sie dann noch einige Zeit stehen, so ist die hierbei gebildete Menge des Silberbromids etwas, wenn auch um ein Geringes, grösser, als unter den oben gegebenen Bedingungen; die Menge des Silberbromids beträgt hierbei für die Halogenverbindungen der Metalle Na, K, Mg, Sr, Ba, resp. 96.5 pCt., 95.1 pCt., 96.5 pCt., 95.4 pCt., 96.3 pCt. Die ganze bei diesen Reactionen entwickelte Wärmemenge ist grösser, als im vorhergehenden Falle. Würde z. B. nach der Gleichung  $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{Br}_2$  nur Silberchlorid entstehen, so würden bei der Reaction 31.74 Cal. entwickelt werden, entstände dagegen nur Silberbromid aus der ganzen Menge des Silbernitrats unter denselben Bedingungen, so würde die Wärmeentwicklung 40.26 Cal. betragen. Da aber der Endzustand des Systems im gegebenen Momente durch den Kampf dieser beiden Reactionen bedingt ist, so wird derselbe von der Differenz der Bildungswärmen von  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgBr}$  auf Kosten von  $\text{AgNO}_3$  und von  $\text{KCl}$  und  $\text{KBr}$  abhängen. Es ist also die im ersten Moment der Reaction gebildete Menge des Silberbromids proportional der Differenz zwischen den erwähnten thermischen Zahlen:  $40.26 - 31.74 = 8.52$ . Diese Differenz ist also für das Kalium, sowie auch für die übrigen Metallhalogenverbindungen dieselbe, wie im vorhergehenden Falle, und es ist auch hier

$$\frac{v}{c} = \text{Const.}$$

Die absolute Grösse dieser Constante ist im Mittel 11.26, d. h. etwas grösser als im vorhergehenden Falle, was wohl der längeren Dauer des Durchschüttelns bei diesen Versuchen zuzuschreiben ist. Wie gesagt, wurden hier die Lösungen der Salze 5 und 10 Minuten durchgeschüttelt, während in den vorhergehenden Versuchen mit dem fertigen Silberchlorid dieses nur 3 Minuten dauerte. Ausserdem befand sich bei diesen Versuchen die Halogenverbindung des Silbers im frisch gefällten Zustande, in welchem seine Bildungswärme eine etwas andere ist, als die Bildungswärme des vorläufig gefällten Silberchlorids, welches in den vorhergehenden Versuchen angewandt wurde.

Ein ähnliches Verhältniss besteht zwischen den Bildungswärmen der Kohlensäuren Salze der alkalischen Erdmetalle und den Anfangsgeschwindigkeiten ihrer Bildung, wie es aus den Ergebnissen der Versuche von J. Bewad, welche im vorigen Jahre im Laboratorium der Warschauer Universität angefangen wurden und vor Kurzem im Journale der russischen chemischen Gesellschaft veröffentlicht worden sind, zu ersehen ist <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Das Referat dieser Arbeit siehe diese Berichte XVIII, 208.

Bei der Untersuchung der Einwirkung der kohlensauren Salze von Li, Na und K auf die Chloride der alkalischen Erdmetalle in sehr verdünnten Lösungen, beim Umschütteln und in der Kälte, hat Bewald gefunden: 1. dass die Reaction der doppelten Umsetzung zwischen äquivalenten Mengen der genannten Salze während eines Tages nicht zu Ende geht; 2. dass die Menge der in den ersten 5 Minuten entstandenen Carbonate von Ca, Sr und Ba, welche nach der Gleichung  $RCl_2 + R'CO_3 = RCO_3 + 2R'Cl$  entstehen, verschieden und um so grösser ist, je grösser die Atomgewichte der angewandten Metalle beider Reihen sind.

Um zu zeigen, in welchem Verhältnisse die Mengen der alkalischen Erdcarbonate, die sich in den ersten 5 Minuten unter den genannten Bedingungen bilden, zu ihren Bildungswärmen stehen, gebe ich unten in einer Tabelle die bezüglichen Daten. Die bei den Reactionen sich entwickelnden Wärmemengen sind, wie üblich, aus den Bildungswärmen der Salze aus den Elementen berechnet<sup>1)</sup>, wobei alle Chloride in wässrigen Lösungen ( $M_2Cl_2$ , aq. oder  $M''Cl_2$ , aq.) und alle Carbonate in wasserfreiem Zustande ( $M_2C, O_3$  oder  $M''C, O_3$ ) in Rechnung kamen, da für den grössten Theil der letzteren die thermischen Daten in wässriger Lösung unbekannt sind.

Ein Vergleich der Zahlen der II. und III. Columne zeigt, dass die Wärmemengen, welche sich bei der vollständigen Umwandlung der Chloride der alkalischen Erdmetalle in die entsprechenden Carbonate entwickeln könnten, den Quantitäten der Carbonate, welche sich in den ersten 5 Minuten bilden, d. h. den Anfangsgeschwindigkeiten der Reactionen proportional sind. Dividirt man die Anfangsgeschwindigkeiten der Bildung der Carbonate,  $R''CO_3$ , durch die bei den Reactionen sich entwickelnden Wärmemengen, so erhält man als Quotienten die Zahlen 14.38, 14.67, 15.20, 14.14, 13.78, 12.42. Es ist also das Verhältniss der Anfangsgeschwindigkeiten ( $v$ ) zu den entsprechenden Bildungswärmen der Salze ( $c$ ) ein nahezu constantes, im Mittel 14.1, was sich, ähnlich wie die Resultate meiner Versuche über die Bildungsgeschwindigkeiten des Silberbromids, durch die einfache Gleichung

$$\frac{v}{c} = \text{Const.} = 14.1$$

ausdrücken lässt.

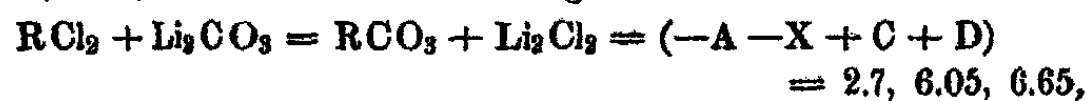
Kennt man die Anfangsgeschwindigkeiten, so kann man auf Grund dieser Gleichung die Bildungswärme des Carbonates irgend eines alkalischen Erdmetalls aus dem Chloride oder auch eines der in die Reaction eintretenden Salze berechnen. So ist z. B. die Bildungswärme des

<sup>1)</sup> Thomsen, Thermochem. Untersuch., Bd. III.

<sup>\*)</sup> Die Tabelle befindet sich umstehend auf Seite 1526.

III. Die in den ersten 5 Minuten entstandenen Mengen der Carbonate, R'CO <sub>3</sub> , in Procenten	
I. Reaktionsgleichung	II. Bildungswärme der Carbonate
$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{Cl}_2$	$= (-187.23 - 272.64 + 270.41 + 193.02) = + 3.56 \text{ Cal}$
$\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{K}_2\text{Cl}_2$	$= (-187.23 - 281.09 + 270.41 + 202.34) = + 4.42 \text{ »}$
$\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{SrCO}_3 + \text{Na}_2\text{Cl}_2$	$= (-195.69 - 272.64 + 281.17 + 193.02) = + 5.86 \text{ »}$
$\text{SrCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{SrCO}_3 + \text{K}_2\text{Cl}_2$	$= (-195.69 - 281.09 + 281.17 + 202.34) = + 6.73 \text{ »}$
$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{Cl}_2$	$= (-196.81 - 272.64 + 283.42 + 193.02) = + 6.99 \text{ »}$
$\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{Cl}_2$	$= (-196.81 - 281.09 + 283.42 + 202.34) = + 7.86 \text{ »}$
	51.21 64.87 89.40 95.16 96.47 97.57

Lithiumcarbonats bis jetzt unbekannt, während die Bildungswärme von  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  204.50 beträgt. Die Anfangsgeschwindigkeiten der Bildung der alkalischen Erdmetallcarbonate nach der Gleichung  $\text{RCl}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{RCO}_3 + \text{Li}_2\text{Cl}_2$  sind nach den Bestimmungen von J. Bewad für  $\text{CaCO}_3$  38.1 pCt., für  $\text{SrCO}_3$  85.31 pCt., für  $\text{BaCO}_3$  93.82 pCt. Dividirt man diese Zahlen durch die Constante 14.1, so erhält man für die Bildungswärmen dieser Carbonate aus den Chloriden die Zahlen 2.70, 6.05, 6.65. Aus den Gleichungen:



in welchen die eingeklammerten Zeichen die Bildungswärmen der betreffenden in die Reactionen eintretenden Salze aus den Elementen bezeichnen, lässt sich leicht X, d. h. die Bildungswärme des Lithiumcarbonats aus den Elementen berechnen. Diese aus den drei verschiedenen, den drei Erdalkalicarbonaten entsprechenden Gleichungen berechnete Wärmemenge beträgt 284.98, 283.98 und 285.46, im Mittel also 291.80 Cal. Bis zu welchem Grade diese Zahl genau ist, müssen directe, calorimetrische Bestimmungen entscheiden.

Wie es aus den oben angeführten Daten zu ersehen ist, gilt also für das Verhältniss der Anfangsgeschwindigkeiten zu den Bildungswärmen der Körper das Gesetz der einfachen Proportionalität.

Eine solche Einfachheit dieses Verhältnisses wird aber nur in sehr verdünnten Lösungen und bei fortwährendem Umschütteln beobachtet. Im Ruhezustande werden die Erscheinungen der doppelten Umsetzung complicirter, in Folge der Ungleichartigkeit der Lösung in den verschiedenen Schichten, der ungleichen Diffusionsfähigkeit der verschiedenen Salze, sowie auch in Folge der verschiedenen Eigenschaften und Zustände des festen Körpers, auf welchen das gelöste Salz einwirkt und welcher bei dieser Einwirkung entsteht, wie z. B. bei der Einwirkung der Metallbromide auf das fertige Silberchlorid<sup>1)</sup>.

Deshalb darf man Anfangsgeschwindigkeiten der Bildung verschiedener Salze nur bei Reactionen, welche unter ganz gleichartigen Bedingungen verlaufen, unter einander vergleichen. Diese Bedingungen müssen denjenigen nahe sein, welche man bei den calorimetrischen Bestimmungen der bei den doppelten Umsetzungen entwickelten Wärmemengen anwendet<sup>2)</sup>.

Warschau, Chemisches Universitätslaboratorium, Mai 1885.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 3053, Ref.

<sup>2)</sup> Zugleich mit der sich bei den Reactionen entwickelnden Wärme wirken auf den Gang der doppelten Umsetzungen auch die Atomgewichte der angewandten Elemente, wie es theilweise aus den angeführten Zahlen zu sehen ist. Davon wird in einer anderen Abhandlung die Rede sein.



310. Paul Friedländer und Arthur Weinberg: Zur Kenntniss des Carbostyrils.

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

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Von verschiedener Seite sind in letzter Zeit Versuche gemacht, die Constitution gewisser sauerstoffhaltiger Pyridin- und Py-Chinolin-derivate aufzuklären, wobei es sich wesentlich um die Frage handelte, ob dieselben als Lactam- oder als Lactimverbindungen aufzufassen seien, ob sie die Atomgruppierung NH, CO oder NC(OH) enthalten.

Zur Entscheidung dieser Frage schienen die Alkylderivate der Verbindungen ein bequemes und sicheres Mittel zu bieten; die Eigenschaften derselben gestatten mit grosser Sicherheit den Schluss, ob in ihnen die Alkylgruppe an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden ist, und bei glattem Verlauf der Alkylierung schien ein Rückschluss auf die Structur der ursprünglichen Verbindung gerechtfertigt. Durch Anwendung dieser Methode im Einklang mit anderen Beobachtungen stellten wir vor längerer Zeit für das Carbostyril die Formel eines Py-1-Oxychinolins auf, da dasselbe beim Aethyliren in glatter Weise namentlich beim Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl in einen Lactimäther,  $C_9H_6(OC_2H_5)$ , übergeführt wird.

Zu dem entgegengesetzten Resultat gelangten v. Pechmann<sup>1)</sup> bei der Untersuchung der Oxynicotinsäure und A. Hantzsch<sup>2)</sup> beim Pseudolatidostyril. Beide Verbindungen geben beim Methyliren Lactamäther, in denen die Methylgruppe an Stickstoff gebunden ist, und Hantzsch glaubte hieraus schliessen zu dürfen, dass bei den Pyridinderivaten im Gegensatz zu den Chinolinverbindungen die Atomlagerung CO, NH die stabilere sei.

Ebenso erhielten L. Knorr und O. Antrick<sup>3)</sup> beim Aethyliren von  $\gamma$ -Oxychinaldin fast ausschliesslich einen Lactamäther, während alle übrigen Beobachtungen vor allem die Bildung des analogen Py. 1CH<sub>3</sub>2Br. 3Oxychinolins weit besser mit der Lactimformel harmonirten.

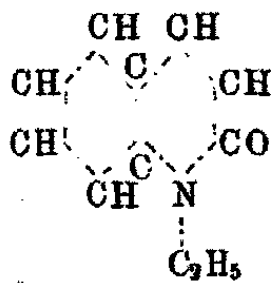
Angesichts dieser Thatsachen scheint es uns angezeigt, auf eine Beobachtung hinzuweisen, die schon vor längerer Zeit gemacht wurde, anfangs jedoch nicht ihre richtige Deutung fand. Während nämlich bei der Behandlung von Carbostyrilsilber mit Jodäthyl bei 60—70° glatt Py-1-Aethoxychinolin entsteht, bildet sich beim Aethyliren von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 317.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2903.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2870.

Carbostyryl mit Natriumalkoholat und Jodäthyl neben Aethoxychinolin ein Oel, das sich in seinem Verhalten scharf von ersterem unterscheidet. Zusammensetzung und Eigenschaften desselben machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass in dieser Verbindung das Aethylpseudocarbostyryl von der Formel:



vorliegt, wenn auch noch der directe Beweis dafür, die Bildung aus Aethylamidozimmtsäure, aussteht. In analoger Weise bildet sich ein Methylpseudocarbostyryl neben Methylcarbostyryl beim Methyliren von Carbostyryl mit Jodmethyl und methylalkoholischem Natron, während Carbostyrylsilber mit Jodmethyl fast ausschliesslich Methoxychinolin liefert. Ja, es gelingt im ersten Fall, die Reaction so zu leiten, dass das Verhältniss der Ausbente von Methylcarbostyryl und Methylpseudocarbostyryl ein umgekehrtes wird wie im zweiten, und dass fast ausschliesslich Methylpseudocarbostyryl gebildet wird.

Es scheint uns indessen unzulässig, hieraus etwa auf die Lactamformel des Carbostyryls schliessen zu wollen oder mit C. Laar<sup>1)</sup> ein Wechseln der Bindung des Wasserstoffatoms zwischen Kohlenstoff und Stickstoff anzunehmen. Fragt man sich, bei welcher Reaction die Möglichkeit einer Umlagerung geringer ist, so wird man die Bildung von Aethylcarbostyryl aus Carbostyrylsilber und Jodäthyl nach unseren jetzigen Erfahrungen wohl als die normal verlaufende betrachten müssen, und dieselbe bei Discussion der Carbostyrylformel als maassgebend zu Grunde legen.

Es ist vielmehr nicht unwahrscheinlich, dass auch die oben angeführten Pyridin- und Chinolinderivate beim Aethyliren ihrer Silber-salze in Lactimäther übergehen und als wahre Oxyverbindungen aufzufassen sein werden,<sup>2)</sup> was für das  $\gamma$ -Oxychinaldin schon aus anderen Gründen mehr als wahrscheinlich gemacht ist. Ebenso liefert vielleicht auch Oxindolsilber mit Jodäthyl einen Lactimäther,<sup>3)</sup> von dem man die leichte Zersetzlichkeit des Aethylhydrocarbostyryls Säuren gegenüber erwarten dürfte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 648.

<sup>2)</sup> Auch das Oxypyridin von L. Haitinger und A. Lieben (diese Berichte XVIII, 929) ist vielleicht dieser Classe von Verbindungen zuzuzählen.

<sup>3)</sup> Vergl. A. Baeyer und W. Comstock, diese Berichte XVI, 1704.

Im Anschluss hieran theilen wir einige Beobachtungen über das aus Carbostryl entstehende Py-1-Chlorchinolin mit, welche in der Absicht angestellt wurden, die Reactionsfähigkeit des Py-1-Chloratoms nach verschiedenen Richtungen festzustellen und Derivate desselben dadurch von isomeren Chlorderivaten zu unterscheiden. Nach früheren Untersuchungen schien die leichte Ersetzbarkeit des Chlors für die Py-1-Stellung charakteristisch, es scheint indessen unter Umständen auch der Parastellung Py-4 die gleiche Eigenschaft zuzukommen.<sup>1)</sup> Andere, gleichzeitig substituierende Atomgruppen sind hierbei jedenfalls von bedeutendem Einfluss; so haben wir gefunden, dass ein B-nitro-Py-1-chlorchinolin nur noch schwierig von Natriumalkoholat angegriffen wird.

#### Aethylpseudocarbostryl.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man Carbostryl mit 8–10 Theilen Alkohol und 1.5 Theilen Jodäthyl am Rückflusskühler unter allmählichem Zusatz eines geringen Ueberschusses Natriumalkoholat bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Nach dem Abdestilliren des Alkohols treibt man das gleichzeitig und in der Regel in gleicher Menge gebildete Aethylcarbostryl mit Wasserdämpfen über und isolirt aus dem Rückstand Aethylpseudocarbostryl nach Zusatz von Natronlauge durch Extraction mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein hellgelbes, dickflüssiges Oel zurück, das durch Erhitzen auf 150° von etwas Wasser befreit wird und dann durch Abkühlen zum Erstarren gebracht werden kann. Zur völligen Reinigung löst man die Substanz in niedrig siedendem, heissem Petroleumäther und erhält sie daraus beim Abkühlen in Form glänzender, weisser Nadelchen, welche nicht ganz scharf bei 53–55° schmelzen und bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferten:

	Ber. für $C_9H_8NO-C_2H_5$	Gefunden
C	76.3	75.9 pCt.
H	6.4	6.5 »

Die Verbindung löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwierig in heissem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten milchig abscheidet. Mit Wasserdämpfen ist sie kaum flüchtig, ertheilt denselben aber einen charakteristischen, angenehmen, blumenartigen Geruch, welcher grosse Aehnlichkeit mit dem des Aethylhydrocarbostryls (aus Aethylamidohydrozimmtsäure)<sup>2)</sup> besitzt. Wie letzteres löst sich auch das Carbostrylderivat in starker Salzsäure, bleibt beim Erhitzen damit auf 150° unangegriffen und wird durch Wasser unver-

<sup>1)</sup> L. Haitinger und Ad. Lieben, l. c.; L. Knorr und O. Antrick, l. c.

<sup>2)</sup> P. Friedlaender und A. Weinberg, diese Berichte XV, 2104.

ändert wieder ausgeschieden. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid ein in gelbrothen Nadelchen krystallisirendes Platindoppelsalz aus, das lufttrocken beim Erhitzen auf 100° 2 Moleküle Wasser verliert:

	Berechnet	Gefunden
2H <sub>2</sub> O	4.56	4.62 pCt.

und dann der Formel  $(C_9H_8NO_2C_2H_5HCl)_2PtCl_4$  entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.73	25.87 pCt.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich Aethylpseudocarbostyryl, wie auch die entsprechende Hydroverbindung (*loc. cit.*) zu einer in weissen Nadeln krystallisirenden Doppelverbindung.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten beider Verbindungen gegen Brom. In wässriger Lösung werden sie durch Bromwasser in farblose Substitutionsproducte übergeführt; fügt man dagegen trockenes Brom zu einer Lösung der Verbindungen in Eisessig, so scheiden sich nach kurzer Zeit schwerlösliche, glänzende Nadeln von intensiv gelbrother Farbe aus, die jedoch schon bei kurzem Liegen an der Luft Brom verlieren, hellgelb und zuletzt weiss werden und in ein Gemenge verschiedener Bromsubstitutionsproducte übergehen. Durch Kochen mit Wasser werden die ursprünglichen Verbindungen zum Theil, durch schweflige Säure vollständig regenerirt, so dass die Verbindungen wohl als Superbromide aufzufassen sind.

Natriumamalgam wirkt in alkoholischer Lösung lebhaft auf Aethylpseudocarbostyryl ein und führt es in eine Hydroverbindung über, die mit dem Aethylirungsproduct des Hydrocarbostyryls identisch zu sein scheint. Daneben bildet sich eine indifferente, feste Substanz.

Die Untersuchung des Aethylpseudocarbostyryls wird fortgesetzt.

#### Py-1-Jodchinolin.

Während Py-1-Chlorchinolin durch Jodwasserstoff in Eisessig bei 240° direct in Chinolin übergeführt wird, gelingt es durch Mässigen der Reaction, das intermediär sich bildende Jodchinolin zu isoliren. Man erhitzt zu dem Zweck Chlorchinolin mit concentrirtem Jodwasserstoff (Sdp. 127°) und mit etwas amorphem Phosphor 3 Stunden auf 140—150°. Beim Erkalten des Röhreninhaltes scheiden sich lange, gelbliche Nadeln von jodwasserstoffsauerm Jodchinolin aus, die durch Wasser partiell zersetzt werden. Das hieraus abgeschiedene Jodchinolin ist schwierig in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 52—53°. Beim Destilliren zersetzt es sich unter Entwicklung von Joddämpfen.

Sein Platindoppelsalz krystallisirt in rothen Nadeln, die durch Wasser partiell dissociirt werden. Lufttrocken besitzt es die Zusammensetzung  $(C_9H_6JNHCl)_2PtCl_4 + H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	20.6	20.4	20.5 pCt.

In Bezug auf die Ersetzbarkeit des Jodatoms verhält es sich wie Chlorchinolin, wird aber im allgemeinen etwas schwieriger angegriffen.

Auf die leichte Ersetzbarkeit des Chloratoms im Py-1-Chlorchinolin durch Hydroxyl, Aethoxyl u. s. w. beim Erhitzen mit Wasser, Natriumalkoholat u. s. w. ist bereits früher hingewiesen (diese Berichte XV, 332). Wir haben nun gefunden, dass sich Chlorchinolin auch mit primären und secundären (nicht aber mit tertiären) Aminbasen unter Salzsäureaustritt vereinigt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung



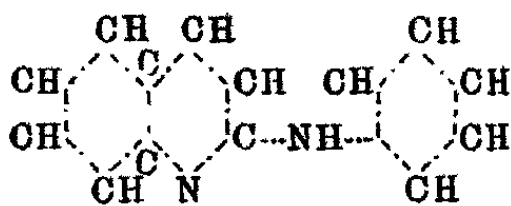
und die hierbei entstehenden Basen können daher als Derivate des Py-1-Amidochinolins betrachtet werden. Leider gelang es nicht, diese Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorchinolin zu erhalten, da letzteres selbst bei seinem Siedepunkt von Ammoniak nicht angegriffen wird. Auch ein Versuch, Amidochinolin durch Erhitzen von Carbostyryl mit Chlorzinkammoniak darzustellen, scheiterte an der grossen Beständigkeit des ersteren, das bei längerem Erhitzen auf 300—320° völlig unverändert blieb.

Chlorchinolin und Anilin. Erhitzt man gleiche Moleküle beider Verbindungen über freier Flamme, so tritt bei ca. 200° eine lebhaft Reaction ein. Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reactionsproduct wird mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und die hierdurch freiwerdende, in der Kälte erstarrende Base aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie auf diese Weise in glänzenden, weissen Blättchen, die sich am Licht und an der Luft leicht braun färben, bei 98° schmelzen und bei einer über 360° liegenden Temperatur fast unzersetzt destilliren. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$	Gefunden
C	81.81	82.92 pCt.
H	5.45	6.02 »

Die Base löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Mineralsäuren, mit denen sie leicht lösliche Salze bildet. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein krystallinisches Doppelsalz, chromsaures Kali

ein fast unlösliches Chromat. Von Salzsäure wird die Verbindung bei 150° nicht angegriffen. Ihr Bildung zufolge besitzt sie die Structurformel



und kann daher als Phenylchinolinamin bezeichnet werden.

Eine ähnliche Verbindung bildet sich aus Monoäthylanilin und Chlorchinolin, während Diäthylanilin nicht einwirkt.

Chlorchinolin und Parabromanilin. Die hieraus in analoger Weise entstehende Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Schüppchen vom Schmelzpunkt 146°.

Berechnet		Gefunden
für $C_9H_8N---NHC_6H_4Br$		
Br	26.8	26.3 pCt.

Chlorchinolin und Tetrahydrochinolin (Dihydrodichinolin). Darstellung wie oben. Die freie Base krystallisirt aus Chloroform in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 118° und destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Die Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
für $C_9H_8N---NC_6H_{10}$		
C	83.08	83.18 pCt.
H	6.15	6.22 „

Die Verbindung löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und ist in Wasser unlöslich. Von Mineralsäuren wird sie mit intensiv gelber Farbe aufgenommen und durch essigsaures Natron aus der Lösung wieder ausgefällt.

Nach einer freundlichen Mittheilung von Prof. Filehne in Erlangen besitzt die Base, die sich ihrer Structur zufolge dem Kairolin an die Seite stellen lässt, keine hervorragenden therapeutischen Eigenschaften.

311. R. Rathke: Ueber die Natur des Schwefelselens und der Legirungen.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Heft 8 dieser Berichte theilen die Herren Divers und Shimidzu interessante Beobachtungen über das Verhalten des Selens mit, lassen dann aber Betrachtungen über die Natur des Schwefelselens folgen und stellen darüber, ohne eigene Versuche beizubringen, lediglich auf Grund der schon vorher bekannten Thatsachen eine Ansicht auf, welche mit eben diesen Thatsachen durchaus unvereinbar ist. Das giebt mir Veranlassung, nicht nur auf meine frühere Untersuchung des Gegenstandes hinzuweisen, sondern auch einige weitere Beobachtungen mitzuthemen, welche schon vor Jahren angestellt, aber bisher noch nicht publicirt wurden und welche, wie mir scheint, einiges Licht auf die Sache werfen.

In der genannten Abhandlung der Herren Divers und Shimidzu finden sich S. 217—219 folgende Sätze:

»Die einzige Verbindung von Schwefel und Selen, die bisher bekannt ist, besteht aus Einfachschwefelselen.« »Niederschläge von Schwefel mit Selen haben keine anderen Eigenschaften als die von Gemengen dieser einfachen Substanzen und von der zusammengesetzten, dem Einfachschwefelselen.« »Alles, was man bisher über die Fällung von Schwefel in Wechselwirkung mit Selen weiss, liefert keinen Grund für die Annahme einer anderen Verbindung der beiden Elemente als des sehr unbeständigen  $\text{SeS}$ , welches 1871 von Ditte beschrieben wurde.«

Es ist richtig, dass das von Ditte beschriebene, nur bei sehr niedriger Temperatur beständige Einfachschwefelselen die einzige Verbindung der beiden Elemente ist, welche anscheinend in reinem Zustande dargestellt werden konnte. Aber ebenso unzweifelhaft ist (was die Herren Divers und Shimidzu eben leugnen), dass die Producte, welche man auf nassem Wege bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, oder auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Selen erhält, verschiedene Verbindungen derselben enthalten. Die Meinung, dass sie blosse Gemenge von Einfachschwefelselen mit unverbundenem Schwefel und Selen darstellen, ist durchaus unhaltbar.

Ich habe früher<sup>1)</sup> gezeigt, dass man durch Auflösen jener Producte in Schwefelkohlenstoff und fractionirte Krystallisation zunächst schwer lösliche selenreiche, sodann immer leichter lösliche und selenärmere Krystalle erhält, welche sämmtlich gleiche und zwar prismatische

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 188.

(monoklinische) Form haben; ihr Selengehalt schwankte von 82.2 bis 63.9 pCt., und Bettendorf und v. Rath <sup>1)</sup> fanden später in gleichartigen Krystallen noch geringere Mengen bis herab zu 46.6 pCt. Die dann noch verbleibenden Mutterlaugen liefern hingegen rhombische Octaëder, welche wohl in der Hauptsache aus unverbundenem Schwefel bestehen mögen, dem geringere Mengen von Schwefelselen in isomorpher Mischung beigegeben sind.

Der Formel  $\text{SeS}$  entsprechen 71.17 pCt. Selen. Bereits in der citirten Abhandlung, auf welche ich bezüglich aller experimentellen Details verweise, und besonders in einer gegen eine Bemerkung der Herren Bettendorf und v. Rath gerichteten Entgegnung <sup>2)</sup> habe ich nachgewiesen, dass der bedeutend grössere Selengehalt der ersten Fractionen (den ich nachmals sogar bis gegen 90 pCt.) ansteigend gefunden habe), nicht durch eine Beimischung freien Selen erklärt werden kann, aus folgenden Gründen:

1. Durch vorgängiges Erhitzen auf  $100^{\circ}$  war Sorge getragen, solches Selen, welches in unverbundenem Zustand vorhanden war, in die unlösliche Modification überzuführen.

2. Die Löslichkeit des freien Selen in Schwefelkohlenstoff ist viel zu gering, um so bedeutende Mengen davon in die Lösung zu führen, wie sie zur Erklärung der gefundenen Ueberschüsse (über  $\text{SeS}$ ) angenommen werden müssten. Dieselben können vielmehr nur in Gestalt eines selenreichen, dabei aber im Vergleich zum Selen selbst noch reichlich löslichen Schwefelselen vorhanden sein.

So gelangte ich bezüglich des Zustandes der Elemente in den vorliegenden Producten zu einer Vorstellung, welche ich (Poggendorff's Ann. CXLI) folgendermaassen formulirt habe: »Die Krystalle sind isomorphe Mischungen zweier Verbindungen von analoger Constitution ( $\text{Se}_2\text{S}$  und  $\text{SeS}_2$  oder  $\text{Se}_3\text{S}$  und  $\text{SeS}_3$ ), in welche vielleicht noch etwas der freien Elemente eingehen kann, indem diese sich der ihnen im unverbundenen Zustande nicht zukommenden Krystallform anbequemen. Beim Umkrystallisiren combiniren sich diese Componenten dann je nach ihrer Löslichkeit in anderer Weise, ohne selbst eine chemische Veränderung zu erleiden.«

War diese Anschauung richtig, dass Gemische nur zweier Verbindungen von extrem verschiedenem Selengehalt vorliegen, so musste man erwarten, dass diese bei ihrer enorm verschiedenen Löslichkeit sich unschwer würden trennen und sämtliche Fractionen durch Umkrystallisiren wenigstens annähernd in sie sich würden zerlegen lassen. Der Versuch überzeugte mich aber bald vom Gegentheil. Zieht man den naheliegenden Vergleich mit der fractionirten

<sup>1)</sup> Poggendorff's Ann. CXXXIX, 329.

<sup>2)</sup> Poggendorff's Ann. CXLI, 590.



Destillation: das durch Zusammenschmelzen erhaltene Schwefelselen stellt sich an die Seite nicht dem Gemisch eines schwer flüchtigen mit einem leicht flüchtigen Körper, sondern dem schwer zerlegbaren Gemisch einer ganzen Reihe, etwa von homologen Kohlenwasserstoffen.

Für die Untersuchung eignen sich nur die schwerer löslichen Krystallisationen, weil die Verunreinigung durch anhaftende und schnell verdunstende Mutterlaugen nur dann unerheblich wird, wenn diese geringhaltig ist. Dadurch war ich genöthigt, mit im Verhältniss zum verarbeiteten Material sehr beträchtlichen Mengen Schwefelkohlenstoff zu operiren, umso mehr als die selenreichen Producte sich ausserordentlich träge lösen und deshalb die Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses des Lösungsmittels erfordern, welcher dann wieder abdestillirt werden muss. Dieser Umstand schreckte davon ab, eine sehr grosse Quantität des Materials in Arbeit zu nehmen.

Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente dargestelltes Schwefelselen wurde nach dem Erkalten auf  $100^{\circ}$  erhitzt, wodurch es krystallinisch und der Auflösung leichter zugänglich wird<sup>1)</sup>, während zugleich etwa vorhandenes freies Selen in die unlösliche Modification übergeht. Es wurde dann in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, von einem sehr geringen Rückstande abgegossen und die Lösung concentrirt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kryställchen wurden gesammelt und die Mutterlauge zu weiterer Krystallisation eingedampft u. s. f. Ich nenne die erhaltenen Anschüsse I., II. u. s. w. Der erste derselben, I., wurde sodann in kochendem Schwefelkohlenstoff gelöst; beim Erkalten krystallisirte  $I_2$  aus. In die abgegossene Flüssigkeit wurde II. eingeworfen und durch Erwärmen gelöst; beim Erkalten resultirte  $II_2$  u. s. w. So erhielt ich folgende Krystallisationen:

	$I_2$	$II_2$	$III_2$
Gewicht	18	7	21 g
Selengehalt	83.07	?	61.10 pCt.

Die restirende Lauge enthielt noch 19 g gelöst.

Von  $I_2$  wurden 16 g nochmals gelöst, von einem sehr geringen Rückstand abgegossen und fractionirt. Man erhielt:

	$I_3$	$II_3$	$III_3$
Gewicht	6.95	6.94	2.11 g
Selengehalt	89.87	79.25 (berechnet)	63.99 pCt.

( $III_3$  ist der Verdunstungsrückstand der letzten Lauge.)

Ebenso wurden 17 g von  $III_2$  (mit 61.1 Se) nochmals gelöst. Nach Abkühlung auf  $+5^{\circ}$  krystallisirten 6.6 g von 69.16 pCt. Selen aus, also bemerkenswerther Weise viel selenreicher als der letzte, aus  $I_2$

<sup>1)</sup> Vergl. Bettendorf und v. Rath a. a. O.

abgeschiedene Anthell. Die Mutterlauge, 440 g betragend, enthielt demnach 10.4 g von 56.06 pCt. Selen.

Zum Vergleich diene folgende Uebersicht verschiedener Formeln und der ihnen entsprechenden Procente von Selen.

$\text{Se}_4\text{S}$	$\text{Se}_3\text{S}$	$\text{Se}_2\text{S}_2$	$\text{SeS}$	$\text{Se}_2\text{S}_3$	$\text{SeS}_2$	$\text{SeS}_4$
90.8	88.1	78.7	71.2	62.2	45.1	38.1

Der Selengehalt von  $\text{I}_3$  übersteigt schon etwas den, welcher der Formel  $\text{Se}_2\text{S}$  zukommt, und es ist klar, dass er durch nochmaliges Fractioniren sich noch weiter erhöhen würde. Es mag also etwa  $\text{Se}_4\text{S}$  die obere Grenze sein. Als untere Grenze des prismatischen Schwefelselens kann nach früheren Erfahrungen etwa  $\text{SeS}_2$  oder vielleicht  $\text{SeS}_4$  betrachtet werden. Obige Beobachtungen lassen nun keinen Zweifel, dass es dazwischen noch andere Verbindungen von mittlerer Löslichkeit giebt, welche sich von jenen nur schwierig trennen lassen. Dem Gesetze, dass isomorphe Verbindungen eine gleiche Anzahl von Atomen im Molekül enthalten, könnte man genügen etwa durch die Annahme, dass die monoklinen Krystalle ein Gemisch darstellen von



welche sämmtlich gleichzeitig nebeneinander entstanden sind. Es wird dadurch die Vermuthung nahe gelegt, dass allgemein solche Elemente, die einander sehr ähnlich sind und eben deshalb nur ein schwaches Vereinigungsstreben zu einander haben, sich in mehreren, vielleicht in vielen Verhältnissen verbinden können zu Producten von stets der gleichen Krystallform, dann wird es aber auch zweifelhaft, ob die Isomorphie auch in dieser besonderen Klasse noch an jene Voraussetzung gleicher Atomzahl gebunden ist. Ja mir scheint, dass sogar die Frage nicht ohne Weiteres abgewiesen werden darf, ob nicht solche Elemente (innerhalb gewisser Grenzen) sich in jedem Verhältniss verbinden können<sup>1)</sup>. Ich erinnere an Beobachtungen, welche an Metalllegirungen gemacht worden sind. Wie in unserem Falle aus einer Lösung, so hat man hier aus der erstarrenden Schmelze Auscheidungen erhalten, deren Zusammensetzung in weiten Grenzen schwankt, ohne dass deswegen die Krystallform eine Aenderung erfährt.

Cooke<sup>2)</sup> erhielt in wohl ausgebildeten Krystallen eine Legirung von 43 Theilen Zink mit 57 Theilen Antimon, entsprechend der Formel  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$ , aus einer Schmelze, welche die beiden Metalle ungefähr in diesem selben Verhältniss enthielt; als er aber in dieser die Menge des Zinks erhöhte, wurde dadurch auch die Zusammensetzung der

<sup>1)</sup> Aehnliche Vorstellungen scheint Gerichten (diese Berichte VII, 26) andeuten zu wollen.

<sup>2)</sup> Vergl. Graham-Otto's Lehrbuch.

Krystalle sehr merklich beeinflusst. Die Form derselben erfährt dabei keine Aenderung, nur werden sie desto kleiner und unvollkommener, je mehr sich das Verhältniss der beiden Metalle von dem typischen entfernt. Aus einer Mischung von 60 pCt. Zink krystallisirt, zeigt die Legirung ziemlich undeutliche zwar, aber doch immer noch erkennbare Formen und besitzt einen Gehalt von 55 pCt. Zink, 12 pCt. mehr also, als die unter günstigsten Umständen erzeugte; eine Differenz, welche wohl viel zu gross ist, um auf Rechnung von anhaftender »Mutterlauge« gesetzt werden zu können.

Es scheint hier in der That eine eigenthümliche Art der Vereinigung vorzuliegen, welche nur vorkommt zwischen solchen Elementen, die ein sehr geringes Vereinigungsstreben zu einander haben. Es wären dies wahre chemische Verbindungen nach stetig veränderlichem Verhältniss.

Für das Studium dieser Dinge eignet sich das Schwefelselen ohne Zweifel sehr viel besser als die Legirungen, weil es die Anwendung von Lösungsmitteln gestattet, welche weitaus sicherer zu reinem Analysenmaterial führt. Zur Entscheidung der Frage genügen meine Versuche bei weitem nicht; doch zeigen sie den Weg. Um wesentlich weiterzukommen, müsste man in noch sehr viel grösserem Maassstabe arbeiten (mindestens wohl mit 50—60 Liter Schwefelkohlenstoff). Vielleicht wäre es auch zweckmässig, auf den Schwefelkohlenstoff noch ein anderes Lösungsmittel folgen zu lassen und empfiehlt sich dafür das Benzol, welches in der Siedehitze ziemlich reichliche Mengen auch der selenreicheren Producte aufnimmt. Ich selbst habe nicht die Absicht, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

Marburg, Mai 1885.

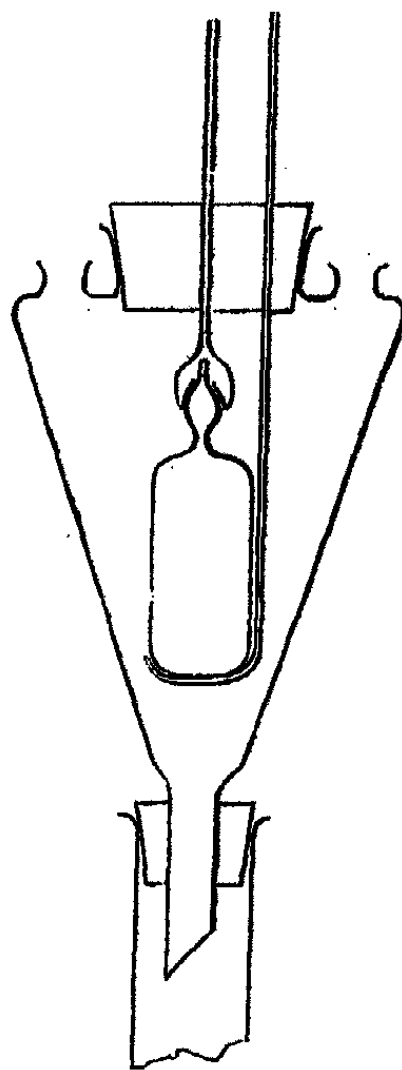
**312. Robert Schiff: Zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen.**

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Bisher waren die Methoden zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten bei beliebigen höheren Temperaturen sehr unbequem. Nur beim Siedepunkte war dieselbe leicht ausführbar durch Einhängen eines gefüllten, calibrirten Fläschchens in den Dampf derselben siedenden Flüssigkeit, obschon auch hier noch die Ablesung des Flüssigkeitsvolumens auf dem graduirten Gefässe nöthig war.<sup>1)</sup> Ich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2761.

habe versucht einen Apparat zu construiren, welcher erlaubt, bei beliebigen constanten Temperaturen, d. h. in den Dämpfen verschiedener Substanzen zu operiren und welcher jede Ablesung während der Operation unnöthig macht. Derselbe ist im Principe dem Gewichtsthermometer vergleichbar und ist auf der beistehenden Zeichnung in etwas über  $\frac{1}{2}$  natürlicher Grösse dargestellt. Das grosse, birnenförmige Gefäss sitzt mittelst Stopfen auf einem gewöhnlichen Rundkölbchen, in welchem je nach Bedarf die verschiedenen, zur Erwärmung des Apparats geeigneten Flüssigkeiten zum Sieden erhitzt werden. Von den beiden engeren Tuben des Gefässes steht der eine mit einem Rückflusskühler in Verbindung, während in den anderen ein Thermometer eingesetzt ist. In der mittleren, weiten Oeffnung sitzt ein doppelt durchbohrter Kork, in dessen eine Durchbohrung ein mit einem eigenthümlich geformten Helme in Verbindung stehendes Glasröhrchen eingesetzt ist, während durch die andere der Stiel eines eisernen Löffelchens geht, wie man dieselben in den Vorlesungen zur Verbrennung von Phosphor oder Schwefel in Sauerstoff häufig anwendet. In das Löffelchen ist (mit ein wenig Papierunterlage) das eigentliche Pyknometer eingesetzt, dessen Hals in einer capillaren Spitze endet, die jedoch während der Wägungen mit einem dünnen Glaszäpfchen verschliessbar ist. Der Hals hat eine conische, nach oben spitz zulaufende Erweiterung, auf welche der erwähnte Helm luftdicht aufgeschliffen ist. Durch Auf- und Niederdrücken des eisernen Löffelchens kann man das Pyknometer leicht in den Helm einsetzen oder daraus entfernen. Somit ist das Innere des Fläschchens sammt Helm gegen die äusseren Dämpfe völlig abgeschlossen. Beim Gebrauche des Apparates läuft die Flüssigkeit so lange aus der Spitze in den Helm, bis die Temperatur der äusseren Dämpfe genau erreicht ist, was nach etwa 10 Minuten stets der Fall ist; hierbei ist die austretende Flüssigkeitsmenge nicht verloren, sondern wird in der Biegung des Helmes wiedergefunden. Nach beendigter Erhitzung hebt man den Apparat beim Stopfen aus dem Mantel, nimmt das Pyknometer ab, verschliesst es und wägt, nachdem es erkaltet ist. Hierauf setzt man den ganzen Apparat wieder ein und ist bereit, mittelst einer höher siedenden Heizflüssigkeit eine weitere Bestimmung zu machen.



Es genügt also, den Cubikinhalte des völlig gefüllten Fläschchens bei Null Grad zu kennen, welchen man mittelst des zu bestimmenden Ausdehnungscoefficienten des Glases je nach den angewandten Temperaturen berichtigt.

Zur Ermittlung dieser Daten genügt es, das bei gewöhnlicher Temperatur völlig mit Quecksilber gefüllte Gefäss erst im Aetherdampfe und hierauf im Wasserdampfe zu erhitzen. Aus der ersten Bestimmung ergibt sich das Volumen bei 34° circa und aus der zweiten die Ausdehnung des Gefässes zwischen 34 und 100° C, mittelst welcher man aus dem Volumen bei 34° dasjenige bei Null Grad berechnet.

Die Methode ist äusserst bequem und sind peinliche Meniskuseinstellungen, Ablesefehler und dergleichen ganz vermieden.

Der ganze Apparat wird von Hrn. Franz Müller, D. H. Geissler's Nachfolger in Bonn construiert.

Modena, den 2. Juni 1885.

### 313. A. Polis: Ueber aromatische Siliciumverbindungen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von aromatischen Siliciumverbindungen sind bis jetzt nur solche bekannt, welche neben einem aromatischen Rest (Phenyl oder Toly) noch Halogene, Sauerstoff, resp. Hydroxyl oder Reste der Fettreihe (Siliciumphenyltriäthyl) enthalten.<sup>1)</sup> Es schien mir nicht uninteressant Versuche zur Darstellung solcher Derivate des Siliciumtetrachlorids anzustellen, in welchen sämtliche Chloratome ausschliesslich durch aromatische Reste ersetzt sein würden, um so zu Verbindungen zu gelangen, welche dem von Friedel und Crafts<sup>2)</sup> dargestellten Siliciumtetramethyl  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , Siliciumtetraäthyl  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und dem neuerdings von Pape<sup>3)</sup> erhaltenen Siliciumtetrapropyl entsprechen würden.

<sup>1)</sup> Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 173, 151.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 127, 31; 136, 203; 138, 19.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 14, 1874.

Solche Verbindungen waren voraussichtlich nach der von A. Michaelis und dessen Schülern in neuerer Zeit zur Darstellung von aromatischen Phosphinen, Arsinen und Stibinen angewandten Methode — Einwirkung von Natrium auf ein durch Aether verdünntes Gemisch von anorganischem Chlorid und Chlor- oder Brombenzol resp. -toluol — leicht zu erhalten, eine Annahme, welche die nachfolgenden Versuche vollständig bestätigten. Die Einwirkung geht so leicht und glatt vor sich, dass, wenigstens bei Anwendung von Chlorbenzol und *p*-Bromtoluol, fast quantitative Ausbeute erhalten wird.

Siliciumtetraphenyl  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ .  
(Silicotetraphenylmethan.)

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 23 g in feine Scheiben zerschnittenen Natriums zu einem Gemisch von 20 g Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  (1 Mol.) und 56.2 g Chlorbenzol (4 Mol.) hinzugefügt, das mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt, und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben enthalten war und dann etwa  $1\frac{1}{2}$  cbcm reinen Essigesters hinzugesetzt. Sogleich begann eine sehr lebhaftere Reaktion, die sich nach kurzer Zeit so steigerte, dass das Gefäß mit kaltem Wasser gekühlt werden musste und der Aether heftig siedete. Sobald die Reaction etwas nachgelassen, entfernte man das Gefäß aus dem Kühlwasser und überliess das Ganze unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden sich selbst, bis gar keine Reaction mehr bemerkbar und die Flüssigkeit völlig erkaltet war. Alsdann wurde die ätherische Flüssigkeit von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen hellblauen Pulver abfiltrirt, letzteres wiederholt mit Aether ausgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade zu etwa  $\frac{1}{6}$  abdestillirt. Es schied sich so ein weisses krystallinisches Pulver, jedoch nur in geringer Menge aus, da, wie die Untersuchung ergab, die Hauptmenge der gebildeten Siliciumverbindung, als in Aether schwer löslich, sich im Rückstand neben dem, wie gewöhnlich, blau gefärbten Kochsalz befand. Dieser wurde desswegen zur Entfernung von unverändertem Natrium abgeseiht, das Pulver in Wasser eingetragen und das Ungelöste mehrmals mit heissem Wasser gewaschen. Der weisse oder schwach gelb gefärbte Rückstand wurde nach dem völligen Trocknen nebst dem aus Aether abgeschiedenen Pulver in viel heissem Benzol gelöst, wobei wenig flockige Kieselsäure hinterblieb, und das Filtrat auf dem Wasserbade theilweise abdestillirt. Das Siliciumtetraphenyl schied sich dann als farbloses, krystallinisches Pulver aus, musste jedoch zur völligen Trennung von einer in geringer Menge gebildeten kohlenstoffreicheren Substanz nochmals aus viel heissem Aether umkrystallisirt werden. Es ergab dann bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C	85.71	85.91	86.01	—	pCt.
H	5.95	5.91	6.15	—	»
Si	8.34	8.31	8.38	8.36 <sup>1)</sup>	»
	100.00				

Das Siliciumtetraphenyl bildet sich also leicht nach der Gleichung:  
 $\text{SiCl}_4 + 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + 8 \text{Na} = \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 + 8 \text{NaCl}$ .

Zur Einleitung der Reaction ist Zusatz von etwas Essigäther nothwendig, derselbe kann jedoch auch durch etwas fertig gebildete Substanz ersetzt werden.

Die Verbindung bildet, wie schon gesagt, ein weisses krystallinisches Pulver oder durch langsames Verdunsten einer Benzollösung erhalten, grössere, jedoch nicht völlig ausgebildete Krystalle, schmilzt bei 228° und ist in Aether und in Alkohol schwer löslich, etwas leichter löslich in Chloroform, Eisessig und in Aceton, am leichtesten jedoch in heissem Benzol. Es ist über 360° unzersetzt destillirbar und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Abscheidung leichter Kieselsäureflocken, die durch die Verbrennungsgase fortgerissen werden, ohne Rückstand zu hinterlassen. Durch rauchende Salpetersäure lässt es sich leicht in eine Nitroverbindung überführen, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Neben dem Siliciumtetraphenyl entsteht in geringer Menge eine in Aether leicht lösliche siliciumhaltige Flüssigkeit, die vielleicht ein Phenylsiliciumchlorid ist und noch der näheren Untersuchung bedarf.

*p*-Siliciumtetratolyl  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ .  
 (Silicotetratolylmethan.)

Noch leichter als mit Chlorbenzol setzt sich Siliciumtetrachlorid auf Zusatz von Natrium mit *p*-Bromtoluol um, und zwar auch ohne Zusatz von Essigester. Die Reaction wurde in der wie vorhin angegebenen Weise mit 43 g reinem krystallisirten *p*-Bromtoluol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-\text{CH}_3$ , 10 g Siliciumtetrachlorid und 15 g Natrium ausgeführt. Dieselbe verläuft ähnlich wie bei Anwendung von Chlorbenzol nur noch etwas heftiger, so dass längeres Kühlen des Gefässes nöthig ist.

<sup>1)</sup> Die Siliciumbestimmung wurde auf Vorschlag von La Coste nach einer Methode ausgeführt, welche der von Kjeldahl zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen angegebenen nahe steht, indem die Siliciumverbindung in concentrirter heisser Schwefelsäure gelöst und allmählich concentrirte Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt wurde. Es scheidet sich dann alles Silicium in Form von Kieselsäureanhydrid quantitativ aus. Die Methode wird später ausführlich beschrieben werden.

Die Hauptmenge des gebildeten Productes scheidet sich auch hier als in Aether schwer löslich neben dem intensiv blau gefärbten Kochsalz aus. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Umkrystallisiren aus Benzol, in welchem es leichter löslich ist als die Phenylverbindung wird es sogleich rein erhalten. Die Analyse führte zu der Formel  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_4$ .

	Berechnet	Gefunden			
C	85.68	85.73	—	—	pCt.
H	7.16	7.10	—	—	>
Si	7.16	7.14	7.17	7.10	>
	100.00				

Das *p*-Siliciumtetratolyl bildet durchsichtige farblose Krystalle, welche besser ausgebildet sind, wie die der Phenylverbindung schmilzt genau wie letztere bei  $228^\circ$  und ist in Aether ziemlich schwer, leichter in Chloroform, sehr leicht in warmem Benzol löslich. Es siedet unzersetzt über  $360^\circ$ .

**Siliciumtetrabenzyl  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ .**  
(Silicotetrabenzylmethan.)

Etwas schwieriger und nicht so glatt als Chlorbenzol und *p*-Bromtoluol setzt sich Benzylchlorid mit Siliciumtetrachlorid und Natrium um. Der Versuch wurde wie bei der Phenylverbindung angegeben mit 16 g Siliciumtetrachlorid, 50.6 g Benzylchlorid (die mit dem 4fachen Volum trocknen Aether verdünnt waren) und 20 g Natrium unter Zusatz von  $1\frac{1}{2}$  ccm Essigester ausgeführt. Die bald eintretende Reaction ist nicht so heftig, so dass man nicht zu kühlen braucht, sondern die Einwirkung nach einiger Zeit durch nochmaligen Zusatz von Essigester und von etwas blankem Natrium (5 g) unterstützen muss. Zuletzt wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann filtrirt, der Rückstand mehrmals mit trockenem Aether ausgewaschen und das ätherische Filtrat aus dem Wasserbade völlig abdestillirt. Es hinterbleibt ein dickes, an der Luft etwas rauchendes Oel, das durch Erwärmen im offenen Gefäss auf dem Wasserbade von allem noch zurückgehaltenen Aether befreit und dann mit viel trockenem Ligroin versetzt wird. Es scheidet sich dann ein weisses, krystallinisches Pulver aus, das wiederholt mit Ligroin gewaschen und aus warmem Aether umkrystallisirt wird. Da die Verbindung in diesem viel leichter als die vorhin beschriebenen löslich ist, so ist neben dem Kochsalz im Rückstand bei gutem Ausziehen desselben mit Aether fast nichts enthalten.

Die Analyse der erhaltenen Krystalle gab auf die Formel  $\text{Si}(\text{C}_7\text{H}_7)_4$  stimmende Zahlen:



	Berechnet	Gefunden	
C	85.68	85.52	— pCt.
H	7.16	7.36	— „
Si	7.16	7.15	7.15 „
	100.00		

Die Bildung dieser Verbindung, des Siliciumtetrabenzyls, erfolgt nach der Gleichung:



Die Ausbeute ist nicht so günstig wie bei der Darstellung der Phenyl- und Tolyilverbindung. Es entsteht nebenbei eine nicht unbedeutende Menge des (in Ligroin leicht löslichen) Dibenzyls und etwas eines zwischen 160 und 180° siedenden Chlorides, das vielleicht ein Benzylsiliciumchlorid ist.

Das Siliciumtetrabenzyl, das mit dem Siliciumtetratolyl isomer ist, bildet gut ausgebildete farblose Krystalle, die bei 127.5°, also viel niedriger als die der isomeren Verbindung schmelzen und in Alkohol schwer, in warmem Aether ziemlich leicht, in Chloroform und Benzol leicht löslich sind.

Mit dem weiteren Studium dieser neuen Reihe von Verbindungen und der Derivate derselben bin ich beschäftigt. Ebenso möchte ich mir die Darstellung von Silicotriphenylmethan aus Siliciumchloroform, Chlorbenzol und Natrium vorbehalten.

Aachen, den 6. Juni 1885.

#### 314. J. A. Bladin: Ueber von Dicyanphenylhydrazin abgeleitete Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei seinen weitumfassenden Untersuchungen über das Phenylhydrazin fand Emil Fischer<sup>1)</sup>, dass diese Base leicht mit Cyan eine additive Verbindung durch Vereinigung von einem Moleküle Cyan und einem Moleküle Phenylhydrazin giebt. Die empirische Formel dieser Verbindung ist folglich  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$ , und der Körper ist also mit dem von mir dargestellten und beschriebenen Dicyan-*o*-phenylendiamin<sup>2)</sup> isomer. Die beiden Basen zeigen jedoch ausserordentlich grosse Ver-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm., 190, 138.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 666.

schiedenheiten. Fischer hat das Dicyanphenylhydrazin nicht weiter studirt, wesshalb ich in Zusammenhang mit meinen Untersuchungen über die Cyanverbindungen der aromatischen *o*-Diamine das Studium dieser Verbindung aufgenommen habe. Ueber die bisher gewonnenen Resultate will ich hiermit eine vorläufige Mittheilung liefern.

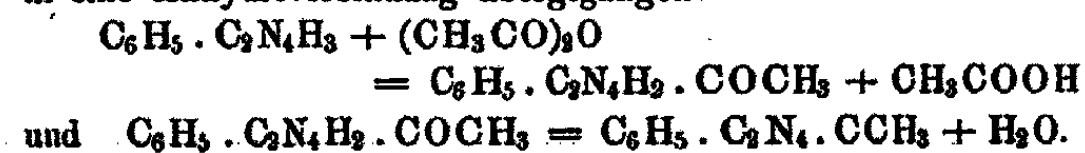
Das Dicyanphenylhydrazin wurde nach der von Fischer gegebenen Verfahrensart durch Einleitung von Cyan in eine kalte Emulsion von Wasser und Phenylhydrazin dargestellt. Die Cyanverbindung scheidet sich aus der Lösung in Form von farblosen Blättern ab, welche jedoch desto mehr gefärbt werden, je länger die Gaseinleitung dauert. Darum ist es nicht rathsam, mit der Einleitung von Cyan allzu lange fortzufahren. Am Ende bemerkt man einen starken Geruch nach Blausäure, welcher von der Bildung der gefärbten Verunreinigungen abhängt. Das Dicyanphenylhydrazin wurde durch Auflösung in Alkohol und Fällung mit Wasser gereinigt. Ueber die Eigenschaften des Körpers siehe Ann. Chem. Pharm. 190, 138.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dicyanphenylhydrazin.

Beim Zusatz von Essigsäureanhydrid zu Dicyanphenylhydrazin tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung ein, beim Erwärmen aber löst sich alles leicht unter Wärmeentwicklung. Nach Erhitzung zum Sieden und nachheriger Abkühlung der Lösung wird Wasser zugesetzt, wobei sich ein braunes Oel abschied, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird genau ausgepresst, und nach einigen Umkrystallisationen aus Alkohol bekommt man die Verbindung völlig rein und farblos. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 108° bis 108.5°. Im Exsiccator getrocknete Substanz wurde analysirt und die Analyse ergab:

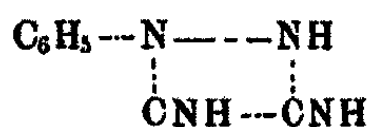
	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	120	65.2	65.3 pCt.
H <sub>8</sub>	8	4.4	4.6 >
N <sub>4</sub>	56	30.4	30.8 >
	184	100.0	100.7 pCt.

Aus der Analyse geht also hervor, dass eine Acetylverbindung, welche man erwartet hatte, sich nicht gebildet hat, sondern eine sauerstofffreie Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, die sich nach ihrer empirischen Zusammensetzung nur durch ein Plus von 2 C von dem Dicyanphenylhydrazin unterscheidet. Offenbar hat die Monoacetylverbindung, die unstreitig sich zuerst gebildet hat, sogleich 1 Molekül Wasser verloren und ist in eine Anhydroverbindung übergegangen:

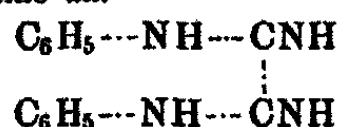


Der Körper  $C_{10}H_8N_4$  ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, besonders in der Wärme, in Wasser sehr schwer löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert er in harten, farblosen Prismen. Er besitzt schwach basische Eigenschaften, denn er löst sich in Säuren, aber Salze ist es mir nicht gelungen in reinem Zustande zu erhalten. Er reducirt nicht eine ammoniakalische Silberlösung.

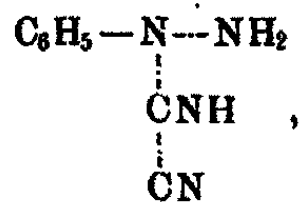
Welche Constitution kommt nun dieser Anhydroverbindung zu? Für das Dicyanphenylhydrazin stellte Fischer (l. c.) die folgende Formel



auf und führt als Stütze hierfür nur die Analogie dieser Formel mit derjenigen des Cyananilins an.

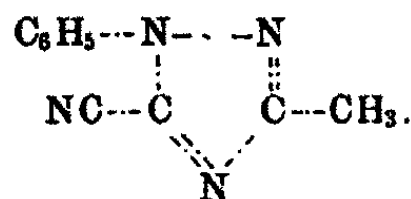


Diese Formel kann jedoch die Entstehung dieser Anhydroverbindung nicht gut erklären, noch weniger einige unten beschriebene Verbindungen. Eine andere Formel muss darum dem Dicyanphenylhydrazin zukommen, und diejenige, welche am besten alle bekannten Thatsachen erklärt und mit keiner in Widerspruch steht, ist

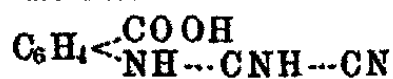


welche Formel man deswegen für die wahrscheinlichste ansehen muss<sup>1)</sup>.

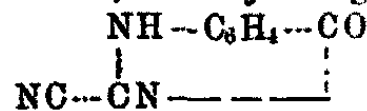
Dieser Formel nach ist die Constitution der Anhydroverbindung



<sup>1)</sup> In der That kennt man eine Verbindung, welcher man eine analoge Formel gegeben hat. Peter Griess hat nämlich (diese Berichte XI, 1985) durch Einwirkung von Cyan auf die *m*-Amidobenzoësäure in wässriger Lösung eine Verbindung erhalten, welche er Cyancarbimidamidobenzoësäure nennt, und für welche er die Formel



aufstellt. Bei ähnlicher Behandlung von *o*-Amidobenzoësäure hat er (l. c.) eine analoge Verbindung erhalten, welche jedoch gleich ein Anhydrid



gibt, welches er Bicyanamidobenzoyl nennt.

Sie enthält also einen aus 3 Stickstoff- und 2 Kohlenstoffatomen bestehenden, geschlossenen Ring.

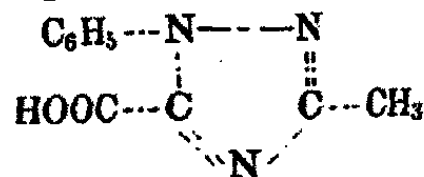
**Einwirkung von alkoholischem Kali auf die oben beschriebene Anhydroverbindung.**

Wenn nun diese Formel der Anhydroverbindung zukommt, d. h. wenn sie eine Gruppe CN enthält, so muss durch passende Behandlung die Nitrilgruppe in eine Carboxylgruppe übergeführt werden können. Dieses ist auch in der That der Fall. Wird nämlich der Körper in Alkohol aufgelöst und starke Kalilauge zugesetzt, so wird beim Sieden Ammoniak in reichlicher Menge entwickelt. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis kein Geruch von Ammoniak weiter erkannt wird. Nach Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure krystallisiren aus der Lösung farblose Tafeln oder, wenn die Lösung concentrirt ist, erstarrt sie zu einer aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Diese wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, woraus die Verbindung in kleinen, farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei etwa 176—177° unter starker Gasentwicklung zu einem gelben Oel schmelzen. Der Schmelzpunkt kann nicht völlig sicher bestimmt werden, weil schon vor dem Schmelzen ein Theil zersetzt wird.

Der Körper ist in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol leicht und in Aether schwer löslich. Für die Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	120	59.1	58.5 pCt.
H <sub>9</sub>	9	4.4	4.4 »
N <sub>3</sub>	42	20.7	21.1 »
O <sub>2</sub>	32	15.8	16.0 »
	203	100.0	100.0 pCt.

Die gefundenen Zahlen führen zu der Formel C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, welches der Zusammensetzung der erwarteten Carbonsäure



entspricht.

Die Verbindung ist eine Säure, die mit Basen Salze giebt. Ihre wässerige Lösung röthet blaues Lakmuspapier.

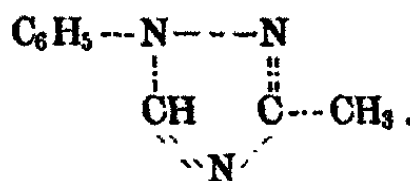
Wenn man den Körper zum Schmelzen erhitzt, findet lebhaftere Entwicklung von Kohlensäure statt, was auch beweist, dass er eine Carboxylgruppe enthält. Dass das Gas aus Kohlensäure bestand, wurde dadurch erwiesen, dass dasselbe in Barytwasser einen Niederschlag gab.

Der Rückstand, ein gelbes, schweres Oel, wurde bei vorsichtigem Feuer destillirt. Dem geringen Material zufolge, welches ich bisher unter Händen gehabt habe, konnte der Siedepunkt nur annähernd zu 240° bestimmt werden. Die Verbindung hat einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch und besitzt basische Eigenschaften. Zur Analyse wurde das Oel im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	67.9	67.2 pCt.
H <sub>9</sub>	9	5.7	6.1 »
N <sub>3</sub>	42	26.4	—
	159	100.0	

Der Körper ist etwas hygroskopisch, aus welchem Grunde der Kohlenstoff etwas zu niedrig gefunden wurde.

Der Körper hat also die Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> und nach seiner Bildung die Constitution:

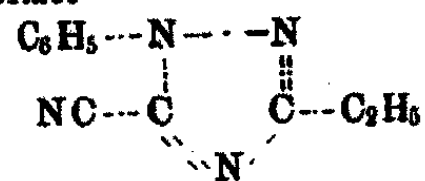


#### Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf das Dicyanphenylhydrazin.

Beim Zusatz eines Ueberschusses von Propionsäureanhydrid zu Dicyanphenylhydrazin tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung ein, beim Erhitzen aber findet Lösung statt. Wenn die Lösung eine kleine Weile gesiedet hat, wird nach dem Erkalten Wasser zugesetzt, wobei ein braunes Oel sich abscheidet, welches nach starker Abkühlung allmählich krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird genau ausgepresst, wobei die Verbindung fast farblos und rein erhalten wird. Sie kann nicht mit Vortheil aus warmem Alkohol umkrystallisirt werden, weil sie beim Erkalten zum grössten Theil sich als ein Oel abscheidet. Sie schmilzt bei 37.5—38°. Sie ist in Alkohol und in Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>11</sub>	132	66.7	66.4 pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.0	5.3 »
N <sub>4</sub>	56	28.3	28.6 »
	198	100.0	100.3 pCt.

Auch dieser Körper ist also eine Anhydroverbindung, deren Constitution durch die Formel



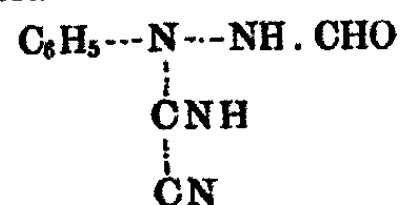
ausgedrückt werden kann.

#### Einwirkung starker Ameisensäure auf das Dicyanphenylhydrazin.

Dicyanphenylhydrazin wurde mit starker Ameisensäure gekocht. Als die braune Lösung erkaltet war, wurde Wasser zugesetzt, wobei ein gelbbrauner Niederschlag erhalten wurde. Dieser wurde in Alkohol aufgelöst und mit Thierkohle gekocht, wobei jedoch die Lösung nicht entfärbt wurde. Nach einigen Umkrystallisationen aus Alkohol wurde die Verbindung fast farblos erhalten. Schmp. 192.5—193.5°. Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	57.4	57.3 pCt.
H <sub>8</sub>	8	4.3	4.6 >
N <sub>4</sub>	56	29.8	—
O	16	8.5	—
	188	100.0	

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O. In diesem Falle hat folglich die erwartete Anhydroverbindung sich nicht gebildet, sondern der Körper ist wahrscheinlich eine Formylverbindung von der Formel:



#### Einwirkung salpetriger Säure auf das Dicyanphenylhydrazin.

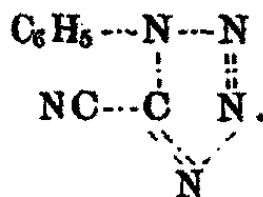
Dicyanphenylhydrazin wurde in Schwefelsäure aufgelöst und zu der abgekühlten, concentrirten Lösung Kaliumnitrit nach und nach zugesetzt. Hierbei findet keine Gasentwicklung statt, bald aber erstarrt die ganze Lösung zu einer grauen, aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Diese Verbindung ist sehr unbeständig; in

trockenem Zustande wird sie verharzt, feucht hält sie sich besser, warum es unmöglich ist, dieselbe in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Wird die Krystallmasse mit Wasser erwärmt, so schmilzt sie bald unter Gasentwicklung — starker Geruch nach Blausäure wurde erkannt — zu einem braunen Oel, welches beim Erkalten zum grössten Theil erstarrt. Das Reactionsproduct wird durch Aether ausgezogen, und nach dem Abdestilliren des Aethers der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, wobei ein gelbliches Oel übergeht, welches bald erstarrt. Nach einer Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung völlig rein in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 55.5—56° erhalten. Sie ist in Alkohol und in Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>8</sub>	96	56.2	56.2 pCt.
H <sub>5</sub>	5	2.9	3.4 »
N <sub>5</sub>	70	40.9	41.3 »
	171	100.0	100.9 pCt.

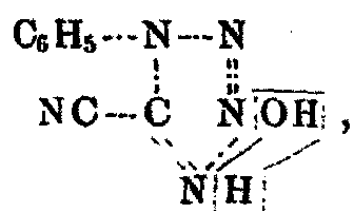
Die Analyse führt also zur Formel C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, und die Verbindung enthält folglich keinen Sauerstoff. Merklich ist der für eine aromatische Verbindung hohe Stickstoffgehalt.

Die Bildung dieses Körpers kann durch die oben für das Dicyanphenylhydrazin angegebene Formel leicht erklärt werden, und die Verbindung ist ganz gewiss den oben beschriebenen Anhydroverbindungen ähnlich zusammengesetzt. Die Constitution ist wahrscheinlich



Der Körper enthält also einen aus 1 Kohlenstoff- und 4 Stickstoffatomen bestehenden, geschlossenen Ring.

Die zuerst gebildete, unbeständige Verbindung ist wahrscheinlich eine Diazoverbindung von der Formel



welche beim Erhitzen 1 Molekül Wasser verliert. Die Entwicklung

der Blausäure, die gleichzeitig Statt findet, hängt von einer tiefer gehenden Zersetzung ab; die Reaction verläuft auch nicht glatt.

Die Untersuchungen dieser interessanten Verbindungen werden fortgesetzt und vorbehalten. Ich hoffe bald weiter über dieselben mittheilen zu können.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1885.

### 315. Heinrich Kiliani: Ueber Galactonsäure.

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

Beim Erhitzen einer wässrigen Milchzuckerlösung mit Brom entsteht eine einbasische Säure, welche von ihren Entdeckern, Barth und Hlasiwetz, zuerst Isodiglycoläthylensäure, später aber Lactonsäure genannt wurde<sup>1)</sup>. Diese letztere Bezeichnung wird nun seit den bahnbrechenden Untersuchungen Fittig's über die Lactone sehr häufig gebraucht für eine ganze Reihe von Verbindungen, zu welchen die erwähnte, zuerst aus dem Milchzucker gewonnene Säure durchaus nicht gehört, so dass es zweckmässig erscheinen dürfte, diese Substanz in Zukunft Galactonsäure zu nennen.

Die Zusammensetzung der freien Galactonsäure wird nach Barth und Hlasiwetz durch die Formel  $C_6H_{10}O_6$ , jene ihrer wasserfreien Salze durch die allgemeine Formel  $C_6H_9O_6Me$  ausgedrückt. Die Richtigkeit dieser Angaben wurde meines Wissens bisher von keiner Seite bestritten, obgleich dieselben in hohem Grade auffallend erscheinen mussten.

Erhitzt man nämlich eine wässrige Milchzuckerlösung mit Brom, so wird nicht, wie die genannten Forscher annahmen, zuerst ein Bromadditionsproduct des Milchzuckers gebildet, dessen Brom bei Zusatz von Silberoxyd gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, sondern das Brom wirkt in bekannter Weise unter Zersetzung des Wassers oxydirend<sup>2)</sup>. Hierbei entsteht, sobald die ersten Antheile des Zuckers angegriffen wurden, Bromwasserstoffsäure; diese veranlasst alsbald die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 119, 281; 122, 96; 155, 136.

<sup>2)</sup> Nach Beendigung der Reaction kann man sämtliches Brom bis auf minimale Spuren durch Silbernitrat schon bei gewöhnlicher Temperatur ausfällen.



Spaltung der noch vorhandenen Hauptmenge des Milchzuckers in Dextrose und Galactose, und erst aus der letzteren wird dann durch den oxydirenden Einfluss des Broms die Galactonsäure erzeugt, ein Vorgang, welcher, die Richtigkeit der von Barth und Hlasiwetz gegebenen Formel vorausgesetzt, in zwei Phasen erfolgen müsste:



Für die durch Gleichung II ausgedrückte Wasserspaltung giebt es nun nach unseren heutigen Anschauungen nur eine einfache und leicht verständliche Erklärungsweise, d. i. die Annahme einer Lactonbildung; mit einer solchen war aber die von Barth und Hlasiwetz angenommene Zusammensetzung der wasserfreien, galactonsauren Salze ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Me}$ ) nicht in Einklang zu bringen; denn ein Lacton von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  müsste Salze von der allgemeinen Formel  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Me}$  liefern.

Aus diesen Gründen schien mir eine erneute Untersuchung der Galactonsäure dringend geboten und ich veranlasste Hrn. stud. Friedr. Seitz zur Ausführung einiger Versuche, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

#### Darstellung der Galactonsäure.

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich erwähnt, dass man die Galactonsäure auch durch Einwirkung von Brom auf Milchzucker bei gewöhnlicher Temperatur erhalten könne. Die dort angegebene Darstellungsmethode eignet sich jedoch nur zur Gewinnung kleiner Mengen der Säure; bei der Verarbeitung grösserer Quantitäten von Milchzucker liefert sie eine unbefriedigende Ausbeute, offenbar nur aus dem Grunde, weil die Spaltung des Zuckers in Dextrose und Galactose eine sehr unvollständige bleibt. Das zur Ausführung der nachstehenden Untersuchung nöthige Material wurde deshalb nach folgendem verbesserten Verfahren dargestellt.

Eine Lösung von 100 g Milchzucker in 400 g 5procentiger Schwefelsäure wird 4 Stunden lang zum Kochen erhitzt, darauf durch Zusatz von Barythydrat von der Schwefelsäure befreit, filtrirt, sammt den Waschwässern bis auf ein Volumen von 300 ccm eingedampft, auf ca. 35° abgekühlt und dann mit 200 g Brom versetzt; letzteres wird unter lebhafter Wärmeentwicklung absorbirt und bei fleissigem Umschütteln ist das flüssige Brom schon nach einer Stunde verschwunden. Alsdann entfernt man das gelöste Brom, sowie die gebildete Bromwasserstoffsäure genau wie bei der analogen Darstellung der Glucon-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2307.

säure<sup>1)</sup>, kocht das bromfreie Säuregemisch anhaltend mit kohlensaurem Cadmium und concentrirt das Filtrat durch Eindampfen bis zur Bildung einer Krystallhaut. Die von der ersten Krystallisation abfiltrirte Lösung wird noch weiter eingedampft; sie liefert aber in der Regel erst nach mehrtägigem Stehen noch eine zweite Ausscheidung von galactonsaurem Cadmium. Man erhält so aus 100 g Milchzucker im Ganzen ca. 50 g jenes Salzes oder 70 pCt. der theoretischen Menge. Das durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigte Salz wird schliesslich behufs Gewinnung der freien Säure durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

#### Eigenschaften und Zusammensetzung der Galactonsäure und ihrer Salze.

Dampft man die wässrige Lösung der Galactonsäure direct auf dem Wasserbade ein, so krystallisirt der verbleibende Syrup nur sehr schwer, manchmal auch gar nicht. Lässt man dagegen die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich die Säure aus der concentrirten Flüssigkeit sehr leicht in Form von kleinen Nadelchen ab, welche nach vollständigem Trocknen im Vacuum die Formel  $C_6H_{12}O_7$  besitzen:

0.2251 g Substanz gaben 0.3058 g Kohlensäure und 0.1279 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{12}O_7$	Gefunden
C	36.73	37.05 pCt.
H	6.12	6.30 »

Bei ca. 4stündigem Erhitzen auf 95—100° verliert die vorher im Vacuum getrocknete Säure glatt ein Molekül Wasser:

0.3042 g verloren 0.0268 g oder 8.81 pCt. Wasser ber. 9.18 pCt.

Dabei verwandelt sie sich in einen schwach gelblich gefärbten Syrup, welcher beim Erkalten nicht mehr krystallisirt, sondern zu einer amorphen, gummiartigen Masse erstarrt, deren Zusammensetzung der Formel  $C_6H_{10}O_6$  entspricht:

0.3843 g lieferten 0.5741 g Kohlensäure und 0.2023 g Wasser.

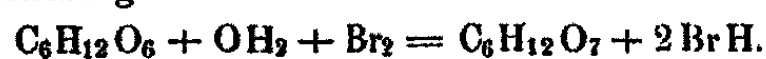
	Ber. für $C_6H_{10}O_6$	Gefunden
C	40.45	40.72 pCt.
H	5.62	5.85 »

Das entweichende Wasser darf jedoch nicht als Krystallwasser aufgefasst werden, wie dies von Barth und Hlasiwetz geschehen ist; denn die Substanz verliert mit dem Austritte des Wassers zugleich den Charakter einer Säure. Während nämlich bei der Titration der

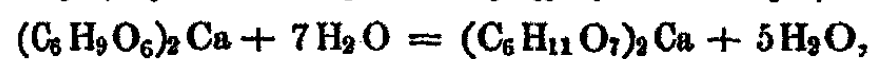
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1298.

im Vacuum getrockneten Krystallmasse mit  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge die saure Reaction erst dann verschwindet, wenn annähernd die berechnete Menge Alkali zugesetzt wurde, zeigt der nach dem Erhitzen verbleibende amorphe Rückstand nur mehr eine ganz schwach saure Reaction, welche durch eine minimale Menge von Alkali aufgehoben werden kann. So wurden z. B. bei einem quantitativen Versuche zur völligen Neutralisation des in kaltem Wasser gelösten Rückstandes nur ca. 5 pCt. der (nach dem Verhältnisse  $C_6H_{10}O_6 : KOH$ ) berechneten Menge  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge verbraucht.

Sonach kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die von Barth und Hlasiwetz analysirte Verbindung von der Formel  $C_6H_{10}O_6$  nicht die freie Galactonsäure, sondern deren Lacton war, und dass der ersteren die Formel  $C_6H_{12}O_7$  zugeschrieben werden muss. Ihre Bildung erfolgt ebenso wie die der Gluconsäure einfach nach der Gleichung:



Mit den eben angeführten Resultaten stehen nun die Angaben jener Forscher über die Zusammensetzung der galactonsauren Salze nur in scheinbarem Widerspruche. Sie fanden nämlich in allen Salzen ohne Ausnahme Krystallwasser, bemerkten aber selbst, dass dessen genaue Bestimmung kaum möglich sei, weil die Salze sich noch vor völliger Abgabe des Wassers zersetzen. Diese Beobachtung erklärt sich in einfachster Weise, wenn man die von Barth und Hlasiwetz angenommenen Formeln durch die jetzt als richtig zu betrachtenden ersetzt:



Bezüglich der einzelnen Salze ist noch Folgendes zu bemerken:

Das Ammonsalz soll nach Barth und Hlasiwetz bei  $120^\circ$ , allerdings unter Gelbfärbung, 1 Molekül Wasser verlieren. Wir beobachteten dagegen, dass die Verbindung sich schon bei  $\frac{1}{4}$  stündigem Erhitzen auf  $106^\circ$  intensiv gelb färbt und dass dabei nicht nur Wasser, sondern auch Ammoniak entweicht, dass also sofort eine tiefergehende Zersetzung eintritt.

Die Angabe von Barth und Hlasiwetz, dass das Kalksalz bei  $100^\circ$  4 Moleküle Wasser verliert, können wir bestätigen<sup>1)</sup>. Das letzte Molekül Krystallwasser entweicht bei  $120^\circ$ ; dabei färbt sich aber das Salz schon stark gelb, so dass die von den genannten Autoren mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 651.

getheilte Analyse eines auf 140° erhitzten Salzes von der angeblichen Formel  $(C_6H_9O_6)_2Ca$  keinesfalls mit unzersetzter Substanz ausgeführt werden konnte.

Das galactonsaure Cadmium verliert nach unseren Versuchen sein Krystallwasser überhaupt nicht ohne gleichzeitige Zersetzung.

Schliesslich wurde das gerade zur Verfügung stehende Material noch benutzt, um zu constatiren, dass die Galactonsäure ebenso wie die Gluconsäure durch concentrirte Jodwasserstoffsäure in normales Caprolacton verwandelt wird.

München, den 5. Juni 1885.

### 316. Heinrich Killian: Ueber Trioxyadipinsäure.

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

Die früheren, sehr dürftigen Angaben<sup>1)</sup> über die Eigenschaften der Trioxyadipinsäure, welche bei der Oxydation des Metasaccharins durch Salpetersäure entsteht, können jetzt durch folgende weitere Mittheilung ergänzt werden.

Zunächst wurde die Darstellung der Säure vereinfacht bzw. verbessert. Man erwärmt am zweckmässigsten 1 Theil Metasaccharin mit 2 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 auf 50°, verdampft nach beendigter Oxydation die Flüssigkeit auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens und lässt dieselbe dann circa 24 Stunden im kalten Raume stehen. Die hierbei sich ausscheidende Krystallmasse, ein Gemenge von Trioxyadipinsäure und Oxalsäure, wird mittelst poröser Thonplatten von dem anhaftenden Syrup befreit und in Wasser gelöst. Fällt man hierauf durch Zusatz von kohlensaurem Kalk bzw. Kalkwasser die Oxalsäure möglichst genau aus, so krystallisirt aus dem — entsprechend concentrirten — Filtrate völlig reine Trioxyadipinsäure aus.

Nach gütiger Mittheilung des Herrn Professor R. Haushofer, dem ich auch die untenstehenden krystallographischen Notizen über die Salze verdanke, bildet die Trioxyadipinsäure kleine, rechteckige

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 644.

Blättchen, welche dem monoklinen Krystallsystem angehören und die Combination  $oP \cdot \infty P \infty \cdot P \infty \cdot P \infty \cdot \infty P \infty$  mit vorwaltender Basis darstellen; an einigen Krystallen wurde auch eine sehr kleine Fläche beobachtet, welche die Kante zwischen  $P \infty$  und  $\infty P \infty$  abstumpft und der Pyramide  $4P4$  angehört. Aus den Ergebnissen der Messung, welche freilich nur Näherungswerth haben, da die Randflächen äusserst schmal sind, berechnet sich das Axenverhältniss  $a : b : c = 0,5046 : 1 : 0,9352$ ; der Winkel  $\beta = 83^\circ 33'$ . — Die Krystalle werden durch ihr optisches Verhalten gut charakterisirt. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; eine Axe steht nahezu senkrecht auf der Basis; ihr Interferenzbild erscheint im convergenten polarisirten Lichte im stumpfen Winkel  $\beta$ .

In der ersten Mittheilung wurde erwähnt, dass die Säure bei  $146^\circ$  unter Zersetzung schmilzt; die Analyse des verbleibenden amorphen Rückstandes hat nun gezeigt, dass dabei lediglich eine Wasserabspaltung verbunden mit entsprechender Abnahme der Acidität, also wahrscheinlich Lactonbildung, stattfindet. Der Process verläuft jedoch keineswegs glatt.

Von den Salzen der Trioxyadipinsäure ist das Kalksalz als besonders charakteristisch zu bezeichnen. Neutralisirt man nämlich eine mässig concentrirte Lösung der Säure mit Kalkwasser, so beginnt bei ruhigem Stehenlassen nach kurzer Zeit, beim Reiben der Gefässwände dagegen fast momentan die Ausscheidung des in kaltem wie in heissem Wasser sehr schwer löslichen Salzes, welches unter dem Mikroskop äusserst charakteristische Krystallformen erkennen lässt. Bei langsamer Abscheidung bildet es dünne, nach einer Richtung in die Länge gezogene, sechseckige Lamellen, welche an den Längsenden einen ebenen, stumpfen Winkel von circa  $134^\circ$  besitzen. Im convergenten polarisirten Lichte unter Anwendung einer Bertrand'schen Verstärkungslinse kommen auf den Flächen der Lamellen die Interferenzbilder beider optischer Axen in symmetrischer Anordnung zur Erscheinung. Man darf daraus folgern, dass die Krystalle dem rhombischen System angehören.

Bei rascher Abscheidung des Salzes nehmen die einzelnen Lamellen in Folge unvollkommener Ausbildung Wetzsteinform an und lagern sich zu sternförmigen Wäzchen zusammen, deren Aussehen sehr an das des milchsäuren Zinks erinnert.

Das Salz hat die Formel  $C_6H_8O_7Ca + 4H_2O$ ; sein Krystallwasser entweicht bei  $110^\circ$ .

0.1072 g Inftrockenes Salz lieferten 0.0197 g oder 18.38 pCt. Calciumoxyd. Berechnet 18.42 pCt.

In Salzsäure ist dasselbe sehr leicht, in Essigsäure aber schwer löslich. Beim Neutralisiren der salzsauren Lösung mit Ammoniak scheidet es sich wieder in gleicher Form ab. Dagegen erzeugt Chlor-

calcium in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Trioxyadipinsäure nicht immer einen Niederschlag, offenbar weil der trioxyadipinsäure Kalk mit dem überschüssigen Chlorcalcium ein leicht lösliches Doppelsalz bildet.

Vermischt man die Lösung eines neutralen trioxyadipinsäuren Alkalis mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Zink, so entsteht (bei grosser Verdünnung erst nach einiger Zeit) ein krystallinischer, leicht auszuwaschender, weisser Niederschlag, bestehend aus mikroskopischen, unsymmetrisch sechseitigen Täfelchen von monoklinem Habitus. Die Zinkbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0.2313 g des lufttrockenen Salzes hinterliessen beim Glühen 0.0588 g Zinkoxyd.

II. 0.1086 g lieferten 0.0275 g Zinkoxyd.

Ber. für $2 C_6H_8O_7 Zn + 7 H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
Zn O	25.30	25.42	25.32 pCt.

Die Lösungen der neutralen trioxyadipinsäuren Alkalien geben ferner noch Niederschläge mit Silbernitrat, Kupfersulfat und essigsaurem Blei; die betreffenden Salze, deren Krystallform, ebenfalls nur unter dem Mikroskop erkannt werden kann, sind in kaltem wie in heissem Wasser fast unlöslich.

Das trioxyadipinsäure Silber erscheint in schmalen Täfelchen, welche an den Enden durch zwei, einen stumpfen Winkel bildende Seiten abgeschlossen sind und in der Mitte eine eigenthümliche, sehr charakteristische Einschnürung zeigen.

0.2906 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0.1532 g oder 52.71 pCt. Silber. Berechnet für  $C_6H_8O_7 Ag_2$  52.94 pCt.

Das Kupfersalz scheidet sich in Form von hellblau gefärbten, structurlosen Kügelchen ab, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.338 g lufttrockenes Salz hinterliessen beim Glühen 0.0817 g oder 24.17 pCt. Kupferoxyd. Berechnet 24.20 pCt.

Das Bleisalz bildet bei langsamer Abscheidung aus stark verdünnter Lösung rechteckige Täfelchen, deren Ecken bisweilen abgestumpft sind. Sehr häufig kann man auch concentrisch gruppirte Aggregate dieser Krystalle beobachten.

Nachdem so die Trioxyadipinsäure aus Metasaccharin genügend charakterisirt erschien, versuchte ich auch die von Marquardt<sup>1)</sup> aus Tribromadipinsäure gewonnene Säure gleichen Namens darzustellen, um beide mit einander zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurde Hydromuconsäure nach den Angaben Marquardt's mit Brom

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 165, 269.

erwärmt, dabei aber nur eine minimale Menge von Tribromadipinsäure (0.4 g aus 14 g Hydromuconsäure) erhalten. Durch Kochen der bromhaltigen Säure mit Kalkwasser und darauffolgende Entfernung des gebildeten Bromcalciums mittelst Alkohol gewann ich circa 0.2 g eines bromfreien Kalksalzes, dessen salzsaure Lösung beim Neutralisiren mit Ammoniak keine krystallinische Ausscheidung gab. Da jedoch bei der geringen Menge des vorhandenen Materials nicht mit Sicherheit constatirt werden konnte, ob die fragliche Substanz wirklich das Kalksalz der gesuchten Trioxyadipinsäure war, dürfte es gewagt erscheinen, aus dem erhaltenen negativen Resultate die Nichtidentität der beiden bis jetzt dargestellten Trioxyadipinsäuren folgern zu wollen.

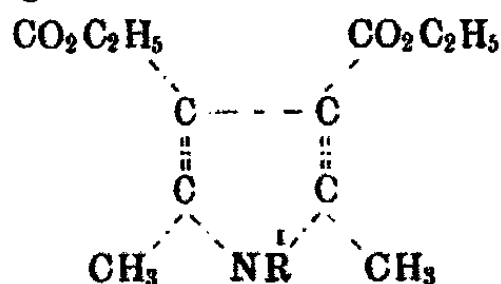
München, den 5. Juni 1885.

317. Ludwig Knorr: Einwirkung des Diacetbernsteinsäureesters auf Ammoniak.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wie ich vor Kurzem in diesen Berichten<sup>1)</sup> gezeigt habe, vereinigt sich der Diacetbernsteinsäureester mit Ammoniak und primären Aminbasen unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu Körpern von der allgemeinen Formel



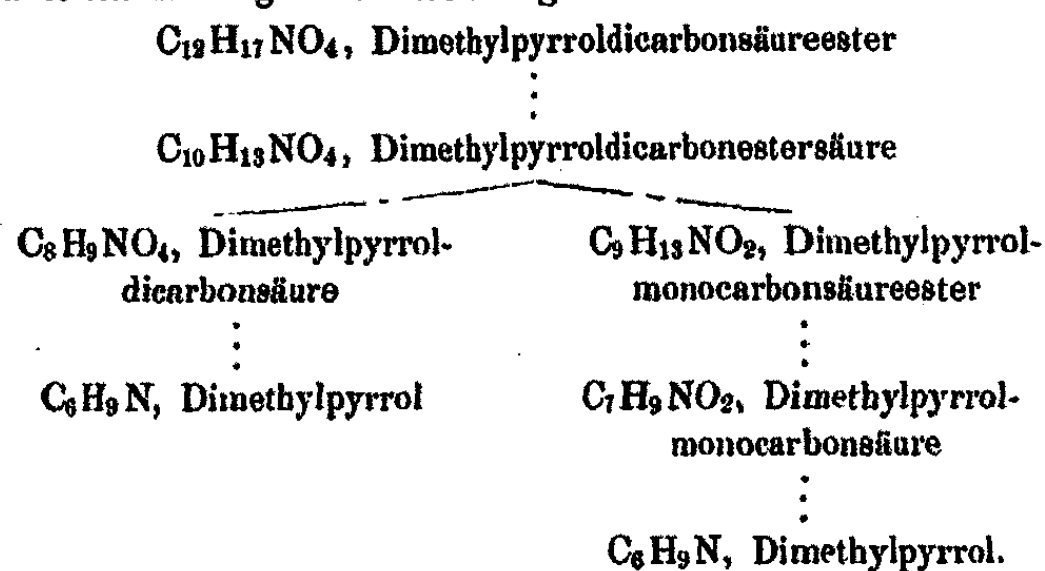
welche ich nach ihrem ganzen Verhalten als Pyrrolderivate angesprochen habe, obwohl sich keines der erhaltenen Producte mit einem schon bekannten Pyrrolderivat identificiren liess.

Ein eingehendes Studium der damals als Dimethylpyrrol-dicarbonensäureester angesprochenen Verbindung hat jetzt diese Lücke ausgefüllt, indem es zur Gewinnung eines Dimethylpyrrols führte, das mit dem früher von Weidel und Ciamician aus dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 299.

animalischen Theer gewonnenen »Dimethylpyrrol« identisch ist.

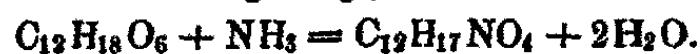
Durch allmählichen Abbau des Dimethylpyrroldicarbonsäureesters konnte ich die folgenden Verbindungen ableiten:



Im Folgenden gebe ich die Beschreibung der gewonnenen Körper:

Dimethylpyrroldicarbonsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N} \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Die Gewinnung dieses Esters wurde früher<sup>1)</sup> schon beschrieben. Er bildet sich gleich leicht sowohl beim Auflösen von Diacetbernsteinsäureester in wässrigem Ammoniak, als auch beim Mischen der Componenten in Eisessiglösung<sup>2)</sup> nach der Gleichung:<sup>3)</sup>



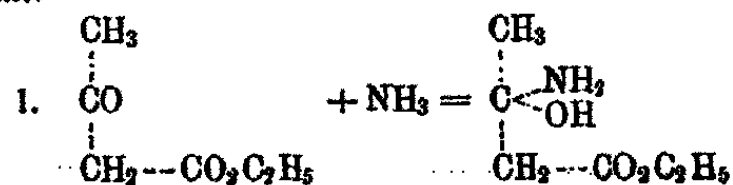
Die Vereinigung der Componenten geht langsam vor sich, wenn die Temperatur der Eisessiglösung unter 25° C. gehalten wird, sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 299.

<sup>2)</sup> Der Diacetbernsteinsäureester kann ohne Veränderung in heissem Eisessig gelöst werden; beim Verdünnen mit Wasser krystallisiert er unverändert wieder aus.

Längeres Kochen der Eisessiglösung ist dagegen zu vermeiden, da der Diacetbernsteinsäureester dabei verändert und in wasserlösliche Producte übergeführt wird.

<sup>3)</sup> Obschon es mir bis jetzt nicht gelang, die Phasen dieser Reaction durch Isolirung eines Zwischenproductes experimentell zu verfolgen, so scheint mir doch mit Rücksicht auf die von Collie (Ann. Chem. Pharm. 226, 299) studirte Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester, welche in folgenden Phasen verläuft:





tritt sofort ein beim Erwärmen. Die Ausbeute ist in jedem Falle quantitativ.

Der Dimethylpyrroldicarbonsäureester krystallisiert aus der Eisessiglösung beim ruhigen Stehen in eisblumenartigen Gebilden, manchmal auch in 4—5 cm langen Spiessen.

Er ist etwas löslich in Essigsäure und wird daher zweckmässig durch Eingiessen der Mutterlauge in Wasser und Neutralisation der Essigsäure mit Natronlauge vollständig ausgefällt.

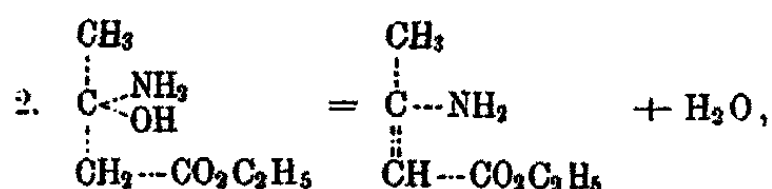
In Wasser, verdünnten Säuren und Alkali ist der Ester nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig, Aether oder Alkohol erhält man ihn leicht vollkommen rein. Er besitzt dann den Schmelzpunkt 99°. Geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt bedeutend herab.

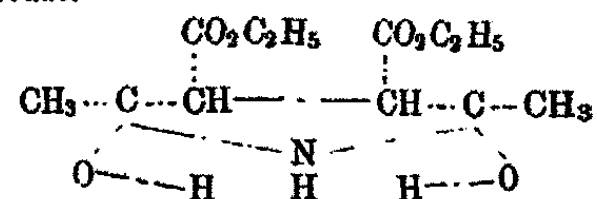
Die analytischen Daten des Esters wurden früher schon mitgeteilt. Der Dimethylpyrroldicarbonsäureester besitzt sowohl schwach basische als auch schwach saure Eigenschaften, wie dies aus seiner Löslichkeit in starken Säuren und der Gewinnung eines Platindoppelsalzes einerseits, eines Kaliumsalzes andererseits hervorgeht.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus der concentrirten Lösung des Esters in starker Salzsäure auf Zusatz von Platinchloridlösung in derben, orangeröthen Krystallen, welche mit starker Salzsäure gewaschen und über Kalistücken getrocknet, sich etwa bei 160° unter Schwärzung und Gasentwicklung zersetzen und die Zusammensetzung  $[C_{12}H_{17}NO_4 \cdot HCl]_2 PtCl_4$  zeigen:

	Berechnet	Gefunden
Pr	21.87	21.46 pCt.



dass auch der Diacetbernsteinsäureester sich erst mit Ammoniak zum einfachen Additionsproduct



vereinigt, das dann unter Verlust von 2 Molekülen Wasser in den Dimethylpyrroldicarbonsäureester übergeht.

Diese Anschauung hat bereits Erlenmeyer in einer Notiz über die Bildung der Brenzweinsäure (diese Berichte XVIII, 995) befürwortet.

Ein Kaliumsalz des Esters von der Formel  $C_{12}H_{16}KNO_4$  entsteht, wenn man metallisches Kalium auf die Lösung des Esters in trockenem Aether einwirken lässt.

Das Kalium löst sich unter Wasserstoffentwicklung, während sich das Kaliumsalz des Esters als lockeres, krystallinisches Pulver abscheidet.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Einbringen von festem Aetzkali in die ätherische Lösung des Esters.

Das Aetzkali entzieht dem Aether den gelösten Ester unter Bildung des Kaliumsalzes, das als lockere, weisse Masse die Kalistücke umhüllt.

Am bequemsten stellt man die Verbindung dar durch Vermischen gleicher Moleküle Ester und Kali in concentrirter alkoholischer Lösung. Die ganze Masse erstarrt sofort zu einem Magma verfilzter, haarfeiner Nadeln, welche, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung  $C_{12}H_{16}KNO_4$  besitzen und sich bei  $260^\circ$  unter Abgabe eines rasch erstarrenden Destillates von Dimethylpyrrol-dicarbonensäureester zersetzen.

	Berechnet	Gefunden
K	13.59	13.25 pCt.

Die Bildung des Kaliumsalzes durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf den Ester erscheint deshalb interessant, weil das Pyrrol und seine Homologen selbst bei Siedetemperatur von festem Kali nicht angegriffen werden. Offenbar wird der saure Charakter der Imidogruppe durch den Eintritt von Carboxylgruppen in's Pyrrol verstärkt.

Durch Wasser wird das Kaliumsalz unter Abscheidung des Esters zerlegt.

Säurechloride wirken lebhaft auf dasselbe unter Abscheidung von Chlorkalium ein. Die dabei entstehenden Producte sind noch nicht näher untersucht.

Durch Verseifung lassen sich aus dem Ester zwei Säuren, die Dimethylpyrroldicarbonestersäure und die Dimethylpyrroldicarbonensäure gewinnen.

Die Verseifung des Esters durch Säuren empfiehlt sich nicht, da die Pyrrolcarbonsäuren gegen Säuren ziemlich unbeständig sind.

Am besten gelingt die Verseifung durch alkoholisches Kali. Es empfiehlt sich dabei folgendes Verfahren:

Der Dimethylpyrroldicarbonensäureester wird in heissem Alkohol gelöst und mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischer Kalilösung versetzt.

Zunächst scheidet sich das Kaliumsalz des Esters aus, das jedoch beim Kochen allmählich in Lösung geht.

Nach etwa halbstündigem Kochen am Rückflusskühler ist aller Ester verseift, was man daran erkennt, dass auf Wasserzusatz keine Trübung mehr eintritt.

Die alkoholische Lösung enthält jetzt ein Gemenge der Estersäure und der Dicarbonsäure, welche nach dem Verdünnen mit viel Wasser und Wegkochen des Alkohols durch verdünnte Schwefelsäure als krystallinischer Niederschlag ausgefällt werden.

Zur Trennung löst man das gut ausgewaschene Gemenge in Natronlauge und versetzt mit Essigsäure bis zur sauren Reaction. Die Estersäure wird dadurch in Krystallflocken ausgefällt, während die Dicarbonsäure in Lösung bleibt und aus dem Filtrat der Estersäure durch Ausfällung mit Mineralsäuren in feinen, concentrisch gruppirten Nadelchen gewonnen wird.

Die Abscheidung der Estersäure kann auch durch Sättigung der alkalischen Lösung mit Kohlensäure, oder durch längeres Kochen der wässerigen Lösung der Ammoniaksalze bewirkt werden, da das Ammoniaksalz der Estersäure dabei vollständig in Ammoniak und Estersäure zerfällt, die sich in Form hübscher Nadeln abscheidet, während die Dicarbonsäure in Lösung bleibt.

Die beschriebenen Trennungsmethoden liefern sofort reine Producte:

Dimethylpyrroldicarbonestersäure,  
 $C_6H_7N \cdot COOH \cdot CO_2C_2H_5$ .

Die Säure löst sich leicht in Alkali- und Sodalösung und wird daraus, wie erwähnt, durch Mineralsäuren, Essigsäure und Kohlensäure in krystallinischer Form ausgeschieden.

Aus Alkohol krystallisirt sie in feinen, moosartig verzweigten Krystallgruppen:

Ein so gereinigtes Präparat gab bei der Analyse die Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_4$	Gefunden
C	56.87	56.59 pCt.
H	6.16	6.22 »
N	6.64	6.60 »

Durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Vertreiben des Ammoniaküberschusses erhält man das Ammoniaksalz der Säure, das, wie erwähnt, beim Kochen unter Ammoniakabgabe zerlegt wird. Durch Umsetzung mit dem Ammoniaksalz lassen sich die entsprechenden Salze der Schwermetalle als schwerlösliche Niederschläge gewinnen.

Besonders charakteristisch sind das Kupfer-, Cobalt- und Nickelsalz, welche in haarförmigen, verfilzten Nadeln krystallisiren, und das Silbersalz, das in der Wärme unter Abscheidung metallischen Silbers zerfällt.

Durch Kochen mit überschüssigem Alkali lässt sich die Estersäure leicht in die Dimethylpyrroldicarbonensäure überführen.

Bei 227° schmilzt sie unter lebhafter Kohlensäureabgabe, indem sie sich in den Ester der Dimethylpyrrolmonocarbonensäure verwandelt.

Dimethylpyrroldicarbonensäure,  $C_8H_7N \cdot (CO_2H)_2$ .

Die Dimethylpyrroldicarbonensäure wird, wie oben beschrieben, aus der Mutterlauge der Estersäure durch Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure sofort rein gewonnen.

Die Analyse eines so erhaltenen Präparates ergab die Zahlen:

	Ber. für $C_8H_7NO_4$	Gefunden
C	52.46	52.42 pCt.
H	4.92	5.14 „
N	7.65	7.80 „

Aus Alkohol gewinnt man die Säure in Büscheln concentrisch gruppirter flacher Nadelchen, aus sehr verdünntem Alkohol in langen, feinen Nadeln.

Die Dimethylpyrroldicarbonensäure liefert zwei Reihen von Salzen. Leicht gewinnt man die sauren Salze durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches und Umsetzung des entstandenen sauren Ammoniaksalzes mit den Salzen der Schwermetalle.

Das Cobaltsalz krystallisirt in Büscheln haarförmiger Nadeln, das Nickelsalz in strahlenförmig gruppirten Nadeln, das Bleisalz in schräg gekreuzten Nadeln. Es kommt aus viel heissem Wasser in derben Prismen.

das Kupfersalz bildet feine grüne Nadelchen, die im Vacuum getrocknet die folgenden Zahlen gaben:

	Berechnet für $Cu(C_8H_7NO_4)_2 + 3aq$	Gefunden	
		I.	II.
CuO	16.48	16.44	16.66 pCt.

Die Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da das Salz sein Wasser vollständig erst bei Temperaturen abgibt, bei welchen bereits Zersetzung des Salzes stattfindet.

Das Silbersalz ist weiss, mikrokrySTALLINISCH und zerfällt beim Erhitzen unter Bildung eines Silberspiegels.

Eisenchloridlösung erzeugt keine Fällung, sondern eine tiefrothe Färbung.

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind löslich in Wasser.

Das Barytsalz wurde durch Auflösen der Säure in Barythydratlösung, Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und

Eindampfen des Filtrates vom kohlensauren Baryt in Form kleiner Nadeln gewonnen. Das bei 110° getrocknete Salz gab die Zahlen:

Ber. für Ba(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>2</sub>	Gefunden
Ba 26.3	26.6 pCt.

Bei der Oxydation der Dimethylpyrroldicarbonsäure mit Permanganat in alkalischer Lösung erhielt ich das in kaltem Wasser schwer lösliche Kalisalz einer Säure, die in Wasser und Aether löslich ist und nach der Analyse ihres explosiven Silbersalzes die Mellithsäure des Pyrrols (Pyrroltetracarbonsäure) zu sein scheint. Ich hoffe, über diese Säure demnächst ausführlich berichten zu können.

Beim Erhitzen schmilzt die Dimethylpyrroldicarbonsäure bei 250 bis 251° und zerfällt dabei glatt in 2 Moleküle Kohlensäure und Dimethylpyrrol.

Dieselbe Zersetzung erleidet sie unter der Einwirkung starker Säuren.

Man erkennt leicht die geringsten Spuren der Dicarbonsäure sowie auch ihrer Ester, indem man sie mit starker Salzsäure kocht und in die Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn einführt. Derselbe färbt sich durch Bildung von Pyrrolroth tief kirschroth. Auch beim Kochen mit Wasser wird die Dimethylpyrroldicarbonsäure allmählich unter Abgabe von Kohlensäure und Bildung von Pyrrolroth zersetzt und kann aus diesem Grunde nicht aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Da die Dimethylpyrroldicarbonsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt direct in Dimethylpyrrol und Kohlensäure zerfällt, so musste die Dimethylpyrrolmonocarbonsäure aus der Estersäure dargestellt werden.

#### Dimethylpyrrolmonocarbonsäureester, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Zur Darstellung dieses Esters wurde die Dimethylpyrroldicarbonsäure im Metallbad über den Schmelzpunkt erhitzt. Sie liefert dabei unter Kohlensäureabgabe ein rasch erstarrendes Destillat, welches reinen Dimethylpyrrolmonocarbonsäureester darstellt.

Derselbe siedet bei 731 mm Druck bei 290°, zeigt den Schmelzpunkt 117—118° und gab bei der Analyse auf die Formel C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> stimmende Zahlen:

Berechnet	Gefunden
N 8.38	8.23 pCt.

Er ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren, löslich in Alkohol und Aether, verflüchtigt sich mit Wasserdampf und krystallisirt im Destillat in flachen Prismen.

Beim längeren Kochen mit wässrigem Alkali wird er in die Dimethylpyrrolmonocarbonsäure (Pyrotritar Säure des Pyrrols) über-

geführt, welche beim Ansäuern mit Mineralsäuren in Form feiner Nadelchen ausfällt.

Dimethylpyrrolmonocarbonsäure,  $C_6H_9N \cdot COOH$ .

Diese Säure wird auf die beschriebene Weise sofort analysenrein gewonnen.

	Ber. für $C_7H_9NO_2$	Gefunden
C	60.43	60.62 pCt.
H	6.47	6.48 "

Sie gleicht in ihren Eigenschaften der Dimethylpyrroldicarbonsäure.

Durch Auflösen in Ammoniak und Vertreiben des Ammoniaküberschusses gewinnt man das Ammoniaksalz, aus dem durch Umsetzung die Salze der Schwermetalle erhalten werden können.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung als weisser, flockiger Niederschlag. Es ist löslich im Ueberschusse der Silberlösung und zersetzt sich in der Wärme unter Bildung eines schönen Silberspiegels.

Das Bleisalz ist ein mikrokristallinischer Niederschlag, ebenfalls löslich im Ueberschusse der Bleisalzlösung.

Eisenchloridlösung erzeugt keinen Niederschlag, sondern eine dunkel kirschrothe Färbung.

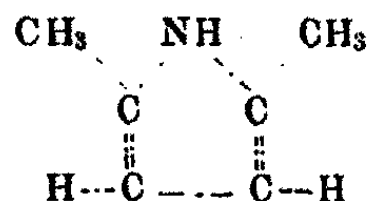
Säuren zersetzen die Dimethylpyrrolmonocarbonsäure unter Kohlensäureabspaltung.

Dieselbe Spaltung in Kohlensäure und Dimethylpyrrol erleidet die Säure beim Erhitzen auf  $210-213^\circ$ .

Dimethylpyrrol,  $C_6H_9N$ .

Das Dimethylpyrrol entsteht, wie erwähnt, beim Schmelzen seiner Mono- und Dicarbonsäure.

Es zeigt alle chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Pyrrolhomologen und erwies sich identisch mit dem von Weidel und Ciamician aus dem animalischen Theer isolirten »Dimethylpyrrol«, das demnach das  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dimethylpyrrol von der Formel



darstellt.

Ich stellte das Dimethylpyrrol durch Erhitzen seiner Dicarbonsäure im Metallbad dar.

Es ging als röthlich gefärbtes Oel über, das nach dem Trocknen mit Baryumoxyd den constanten Siedepunkt 165° bei 740 mm Druck zeigte und bei der Analyse auf die Formel  $C_8H_9N$  stimmende Zahlen gab.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	75.79	75.53	75.72 pCt.
H	9.47	9.50	9.72 »

Das Dimethylpyrrol stellt frisch destillirt ein fast farbloses Oel dar, das sich an der Luft bald roth färbt und sich nach und nach in ein rothes Harz verwandelt.

Es ist mit Wasserdämpfen ausserordentlich leicht flüchtig.

Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv kirschroth und besitzen einen stark beissenden Geruch, dem der süssliche, chloroformähnliche Nebengeruch des von mir früher beschriebenen Isomeren fehlt<sup>1)</sup>.

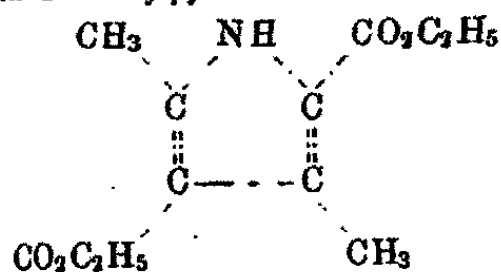
Eine Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig, welcher eine Spur Dimethylpyrrol zugesetzt worden, färbt sich bei vorsichtigem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure intensiv carminroth<sup>2)</sup>, welche Farbe beim Erwärmen in ein tiefes Braunroth umschlägt (Laubheimer'sche Reaction).

Die Farbenreaction mit Isatin ist viel weniger charakteristisch. Es tritt erst eine moosgrüne Färbung auf, die beim Erwärmen in Braunroth umschlägt.

Gegen Säuren ist das Dimethylpyrrol ziemlich beständig; es wird viel schwerer verharzt, als das früher beschriebene Isomere<sup>1)</sup>.

Das beim längeren Kochen mit Säuren gebildete Pyrrolroth stellt braunrothe, weiche Massen dar, die sich in Alkohol mit tief bordeauother Farbe lösen und aus dieser Lösung durch Wasserzusatz in Form braunrother Flocken ausgefällt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1635. Neuere Versuche, die Bildung dieses isomeren unsymmetrischen Dimethylpyrrolidicarbonsäureesters



zu erklären, haben gezeigt, dass derselbe in guter Ausbeute gewonnen werden kann, wenn man ein Gemenge gleicher Moleküle Isonitrosoacetessigester und  $\beta$ -Amidocrotonsäureester (Paramidoacetessigester) mit Zinkstaub und Eisessig reducirt. Ich beabsichtige diese Reaction eingehend zu studiren.

<sup>2)</sup> Dieselbe Reaction zeigen auch die am Stickstoff substituirten Pyrrole in ausgezeichneter Weise.

In Alkali ist das Dimethylpyrrol unlöslich; Wasser löst wenig, Säuren etwas mehr von demselben.

Die wässrige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft bald roth. Sie trübt sich auf Zusatz von Alkali.

Sublimatlösung erzeugt einen weissen, käsigen Niederschlag, Bromwasser eine weisse, bald gelb werdende Fällung; Eisenchloridlösung und salpetrige Säure färben die Lösung braunroth.

Alle diese Eigenschaften stimmen so genau auf die Beschreibung, welche Weidel und Ciamician<sup>1)</sup> von ihrem »Dimethylpyrrol« geben, dass ich nicht anstehe, beide Substanzen für identisch zu halten.

Die im Vorhergehenden beschriebene Synthese von Pyrrolderivaten aus Diacetbernsteinsäureester und Ammoniak scheint mir dadurch besonders bemerkenswerth, dass sie bei gewöhnlichem Druck und niedriger Temperatur verläuft, also unter ähnlichen Bedingungen, unter denen die Stickstoffassimilation in der Pflanze vor sich geht.

Die Fähigkeit, unter diesen Bedingungen Ammoniak auch in Form von Salzen aufzunehmen, theilt der Diacetbernsteinsäureester nur mit dem Ester der Cumalinsäure und es ist daher, wie von anderer Seite<sup>2)</sup> bereits hervorgehoben worden, nicht unwahrscheinlich, dass ähnliche Atomgruppen, wie sie in der Cumalinsäure und dem Diacetbernsteinsäureester sich finden, auch in der Pflanze die Aufnahme des Stickstoffs, vielleicht direct unter Bildung von Eiweisskörpern, vermitteln.

Unter diesem Gesichtspunkte scheint mir die Thatsache von besonderer Bedeutung, dass nach den Versuchen von Schützenberger<sup>3)</sup> und Maly<sup>4)</sup> das Pyrrol sich unter den Spaltungsproducten des Eiweiss findet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 299.

<sup>2)</sup> v. Pechmann und Welsh: Diese Berichte XVII, 2384; siehe auch V. Meyer und E. Schulze: Diese Berichte XVII, 1554.

<sup>3)</sup> Bulletin de la Société chim. 1875, T. 25, 289.

<sup>4)</sup> Monatshefte für Chemie VI, 107.



318. Ludwig Knorr: Notiz über die Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester auf Phenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In diesen Berichten XVIII, 304 und 308 habe ich flüchtig den bei der Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester auf Phenylhydrazin gewonnenen Phenyldimethylpyridazindicarbonylsäureester,  $C_6H_7N_2 \cdot C_6H_5 \cdot [CO_2C_2H_5]_2$ , und die daraus durch Verseifung entstandene Phenyldimethylpyridazindicarbonylsäure,  $C_6H_7N_2 \cdot C_6H_5 \cdot [CO_2H]_2$ , beschrieben.

Aus dieser Säure habe ich jetzt durch Erhitzen über  $220^\circ$  das Phenyldimethylpyridazin,  $C_4H_5N_2 \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)_2$ , dargestellt, das sich in seinem ganzen Verhalten nahe an die am Stickstoff substituirten Dimethylpyrrole anschliesst.

Zur Darstellung des Phenyldimethylpyridazins wurde seine Dicarbonsäure im Metallbad geschmolzen, wobei sie sich unter stürmischer Kohlensäureabgabe in ein schwach roth gefärbtes Oel verwandelt, das bei 730 mm Druck bei  $176^\circ$  destillirt und in der Vorlage zu einer strahligen Krystallmasse vom Schmelzpunkte  $82^\circ$  erstarrt. Dasselbe gab bei der Analyse die auf's Phenyldimethylpyridazin stimmenden Zahlen:

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2$	Gefunden
C	77.4	77.4 pCt.
H	7.5	7.5 „

Das Phenyldimethylpyridazin erinnert in allen Eigenschaften an das früher<sup>1)</sup> beschriebene Paratolyldimethylpyrrol. Es besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, färbt sich an der Luft roth und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Die Dämpfe besitzen einen beissenden Geruch und färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschroth.

In Wasser und Alkali ist die Substanz ganz unlöslich, sie löst sich dagegen in starken Säuren und wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz wieder gefällt.

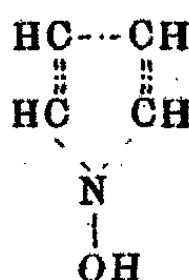
Beim Kochen mit Säuren wird sie sehr schwer in eine dem Pyrrolroth ähnliche Masse verwandelt. Eine Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig, welche etwas Phenyldimethylpyridazin enthält, färbt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure tief kirschroth.

Ganz ähnlich wie das Phenylhydrazin reagirt auch das Hydroxylamin mit dem Diacetbernsteinsäureester und liefert dabei einen

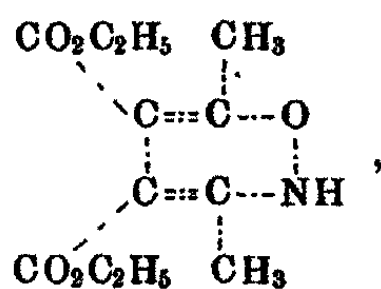
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 309.

neutralen Ester von der Formel  $C_{12}H_{17}NO_5$ , von welchem sich eine Reihe von Derivaten ableitet, die den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Pyrrolderivaten in ihren Eigenschaften ausserordentlich ähnlich sind und sich von denselben nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms unterscheiden.

Ob diese Körper Derivate eines Oxypyrrols,



darstellen, oder ob in denselben der Sauerstoff als Glied in den Ring eingetreten ist (ähnlich wie bei den Azoximen Tiemann's),



hoffe ich bald entscheiden und dann ausführlich über diese Körper berichten zu können.

### 319. Ad. Claus und C. Ritzefeld: Ueber Narceïn.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Ueber Verbindungen des Narceïns mit Halogenalkylen findet sich in unserer Literatur nur eine Angabe aus dem Jahre 1875 von Beckett u. Wright<sup>1)</sup>, welche Narceïn und Jodäthyl in alkoholischer Lösung zur Einwirkung brachten. Aus der erhaltenen Verbindung erhielten sie durch Silberoxyd eine Base, die sich beim Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung als unverändertes Narceïn ergab. Nach Allem dürfte es als wahrscheinlich bezeichnet werden, dass die von ihnen erhaltene Verbindung gar nicht ein Jodäthyladditionsproduct, sondern jodwasserstoffsaurer Narceïn gewesen ist.

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc.

Narceïnäthylbromid,  $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot C_2H_5Br$ , wird schon erhalten, wenn man die beiden Componenten in verstopften Flaschen genügend lange Zeit (je nach der Temperatur 1—3 Monate) stehen lässt; schneller geht die Vereinigung vor sich, wenn man Narceïn mit einem kleinen Ueberschuss Bromäthyl am Rückflusskühler, oder noch besser, wenn man im zugeschmolzenen Rohr im Dampfbad erhitzt; im letzteren Falle ist die Vereinigung in 4 bis 5 Stunden erfolgt. — Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung leicht rein in Form feiner, weisser Nadeln, die in heissem Wasser ebenso leicht löslich sind, wie in Alkohol, in Chloroform sich weniger lösen, und in Aether u. s. w. unlöslich sind. — Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $165^{\circ}C$  (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
C	52.28	52.45 pCt.
H	5.88	5.91 »
Br	13.96	13.99 »

Beim Zusammenbringen der concentrirten Lösung des Bromids in Wasser mit einer ebensolchen Bromcadmiumlösung krystallisirt in kleinen, zarten, farblosen Nadeln ein Doppelsalz von der Zusammensetzung  $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot C_2H_5Br \cdot CdBr_2$ . Gefunden wurden 13.54 und 13.45 pCt. Cadmium, während die Formel 13.24 pCt. Cadmium verlangt.

Narceïnäthylchlorid, aus dem Bromid durch Umsetzung mit Chlorsilber erhalten, krystallisirt aus Wasser und Alkohol in kleinen, farblosen Nadelchen, die kein Krystallwasser enthalten, und bei  $170^{\circ}C$  (uncorr.), jedoch nach vorhergehendem Gelbwerden, schmelzen. Sie lösen sich in Chloroform nur in geringer Menge, in Aether gar nicht.

	Gefunden	Berechnet
C	56.58	56.87 pCt.
H	6.72	6.44 »
Cl	6.43	6.72 »

Das Platindoppelsalz von der Zusammensetzung  
 $(C_{23}H_{29}NO_9 \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$

fällt auf Zusatz von Platinchlorid als schön hellgelber Niederschlag auch aus der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung des Bromids. Es ist im Wasser nicht ganz unlöslich und noch etwas löslicher in verdünnter Salzsäure, so dass beim Stehen des vom Niederschlag getrennten Filtrats nach einiger Zeit noch weitere Ausscheidungen und zwar in Form gelber, glänzender Nadelchen erfolgen. Das Doppelsalz ist krystallwasserfrei und schmilzt unter Annahme einer dunkleren Farbe bei  $170^{\circ}C$  (uncorr.). Beim Erhitzen auf höhere Temperatur erfolgt Verkohlung unter starkem Aufblähen und dem Entwickeln von Trimethylamindämpfen. — Die Analysen liessen finden: Pt = 14.09 pCt. — 14.13 pCt., berechnet 14.29 pCt. Platin.

Ein Quecksilberdoppelsalz von der Formel



fällt aus der concentrirten Lösung des Chlorids oder der salzsauren Lösung des Bromids auf Zusatz von concentrirter Quecksilberchloridlösung als schwerer, krystallinischer, weisser Niederschlag, der sich zu körnigen Krystallkrusten zusammensetzt. Die Krystalle können aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden; sie schmelzen bei 127° C (uncorr.). Ihr Krystallwasser verlieren sie beim Trocknen auf 105 bis 110° C vollständig, und die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse 25.06 pCt. Quecksilber; berechnet 25.03 pCt. Quecksilber.

Narceïnäthylnitrat,  $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot C_2H_5NO_3$ , durch Umsetzung des Bromids mit salpetersaurem Silber dargestellt, krystallisirt aus der wässrigen Lösung beim langsamen Verdunsten in langen, seideglänzenden, farblosen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln. Dieselben enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 155° C. Sie sind in Wasser, auch in kaltem, sehr leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	52.50	52.63 pCt.
H	6.07	5.96 »

Narceïnäthyloxalat,  $(C_{23}H_{29}NO_9)_2 \cdot (C_2H_5)_2C_2O_4 + 6H_2O$ . Diese Verbindung wurde gleichfalls aus dem Bromid durch Umsetzen mit oxalsaurem Silber erhalten. Sie krystallisirt in äusserst zarten, glänzenden, farblosen Nadelchen, die ihr Krystallwasser schon beim Stehen über Schwefelsäure verlieren. — Gefunden wurden beim Trocknen auf 105° C 10.41 pCt. Wasser, während sich für 6 H<sub>2</sub>O berechnen 9.9 pCt. Wasser. — Das entwässerte Salz ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	57.88	58.20 pCt.
H	6.71	6.34 »

Beim Erhitzen bleiben die Krystalle nach dem Entwässern bis zu 160° C ganz unverändert, dann färben sie sich gelb und schmelzen endlich bei etwa 174° C, jedoch unter starkem Aufblähen und vollkommener Zersetzung.

Narceïnmethyliodid,  $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot CH_3J$ , wird ebenfalls leicht aus seinen beiden Componenten beim Erwärmen erhalten. Der sich dabei — namentlich wenn im geschlossenen Rohr auf 100° C erhitzt wurde, in grösserer Menge — bildende Farbstoff kann leicht durch Chloroform, in dem das Jodid nur sehr wenig löslich ist, entfernt werden. — Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen, fast farblosen, nur einen ganz schwach gelblichen Tein zeigenden Nadeln. Dieselben sind wasserfrei und schmelzen bei 173° C unter lebhafter Zersetzung

und Entwicklung von Trimethylamingeruch, nachdem sie bei etwa 167° C eine dunkelbe Farbe angenommen haben.

	Gefunden.	Berechnet
C	47.35	47.64 pCt.
H	5.55	5.29 »
J	21.09	20.99 »

Narceïn-methylchlorid bildet ebenfalls kleine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, aber rein weisse Nadeln. Dieselben sind ebenfalls wasserfrei und schmelzen bei 210° C (uncorr.).

	Gefunden		Berechnet
C	55.32	55.78	56.08 pCt.
H	6.50	6.48	6.23 »
Cl	7.10	—	6.91 »

Narceïn-methylnitrat,  $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot CH_3NO_3$ , krystallisirt aus Wasser, in dem es in der Kälte nicht so leicht löslich ist, wie das entsprechende Chlorid, in kleinen, weissen, wasserfreien Nadeln. Dieselben schmelzen bei 168° C. und bräunen sich beim Aufbewahren allmählich.

	Gefunden	Berechnet
C	52.95	53.23 pCt.
H	6.14	5.92 »

Das Platindoppelsalz des Narceïn-methylchlorids fällt aus der mit etwas Salzsäure versetzten, wässerigen Lösung des Jodides direct rein als schön hellgelbes Krystallpulver heraus. Es ist, wie die entsprechende Aethylverbindung, in Wasser, namentlich in salzsäurehaltigem nicht ganz unlöslich, enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 189° C., nachdem es sich bei 185° C. etwas dunkler gefärbt hat; beim Erhitzen auf höhere Temperatur erfolgt Zersetzung unter starkem Aufblähen und unter Abgabe von stark nach Trimethylamin riechenden Dämpfen. — Eine Platinbestimmung liess finden: 14.40 pCt. Platin, genau die Menge, die sich für die oben gegebene Formel berechnet.

Narceïnbenzylchlorid,  $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot C_7H_7Cl$ . Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Narceïn am Rückflusskühler (etwa 6stündiges Kochen ist zur Beendigung der Reaction genügend) entsteht immer eine ziemliche Menge eines rothen Farbstoffs; derselbe kann jedoch leicht durch Ausschütteln mit Aether oder Kochen mit Thierkohle entfernt werden, und beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man dann die Verbindung in feinen, weissen Krystallnadeln. Dieselben sind in kaltem Wasser nicht leicht löslich, dagegen lösen sie sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, nur wenig in Chloroform, gar nicht in Aether. Die Krystalle sind wasserfrei und schmelzen bei 162° C. (uncorr.).

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
C	60.75	60.94	61.07 pCt.
H	6.54	6.20	6.10 »
Cl	5.74	—	6.00 »

Das Platindoppelsalz des Benzylchloridadditionsproductes des Narceïns fällt als ein hellgelb gefärbtes, schweres Krystallpulver, welches wasserfrei ist und bei 165° C. schmilzt. — Dasselbe Doppelsalz haben wir auch dadurch erhalten, dass wir das Narceïnbenzylchlorid zuerst durch Silberoxyd in das Narceïnbenzyl-oxydhydrat<sup>1)</sup> überführten, dieses mit Salzsäure neutralisirten, und dann mit Platinchlorid fällten. Beide Präparate zeigten sich, selbstverständlich, vollkommen identisch<sup>2)</sup>. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden			Berechnet
C	47.01	47.31	47.36	47.40 pCt.
H	4.66	5.37	5.26	4.74 »
Pt	12.88	12.87	12.89	12.90 »

Die Additionsproducte des Narceïns mit Halogenalkylen werden beim Kochen mit Alkali zersetzt, und liefern bei dieser Zersetzung unter Abgabe von Halogenwasserstoff alkylierte Narceïne, die als tertiäre Basen die wesentlichen Eigenschaften des Narceïns besitzen, von den aus den Halogenadditionsproducten unter der Einwirkung von Silberoxyd entstehenden Ammoniumhydroxyden aber gänzlich und in allen ihren Derivaten wesentlich verschieden sind.

Methylnarceïn,  $C_{23}H_{28}(CH_3)NO_9$ . Zur Darstellung dieser Base fanden wir als die beste Vorschrift: 1 Theil Narceïnmethyljodid in 10 Theilen Wasser zu lösen und in die kochende Lösung nach und nach 2 Theile Aetzkali einzutragen. Gar bald nimmt man schwach den Geruch von Trimethylamin wahr, die Lösung färbt sich gelb, dann braun, und es beginnen sich braune Oeltröpfchen auf der Oberfläche der kochenden Flüssigkeit anzusammeln, die sich allmählich zu einer harzartigen Masse zusammenballen. Nach 4—5stündigem Kochen ist

<sup>1)</sup> Die wässrige Lösung des Narceïnbenzylhydroxyds dunstet zu einer zähen, ganz amorphen Masse ein; das kohlensaure Salz erhielten wir aus alkoholischer Lösung in Form kleiner, weisser Nadelchen, deren Schmelzpunkt zu 135° C. gefunden wurde.

<sup>2)</sup> Bei einer Darstellung des Platindoppelsalzes aus stark salzsauerer Lösung war ein Salz nach längerer Zeit ausgeschieden, bei dessen Analyse Herr Ritzefeld 20.31 pCt. Platin fand. — Es würde das auf die Formel eines saueren Platindoppelsalzes:  $C_{23}H_{27}NO_9 \cdot C_7H_7Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$  stimmen, welches 20.40 pCt. Platin verlangt.

die Umsetzung beendet, und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man aus dem durch Auskochen mit Wasser zunächst gereinigten Harz die reine Base in Form von kleinen, farblosen Nadeln, die sich beim Trocknen zu einem schwachglänzenden Filz zusammenpressen. Die Krystalle des Methylnarceins sind in kaltem Wasser kaum, auch in heissem Wasser nur wenig löslich, desgleichen in Chloroform und Benzol; leicht lösen sie sich in Alkohol, und fast unlöslich sind sie in Aether. Sie schmelzen bei 175° C. (uncorr.), also um 30° C. höher, als das Narcein. — Die Analysen der bei 110° C. getrockneten Base ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C	59.65	59.93	60.25 pCt.
H	7.10	6.97	6.69 »

In verdünnten Säuren löst sich die Base, deren Lösungen alkalisch reagiren, leicht auf; die erhaltenen Salze trocknen zu unkrystallinischen, harzartigen Massen ein und unterscheiden sich von den isomeren Additionsproducten des Narceins mit Methylhalogenen, resp. von den entsprechenden Salzen der aus ihnen durch Silberoxyd entstehenden, quaternären Ammoniumbase, Narceinmethylhydroxyd, ausser durch diese Unkrystallisirbarkeit, auch wesentlich dadurch, dass aus ihren Lösungen durch Ammoniak in der Kälte sofort Methylnarcein gefällt wird, während die Salze der Ammoniumbase auch durch anhaltendes Kochen mit Ammoniak nicht angegriffen werden.

Benzylnarcein,  $C_{23}H_{28}(C_7H_7)NO_9$ , auf gleiche Weise, wie die Methylverbindung, durch Einwirkung von Kalilauge auf das Benzylchloridnarcein dargestellt, bildet in reinem Zustand eine dem Narcein vollkommen gleichende, lockere Krystallmasse. In Wasser und Aether ist das Benzylnarcein kaum löslich, in Alkohol löst es sich leicht und kann bei vorsichtigem Krystallisiren aus dieser Lösung in ziemlich langen, weissen Nadeln erhalten werden. Dieselben schmelzen constant bei 169° C. (uncorr.). Die Analysen führten zu folgenden Daten:

	Gefunden			Berechnet
C	64.74	64.80	64.73	64.98 pCt.
H	6.73	6.57	6.69	6.49 »

Auch das Benzylnarcein zeigt deutlich alkalische Reaction, löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet nur unkrystallisirbare Salze, aus denen Ammoniak in der Kälte sofort die Base abscheidet. Wir haben diese Unterschiede namentlich am salzsauren Benzylnarcein und dem Narceinbenzylchlorid eingehender verfolgt. Auch das Platindoppelsalz des Benzylnarceins ist von dem oben beschriebenen Platinsalz  $(C_{23}H_{28}NO_9 \cdot C_7H_7Cl)_2 \cdot PtCl_4$  verschieden, wie es die Formel



markirt.

Die letztere Verbindung fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung des Benzylnarceïns mit Platinchlorid als ein prachtvoll dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag aus, der schon in seinem äusseren Aussehen von dem isomeren Platindoppelsalz sich unterscheidet. Dieses Doppelsalz enthält ausserdem 2 Moleküle Krystallwasser, die es beim Trocknen auf 110—115° C. verliert; es entspricht also der Zusammensetzung  $(C_{23}H_{28}(C_7H_7)NO_9 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ . Gefunden wurden 2.46 und 2.42 pCt. Wasser, berechnet 2.36 pCt. Wasser für die vorstehende Formel. Die Platinbestimmung der getrockneten Verbindung ergab:

	Gefunden		Berechnet
Pt	12.83	12.86	12.94 pCt.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist 128° C. (uncorr.).

Aus den im Vorstehenden kurz zusammengestellten Untersuchungen geht also hervor, dass die Halogenalkyladditionsproducte des Narceïns, ganz entsprechend den analogen Derivaten der Chinaalkaloïde und des Morphins, trotzdem sie sich durch ihr Verhalten gegen Silberoxyd als wirkliche quaternäre Ammoniumsalze documentiren, durch Kalilauge doch angegriffen und in neue, alkylirte, aber wieder tertiäre Basen übergeführt werden. Ich hatte für dieses merkwürdige Verhalten der Chinaalkaloïde gleich zuerst, als ich dasselbe entdeckt hatte, eine Erklärung in der Annahme finden zu dürfen geglaubt, dass in diesen Basen ein leicht bewegliches Wasserstoffatom vorhanden sein möchte, das sich unter dem Einfluss des Alkalis, welches Halogenwasserstoff zu entziehen bestrebt ist, gegen den addirten Alkylrest austauscht und so zur Bildung und Abspaltung von Halogenwasserstoff Veranlassung giebt, allein alle meine seit einer Reihe von Jahren in dieser Richtung gemachten Versuche, der Erkenntniss dieses Wasserstoffs näher zu treten, sind bis jetzt vergeblich gewesen. Vielleicht führt das fortgesetzte Studium des Narceïns und der ihm nahestehenden Alkaloïde in dieser Beziehung zu günstigeren Resultaten.

In der Absicht, später die gleichen Oxydationsversuche auch auf die Halogenalkylverbindungen und die daraus durch Kali erhaltenen alkylirten Narceïne auszudehnen, haben wir vor der Hand die Oxydation des Narceïns selbst unter der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel wieder aufgenommen. Ohne hier jetzt schon des Näheren auf diese noch lange nicht abgeschlossenen Untersuchungen und eine Besprechung der früher von Andern ausgeführten Oxydationsversuche einzugehen, sei nur vorläufig erwähnt, dass wir aus dem Narceïn durch beschränkte Einwirkung von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung eine neue Base, vorläufigen Analysen der Base selbst und ihres Chloroplatinates nach etwa von der Formel  $C_{17}H_{25}NO_{10}$ , erhalten haben. Es scheint demnach, dass das Narceïn bei be-



stimmten Oxydationen, analog dem Narcotin, in einen stickstoffhaltigen und in einen stickstofffreien Theil gespalten wird, und a priori muss es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass, während bei einer derartigen Oxydation der additionellen Alkylderivate des Narceïns der eingeführte Alkylrest in dem stickstoffhaltigen Spaltungsproduct enthalten sein wird, bei der gleichen Oxydation der oben beschriebenen alkylirten, tertiären Narceïne sich der Alkylrest vielleicht in dem stickstofffreien Spaltungsproduct wiederfinden wird, und damit vielleicht ein Einblick in die Beziehungen des bei der Verseifung mit Kali gegen den Alkylrest ausgetauschten Wasserstoffatoms gewonnen werden kann. Indem ich mir diese Untersuchungen über die Oxydationsreactionen der verschiedenen Alkylderivate des Narceïns vorbehalte, möchte ich nicht versäumen, hinzuzufügen, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Biermann in dem gleichen Sinne auch das Studium der bis jetzt noch kaum bekannten alkylirten Abkömmlinge des Narcotins in Angriff genommen habe.

Freiburg i/B., im Mai 1885.

**320. Ad. Claus und E. Huetlin: Zur Kenntniss des Papaverins.**

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Zur Darstellung der Halogenalkyladditionsproducte des Papaverins besteht die beste Methode darin, die beiden Componenten für sich<sup>1)</sup> im geschlossenen Rohr auf Wasserbadtemperatur zu erhitzen. Am leichtesten erfolgt die Vereinigung des Bromäthyls mit dem Papaverin, insofern dieselbe schon nach 6—7 stündigem Erhitzen vollendet ist: Für die Addition von Jodmethyl und Jodäthyl ist immerhin ein 18—20 stündiges Erhitzen nöthig, und das gleiche gilt für Benzylchlorid. Die rohen Reactionsproducte sind meistens durch einen gleichzeitig gebildeten, rothen Farbstoff intensiv gefärbt; man reinigt sie am einfachsten durch Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle.

<sup>1)</sup> How (Ann. Chem. Pharm. 92, 336) erhielt bei seinen Versuchen, die Addition von Jodäthyl und Papaverin in alkoholischer Lösung zu bewirken, nur Jodwasserstoffsäures Salz.

Papaverinmethyljodid,  $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot CH_3J$ , krystallisirt aus einer wässrigen oder alkoholischen Lösung in zarten, farblosen Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten und bei  $80^\circ C.$  (uncorr.) schmelzen. Die Verbindung ist in Chloroform, auch in der Kälte leicht löslich, in Benzol löst sie sich ziemlich schwer, in Aether so gut wie gar nicht.

Die Jodbestimmungen liessen finden: 25.45, 25.61 und 25.49 pCt. Jod; berechnet 25.76 pCt. Jod.

Papaverinäthyljodid,  $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J$ , krystallisirt aus Wasser oder Alkohol, in denen beiden es ziemlich leicht löslich ist, in kurzen, körnigen, immer weingelb gefärbten Krystallen, welche den Formen der entsprechenden Methylverbindung nicht im Entferntesten ähneln. Auch diese Krystalle sind wasserfrei und schmelzen bei  $216^\circ$ . Sie lösen sich in Chloroform in der Kälte, in Benzol nur wenig und erst beim Erwärmen und sind in Aether unlöslich. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
C	54.17	—	—	54.41 pCt.
H	5.47	—	—	5.12 »
J	—	25.18	24.93	25.05 »

Paraverinäthylbromid,  $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Br$ , kann bei vorsichtigem Arbeiten aus den Componenten direct rein, ohne jede Farbstoffbildung, erhalten werden. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in zu kleinen Wäzchen aggregirten Krystallnadelchen. Diese enthalten Wasser, welches sie beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator verlieren. Das entwässerte Bromid schmilzt bei  $110-111^\circ C.$  (uncorr.) und löst sich leicht in Alkohol und Chloroform. Die Analyse des getrockneten Präparates ergab:

	Gefunden			Berechnet
C	60.16	—	—	60.00 pCt.
H	— <sup>1)</sup>	—	—	5.60 »
Br	17.31	17.40	16.99	17.39 »

Papaverinäthylchlorid,  $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl$ , aus dem Bromid durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt, krystallisirt aus Wasser oder wässrigem Alkohol in glasglänzenden, farblosen, kurzen Säulchen, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten, das sie über Schwefelsäure verwitternd leicht abgeben. Gefunden wurden 14.27 pCt. Wasser, während die Formel,  $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl + 4H_2O$ , 14.7 pCt. Wasser verlangt.

Das Platinchloriddoppelsalz,  $(C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ , fällt wie aus der wässrigen Lösung des Chlorids, so auch aus der

<sup>1)</sup> Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

Auflösung des Bromids in Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid als schwerer, gelber Niederschlag aus. Dasselbe enthält kein Krystallwasser und fängt beim Erhitzen etwa bei 215° C. an sich zu bräunen, bei 223° C. (uncorr.) schmilzt es unter starkem Aufblähen und unter Entwicklung eigenthümlich brenzlich, aber nicht im Entferntesten nach Trimethylamin riechender Dämpfe. Genau das nämliche wasserfreie Doppelsalz erhält man auch aus dem quaternären Ammoniumhydroxyd, welches aus den vorstehend beschriebenen Additionsproducten durch Silberoxyd erhalten wird. Die Platinbestimmungen liessen finden:

Pt 16.82 16.80; berechnet 16.83 pCt. Platin.

Die wässrige Lösung des Papaverinäthylhydroxyds, wie sie durch Zerlegen des Aethylbromidadditionsproductes mit feuchtem Silberoxyd erhalten wird, liefert nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine durchaus unkrystallinische, braungefärbte Masse, aus deren alkoholischer Lösung, wie es scheint, durch Kohlensäure das kohlensaure Salz wenigstens theilweise krystallisirt erhalten werden dürfte. Das aus dieser evident theilweise zersetzten Ammoniumbase durch fractionirte Fällung erhaltene Platindoppelsalz ergab bei der Analyse 16.79 pCt. Platin (gegenüber der Berechnung: 16.83 pCt. Platin).<sup>1)</sup>

Papaverinäthylnitrat,  $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_5NO_3$ , durch Umsetzung des Bromids mit salpetersaurem Silber dargestellt, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in kleinen, glasglänzenden, säulenförmigen Kryställchen, deren Farbe in der Regel einen schwachen Stich ins Grüne zeigt. Die Krystalle enthalten 3 Moleküle Krystallwasser, von denen sie 2 Moleküle über Schwefelsäure verlieren, während das dritte erst beim Erhitzen weggeht.

Beim Verwittern über Schwefelsäure verlor die Substanz 7.58 pCt. an Gewicht, während der Formel,  $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_5NO_3 + 3H_2O$ , 2 Moleküle Wasser 7.53 pCt. entsprechen. Die verwittrte Substanz ergab dann bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für die Formel $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_5NO_3 + H_2O$
C	60.7	60.00 pCt.
H	6.4	6.08 »
N	5.88	6.08 »

In der letzteren Formel mit 1 Molekül Wasser entspricht dieses 3.91 pCt. Beim Trocknen des verwittrten Nitrates auf 100° C. wurde ein Verlust von 3.99 pCt. gefunden.

Papaverinbenzylchlorid,  $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_7Cl$ , bildet aus Wasser prachtvolle, grosse, dem äusseren Anschein nach oktaëdrische

<sup>1)</sup> Anders Doppelsalze der Papaverinalkylhalogenverbindungen, wie mit Bromcadmium, Quecksilberchlorid, Uranylchlorid . . . wird Hr. Huetlin an anderer Stelle beschreiben.

Krystalle, welche 7 Moleküle Krystallwasser enthalten, von denen auch wieder nur 5 Moleküle beim Verwittern über Schwefelsäure entweichen, während die beiden letzten erst durch Erhitzen auf 105° C. vollständig ausgetrieben werden. Eine Totalwasserbestimmung liess finden 20.89 pCt., während 7 Molekülen 20.87 pCt. entsprechen. — Für die Analysen hat Hr. Huetlin die verwitterte, also der Formel:  $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_7Cl + 2H_2O$  entsprechende Substanz verwendet.

	Gefunden		Berechnet
C	65.12	—	65.43 pCt.
H	6.30	—	6.23 »
Cl	7.17	7.06	6.82 »

Das Platindoppelsalz des Papaverinbenzylchlorids bildet ein hellgelbes, klein krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser und liess bei den Platinbestimmungen finden: 15.14, 15.3, 15.18 pCt. Platin, während die Formel  $(C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_7Cl)_2 \cdot PtCl_4$  15.22 pCt. verlangt.

Auch die Halogenalkyladditionsproducte des Papaverins erleiden bei anhaltendem Kochen mit Kali oder Natronlauge Zersetzung in dem Sinn, dass Halogenwasserstoff abgespalten und eine neue tertiäre alkylirte Base erhalten wird. Der Verlauf der Reaction ist genau so, wie er früher für die Zersetzung der entsprechenden Derivate der Chinaalkaloide und in der vorhergehenden Abhandlung für die Derivate des Narceins beschrieben ist. Hr. Huetlin ist mit der genaueren Untersuchung dieser alkylirten Papaverine soeben noch beschäftigt, doch sei schon hier hervorgehoben, dass deren Derivate sich von den isomeren additionellen Abkömmlingen des Papaverins, sowie von den aus den Ammoniumoxyhydraten dargestellten Derivaten (die natürlich mit den letzteren identisch sind) ganz wesentlich und scharf unterscheiden. Ihre Salze nämlich, die sämmtlich in Wasser leicht löslich sind, können nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden; sie werden durch verdünntes Ammoniak sofort unter Abscheidung der Base zerlegt und liefern Platinsalze, die durchweg Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Ausser diesen Untersuchungen beabsichtigen wir die verschiedenen Alkylabkömmlinge des Papaverins auch in Betreff ihrer Oxydationsreactionen — in dem Sinne, den der eine von uns in dem vorhergehenden Aufsatz für das Narcein entwickelt hat — eingehender zu studiren. Dazu wird aber zunächst eine nähere Untersuchung der Oxydationsproducte, welche das Papaverin selbst liefert, nöthig sein.

Freiburg, den 5. Juni 1885.

321. Gerhard Krüss: Titerstellung der Lösungen von  
Kaliumpermanganat.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. der Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 10. Juni.)

Während die Methoden der Maassanalyse eine grössere Anzahl gleichartiger quantitativer Bestimmungen in verhältnissmässig kurzer Zeit auszuführen gestatten, besitzen sie den Nachtheil, dass ihre Anwendung bei der Ausführung weniger Analysen durch die Herstellung der erforderlichen Titerlösungen immerhin ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt. Als ein Verfahren, nach welchem man in wenigen Minuten die Titer gefärbter Flüssigkeiten mit Genauigkeit ermitteln kann, möchte ich im Folgenden die Bestimmung derselben auf spectralanalytischem Wege in Vorschlag bringen. Es gestattet uns bekanntlich die quantitative Spectralanalyse durch Ermittlung der Extinctionscoefficienten (E) in bestimmten Regionen des Spectrums von Lösungen, deren Lichtabsorptionsverhältnisse (A) bekannt sind, die Concentrationen (C) der untersuchten Flüssigkeiten zu bestimmen, denn es ist:

$$E \cdot A = C.$$

Eine derartige Titerstellung arbeitete ich für die Lösungen des Kaliumpermanganates aus, erstens weil diese in der Oxydometrie eine so vielseitige Verwendung finden, eine schnelle Titerstellung für sie deshalb in der analytischen Praxis sehr oft erwünscht ist, zweitens weil man wegen der Unreinheit des käuflichen Permanganates keine Normal-, sondern nur empirische Lösungen desselben darstellt und zur Ermittlung ihres Gehaltes also wiederum anderer Titerflüssigkeiten bedarf.

Das Spectrum des Kaliumpermanganates wurde schon von K. Vierordt<sup>1)</sup> in den Bereich seiner Untersuchungen über die Spectren von Mischflüssigkeiten gezogen, jedoch bestimmte er die Constanten derselben, wie er selbst mittheilt, mit Ausnahme zweier Fälle nur durch die einmalige Untersuchung einer einzigen, jeweil für die betreffende Region passenden Concentration. Eine erneute quantitative Untersuchung der Absorptionsverhältnisse des Kaliumpermanganates erschien mir deshalb um so mehr am Platze, als jeder Fehler, welcher bei ihren Bestimmungen begangen, auch auf die unter Zugrundelegung der ihnen entsprechenden Werthe ausgeführten quantitativen Analysen übertragen wird.

Vor Allem stellte ich mir reines Kaliumpermanganat dar und zwar nach der Methode von Gregory. Als Kriterium dafür, dass

<sup>1)</sup> Die Anwendung des Spectralapparates u. s. w. Tübingen 1873.

dasselbe nicht Spuren anderer Permanganate, wie dieses beim käuflichen Product meistens der Fall ist, beigemischt enthielt, galt das folgende Verhalten. Die Lösung des Permanganates wurde mit Alkohol zersetzt, der ausgeschiedene Braunstein abfiltrirt, letzterer vollständig ausgewaschen und das Filtrat zusammen mit dem Waschwasser zur Trockene verdampft. Der Rückstand zeigte in seinem Emissionsspectrum nur die beiden Linien des Kaliums.

Ein derartiges Kaliumpermanganat wurde mehrfach aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt und hierdurch in schönen, violetten, kleinen Krystallen mit grünem Flächenschimmer erhalten. Bis zur Gewichtconstanz getrocknet, wurde von demselben eine Normallösung von 1 mg in 1 ccm hergestellt, welche als Ausgangslösung für die in der folgenden Tabelle enthaltenen Messungen diente. Als Controlle, dass in der That eine Lösung von 0.001 g Gehalt vorlag, dass also keine Zersetzung des Permanganates eingetreten war, wurden 50 ccm derselben dazu verwendet, um Jod aus einer schwefelsauren Lösung von Jodkalium auszuscheiden. Die Menge dieses Jods wurde mittelst einer durch Kaliumdichromatnormallösung frisch eingestellten Lösung von Natriumhyposulfit bestimmt:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Gebrauchte Cubiccentimeter der Natriumhyposulfitlösung	24.85	24.8	24.7	24.8	24.79

Die Lösung des unterschwefligsauren Natriums besass einen Titer für Jod von 0.008103 g; es entspricht also dem Mittelwerthe von 24.79 ccm eine gefundene Jodmenge von 0.20087 g. Hiernach hatte 1 ccm der angewandten Permanganatlösung 0.0040175 g Jod ausgeschieden, sie selbst besass also einen Gehalt von 0.001004, oder abgerundet den richtigen Gehalt von 0.001 g in einem Cubikcentimeter.

Diese Kaliumpermanganatlösung, sowie mehrere aus derselben hergestellte verdünntere Lösungen wurden nach der Vierordt'schen Methode der quantitativen Spectralanalyse untersucht und folgende Extinctionscoefficienten, sowie Absorptionsverhältnisse gefunden:

(Siehe die Tabelle auf Seite 1582.)

Die Werthe der Absorptionsverhältnisse weichen zum Theil etwas von den von Vierordt gefundenen Zahlen ab, was seine Ursache darin haben kann, dass das Permanganat, welches Vierordt verwendete, vielleicht Verunreinigungen enthielt, respective spurenweise zersetzt war; er führte für die Reinheit seines Productes wenigstens keine controllirende Versuche auf. Ferner sagt Vierordt, dass er die Grösse der Extinctionscoefficienten mit Ausnahme zweier Fälle nur durch je eine Messung feststellte. Die in umstehender Tabelle enthaltenen Werthe sind die Mittelwerthe aus je vier Beobachtungen.

Absorptionsspectrum von Kaliumpermanganat.

Spectralregion <sup>1)</sup>	In 1 ccm der Lösung sind enthalten:										Absorptions- verhältniss <sup>4)</sup>
	0.001 g		0.00025 g		0.000125 g		0.0000625 g		0.00003125 g		
	Licht- stärke <sup>2)</sup>	Extinctions- coefficient <sup>3)</sup>	Licht- stärke	Extinctions- coefficient	Licht- stärke	Extinctions- coefficient	Licht- stärke	Extinctions- coefficient	Licht- stärke	Extinctions- coefficient	
$\lambda$ 680.7	33.7	0.47288	77.0	0.11351	—	—	—	—	—	—	0.002159
$\lambda_1$ 650.1	19.1	0.71897	67.5	0.17070	—	—	—	—	—	—	0.001427
$\lambda_1$ 613.2	8.8	1.08098	53.2	0.27409	—	—	—	—	—	—	0.0009186
$\lambda_1$ 596.4	—	—	39.3	0.40561	68.8	0.16242	—	—	—	—	0.0006845
$\lambda_1$ 582.8	—	—	19.3	0.71445	44.6	0.35067	—	—	—	—	0.0003332
$\lambda_1$ 572.9	—	—	3.8	1.42022	—	—	—	—	—	—	0.000176
$\lambda_1$ 558.6	—	—	—	—	4.0	1.39794	23.8	0.62343	—	—	0.0000945
$\lambda_1$ 544.8	—	—	—	—	4.5	1.34679	27.5	0.56067	—	—	0.0001013
$\lambda_1$ 535.6	—	—	—	—	3.4	1.46853	20.0	0.63897	—	—	0.0000672
$\lambda_1$ 524.1	—	—	—	—	3.9	1.40894	21.0	0.67779	—	—	0.0000904
$\lambda_1$ 516.8	—	—	—	—	6.7	1.17393	29.3	0.53314	—	—	0.0001116
$\lambda_1$ 501.6	—	—	—	—	14.1	0.85079	39.0	0.40894	—	—	0.0001498
$\lambda_1$ 494.7	—	—	—	—	23.0	0.63828	47.7	0.32149	—	—	0.0001909
$\lambda_1$ 486.5	—	—	4.3	1.36654	28.7	0.54212	53.9	0.26842	—	—	0.0002251
$\lambda_1$ 480.9	—	—	6.7	1.17393	44.0	0.35655	—	—	—	—	0.0003277
$\lambda_1$ 474.8	—	—	15.4	0.81248	53.8	0.26922	—	—	—	—	0.0004582
$\lambda_1$ 462.1	—	—	28.0	0.55285	68.3	0.16558	—	—	—	—	0.000725
$\lambda_1$ 456.5	—	—	43.8	0.35853	74.5	0.12785	—	—	—	—	0.0009409
$\lambda_1$ 450.4	19.8	0.70334	53.0	0.27573	—	—	—	—	—	—	0.001422
$\lambda_1$ 438.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup>  $\lambda$  und  $\lambda_1$  bedeuten den optischen Ort des linken und rechten Randes der zur Beobachtung benutzten Spectralregion, und zwar sind die diesen Stellen des Spectrums entsprechenden Wellenlängen in Millimetern ausgedrückt.

<sup>2)</sup> Die unter »Lichtstärke« angeführten Werthe bezeichnen procentisch, wieviel Licht von einer 1 Centimeter dicken Schicht der Absorptionsflüssigkeit in den betreffenden Regionen nicht absorbiert wird.

<sup>3)</sup> Der Extinctionscoefficient ist gleich dem negativen Logarithmus der übrig bleibenden Lichtstärke.

<sup>4)</sup> Zur Berechnung der Absorptionsverhältnisse wurden in jedem Falle das Mittel aller in einer Region bei den verschiedenen Concentrationen gefundenen Extinctionscoefficienten benutzt.

Für Messungen am geeignetsten erwiesen sich die Regionen:

$$\lambda 494.7 - \lambda_1 486.5$$

$$\lambda 486.5 - \lambda_1 480.9$$

$$\lambda 480.9 - \lambda_1 474.8.$$

Es wurden unter Zugrundelegung der in diesen Bezirken gefundenen Absorptionsverhältnisse folgende Gehaltsbestimmungen von Lösungen, welche aus käuflichem Permanganat hergestellt waren, ausgeführt und dieselben stets auf dem oben erwähnten Wege durch Titration mittelst Natriumhyposulfit kontrolliert. Drei gesonderte Lösungen wurden hergestellt, indem je 2 Gramm Permanganat in ungefähr einem Liter Wasser zur Lösung gebracht wurden. Je 5 Cubikcentimeter dieser Flüssigkeiten mit Wasser auf das Sechzehnfache verdünnt, liessen genügend Licht zur quantitativen, spectralanalytischen Bestimmung ihres Gehaltes durch:

Lösung	Zur Beobachtung benutzte Spectralregion	mit Berücksichtigung der Verdünnung gefundene Concentration	durch Titration mit $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gefundenen Concentration
I.	$\lambda 494.7 - \lambda_1 486.5$	0.00195	—
—	$\lambda 486.5 - \lambda_1 480.9$	0.00184	—
—	$\lambda 480.9 - \lambda_1 474.8$	0.00188	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0.00189	0.00191
II.	$\lambda 494.7 - \lambda_1 486.5$	0.00218	—
—	$\lambda 486.5 - \lambda_1 480.9$	0.00218	—
—	$\lambda 480.9 - \lambda_1 474.8$	0.00219	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0.00218	0.00217
III.	$\lambda 494.7 - \lambda_1 486.5$	0.00227	—
—	$\lambda 486.5 - \lambda_1 480.9$	0.00230	—
—	$\lambda 480.9 - \lambda_1 474.8$	0.00226	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0.00228	0.00229

Durch Ausführung auch nur weniger Messungen erlangt man bei einiger Uebung in derartigen Bestimmungen sehr gut mit den Resultaten der so vorzüglichen Titerstellung mittelst Hyposulfit übereinstimmende Zahlen. Für einen in quantitativen Spectralanalysen Ungeübten wird es sich hingegen empfehlen, die Bestimmungen der



Extinctionscoefficienten in zwei verschiedenen Regionen drei bis vier Mal zu wiederholen und das Mittel der gefundenen Werthe zur Berechnung der Concentration zu verwenden. Da die Bestimmung eines Extinctionscoefficienten nur einige Secunden Zeit in Anspruch nimmt, so ist es nach eigener Erfahrung auch in diesem Falle möglich, innerhalb weniger Minuten den Gehalt der Flüssigkeit mit mindestens derselben Genauigkeit zu ermitteln, wie dieses die Einstellungen von Permanganatlösungen mittelst Normallösungen von Mohr'schem Salz oder durch Lösungen von Eisendraht in Schwefelsäure gestatten. Auch bei Anwendung käuflichen Permanganates erhält man, wie aus obigen Beispielen ersichtlich, genügend genaue Resultate.

Um aus der Bestimmung eines Extinctionscoefficienten sofort die am häufigsten gesuchten Titer einer Permanganatlösung in Bezug auf verfügbaren Sauerstoff oder denjenigen für Eisen berechnen zu können, reducirte ich die in der oben mitgetheilten Tabelle enthaltenen Absorptionsverhältnisse der sensibelsten Regionen:  $\lambda$  494.7 —  $\lambda$ , 486.5,  $\lambda$  486.5 —  $\lambda$ , 480.9,  $\lambda$  480.9 —  $\lambda$ , 474.8, mit den entsprechenden Faktoren, welche die Beziehungen des Permanganates zum abgebbaren Sauerstoff desselben, resp. die Beziehungen des Permanganates zum Eisen bei der Oxydation der Oxydulverbindungen des letzteren ausdrücken.

Absorptionsverhältnisse des Kaliumpermanganates,  
reducirt für die directe Titerbestimmung desselben in  
Bezug auf

Zur Beobachtung benutzte Spectralregion	Sauerstoff	Eisen
$\lambda$ 494.7 — $\lambda$ , 486.5	0.00004833	0.0003383
$\lambda$ 486.5 — $\lambda$ , 480.9	0.00005699	0.0003989
$\lambda$ 480.9 — $\lambda$ , 474.8	0.00008296	0.0005807

Der Extinctionscoefficient, welchen man in einer der drei erwähnten Regionen des Spectrums einer Kaliumpermanganatlösung beobachtet, ist also nur mit dem in obiger Tabelle enthaltenen entsprechenden Factor zu multipliciren, um den Titer dieser Lösung in Bezug auf Sauerstoff, beziehungsweise Eisen zu erhalten. Die oben angeführten Bestimmungen des Permanganatgehaltes einer Flüssigkeit auf spectralanalytischem Wege sind genügende Belege für die richtige Ermittlung des Titers nach dieser Methode. Immerhin führe ich im Folgenden noch einige Beispiele auf, an denen ich ausserdem die Richtigkeit der spectroscopischen Titerstellung von Permanganatlösungen erprobte.

Eine Lösung von Ammoniumferrosulfat zeigte nach gewichtsanalytischer Bestimmung in 50 cbcm einen Gehalt von 0.2707 g Eisen. Durch Titration mittelst verschiedener auf spectralanalytischem Wege eingestellter Permanganatlösungen wurden in den gleichen Volumen derselben Flüssigkeit gefunden:

I.	0.2716 g	Eisen
II.	0.2712 g	»
III.	0.2699 g	»
IV.	0.2706 g	»

Ein Magneteisenerz, welches nach der Gewichtsanalyse 68.81 pCt. Eisen enthielt, zeigte bei der Titration nach obiger Methode einen Gehalt von 68.70 pCt.

Frisch umkrystallisiertes Ammoniummolybdat, welches 54.36 pCt. Molybdän enthalten soll, besass nach der Titration mittelst spectroscopisch eingestellter Permanganatlösung einen Molybdängehalt von 54.65 pCt. In frisch bereitetem Mohr'schem Salz wurde auf gleiche Weise gefunden 14.40, berechnet 14.29 pCt. Eisen.

**322. Reinhard Klopsch: Kurze Mittheilung über das Benz- $\beta$ -naphthylamid und das  $\beta$ -Dinaphthylamin.**

(Eingegangen am 12. Juni.)

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf  $\beta$ -Naphthylamin entsteht unter Salzsäureentwicklung Benz- $\beta$ -naphthylamid. Dasselbe ist bisher in kleinen, strohgelben Körnchen erhalten worden, welche bei 141—143° schmelzen<sup>1)</sup>.

Diese beiden Angaben sind dahin zu berichtigen, dass das Benz- $\beta$ -naphthylamid in reinem Zustande völlig farblose Nadeln bis zu 1 cm Grösse bildet und constant bei 157° schmilzt.

Durch Lösen des unreinen Reactionsproducts in Alkohol, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Verbindung nicht rein zu erhalten. Es scheiden sich dabei immer, wenn auch in geringer Menge, braune Verunreinigungen mit aus. Beim Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig bleiben die letzteren dagegen gelöst, und man erhält sehr leicht die oben angegebenen farblosen Nadeln. Die Ana-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 59.

lysen und das Verhalten des Körpers bei allen mit ihm ausgeführten Reactionen lieferten den Beweis für die völlige Reinheit des Amids.

Bei der Darstellung des letzteren wurde daher folgendermassen verfahren: Die aus  $\beta$ -Naphthylamin und Benzoylchlorid erhaltene Schmelze wird pulverisirt, wiederholt mit verdünnter Sodalösung gewaschen, in heissem Benzol gelöst und die ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt.

Dabei hatte sich in einem Falle ein Nebenproduct gebildet, welches von Alkohol und Aether nicht gelöst wurde. Der aus gelben Körnchen bestehende Körper löste sich dagegen in Eisessig und Benzol in der Wärme auf und schied sich aus beiden in Form von hellgelben, glänzenden Nadelchen aus, welche bei  $293^{\circ}$  schmolzen. Der Körper hat alle Eigenschaften des von Claus und Richter<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Dinaphtylamin und Benzoëssäure durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd dargestellten Phenylnaphtacridins, welches gleichfalls aus  $\beta$ -Dinaphtylamin und überschüssigem Benzoylchlorid erhalten wurde<sup>2)</sup>.

Ber. für $C_{27}H_{17}N$		Gefunden
C	91.27	90.95 pCt.
H	4.79	4.94 »
N	3.94	4.09 »
100.00		

Diese Verbindung konnte nur dadurch entstanden sein, dass bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf  $\beta$ -Naphthylamin das  $\beta$ -Dinaphtylamin gebildet wurde, und dieses mit überschüssigem Benzoylchlorid in Reaction getreten war. Die Vermuthung lag nahe, dass das bei der Verbindung von Benzoylchlorid mit  $\beta$ -Naphthylamin austretende Salzsäuregas die Bildung des  $\beta$ -Dinaphtylamins verursacht habe.

In der That stellte es sich heraus, dass geschmolzenes  $\beta$ -Naphthylamin bei  $170$ – $190^{\circ}$  durch Salzsäuregas unter Bildung von Salmiak quantitativ in das  $\beta$ -Dinaphtylamin verwandelt wird.

Das in starkem Strome eingeleitete Gas wurde vollkommen absorhirt, und nach etwa 10 Minuten erstarrte die Masse. Dieselbe wurde mit heissem Wasser gewaschen und in viel siedendem Alkohol gelöst; es schieden sich daraus stark glänzende, silberweisse Blättchen vom Schmelzpunkt  $170.5^{\circ}$ . Dieselben haben alle Eigenschaften des  $\beta$ -Dinaphtylamins. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{20}H_{15}N$		Gefunden
C	89.22	89.93 pCt.
H	5.58	5.69 »
N	5.20	5.12 »
100.00		

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1595.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2029.

Es genügt übrigens, die von Salmiak befreite Schmelze einige Male mit wenig heissem Alkohol auszuziehen; der noch ungelöst gebliebene Theil besteht aus völlig reinem  $\beta$ -Dinaphtylamin in Form kleiner Schöpfchen.

Offenbar ist beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes  $\beta$ -Naphtylamin das Dinaphtylamin dadurch entstanden, dass 1 Molekül gebildetes salzsaures  $\beta$ -Naphtylamin sich mit 1 Molekül der unveränderten Base unter Austritt von Salmiak verband.

Die analoge Reaction war beim  $\alpha$ -Naphtylamin bereits bekannt; dasselbe bildet mit seinem Chlorwasserstoffsalt bei  $150^\circ$  in zugeschmolzenen Röhren  $\alpha$ -Dinaphtylamin. Indess gelingt es nicht, durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in geschmolzenes  $\alpha$ -Naphtylamin das  $\alpha$ -Dinaphtylamin zu erhalten; es wird nur das salzsaure Salz gebildet. Dasselbe findet beim Anilin und *p*-Toluidin statt.

Würzburg, Universitätslaboratorium, am 8. Juni 1885.

### 323. A. Ladenburg: Ueber synthetische Pyridin- und Piperidinbasen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Die Untersuchung der aus Pyridin-Propyljodür und -Isopropyljodür durch Erhitzen auf  $290^\circ$  entstehenden Basen, über deren Resultate schon einige vorläufige Mittheilungen gemacht wurden, habe ich nun in grösserem Maassstab wieder aufgenommen, um einige wichtige, früher unklar gebliebene Punkte aufzuhellen. Vor Allem bedurften die Oxydationsprodukte, die damals erhalten worden waren, nähere Aufklärung.

Früher war nämlich gezeigt worden, dass beim Erhitzen der Pyridinammoniumjodüre, neben jodwasserstoffsauerm Pyridin, die Jodhydrate zweier isomerer substituierter Pyridinbasen gebildet werden, die durch ihre verschiedenen Siedepunkte getrennt wurden. Beide Basen lieferten aber bei der Oxydation  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure, bei der höher siedenden Base konnte daneben noch eine kleine Menge von Picolinsäure isolirt werden. Deshalb wurde damals die niedriger siedende Base als der  $\gamma$ -Reihe, die höher siedende Base als der  $\alpha$ -Reihe zugehörig angesehen. Es war aber ganz klar und wurde auch damals ausgesprochen, dass eine vollständige Trennung der Basen durch

fractionirte Destillation nicht gelungen war. Eine solche wurde aber jetzt angestrebt und ist auch, wie es scheint, vollständig möglich geworden durch Ueberführung der durch vielfache Destillationen möglichst getrennten Basen in die Platindoppelsalze, durch Umkrystallisiren der letzteren bis zum constanten Schmelzpunkt und Zerlegung der reinen Doppelsalze.

Bei der Oxydation der niedriger siedenden Base wurde jetzt nur Picolinsäure, bei der Oxydation der höher siedenden Base nur Isonicotinsäure erhalten<sup>1)</sup>. Daraus geht hervor, dass ich jetzt reine Basen in Händen hatte, gleichzeitig aber auch, dass, entgegen meinen früheren Annahmen, die niedriger siedende Base in die  $\alpha$ -Reihe, die höher siedende Base in die  $\gamma$ -Reihe gehört.<sup>2)</sup>

Dadurch wurde eine erneute Untersuchung dieser Basen nothwendig, die auch bereits fast vollständig durchgeführt ist.

Dabei hat sich nun gezeigt, dass weder die  $\alpha$ -Base aus Propylpyridinjodür noch die aus Isopropylpyridinjodür mit dem Conyriu identisch ist. Das letztere war zum Zweck der Vergleichung aus Coniin dargestellt worden und nach der Trennung von diesem auch noch durch Verwandlung in das Platindoppelsalz und Regeneration aus letzterem gereinigt worden. Nun aber muss das Conyriu, da es durch Oxydation Picolinsäure liefert, entweder als  $\alpha$ -Propyl- oder  $\alpha$ -Isopropylpyridin angesehen werden. Die Verschiedenheit desselben von den oben erwähnten beiden Basen liess sich nur durch 2 Hypothesen erklären:

1. Das Conyriu war optisch activ und eine der synthetischen Propylpyridine stellte die inactive Modification desselben dar.

2. Die beiden synthetischen der  $\alpha$ -Reihe zugehörigen Basen aus Propyl- und aus Isopropylpyridinjodür waren identisch.

Die letztere Annahme hatte deshalb eine gewisse Wahrscheinlichkeit, weil die Eigenschaften der nach der Reinigung erhaltenen Basen nahe übereinstimmend gefunden wurden. Ich habe daher diese Hypothese durch Darstellung einer grösseren Zahl von Derivaten zu beweisen resp. zu widerlegen gesucht und bin schon heute in der Lage, die Richtigkeit dieser zweiten Hypothese, wie ich glaube, bestimmt darzuthun.

<sup>1)</sup> Die Erklärung für meinen früheren Irrthum liegt darin, dass ich zuerst die niedriger siedende Base oxydirte und nachdem ich so  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure erhalten hatte, nicht nach einer zweiten Säure suchte. Als ich später bei der Oxydation der höher siedenden Base wieder dieselbe Säure erhielt, gab ich mir die grösste Mühe, daneben eine zweite Säure zu finden, was mir dann auch gelang.

<sup>2)</sup> Was hier für die Propylreihe erwiesen wurde, gilt wohl auch für die Aethylreihe, wie ich demnächst zeigen werde.

Ohne auf die Einzelheiten meiner Untersuchung, die ich mir für später vorbehalte, einzugehen, will ich hier durch eine Zusammenstellung von Thatsachen eine objective Würdigung meiner Ansicht ermöglichen.

	Aus Propyljodür	Aus Iso-propyljodür
Siedepunkt der $\alpha$ -Base . . . . .	158—159°	158.5—159.5°
Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes derselben	169—170°	169°
Siedepunkt der hydrirten $\alpha$ -Base . . . . .	159.5°	160°
Schmelzpunkt des Chlorhydrats derselben . .	208°	210°
» » Platinsalzes derselben . . . . .	193.5°	193°
» » Bromhydrats derselben . . . . .	230°	233°
» » Jodhydrats derselben . . . . .	242°	243°
» » Jodcadmiumdoppelsalzes derselben	132°	133°
Siedepunkt der $\gamma$ -Base . . . . .	177—178°	176—180°
	aus dem Platinsalz isolirt	durch Fractioniren gereinigt
Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes derselben	203°	203—204°

Ich bemerke weiter, dass ich der Güte des Hrn. Prof. Hiortdahl in Christiania die krystallographischen Bestimmungen der Platindoppelsalze und Jodcadmiumdoppelsalze der  $\alpha$ -Piperidinbasen verdanke und dass auch hier sich die entsprechenden Verbindungen aus Propyl- und aus Isopropyljodür als durchaus identisch erwiesen haben: Die Platindoppelsalze bilden monokline Prismen mit dem Achsenverhältniss  $a : b : c = 0.9769 : 1 : 1.3848$ . Die Jodcadmiumsalze sind auch monoklin. Das Achsenverhältniss ist

$$a : b : c = 2.0289 : 1 : 1.0054.$$

Es kann somit kein Zweifel bleiben, dass die aus Propyl- und aus Isopropylpyridinjodür erhaltenen Basen identisch sind und zwar darf diese Base, wenn man sich der von Gustavson<sup>1)</sup> und der von Kekulé und Schrötter<sup>2)</sup> erhaltenen Resultate erinnert, als Isopropylpyridin angesehen werden. Daraus folgt dann weiter, dass Conyryn  $\alpha$ -Propylpyridin und Coniin  $\alpha$ -Propylpiperidin ist.

Mein Bestreben ging nun dahin, das  $\alpha$ -Propylpiperidin darzustellen. Der Versuch, durch Erhitzen von Pyridinallyljodür  $\alpha$ -Allylpyridin zu gewinnen und dieses zu hydriren, schlug fehl, da auch hier direct  $\alpha$ -Isopropylpyridin gewonnen wird. Es findet also Wasserstoffaufnahme und Umlagerung der zunächst entstandenen Propylverbindung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1251.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 2279.

in Isopropylverbindung statt. Es galt daher, die Wasserstoffentwicklung, die offenbar in der Zersetzung freiwerdender Jodwasserstoffsäure ihren Grund hatte, zu verhindern. Ich habe dies sowohl durch Zusatz von Jodsäure als auch durch Anwendung von Allylbromür an der Stelle von Allyljodür zu erreichen gesucht, ohne bisher brauchbare Resultate zu erhalten. Doch werden diese Versuche fortgesetzt.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Stöhr, sage ich für seine wesentliche Hülfe verbindlichen Dank.

324. A. Ladenburg und C. F. Roth: Ueber ein neues  
Lutidin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Aus der Fraction 174—176° der Thierölbasen wurde durch Platinchlorid ein neues — ein drittes — Lutidin abgeschieden. Zu einer stark salzsauren Lösung des betreffenden Basengemenges wurde Platinchlorid hinzugefügt. Es fällt sofort ein voluminöses krystallinisches Platindoppelsalz von dunkel orangegelber Farbe, welches in etwa 30 Theilen Wasser löslich ist. Dasselbe ist leicht zersetzlich, weshalb beim Umkrystallisiren sehr grosser Salzsäurezusatz angewandt werden muss. Und dennoch erscheinen die an das Filter anliegenden Krystalle missfarben, und um so mehr, je länger sie im feuchten Zustande mit dem Filtrirpapier in Berührung blieben. Daher ist ein möglichst schnelles Absaugen der Mutterlauge und Auswaschen mit Aetheralkohol geboten. Das umkrystallisirte Chloroplatinat besitzt eine ganz charakteristische Farbe, die wohl am besten mit »broncefarben« bezeichnet werden kann.<sup>1)</sup> Es bildet stark lichtbrechend zarte, kurze Nadelchen, wenn es aus nicht zu concentrirter Lösung auskrystallisirt. Aus concentrirten Lösungen fällt es in schiefen, lanzettförmigen Täfelchen oder Prismen aus. Erhitzt, bräunt es sich gegen 200° und zersetzt sich dann allmählich.

<sup>1)</sup> Diese Farbenveränderungen beruhen vielleicht auf der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen. Aus jetzt erhaltenen, besser gereinigten Thierölbasen haben wir ein orangegelbes Platinsalz von denselben Eigenschaften, aber weit weniger leicht zersetzlich, erhalten.

Die Platinbestimmung aus 0.4388 g Substanz lieferte 0.1368 g Platin.

Auf die Formel  $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
Pt	31.20	31.21 pCt.

Die Elementaranalyse des Platindoppelsalzes mit 0.2432 g Substanz lieferte  $CO_2 = 0.2360$  g,  $H_2O = 0.0702$  g.

Für die Formel  $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden.
C	26.81	26.46 pCt.
H	3.25	3.25 »

Durch Zerlegen des Chloroplatinats mittelst Schwefelwasserstoff erhielten wir das Chlorhydrat der Base, aus welchem die Base selbst durch Kalihydrat abgeschieden werden kann. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und besitzt den charakteristischen Geruch der Lutidine. Allerdings nicht in dem Maasse, wie die vorherbeschriebenen Lutidine, deren Geruch penetrant genannt werden kann.

Unser vorliegendes Lutidin ist selbst in kaltem Wasser nicht leicht löslich. Erst nach einigem Schütteln löst es sich scheinbar, scheidet sich aber zum grossen Theile nach längerem Stehen der Lösung wieder auf der Oberfläche derselben ab. In warmem Wasser ist es noch weniger löslich, da sich seine wässrige Lösung bereits bei Handwärme trübt. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform löst sich das Lutidin beinahe in jedem Verhältniss. Sein Siedepunkt liegt zwischen  $174-176^\circ$ .

Die Dampfdichtebestimmungen des Lutidins gaben keine guten Resultate, da sie aber genau übereinstimmen, führen wir sie an, zumal die Fehlerquelle von einer Spur Wasser herrühren kann, welches die Base ungemein begierig festhält.

Dampfdichte	Gefundene Dichte	Berechnete Dichte
I) 0.0471 g Substanz	101	107
II) 0.0470 » »	101	

Analyse der Base:

0.1900 g Substanz gaben 0.5455 g Kohlensäure und 0.1436 g Wasser.

0.2032 g Substanz lieferten 23.8 ccm Stickstoff.

Darnach waren

	Gefunden		Für $C_7H_9N$ berechnet
	I.	II.	
C	78.30	78.38	78.50 pCt.
H	8.39	8.49	8.42 »
N	13.54	—	13.10 »



Ihr specifisches Gewicht bei 0° auf Wasser von 4° bezogen ist = 0.9861 g.

Sehr charakteristisch sind das Chlor- und Bromhydrat dieses Lutidins.

Concentrirte  $\text{HNO}_3$ -wasserstoffsäure erzeugt, mit demselben zusammengbracht, ein sofort in feinen, zarten, farblosen Nadelchen ausfallendes Chlorhydrat. Im Ueberschuss von Salzsäure ist das Chlorhydrat wieder löslich; auch in Wasser löst es sich sehr leicht. Es ist nicht hygroskopisch, färbt sich aber in Lösung, namentlich in salzsaurer, und schneller noch beim Erwärmen roth.

Das Bromhydrat entsteht bei Zusatz von rauchender Bromwasserstoffsäure zu der Base. Es bildet längere, derbere Nadeln als das Chlorhydrat; es ist schwerer löslich und färbt sich nicht, auch nicht beim Erwärmen in saurer Lösung.

Um die den Krystallen des Bromhydrats anhaftende Bromwasserstoffsäure zu entfernen, wurde es bei 100—105° längere Zeit erwärmt, wobei die prächtigen, stark lichtbrechenden Nadeln nichts von ihrem Glanze einbüßten. Sie färbten sich schwach gelblich, und es scheint, als ob sich das Bromhydrat bei angeführter Temperatur dissociire, da ein schwacher Geruch von Lutidin zu bemerken war und auch die späteren Analysen unbrauchbare Resultate lieferten. Die Annahme von Dissociation lässt auch erklären, dass sich bei der Schmelzpunktbestimmung des Bromhydrats an den kälteren Wandungen des Capillarröhrchens zarte, stark lichtbrechende Nadelchen absetzten.

Ein Schmelzpunkt des Bromhydrats war nicht zu beobachten, da es sich zwischen 180 und 190° bräunlich färbt, bei 200° zusammensintert und bei 230° zu verkohlen beginnt.

Mit Pikrinsäure und Ferrocyankalium entstehen keine schwerlöslichen Salze. Durch Goldchlorid wird die salzsaure Lösung sofort milchig getrübt, doch lässt sich das Golddoppelsalz nicht abscheiden, da es alsbald missfarbig wird und Gold abscheidet.

Es blieben uns zur Oxydation der Base nur wenige Gramm übrig. Wir verfahren wie früher, erhielten aber kaum eine Spur Säure. Das Permanganat wirkte sehr heftig und verbrannte wohl die Hauptmenge der Base. Wir erhielten eine sehr geringe Menge eines krystallinischen schwer löslichen, blauen Kupfersalzes, aus dem wir nur Spuren einer leicht löslichen, in farblosen Nadeln krystallisirenden Säure isoliren konnten.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir hier mittheilen, dass das jüngst (diese Berichte XVIII, 914) von uns beschriebene  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidin identisch ist mit dem von Hantzsch synthetisch gewonnenen und schon vor

einigen Monaten beschriebenes Lutidin (diese Berichte XVII, 2903). Hr. Prof. Hantzsch, dem wir unsere Vermuthung der Identität beider Basen mittheilten, war so gütig, uns einige seiner Präparate zu senden und die Angaben über die Eigenschaften der Base und ihrer Derivate nochmals zu controliren, so dass wir heute in der Lage sind, die Identität beider mit Bestimmtheit darzuthun.

	nach Hantzsch	nach Ladenburg und Roth
Siedepunkt der Base . . . . .	155—156°.	157°.
Quecksilberdoppelsalz . . . . .	Seideglänzende Nadeln, die bei 129° schmelzen.	Ebenso.
Platindoppelsalz . . . . .	Orangefarbene Tafeln, die bei 217° schmelzen.	Goldgelbe Tafeln, die bei 219—220° schmelzen. <sup>1)</sup>
Golddoppelsalz . . . . .	Krystallisirt schwierig.	Kurze, stumpfe Prismen.
Pikratin . . . . .	Feine Nadeln, die bei 181° schmelzen.	Nadeln, die bei 179° schmelzen.

Interessant und wichtig ist, dass Hantzsch die von ihm entdeckte Base ebenso wie wir, aber aus ganz anderen Gründen, als eine  $\alpha$ - $\gamma$ -Verbindung beschreibt, ein Zeichen, dass die Ortsbestimmungen in der Pyridinreihe nun doch einen gewissen Grad von Sicherheit erlangt haben.

Endlich mag hier erwähnt werden, dass unsere Vermuthung, die durch Oxydation aus diesem Lutidin gewonnene  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidinsäure sei mit Böttinger's Pyridindicarbonsäure identisch, durch die inzwischen erschienenen Mittheilungen von Voigt (Ann. 228, 54) nur an Wahrscheinlichkeit gewonnen haben. Es bleiben allerdings noch kleine Differenzen in den Angaben, die aber bei directer Vergleichung wohl verschwinden werden.

<sup>1)</sup> In unserer früheren Mittheilung war durch ein Versehen der Schmelzpunkt des Platinsalzes zu 230° angegeben worden.

## 325. W. Merck: Ueber Benzoyl-Ecgonin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem neuen chem. Universitätslaboratorium zu Kiel.]  
(Eingegangen am 12. Juni.)

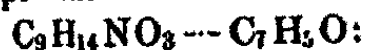
Von der Firma E. Merck in Darmstadt erhielt ich einen Körper zur Untersuchung, der als Nebenproduct bei der Gewinnung des Cocains gewonnen war. Er löst sich leicht in Wasser, nicht ganz so leicht in Alkohol und ist fast unlöslich in Aether. Aus der heiss bereiteten, sehr concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt er in farblosen, flachen Säulchen aus, die beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade matt werden und wahrscheinlich Krystallwasser verlieren. Die Lösung reagiert sehr schwach sauer.

Der Körper schmilzt, bei vorsichtigem Erhitzen, unter Bräunung bei 188.5—189°. Schon beim Erwärmen im offenen Röhrchen mit concentrirter, rauchender Salzsäure spaltet er sich, und seine Lösung scheidet nach dem Erkalten matt glänzende Blättchen ab.

Um die Spaltungsproducte näher zu untersuchen, wurden einige Gramm der Substanz im geschlossenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Die salzsaure Lösung wurde nach dem Erkalten von den entstandenen Krystallen getrennt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und als Benzoëssäure erkannt. Die salzsaure Lösung gab, nach dem Schütteln mit Aether, im Vacuum leicht lösliche, durchsichtige, tafelförmige Krystalle. Dieselben wurden mit feuchtem Silberoxyd behandelt und ergaben eine Base, die, nach dem Schmelzpunkte und den von Lossen<sup>1)</sup> angegebenen Reactionen als Ecgonin erkannt wurden.

Namentlich lieferte der Körper das in Wasser ungemein lösliche, durch Alkohol fällbare Platindoppelsalz, ein leicht lösliches, krystallinisches Goldsalz und ein schwer lösliches, sofort krystallisirendes Perjodid. Ich habe ausserdem noch ein krystallinisches, ziemlich leicht lösliches Pikrat erhalten.

Die Analysen des ursprünglichen, bei 110° getrockneten Präparates, sowie seine Zersetzungsproducte führen zu der Formel



es ist Ecgonin, in dem ein Wasserstoffatom durch Benzoyl ersetzt ist.

	Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4$
	I.	II.	III.	
C	66.29	66.14	—	66.09 pCt.
H	6.67	6.84	—	6.57 >
N	—	—	5.17	4.84 >

Die Untersuchung über diesen Körper wird fortgesetzt.  
Kiel, den 10. Juni 1885.

<sup>1)</sup> Lossen, Ann. Chem. Pharm. 133, 351.

326. Ferd. Tiemann: Ueber Glucovanillin und Glucovanillylalkohol.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXIV.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit K. Reimer dargethan<sup>1)</sup>, dass bei der Oxydation des Coniferins mit Kaliumpermanganat ein nach der Formel  $C_{14}H_{18}O_9 + H_2O$  zusammengesetztes, leicht krystallisirbares, kohlenstoffärmeres Glucosid entsteht, welches durch verdünnte Mineralsäuren sowie Emulsin in Zucker und Vanillinsäure gespalten wird und daher Zuckervanillinsäure genannt worden ist. Da in dem betreffenden Glucosid, wie neuere Versuche bestätigt haben, unzweifelhaft ein Rest des Traubenzuckers in der durch die Formel  $C_6H_3(C\overset{1}{O}H)(O\overset{2}{C}H_3)(OC_6H_{11}\overset{4}{O}_5)$  veranschaulichten Weise mit einem Rest der Vanillinsäure verbunden ist, schlage ich vor, den früheren Namen Zuckervanillinsäure durch den die chemische Natur der Substanz genauer bezeichnenden Namen Glucovanillinsäure zu ersetzen.

Bereits in der angezogenen Veröffentlichung ist darauf hingewiesen worden, dass durch eine entsprechend gemässigte Oxydation aus dem Coniferin ausser der Glucovanillinsäure noch ein anderes kohlenstoffärmeres Glucosid, das Glucovanillin  $C_6H_3(C\overset{1}{O}H)(O\overset{2}{C}H_3)(OC_6H_{11}\overset{4}{O}_5)$ , zu erhalten sein muss. Die thatsächliche Bildung auch der letzteren Verbindung bei der Oxydation des Coniferins mit Kaliumpermanganat ergibt sich schon daraus, dass die von dem Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit erst, nachdem man sie einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, d. h. darin vorhandene Glucoside zerlegt hat, Vanillin an Aether abgibt, allerdings immer gleichzeitig mit Vanillinsäure, welche von der Spaltung der meist in überwiegender Menge gebildeten Glucovanillinsäure herrührt. Dampft man, ohne mit Schwefelsäure zu versetzen, die betreffende Flüssigkeit zur Trockne, so erhält man bei dem Ausziehen des Rückstandes mit wenig absolutem Alkohol eine Lösung, aus welcher Aether ein Gemisch von glucovanillinsaurem Kalium und Glucovanillin fällt. Glucovanillin lässt sich daraus nur äusserst schwierig abtrennen. Die Reindarstellung desselben ist leichter auf folgendem Wege<sup>2)</sup> zu erreichen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 515.

<sup>2)</sup> Die Grundzüge des beschriebenen Verfahrens sind bereits durch ein von den Herren Haarmann und Reimer in Holzminden genommenes Patent (D. P. 27992 vom Jahre 1883, diese Berichte XVIII, 392) bekannt geworden.

Glucovanillin,  $C_8H_8(COH)(OCH_3)(OC_6H_{11}O_5)$ .

Man löst 10 Theile Coniferin in 200 Theilen Wasser und setzt dazu allmählich und unter Umrühren eine Auflösung von 8 Theilen Chromsäureanhydrid in etwa 100 Theilen Wasser. Die Mischung, welche sich nach kurzer Zeit dunkel färbt, wird fünf Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Man fügt danach gefälltes Bariumcarbonat hinzu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, wodurch alles Chrom als Chromoxydhydrat gefällt wird. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich nach dem Eindampfen und Erkalten das Glucovanillin als dunkelbraun gefärbte, zum Theil körnig krystallinische, zum Theil gelatinöse Masse ab, während glucovanillinsaures Baryum in Lösung bleibt. Man saugt die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Substanz ab und verreibt die letztere mit wenig kaltem Wasser. Dabei gehen die färbenden Verunreinigungen zum grösseren Theil in Lösung. Das ungelöst bleibende Glucovanillin wird unter Zusatz von Thierkohle wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt und so im chemisch reinen Zustande gewonnen.

Dieses Verfahren, so einfach es erscheint, giebt gleichwohl nur bei der Verarbeitung etwas grösserer Mengen von Coniferin befriedigende Resultate. Bei der Umwandlung kleiner Mengen von Coniferin in Glucovanillin schlägt man zweckmässiger den folgenden Weg ein:

Man bewirkt die Oxydation des Coniferins, sowie die Abscheidung des Chroms aus der Lösung genau auf die oben beschriebene Weise und dampft die von dem Chromoxydhydrat und überschüssigem Bariumcarbonat abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade ein, bis sie anfängt, Syrupconsistenz anzunehmen. Man fügt sodann absoluten Alkohol hinzu, wodurch glucovanillinsaures Baryum und Verunreinigungen gefällt werden. Das Filtrat davon wird wieder eingedampft, so lange ein erneuter Zusatz von absolutem Alkohol nur die Abscheidung eines Gerinnsels und nicht das Zusammenballen des Syrups zu Klumpen veranlasst. Die von ausgeschiedenen Verunreinigungen abfiltrirte Lösung des Rückstandes in wenig absolutem Alkohol wird fractionirt mit wasserfreiem Aether gefällt. Dabei scheidet sich zunächst unreines, meist gelb gefärbtes, an der Luft zerfliessendes Glucovanillin aus. Die späteren Fällungen sind weiss; sie werden krystallinisch und luftbeständig, wenn man sie einige Stunden mit der alkohol-ätherischen Lösung in Berührung lässt. Sie bestehen aus nahezu reinem Glucovanillin. Die davon abfiltrirte Lösung hinterlässt bei dem Abdestilliren des Alkoholäthers einen geringen Rückstand von sehr reinem, krystallinischem Glucovanillin. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene krystallinische und luftbeständige Glucovanillin ist unlöslich in Aether, ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger löslich in Alkohol und scheidet sich beim Um-

krystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen, bei  $192^{\circ}$  schmelzenden Nadeln aus, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Es zeigen jedoch nur absolut reine Präparate den angegebenen Schmelzpunkt. Das Glucovanillin schmilzt um zehn und mehrere Grade niedriger, so lange andere Producte der Oxydation des Coniferins davon nicht vollständig getrennt worden sind. Gut krystallisirte Specimina von Glucovanillin, welche trotz wiederholten Umkrystallisirens constant um ca.  $8^{\circ}$  niedriger schmolzen, haben bei der Elementaranalyse wiederholt sehr genaue Zahlen geliefert. Für die Charakterisirung des Glucovanillins bietet daher die Schmelzpunktbestimmung, solange nicht völlig reine Präparate vorliegen, keinen Anhaltspunkt dar.

Das Glucovanillin wird von Emulsin und verdünnter Schwefelsäure leicht in Traubenzucker und Vanillin gespalten. Glucovanillin reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte und bei gelindem Erwärmen nicht; man kann daher den Zerfall desselben in Vanillin und Traubenzucker durch Fehling'sche Lösung constatiren. Eine Lösung von Glucovanillin, welche man nur wenige Secunden mit einer verdünnten Mineralsäure erwärmt hat, bewirkt nach dem Versetzen mit Alkalilauge in Fehling'scher Lösung sofort eine Abscheidung von Kupferoxydul. Glucovanillin giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine charakteristische Reaction, es wird davon bei gewöhnlicher Temperatur mit hellgelber Farbe aufgenommen. Das Glucosid verliert sein Krystallwasser vollständig durch Trocknen bei  $100^{\circ}$ .

Krystallwasserbestimmung:

Ber. für $C_{14}H_{18}O_8 + 2H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 10.27	10.38 pCt.

Elementaranalyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$C_{14}$	168	53.50	53.50	53.67 pCt.
$H_{18}$	18	5.73	5.89	5.83 >
$O_8$	128	40.77	—	— >
	314	100.00.		

Glucovanillin wird von verdünnter Chamäleonlösung zu Glucovanillinsäure oxydirt; Natriumamalgam bewirkt die nachstehend beschriebene Umwandlung:



Wenn man 6 Theile Glucovanillin in ca. 100 Theilen Wasser löst und in die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach dreiprocentiges Natriumamalgam einträgt, so dass während fünf bis sechs Tagen eine langsame Wasserstoffentwicklung stattfindet, so vollzieht

sich die Reduction der Aldehydgruppe  $\text{COH}$  zu der Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  in durchaus regelmässiger Weise. Behufs Isolirung des gebildeten Glucovanillylalkohols wird die alkalische, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von unzersetztem Natriumamalgam abfiltrirt, genau mit Salzsäure bezw. verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und auf ein geringes Volum eiugedampft. Fügt man alsdann starken Alkohol hinzu, so scheidet sich der grösste Theil des in der Lösung befindlichen Kochsalzes bezw. Natriumsulfats ab. Aus der davon abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit wird durch Aether der Rest des Mineralsalzes gleichzeitig mit färbenden Verunreinigungen gefällt. Man wartet, bis die Fällung sich vollständig abgesetzt hat, filtrirt und dampft das alkoholisch-ätherische Filtrat zur Trockne. Der dabei zurückbleibende Glucovanillylalkohol wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Der Glucovanillylalkohol wird so in weissen Nadeln erhalten, welche leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger löslich in Alkoholäther und nahezu unlöslich in Aether sind. Bei dem vorstehenden Reinigungsverfahren darf man die alkoholische Lösung nicht allzu concentrirt wählen, da sonst ein Theil des Glucovanillylalkohols sich auf Zusatz von Aether gleichzeitig mit den erwähnten, färbenden Verunreinigungen abscheidet. Die Löslichkeit des Glucovanillylalkohols und verwandter Glucoside in Wasser wird durch geringe Mengen beigemengter Zersetzungsproducte dieser Glucoside, und zumal beigemengten Traubenzuckers, in stärkster Weise beeinflusst. Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit der betreffenden Glucoside in Wasser ab und ihre Krystallisationsfähigkeit zu, jemehr es gelingt, die letzten Spuren der erwähnten, häufig hartnäckig anhaftenden Beimengungen davon zu trennen.

Der Glucovanillylalkohol schmilzt um  $120^\circ$  und krystallisirt mit 1 Molekül Wasser. Es lässt sich das Krystallwasser durch Trocknen der Verbindung über concentrirter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume oder durch Erhitzen auf  $60-80^\circ$  nicht vollständig austreiben. Steigert man die Temperatur höher, so tritt eine weitergehende Zersetzung des Glucosids ein. Dasselbe ist daher im krystallwasserhaltigen Zustande der Elementaranalyse unterworfen worden, wobei sich die folgenden Zahlen ergeben haben:

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.
$\text{C}_{14}$	168	50.29	50.24	50.66 pCt.
$\text{H}_{22}$	22	6.59	7.24	6.83 >
$\text{O}_8$	144	43.12	—	— >
	334	100.00.		

Der Glucovanillylalkohol reducirt im reinen Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung ebensowenig wie das Glucovanillin. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Glucovanillyl-

alkohol mit prachtvoll rothvioletter Farbe gelöst und verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie das Coniferin, das mit dem genannten Reagens eine noch intensivere, etwas mehr ins Blaue spielende, violette Farbenreaction giebt. Beide Glucoside sind leicht durch ihr verschiedenes Verhalten gegen eine gesättigte Auflösung von Phenol in heisser, concentrirter Salzsäure zu unterscheiden. Diese Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz einiger Körnchen Coniferin intensiv blau, während Glucovanillylalkohol darin eine helle, missfarbige Trübung hervorruft.

Der Glucovanillylalkohol wird durch Emulsin in Traubenzucker und Vanillylalkohol,  $C_8H_8(CH_2OH)(OCH_3)(OH)$ , gespalten, welche letztere Verbindung auf diesem Wege unschwer in reinem Zustande erhalten werden kann. Behufs Darstellung des Vanillylalkohols werden ca. 5 g Glucovanillylalkohol mit 50–60 ccm Wasser übergossen. Man fügt etwa 0.5 g Emulsin hinzu und überlässt die Flüssigkeit bei einer Temperatur von 30–40° während vier bis fünf Tagen sich selbst. Den dabei abgespaltenen Vanillylalkohol schüttelt man mit Aether aus und gewinnt ihn im reinen Zustande, indem man den durch Abdampfen des Aethers erhaltenen Rückstand mit wenig Wasser wäscht und aus Benzol umkrystallisirt. Die so bereitete Verbindung bildet glänzende, weisse Nadeln, schmilzt etwas höher als früher<sup>1)</sup> angegeben, nämlich bei 115°, zeigt im Uebrigen die in früheren Veröffentlichungen<sup>2)</sup> mitgetheilten Eigenschaften und giebt namentlich mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe charakteristische Farbenreaction wie der Glucovanillylalkohol.

Elementaranalyse des Vanillylalkohols:

	Theorie		Versuch
C <sub>8</sub>	96	62.33	61.98
H <sub>10</sub>	10	6.49	6.97
O <sub>3</sub>	48	31.18	—
	154	100.00.	



Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Lösungen des Vanillins wird Hydrovanilloin,  $C_{16}H_{18}O_6$ , neben Vanillylalkohol gebildet.<sup>3)</sup> Das Auftreten eines sich vom Hydrovanilloin ableitenden Glucosids ist bei der beschriebenen Reduction des Glucovanillins niemals beobachtet worden.

Glucovanillin und Glucovanillylalkohol drehen ebenso wie Glucovanillinsäure, Coniferin, Helicin und Salicin die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links. Herr Geh. Rath H. Landolt hat die Güte gehabt, das specifische Drehungsvermögen von Salicin, Helicin, Coni-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 415.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1126 und loc. cit.

<sup>3)</sup> Siehe die soeben citirten Abhandlungen.



ferin und Glucovanillin mittelst der vortrefflichen Polarisationsapparate der landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin vergleichsweise bestimmen zu lassen. Herr Dr. Rudolph Wegscheider, welcher diese Versuche ausgeführt hat, macht mir darüber die folgenden Mittheilungen.

»Die Beobachtungen sind sämmtlich in einer Röhre von 440.33 mm Länge bei 20° im Natriumlicht gemacht worden. Die bezüglichen Versuche haben zu den nachstehenden Ergebnissen geführt:

Substanz	B e o b a c h t e t			Daraus berechnet [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup>
	Procent- gehalt der Lösung	Dichte der Lösung d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Drehungs- winkel	
Salicin . . . . .	4.9880	1.01352	— 13.786	— 62.56
Helicin . . . . .	1.3509	1.00842	— 3.620	— 60.43
Coniferin . . . . .	0.6213	0.99980	— 1.330	— 66.90
Glucovanillin . . . . .	0.8958	1.00112	— 3.500	— 83.63

Procentgehalt der Lösung und der Ausdruck [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> beziehen sich in allen Fällen auf krystallwasserfreie Substanz.«

Ich bin den Herren H. Landolt und R. Wegscheider zu grossem Danke verpflichtet.

Nach den im hiesigen Laboratorium mittelst eines weniger vollkommenen Halbschattenapparats gemachten Beobachtungen übertrifft das optische Drehungsvermögen der Glucovanillinsäure das des Glucovanillins. Die Linksdrehung des Glucovanillylalkohols bleibt dagegen hinter der des Glucovanillins etwas zurück, ist aber stärker als die des Coniferins. Die betreffenden Beobachtungen sollen mittelst grösserer Apparate controlirt und die so festgestellten Zahlen später veröffentlicht werden.

Schliesslich unterlasse ich nicht, den Herren Dr. Julius Oppermann und Alfred Kees, welche mich bei Ausführung der beschriebenen, zum Theil bereits vor längerer Zeit angestellten Versuche unterstützt haben, an dieser Stelle verbindlich zu danken.

**327. Robert Schiff: Ueber einige physikalische Eigenschaften des Thiophens.**

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

Während die Chemie des Thiophens einer raschen Entwicklung entgegengeht, ist das physikalische Verhalten dieses so interessanten Körpers bisher unberücksichtigt geblieben. Ich habe versucht diese Lücke theilweise anzufüllen. Das Thiophen wurde dargestellt nach der Methode von Volhard und Erdmann<sup>1)</sup> durch Destillation eines Gemisches von bernsteinsaurem Natrium und dreifach Schwefelphosphor. Die Ausbeute ist recht gut, und ist das Product nach den üblichen Reinigungen und längerem Kochen über Natrium leicht chemisch rein zu erhalten. Mein ganzer Vorrath siedete constant zwischen 83.9—84.2° C. (corr.). Barometerstand auf Null reducirt = 755.7 mm. Als definitiver Siedepunkt ist 84—84.1° zu betrachten. Eine Verbrennung der Substanz zur Prüfung auf ihre Reinheit ergab:

Substanz: 0.5712 g      CO<sub>2</sub> 1.1946 g      H<sub>2</sub>O 0.2410 g

	Gefunden	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S
C	57.03	57.14 pCt.
H	4.69	4.76 »

Die Ausdehnung des Thiophens wurde aus einer Reihe von Dichtebestimmungen erschlossen, welche letztere nach einer eigenthümlichen, bald zu beschreibenden Methode ausgeführt wurden. Die experimentellen Daten sind folgende:

Dichte bei 0° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 7.6509 & D_4^0 &= 1.08844 \\ P \text{ (corr.)} &= 8.3276 & V_0 &= 1.00000 \end{aligned}$$

Dichte bei 15.4° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 21.6927 & D_4^{15.4} &= 1.07047 \\ P \text{ (corr.)} &= 23.2214 & V_{15.4} &= 1.01678 \end{aligned}$$

Dichte bei 34.1° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 8.8739 & D_4^{34.1} &= 1.04843 \\ P \text{ (corr.)} &= 9.3037 & V_{34.1} &= 1.03816 \end{aligned}$$

Dichte bei 56.2° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 8.8792 & D_4^{56.2} &= 1.02165 \\ P \text{ (corr.)} &= 9.0715 & V_{56.2} &= 1.06537 \end{aligned}$$

Dichte bei 60.1° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 8.8810 & D_4^{60.1} &= 1.01668 \\ P \text{ (corr.)} &= 9.0292 & V_{60.1} &= 1.07058 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 454.

Dichte bei 72.5° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 8.8837 & D_4^{72.5} &= 1.00158 \\ P \text{ (corr.)} &= 8.8978 & V_{72.5} &= 1.08672 \end{aligned}$$

Dichte bei 79.3° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 8.8854 & D_4^{79.3} &= 0.99266 \\ P \text{ (corr.)} &= 8.8202 & V_{79.3} &= 1.09648 \end{aligned}$$

Dichte beim Siedepunkt = 84° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 7.7563 & D_4^{84} &= 0.98741 \\ P \text{ (corr.)} &= 7.6587 & V_{84} &= 1.10231. \end{aligned}$$

Molekulargewicht = 83.86.

$$\text{Molekularvolum } \frac{M}{D} = 84.93.$$

Aus den Beobachtungen bei 15.4°—56.2°—72.5° ergibt sich:

$$V_t = 1 + 0.001065179t + 0.00000152715t^2 + 0.0000000038503t^3.$$

Aus den Beobachtungen bei 34.1°—60.1°—79.3° ergibt sich:

$$V_t = 1 + 0.001049899t + 0.00000197312t^2 + 0.000000001638t^3.$$

Aus diesen beiden Ausdrücken folgt als definitive Ausdehnungsgleichung für das Thiophen:

$$V_t = 1 + 0.001057539t + 0.00000175013t^2 + 0.0000000027441t^3$$

und dessen Ausdehnungscoefficient bei t° wird ausgedrückt durch:

$$\frac{dV}{dt} = 0.001057539 + 0.00000350026t + 0.0000000082323t^2.$$

Die vorgeschlagene Gleichung führt zu folgenden Resultaten:

t	V gefunden	V berechnet
15.4	1.01678	1.01671
34.1	1.03816	1.03820
56.2	1.06537	1.06544
60.1	1.07058	1.07048
72.5	1.08672	1.08691
79.3	1.09648	1.09625

Für den Siedepunkt berechnet sich:

$$V_{84} = 1.10280 \quad D_{84} = 0.9870 \quad \frac{M}{D} = 84.96.$$

Während ich direct fand:

$$V_{84} = 1.10231 \quad D_{84} = 0.9874 \quad \frac{M}{D} = 84.93.$$

Die Capillaritätsconstanten des Thiophens wurden nach der in meiner Abhandlung:<sup>1)</sup> »Ueber die Capillaritätsäquivalente der ein-

<sup>1)</sup> Degli equivalenti capillari dei corpi Semplici. R. Accademia dei Lincei Roma. V. XIX, Juni 1884. Gazzetta Chimica XIV, 368.

fachen Körper« beschriebenen Methode gemessen und berechnet. Es bedeutet  $h_c$  die für den Meniskus corrigirte, direct gemessene Steighöhe,  $a^2$  die Steighöhe in einem Rohre von 1 Millimeter Radius.

t	$h_c$	$a^2$	$a^2$ berechnet
17.6°	17.66	6.389 mm	6.389 mm
22.6°	17.35	6.277 »	6.277 »
42.5°	16.10	5.825 »	5.831 »
48.3°	15.76	5.702 »	5.701 »
65.0°	14.74	5.333 »	5.327 »
74.0°	14.18	5.123 »	5.126 »
82.0°	13.67	4.946 »	4.947 »
84.0°	13.55	4.902 »	4.901 »

Diese Resultate lassen sich zusammenfassen in der allgemeinen Gleichung:

$$a^2 = 6.783 - 0.0224 t,$$

deren Ergebnisse in der Rubrik: » $a^2$  berechnet«, mit den gefundenen Werthen zusammengestellt sind.

Aus dieser Gleichung würde sich die kritische Temperatur annähernd berechnen zu 302.8° C., oder in absolutem Maasse  $T = 576$ .

Inwiefern diese Angabe genau ist, lässt sich leicht controliren. Nach v. d. Waals<sup>1)</sup> sind die Ausdehnungscoefficienten der einzelnen Körper in übereinstimmenden Zuständen der absoluten kritischen Temperatur umgekehrt proportional.

$$\frac{dV}{V dt} T = \frac{dV_1}{V_1 dt} T_1.$$

Als Vergleichssubstanz wähle ich das Benzol, dessen Ausdehnung nach Pisati und Paternò<sup>2)</sup> =

$$V_1 = 1 + 0.0_211836t + 0.0_6552t^2 + 0.0_7144t^3$$

und dessen absolute kritische Temperatur von Sajotschewsky<sup>3)</sup> bei 554 gefunden worden ist.

Ich wähle den 58. kritischen Grad, welcher sich berechnet

$$\text{für das Thiophen} = 61^\circ \text{ C.}$$

$$\text{» » Benzol} = 48.3^\circ \text{ C.}$$

$$\text{Thiophen: } V_{61^\circ} = 1.07164 \quad \frac{dV}{dt} = 0.00130167,$$

$$\text{Benzol: } V_{48.3} = 1.06008 \quad \frac{dV}{dt} = 0.0013376.$$

<sup>1)</sup> v. d. Waals, Continuität der gasförmigen etc. Deutsche Uebersetzung p. 152.

<sup>2)</sup> Pisati und Paternò, Gazzetta Chimica IV, p. 561.

<sup>3)</sup> Sajotschewsky, Beiblätter z. Wiedemann's Annalen III, p. 74.

Es ergibt sich somit für das Thiophen:

$$\frac{dV}{dt} \cdot \frac{T}{V} = \frac{0.00130167}{1.07164} \cdot 576 = 699.6.$$

Für das Benzol:

$$\frac{dV_1}{dt} \cdot \frac{T_1}{V_1} = \frac{0.0013376}{0.06008} \cdot 554 = 699.0.$$

Wir können der Rechnung auch eine andere Form geben. Setzen wir  $\frac{dV}{dt} = \alpha$ , so ergibt sich für die absolute kritische Temperatur der Ausdruck

$$T = T_1 \left( \frac{\alpha_1 V}{\alpha V_1} \right) = \left( \frac{0.0013376 \cdot 1.07164}{0.00130167 \cdot 1.06008} \right) 554 = 575.6$$

als absolute Temperatur, welche 302.6 gewöhnlichen Centesimalgraden entspricht, während direct 302.8° C. gefunden worden war. Das erhaltene Resultat entspricht also genau dem für das Benzol von Sajotschewsky erhaltenen Werthe.

Aus den hier angeführten Daten und der von mir gegebenen Gleichung für die Capillaritätsconstanten des Benzols<sup>1)</sup>

$$a^2 = 7.149 - 0.02387 t$$

lässt sich mittelst der Relation von v. d. Waals<sup>2)</sup>

$$\left( \frac{H}{H_1} \right)^3 = \frac{p^3 T}{p_1^3 T_1} \quad H = a^2 s,$$

welche natürlich nur für übereinstimmende Temperaturen gilt, der kritische Druck des Thiophens berechnen.

$$p = \sqrt[3]{\left( \frac{H}{H_1} \right)^3 \frac{p_1^3 T_1}{T}}.$$

Für Thiophen:

$$D_{61} = 1.0156 \quad a^2_{61} = 5.417 \text{ mm} \quad T = 576.$$

Für Benzol:

$$D_{48.3} = 0.8476 \quad a^2_{48.3} = 5.996 \text{ mm} \quad T = 554.$$

Sajotschewsky fand den kritischen Druck des Benzols = 49.5 Atm. Somit:

$$\left( \frac{H}{H_1} \right)^3 = 1.26778 \quad \frac{p_1^3 T_1}{T} = 2356.66 \quad p = 54.7 \text{ Atm.}$$

Sind die kritischen Daten für Benzol exact, so muss auch dieses ein sehr angenäherter Werth für den kritischen Druck des Thiophens

<sup>1)</sup> Degli equivalenti capillari etc. Gazzetta chimica XIV, p. 376.

<sup>2)</sup> A. a. O. p. 166.

sein. Wiederholen wir zur Controlle die Rechnung und nehmen wir den 50. kritischen Grad dazu. Derselbe ist:

Für das Thiophen = 15° C, für das Benzol = 4° C.

Für das Thiophen berechnet sich:

$$D_{15} = 1.0707 \quad a_{15}^2 = 6.447.$$

Für das Benzol:

$$D_4 = 0.8948 \quad a_4^2 = 7.054.$$

$$\left(\frac{H}{H_1}\right)^3 = 1.30317 \quad \frac{p_1^2 T_1}{T} = 2356.66 \quad p = 55.4 \text{ Atm.},$$

während wir eben bei anderen Temperaturen  $p = 54.7$  Atm. gefunden haben.

Nimmt man die bisher gewonnenen Werthe als richtig an, so ist es ein Leichtes, mittelst der allgemeinen Zustandsgleichung von v. d. Waals, das kritische Volum des Thiophens angenähert zu berechnen:

Ist also:

$$T = 576 \quad p = 55,$$

so ergibt sich

$$V = 0.0149.$$

$$a = 0.0365 \quad b = 0.00496.$$

Schliesslich stelle ich noch die Werthe für Volum, Dichte und Capillaritätsconstante  $a^2$  von 10 zu 10 Grad in eine Tabelle zusammen:

t	$V_t$	$D_t$	$a^2$
0	1.00000	1.08844	6.783 mm
10	1.01075	1.0769	6.559 »
20	1.02187	1.0651	6.335 »
30	1.03337	1.0533	6.111 »
40	1.04527	1.0413	5.887 »
50	1.05759	1.0291	5.663 »
60	1.07034	1.0169	5.439 »
70	1.08354	1.0045	5.215 »
80	1.09720	0.9920	4.991 »

Modena, 2. Juni 1885.

**Berichtigung:**

Jahrg. XVIII, No. 9, S. 1334, Z. 6 v. u. lies: »Jodjodkaliumlösung« statt »Jodkaliumlösung«.

---

Nächste Sitzung: Montag, 22. Juni 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr, im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

## Sitzung vom 22. Juni 1885.

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

Der Vorsitzende bedauert, der Versammlung einen neuen Verlust mittheilen zu müssen, von welchem die Gesellschaft durch den am 21. März erfolgten Tod des

**DR. OTTO MENDIUS,**  
in Ziegelhausen

betroffen worden ist.

Der Dahingeschiedene hat die chemische Wissenschaft mit einer Reaction beschenkt, welche seinen Namen in der dankbaren Erinnerung der Forscher wird fortleben lassen. Jeder kennt die elegante Ueberführung der Nitrile in primäre Amine durch einfache Wasserstoffzufuhr, welche Mendius entdeckt und welche noch heute die Mendius'sche Reaction genannt wird. Der glückliche Entdecker dieser Methode erläuterte dieselbe zunächst an der Blausäure, dem Aceto- und Propionitril, welche er durch Wasserstoff *in conditione nascendi* beziehungsweise in Methylamin, Aethylamin und Propylamin verwandelte, Basen, welche bereits auf anderem Wege erhalten worden waren. Indem er auch das Benzonitril in derselben Richtung untersuchte, entdeckte er das dem Toluidin — denn man kannte damals nur ein einziges — isomere Benzylamin. Im Besitze des reichen experimentalen Erwerbs, welchen die Forschung seit jenen Tagen vermittelt hat, vergegenwärtigen wir uns heute nur schwierig den Eindruck, welchen die Arbeit von Mendius zur Zeit als sie veröffentlicht wurde, im Jahre 1862, auf die Gemüther der Chemiker hervorbrachte. Sie wird stets als ein wichtiges Glied in der langen Kette von Erfahrungen erscheinen, welche zu den gegenwärtigen Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie geführt haben.

Das Gedächtniss des Dahingeschiedenen zu ehren, erheben sich die Anwesenden von ihren Sitzen.



Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Nicolaus Gerster, Zürich;  
 Harold H. Fries, Berlin;  
 Dr. J. E. Clark, Detroit;  
 S. Salzmänn,  
 Gustav Bachmann,  
 Max Büttner,  
 Otto Heinichen,  
 Johannes Kunze, } Dresden;  
 Johannes Pekrun,  
 Rudolf Ruhsam,  
 Arno Schumann,  
 Max Stein,  
 Direct. Oswald Schluttig, Loschwitz b./Dresden;  
 Dr. Guido Bodlaender, Bonn;  
 Joseph Obermeyer, Berlin;  
 Dr. Rudolph Demme, Bern;  
 Dr. Paul Mann,  
 Dr. F. W. Ludwig Kollbeck, } Freiberg;  
 Alfred J. G. Lowe, London.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Heinrich Wolff, Berlin, Wilhelmstr. 87 (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);  
 Dr. med. Lawrence Wolff, Philadelphia, 333 South 12<sup>th</sup> Str. (durch H. Kaemmerer und H. Stockmeier);  
 Wilhelm Mansfeld, } Univers.- } (durch V. Meyer  
 Ignaz Rosenberg, } Labor. } und  
 Göttingen } L. Gattermann);  
 Henry Gautier, Paris, 19 rue Lourmel (durch A. Etard und G. Bémont);  
 Apotheker Max Poppe, Bielefeld (durch E. Ostermayer und C. Wolff);  
 Carlos Gonzalez, anorg. Labor. d. techn. Hochschule Charlottenburg (durch F. Rüdorff und G. v. Knörre);  
 Georg Schmidt, Chemiker, }  
 Offenbach a./M. } (durch A. Weddige  
 Hermann Finger, Leipzig, } und L. Mennel);  
 Liebigstr. 18  
 W. R. Orndorff, Johns Hopkins University, Baltimore, Md., U. S. A. (durch Ira Remsen und H. N. Morse);

- Wilhelm Semmler, stud. chem. Breslau, Labor. d. pharm. Inst. (durch Th. Poleck und V. v. Richter);
- Otto Jessen, Hermann Klotz, Ludwig Reher, } Univers.-Laborat. Kiel } (durch F. Tiemann und A. Ladenburg);
- Wm. C. Day, State Normal College Nashville, Tenn., U. S. A. (durch E. H. Keiser und H. N. Morse);
- Dr. Heinrich Spindler, Friedrichstr., Stuttgart (durch L. Meyer und K. Seubert);
- Dr. Chr. Dralle, Ahlfeld in Hannover (durch C. Schall und V. Merz);
- P. N. Proromant, licencié ès Sciences à l'École nationale supérieure des Mines de Paris, Paris, Boulevard St. Michel (durch A. v. Baeyer und Th. Curtius).

## Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen. No. 6. 1885.
142. 3<sup>d</sup> annual report of the United States Geological Survey of the secretary of the interior. 1881—82. Washington 1883.
411. Becker, George F. Geology of the Comstock Lode and Washoe district. Washington 1882. Nebst Atlas.
148. Boletín de la academia nacional de ciencias en Córdoba (Republica Argentina) VII No. 4.
152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica scientifica e industriale. Anno primo. Disp. 6. Maggio 1885.
1567. Thoms, G. Ergebnisse einer Probe-Agrar-(Phosphorsäure) Enquête.
1758. Schiller-Wechsler, Max. Ueber die Synthese einer Anilidobrenzweinsäure ( $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -anilidobernsteinsäure) und deren Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
1759. von Soden, Hugo. Ueber Triphenylphosphin und einige Derivate desselben. Inaug.-Diss. (Tübingen) Leipzig-Reudnitz 1885.
1760. Clarke, F. W. and J. S. Diller. Topaz from Stoneham, Maine.
1761. Binz, C. Die Wirkung ozonisirter Luft auf das Gehirn.
1762. Genth, F. A. On Herderite.
1763. Philipps, W. B. Algebra and acid phosphate.
1764. Δαμβέργης, Αναστάσιος Κ. Χημική ἀνάλυσις τοῦ ἐν Ἴνδον ἰαματικῷ ὕδατος. Ἐν Ἀθήναις 1885.
1765. Schüchner, Georg. Ueber die Einwirkung von Chromoxychlorid auf Cymol und *o*-Nitrotoluol. Inaug.-Diss. Breslau 1885.
1766. Thörner, Wilh. Die Trinkwasser-Verhältnisse der Stadt Osnabrück. (I. und II.)
- Die Verwendung der Projections-Kunst im Anschauungs-Unterricht. Vortrag.
1768. Amato, Domenico. Del carbonio quale base del mondo organico. Prelezione. Catania 1885.

1769. Spelberg, Eduard. Weitere Untersuchungen über  $\alpha$ -Aethyliden-Valerolacton. Inaug.-Diss. Würzburg 1884.
1770. Kreuzler, U. Ueber den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft.
506. Anastasi, Aug. Nicolas Leblanc, sa vie et ses travaux et l'histoire de la soude artificielle. Paris 1884.

An das in der vorstehenden Liste zuletzt verzeichnete Werk anknüpfend bemerkt der Vorsitzende, dass ihm gleichzeitig ein Aufruf zugegangen sei, welcher zu Beiträgen für ein Denkmal Leblanc's einlade.

Es ist bekannt, dass der französische Chemiker, dem wir die erste Kenntniss eines Verfahrens der Umwandlung des Kochsalzes in Soda verdanken, das Schicksal so vieler Erfinder theilend, die Früchte seiner Lebensarbeit nicht geerntet hat. Ohne Mittel, seine Erfindung im Grossen auszuführen, hatte Leblanc die finanzielle Mitwirkung des Herzogs von Orleans (Philippe Egalité) erbeten und erhalten. Verbängnissvolle Verbindung, denn kaum hatte die erste in La Franciade bei St. Denis begründete Sodafabrik ihre Arbeit begonnen, als der Sturm der Revolution den herzoglichen Associé erfasste, dessen Güter alsbald mit Beschlag belegt wurden. Aber nicht genug den bereits seiner Fabrik und aller seiner materiellen Hilfsquellen Beraubten sollte gleichzeitig noch ein weiterer Schlag treffen, indem der Wohlfahrts-Ausschuss alle industriellen Processes, welche möglicherweise für die Vertheidigung des Landes verwerthet werden könnten, für öffentliches Eigenthum erklärte. Alle Anstrengungen des schwer Geschädigten, seine Lebensarbeit wieder aufzunehmen, schlugen fehl, und so ist es gekommen, dass der Mann, der als einer der Begründer der modernen chemischen Industrie betrachtet werden muss, dessen Erfindung Individuen, wie Nationen bereichert hat, von Stufe zu Stufe sinkend, nachdem er den Kelch der Noth und des Elends bis zur Neige geleert hatte, in einem Augenblicke der Verzweiflung Hand an sich selber gelegt hat.

Das traurige Schicksal Leblanc's hat nicht verfehlt, die Theilnahme späterer Generationen in Anspruch zu nehmen und zu verschiedenen Malen ist der Versuch gemacht worden, seinem Gedächtnisse, wenn auch verspätet, den wohlverdienten Tribut der Dankbarkeit und Anerkennung zu zollen. Heute endlich naht sich, was bisher ein frommer Wunsch gewesen, der Verwirklichung. Unter den Auspicien Eugen Peligot's, dessen Name in der Wissenschaft und in der Industrie einen gleich guten Klang besitzt, ist in Frankreich ein Comité zusammengetreten, welches sich die Aufgabe gestellt hat, das lang Versäumte nachzuholen. Die oben genannte Biographie Leblanc's, von seinem Enkel Auguste Anastasi mit liebevoller Pietät geschrieben,

hat nicht wenig dazu beigetragen, diese Angelegenheit endlich in Fluss zu bringen. Man beabsichtigt dem Erfinder der künstlichen Soda in Paris eine Broncestatue zu errichten. Für Aufstellung derselben hat die Municipalität in unmittelbarer Nähe des *Conservatoire des Arts et Métiers* in mitten des Hofes der alten Priorat von *St. Martin aux Champs* einen schönen Platz gewährt. Ein erheblicher Theil der nöthigen Mittel ist bereits zusammengebracht; nicht nur in Frankreich, sondern auch in anderen Ländern ist man gern bereit gewesen, sich an der Bewegung zu betheiligen. Unser Vaterland ist in dieser Beziehung nicht zurückgeblieben. Nach dem Vorgange eines hervorragenden Industriellen, des General-Directors der »Rhenania« Hr. R. Hasenclever werden die deutschen Sodafabrikanten nicht ermangeln, ihre lebhafteste Theilnahme für das Denkmal zu bekunden. Allein die Erfindung Leblanc's hat in weit grösserem Umfange Früchte getragen, und es schien daher angezeigt, die Angelegenheit auch im Kreise der deutschen chemischen Gesellschaft zur Sprache zu bringen. Möge eine recht vielseitige Betheiligung unseren Nachbarn beweisen, dass auch in Deutschland die hohen Verdienste Leblanc's in vollem Maasse anerkannt werden.

Der Herr Schatzmeister der deutschen Gesellschaft ist bereit, Beiträge zu dem Leblanc-Denkmal entgegen zu nehmen und weiter zu befördern.

Noch, fügt der Vorsitzende hinzu, wolle er diese Gelegenheit nicht vorbeigehen lassen, an eine andere Denkmal-Angelegenheit zu erinnern, in welcher die deutsche chemische Gesellschaft die Initiative ergriffen habe. Es handle sich um die in Göttingen aufzustellende Statue Wöhler's. Ueber den Stand der für diesen Zweck veranstalteten Sammlung sei der Gesellschaft in der Generalversammlung im letzten Jahre eingehende Mittheilung geworden. Nach einer in den letzten Tagen seitens des Hr. Schatzmeisters erfolgten Zusammenstellung haben sich die Mittel während der letzten sechs Monate nicht sehr wesentlich vermehrt. Unter diesen Umständen ist es besonders erfreulich zu hören, dass sich, zumal auch in Göttingen, neuerdings wieder ein lebhaftes Interesse für die Angelegenheit kund giebt. Der Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft ist zumal dem Universitätssecretär und Quästor Hr. Dr. Pauer in Göttingen zu besonderem Danke dafür verpflichtet, dass er sich der grossen Mühe unterzogen hat, ein vollständiges Verzeichniss sämmtlicher Schüler Wöhler's zusammenzustellen, welches nunmehr von Göttingen aus an dieselben versendet werden soll. Aber auch dem Wohlwollen der hiesigen Vereinsmitglieder wolle der Vorsitzende wiederholt die Sache auf das Wärmste empfohlen haben.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 328. M. Dittmar: Ueber die Reaction zwischen Chlorjod und den Alkaloiden. I.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den stickstoffhaltigen Verbindungen basischen Characters in der aromatischen Reihe repräsentiren die Alkaloide eine ganz besondere Klasse für sich, insofern sie gewisse, ganz bestimmte Gruppenreactionen geben und fast alle von einer Muttersubstanz hergeleitet werden können. Diese Muttersubstanz ist bekanntlich das Pyridin<sup>1)</sup> resp. Chinolin, Körper, welche bei der trockenen Destillation der Alkaloide entstehen resp. abgespalten werden.

Im Folgenden will ich zeigen, dass nicht nur aus den Ergebnissen der trockenen Destillation auf das Vorhandensein dieser Atomcomplexe zu schliessen ist, sondern dass der grösste Theil der Pflanzenbasen eine höchst charakteristische Reaction mit dem Pyridin und Chinolin gemein hat, ja dass sich vielleicht sogar aus dem verschiedenen Verhalten der ersteren gegen dieselbe tiefgehende Schlüsse auf die Constitution dieser Stoffe machen lassen.

Dass Jodverbindungen, wie Jodkalium-Quecksilberjodid oder Jodkalium-Wismuthjodid u. a. mit der Mehrzahl der Alkaloide charakteristische Niederschläge geben, ist schon lange bekannt, und es sind diese Körper mit Erfolg zu quantitativen Bestimmungen verwerthet worden<sup>2)</sup>; viele der Pflanzenbasen — zu denen ich der Kürze wegen im folgenden auch das Chinolin und Pyridin rechnen will — reagiren auf Jodlösung, indem sie Additionsproducte, Superjodide bilden.

Vor längerer Zeit fand ich zufällig, dass aus einer Mischung von Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure — dieselbe entpuppte sich später als Chlorjodlösung — und Chinolin ein schwer löslicher, gelber Körper ausfällt<sup>3)</sup>; bei gleichartigen Versuchen mit den Alkaloiden ergab die Reaction analoge Producte, die für diese Klasse von Körpern höchst charakteristisch sind.

Des Zusammenhanges wegen und um manche der früheren Mittheilungen<sup>4)</sup> zu vervollständigen oder zu berichtigen, halte ich es für

<sup>1)</sup> Königs, Studien über die Alkaloide (München 1880).

<sup>2)</sup> Mayer, J. 1863, 703.

<sup>3)</sup> Soweit die Reaction damals ausgeführt wurde und die Resultate in den »Mittheilungen aus der chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden 1883/84« veröffentlicht sind, war Hr. Dr. Ostermayer betheilig.

<sup>4)</sup> Hierbei sowie bei den hier nicht angeführten Analysen verweise ich auf die sub 3) citirten Mittheilungen.

zweckmässig, noch einmal kurz auf die früheren Ergebnisse zurückzukommen.

Als Reactionsflüssigkeit diene entweder die oben erwähnte aus Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure dargestellte Chlorjodlösung oder eine solche, die man erhält, wenn man Chlor auf Jod in Wasser einwirken lässt. Wie wir später zu bemerken Gelegenheit haben werden, sind die beiden Lösungen nicht immer ohne Unterschied anzuwenden, indem im ersteren Falle die gebildete Salpetersäure, im anderen etwa noch freies Chlor die Reinheit der Producte stören kann; die beiden Lösungen unterscheiden sich auch in der Farbe; die mit Natriumnitrit dargestellte ist viel dunkler, was wohl von wenig unverbundenem Jod herkommt, doch sind in den meisten Fällen, wo es sich nämlich nicht um leicht angreifbare Hydroverbindungen handelt, beide mit dem gleichen Resultate zu brauchen.

Bei den beiden so ähnlichen Basen Chinolin und Pyridin verläuft die Reaction in ganz gleicher Weise; es resultiren:

- I. salzsaures Chlorjodchinolin resp. Pyridin  $C_9H_7NJClHCl$  oder  $C_5H_5NJClHCl$ ,
- II. die freie Chlorjodverbindung  $C_9H_7NJCl$  oder  $C_5H_5NJCl$ ,
- III. chlorirtes salzsaures Chlorjodchinolin(pyridin)  
 $C_9H_7NJClCl_2HCl$  oder  $C_5H_5NJClCl_2HCl$ .

Das letzte verliert das Chlor leicht schon im Exsiccator, woher die Analysen nicht gut stimmten; ein aus Eisessig umkrystallisiertes Product ergab  $C = 28.1$ ,  $H = 2.0$ , während berechnet wird  $C = 27.1$ ,  $H = 1.8$ .

Bei keiner anderen Verbindung der organischen Chemie konnte eine so charakteristische Anlagerung der Chlorjodgruppe beobachtet werden, wie wir sie bisher gesehen haben und später auch bei den Alkaloiden kennen lernen werden. Zwar geben einzelne ungesättigte Verbindungen der Fettreihe auch Chlorjodadditionsproducte, wie das Aethylen, Allylamin<sup>1)</sup> und Phenylacetylen (dasselbe stellt ein hellgelbes Oel dar), ihnen fehlt aber völlig das Characteristische der besprochenen: die gelbe, krystallinische Form und die leichte Zersetzbarkeit durch Natronlauge oder Ammoniak<sup>2)</sup>.

Auf die anderen Körper der Fettreihe wirkt Chlorjod gar nicht ein, soweit ich es probirt habe; die meisten aromatischen werden jodirt; Carbazol bleibt ganz unverändert und ebenso die Zimmtsäure, die doch eine ungesättigte Verbindung der aromatischen Reihe reprä-

<sup>1)</sup> Henry, diese Berichte VIII, 399.

<sup>2)</sup> Die unter 1) erwähnten Verbindungen werden zu ihrer Reinigung mit verdünnter Natronlauge gewaschen; das Chlor und Jod hat die doppelte Bindung in den Körpern gelöst und sitzt viel fester als in den hier besprochenen.

entirt, während das derselben so nahe stehende Carbostyryl, dessen chinolinartige Structur von Friedländer<sup>1)</sup> nachgewiesen ist, eine höchst charakteristische Chlorjodverbindung liefert.

Daraus resultirt also, dass die Chlorjodanlagerung durch den Stickstoff und die Art und Weise seiner Bindung bedingt wird, dass man also aus der Reaction den Pyridinkern in den Alkaloiden erkennen kann, eine Folgerung, gegen welche sich bis jetzt noch nichts geltend gemacht hat; man kann infolge dessen den Satz aufstellen: »Alle Alkaloide, welche auf Chlorjod reagiren und dabei die charakteristischen, hellgelben Niederschläge mit der noch später zu beschreibenden Ammoniakreaction geben, enthalten einen oder mehrere Pyridinkerne; und es entspricht die Zahl der angelagerten Halogengruppen im Allgemeinen der Zahl der Pyridinkerne, die man in der betreffenden Pflanzenbase anzunehmen hat.

Die entgegengesetzte Folgerung von diesem Satze, dass alle Körper mit der in Frage stehenden Stickstoffbindung auch auf die Reaction eingehen müssen, scheint zwar bei den Alkaloiden einzutreffen, doch machen einige Chinolinderivate eine Ausnahme davon, wie wir später sehen werden.

Was nun die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so sind zwei Auffassungen möglich; immer muss man von dem Standpunkte ausgehen, dass die Chlorjodgruppe zusammengeblieben ist; an eine Lösung von einer doppelten Bindung im Pyridinring ist daher auch nicht zu denken; haftet das Chlorjod am Pyridinkern, so ist es nur am Stickstoff zu suchen, denn kein Kohlenstoffatom des Pyridinringes in seiner angenommenen Form hat freie Affinitäten genug, um 2 freie Valenzen binden zu können. Eine Bindung von Jod und Chlor neben einander an dem 5werthigen Stickstoff ist nicht möglich, da die Jodchlorgruppe fest zusammenhängt und nur dem Jod die Fähigkeit erhöhter Valenz zukommt; man hat also die Wahl zwischen der Annahme einer erhöhten Valenz des Jods und Stickstoffs auf 3 resp. 5 oder einer einfachen, molecularen Addition von Jodchlor an den betreffenden Pyridinring.

Aus Folgendem scheint mir die letztere Alternative die wahrscheinlichere.

Verreibt man festes Chlorjodchinolin [oder eine andere Chlorjodverbindung] mit Ammoniak, so geseht die Masse bald zu einem dunkelgrünen Brei und das Chlor geht als Salmiak in Lösung. Der Rückstand wird abfiltrirt und auf einer Gypsplatte schnell getrocknet. Die wegen der grossen Neigung des Körpers zum Explodiren mit Vorsicht

<sup>1)</sup> Friedländer, Abhandlung behufs Erlangung der *venia legendi*, München 1888. J. Rotheit, Journ. pr. Chem. 29, 300.

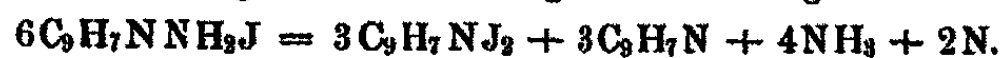
auszuführenden Analysen ergaben  $C = 40.4$ ,  $H = 3.0$ , während für  $C_9H_7NNH_2J$  berechnet werden  $C = 39.9$ ,  $H = 3.3$  [wie man sieht, war bereits etwas Wasserstoff und Stickstoff während des Trocknens fortgegangen; der Körper ist eben sehr leicht zersetzlich].

Die Reaction verläuft derart, dass statt des eliminirten Chlors ein Ammoniakrest eingetreten ist. Der Körper hat eine ungeweine Aehnlichkeit mit dem Jodstickstoff, und er stellt auch nichts anderes dar als eine moleculare Verbindung von diesem mit Chinolin. Er lässt sich auch erhalten durch einfaches Zusammenbringen von feuchtem Jodstickstoff und Chinolin; säuert man alsdann die Verbindung mit Salzsäure an, so wird in beiden Fällen salzsaures Chinojodin erhalten; auch der Jodstickstoff allein, aus Ammoniak und Chlorjodlösung dargestellt, giebt beim Ansäuern mit Salzsäure wieder Chlorjod, wenn auch nur in geringerer Menge; ein Product aus Jod und Ammoniak giebt kein Chlorjod. Der erstere Jodstickstoff hat unzweifelhaft die Formel  $NH_2J$ ; derselbe entwickelt ebenso wie der aus Chinojodin erhaltene  $\frac{1}{3}$  seines Stickstoffs als Gas, wenn er mit Alkohol erwärmt wird.

0.8155 g Chinojodin wurden mit überschüssigem Ammoniak behandelt, nach dem Abfiltriren oberflächlich getrocknet, mit Alkohol übergossen und erwärmt; es entwichen 11 ccm Stickstoff;

5.713 ccm ebenso behandelt ergaben 81 ccm Stickstoff, während der ganze angelagerte Stickstoff sich auf 35 resp. 248 ccm berechnete.

Die Zersetzung verläuft nach folgender Gleichung:



Daraus folgt zwar noch nicht unbedingt, dass auch die Chlorjodverbindung eine molekulare gewesen ist, denn ebensogut wie Natronlauge hätte Ammoniak erst die Chlorjodgruppe abgelöst und dann den Jodstickstoff gebildet, aber die Fähigkeit des feuchten Jodstickstoffs, sich mit freiem Chinolin zu verbinden (Aether entzieht das Chinolin wieder mit Leichtigkeit) und dann mit Salzsäure die Chlorjodverbindung zu geben und zwar in weit grösserer Menge, als wenn man erst aus dem Jodstickstoff mit Salzsäure Chlorjod macht und dann Chinolin zugiebt, dies spricht doch für die Annahme einer Doppelverbindung<sup>1)</sup>. Nimmt man eine Anlagerung in diesem Sinne an, so lässt sich auch am einfachsten das Hinzutreten von noch 2 Atomen lose gebundenen Chlors erklären: in diesem Falle hat sich dann wohl die Gruppe  $JCl$  in  $JCl_2$  verwandelt, welche letztere dem bekannten festen Trichlorjod entspricht.

<sup>1)</sup> Zu der gleichen Annahme ist Dr. Ostermayer im 5. Heft dieser Berichte 599 ff. gekommen durch das positive Verhalten des Chlorjods gegen Chlormethylverbindungen des Chinolins und seiner Homologen.



Der oben erwähnte Ammoniakkörper ist für diese Classe von Verbindungen mehrfach interessant: 1) giebt er einen Aufschluss über die Constitution derselben, 2) ist er ein ausgezeichnetes Reagens für die Chlorjodgruppe. Während die in der Einleitung erwähnten Superjodide und andere Jodverbindungen, z. B. der Herapatit von Ammoniak entfärbt werden, oder auch unverändert bleiben, veranlasst die Anwesenheit der hier besprochenen Halogengruppe (— aber auch nur dieser —) die Bildung von dunkelgrünen bis dunkelrothen Producten. Dieselben sind im Wasser selbst beim Kochen kaum zersetzbar und darin ganz unlöslich.

#### Salzsaures *p*-Toluchinolinchlorjod.

Dasselbe besteht aus ziemlich leicht löslichen, schön ausgebildeten, röthlich-gelben Nadeln, die um 112° schmelzen und von Ammoniak sofort geschwärzt werden; beim Kochen mit Wasser geht Jod fort.

Elementaranalyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NJClHCl$
C	35.4	35.1 pCt.
H	3.0	2.9 „

(Das Toluchinolin war aus *p*-Toluidin und Nitrobenzol nach der Skraup'schen Chinolinsynthese dargestellt.)

Chlor fällt aus der Lösung ganz hellgelbe Nadeln, die das Halogen in so loser Bindung haben, dass eine maassgebliche Analyse nicht erhalten werden konnte; dieselben schmelzen gegen 146° unter Chlorverlust, gehen dann in den ersten Körper über und sind schwer löslich in Salzsäure und Wasser; Natronlauge macht Toluchinolin frei.

Beim Behandeln mit Wasser geht das salzsaure Chlorjodtoluchinolin in die freie Chlorjodbasis über, die um 170° unter Gasentbindung schmilzt und in Alkohol und Chloroform leicht löslich ist.

#### Salzsaures $\beta$ -Naphtochinolinchlorjod.

Hellgelbe Nadeln, die gegen 148° schmelzen, mit Wasser gewaschen Salzsäure verlieren und von Ammoniak sofort geschwärzt werden.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9NJClHCl$
C	41.7	41.3 pCt.
H	2.8	2.8 „

Wie fast alle Chlorjodverbindungen schmilzt auch diese beim Kochen in wenig Salzsäure, bevor sie in Lösung geht.

## Antipyrinchlorjodverbindung.

Ein eigenthümliches Verhalten gegen die Chlorjodlösung zeigt das Antipyrin. <sup>1)</sup> Versetzt man eine Lösung dieses Körpers in Salzsäure mit der Reactionsflüssigkeit, so lange keine Gelbfärbung eintritt, so fällt gleich ein weisser, käsiger Niederschlag, der in wenigen Minuten in schön ausgebildete Nadeln übergeht (dieselben haben grosse Aehnlichkeit mit dem *p*-Jodanilin, das ja beim Behandeln von Anilin mit Chlorjodsäure entsteht).

Dieser Körper, der aus heissem Wasser in zolllangen, spröden, glasglänzenden Nadeln krystallisirt, schmilzt bei 160° zu einem braunen Liquidum. Zuvörderst hat hier im Benzolring des Antipyrins eine Substitution von Jod stattgefunden, dasselbe scheint also seine Anilinnatur durch die Condensation noch nicht völlig verloren zu haben.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> JO
C	42.7	42.1 pCt.
H	3.3	3.0 »

Ammoniak hat keine Wirkung auf den Körper.

Setzt man zur wässerigen Lösung dieser Verbindung Chlorjod hinzu, so fallen hellgelbe Nadeln heraus, die mit Ammoniak schwarz werden und um 142° schmelzen, beim Kochen mit wenig Salzsäure geht Chlor und Jod fort; viel Salzsäure wirkt lösend.

	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> JOJCl
J	52.4	52.8 pCt.
Cl	8.0	7.4 »

Dieser Niederschlag löst sich leicht in heissem Alkohol und lässt sich mit Wasser fällen. Setzt man dasselbe bis zur Trübung der rothen Lösung hinzu, so krystallisirt bald der Körper in rothen, büschelförmigen Nadeln, aber sonst unverändert, heraus. Beim Eindampfen der Lösung geht Chlor fort.

## Oxymethylchinolinchlorjodverbindung.

Das schwer lösliche, bei 221° schmelzende Oxymethylchinolin, welches nach der von Knorr angegebenen Methode aus Anilin und Acetessigester dargestellt war, wird in heisser Lösung mit der Chlorjodlösung zusammengegeben; nach kurzer Zeit fallen gelbe Nadeln heraus, die schon bei 120° sintern, aber erst gegen 157° schmelzen, in Salzsäure löslich sind und von Ammoniak geschwärzt werden. Nach dem Behandeln mit Wasser erhöhen sie ihren Schmelzpunkt wesentlich und lösen sich nun leicht in Chloroform und Alkohol.

<sup>1)</sup> Knorr, diese Berichte XVII, 549 und 2037.

## Chinaldinchlorjodproduct.

Dasselbe bildet tiefgelbe Nadeln, welche die Ammoniakreaction liefern, aber erst nach gelindem Erwärmen der zusammengegossenen Lösungen entstehen; dabei ist ein starker Chlorgeruch wahrzunehmen. Der Schmelzpunkt liegt bei 151°. Mit Natronlauge wird ein Körper freigemacht, der den eigenthümlichen Geruch der Chlorchinoline besitzt; es hat also wahrscheinlich eine Veränderung des Chinaldins stattgefunden.

Ganz ähnlich verhält sich ein zweites, an der  $\alpha$ -Stelle substituirtes Chinolinderivat, das Carbostryril, welches auch erst beim Erwärmen und unter Chlorentwicklung in gelben Nadeln ausfällt; es ist dies ein fernerer Beweis für die von Friedländer angenommene Chinolinform dieses Zimmtsäurederivates (die Zimmtsäure giebt kein Chlorjodproduct, wie ich schon früher bemerkt habe). Leider stand mir bei diesen letzteren Körpern zu wenig Material zur Verfügung, um Analysen machen zu können.

Die Cinchoninsäurechlorjodverbindung ist nach der Formel  $C_{10}H_7NO_2JClHCl + 2H_2O$  zusammengesetzt.

Salzsaures Dichinolinchlorjod,  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2JCl, 2HCl$ .

Das aus Benzidin nach der Skraup'schen Methode dargestellte Dichinolin giebt mit der Chlorjodsalsäure sofort einen voluminösen, hellgelben, käsigen Niederschlag, der unlöslich in Alkohol ist und 2 Moleküle Chlorjodlösung aufgenommen hat. Dieser Verlauf der Reaction ist ganz analog dem in der Reihe der Chinaalkaloide, doch bevor ich zu diesen komme, will ich erst noch einige Ausnahmen constatiren.

In den bisher besprochenen Chlorjodverbindungen lässt sich die Anzahl der angelagerten Chlorjodgruppen leicht bestimmen, indem man sie in die Jodstickstoffverbindung überführt, diese mit Alkohol kocht, den freien Stickstoff auffängt und unter der Annahme berechnet, dass  $\frac{1}{3}$  des angelagerten Stickstoffs als Gas entweicht. — Doch nicht alle Chinolinderivate geben diese Chlorjodreaction. Aus *o*-( $\alpha$ )-Oxychinolinchlorhydrat entsteht  $C_9H_4N_2OHHCl$  resp.  $C_9H_4N_2OH$  und Ammoniak bewirkt hier keine Dunkelfärbung.

Auch ein zweites im Benzolkern hydroxyliertes Oxychinolin verhält sich ähnlich: das Kynurin, erhalten durch Schmelzen der Kynurensäure aus dem Hundeharn, fällt beim Zubringen von Chlorjodlösung als ein bräunlicher, in Wasser kaum löslicher Körper heraus, den Ammoniak unverändert lässt. Der Schmelzpunkt liegt bei 275°, nachdem bei 265° ein starkes Sintern eingetreten ist.

## Elementaranalyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5NOHJ$
C	40.0	39.9 pCt.
H	2.4	2.2

Als weitere Repräsentanten der aus Chinolin direct zu erhaltenden Verbindungen habe ich das Tetrahydrochinolin und das Kairin gewählt. Bei diesen Körpern darf man nur die aus Chlor und Jod direct erhaltene Reactionslösung verwenden; die salpetersäurehaltige giebt mit beiden Hydroverbindungen eine nach Jod stark riechende, schmierige Masse, während beim Zusammengiessen der ersteren mit der salzsauren Tetrahydrochinolinlösung ein amorpher, rothbrauner, humusartiger Körper herausfällt; weder freies Jod noch Chlor ist zu bemerken. Der Körper ist beinahe unlöslich, entwickelt beim Kochen mit Wasser kein Jod, schmilzt beim Erwärmen unter Salzsäure und Natronlauge, ohne sich zu verändern; Ammoniak schwärzt ihn nicht, löst aber theilweise; beim Trocknen des rothbraunen Reactionproductes auf Gypsplatten geht etwas Jod fort. Eisessig löst den Körper auf; derselbe schmilzt unter  $100^{\circ}$  auf dem Uhrglase zu einer dunklen, spröden Masse, deren Schmelzpunkt dann sehr gestiegen ist.

Die Analysen des direct gefällten Körpers ergaben im Durchschnitt:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9J_2N$
C	28.15	27.9 pCt. <sup>1)</sup>
H	2.6	2.8 »
J	65.0	65.8 »

Natronlauge lässt den Körper ganz unverändert, selbst in den concentrirtesten Lösungen, auch alkoholisches Kali wirkt kaum ein. Arsenige Säure wird nicht oxydirt beim Kochen mit dem Dijodtetrahydrochinolin, während das äusserlich ähnliche Chininchlorjodproduct durch alle besprochenen Reactionen verändert wird.

Hierbei möchte ich gleich des Piperidins erwähnen, das bekanntlich das Hexahydropyridin darstellt. Dasselbe fällt nach der Behandlung mit Chlorjodlösung in der fast allen Alkaloïden gemeinsamen Form als gelber Niederschlag heraus, der auch die Ammoniakreaction liefert; es ist ein sehr bemerkenswerther Umstand, dass diese beiden chemisch gleichartig aufgefassten Individuen sich bei dieser Reaction so wesentlich von einander unterscheiden. Nimmt man dazu, dass beim Pyridin das Hydriren viel schwerer gelingt als beim Chinolin, so lässt sich hierfür ebenso schwer ein Grund finden, wie für ihr verschiedenes Verhalten gegen Chlorjod; wenn man ihn nicht in einer Constitutionsverschiedenheit in Bezug auf den Wasserstoff sucht.

<sup>1)</sup> Beim Tetrahydrochinolin gelang mir die Chlorjodbestimmung nach der Volhard'schen Methode mit Soda und Salpeter nicht, indem selbst durch lange Röhren mit viel Salpeter ein Oel destillirte, dessen Jodgehalt durch Kupferoxyd leicht nachgewiesen werden konnte. Die Methode nach Carius gab ein gutes Resultat.

Das Kairin verhält sich gegen Chlorjodlösung ähnlich dem Tetrahydrochinolin.

Fasst man die Uebereinstimmungen und Verschiedenheiten dieser behandelten Chinolinderivate zusammen, so ergeben sich folgende Thatsachen, wenn man sie als die Prototype der anderen Chinolinderivate betrachtet.

Auf die Chlorjodreaction gehen ein (die Producte werden von Ammoniak geschwärzt):

1. Das Chinolin, Pyridin und ihre Homologen,
2. alle Chinolinderivate, die im Benzolkern unversehrt sind, mit Ausnahme der hydrirten Verbindungen.

Substitutionen im Pyridinkern scheinen die Reaction nicht zu verhindern, zuweilen aber die Resultate zu beeinflussen (cfr. Chinaldin und Carbostyryl).

Auf die Chlorjodreaction gehen nicht ein (Ammoniak lässt die Producte unverändert):

Die im Benzolkerne hydroxyilirten Oxychinoline (als ein solches erweist sich hiernach das Kynarin), das Tetrahydrochinolin und seine Derivate.

An diese Verschiedenheiten des Verhaltens gegen Chlorjod lässt sich die Erwartung knüpfen, dass mit ihrer Hilfe auch bei den Alkaloiden das Vorhandensein resp. Nichtvorhandensein von Substitutionen in gewisser Richtung nachgewiesen werden kann. Dieser Theil der Arbeit ist noch nicht weit gediehen, doch möchte ich die Resultate aus einigen mir zu Gebote stehenden Körpern kurz mittheilen. Im Aussehen weichen die Producte meist wenig von einander ab und sind namentlich die zu einer Alkaloïdgattung gehörigen einander sehr ähnlich.

Zur Bestimmung der in Wirkung getretenen JCl-Gruppen gebrauche ich eine Chlorjodlösung von bekanntem Jodgehalte, die im Ueberschuss beigegeben wird und dann mit titrirter Cinchoninlösung zurückgemessen wird; das Cinchoninchlorjod ballt sich leicht zusammen und lässt einen weiteren Niederschlag in der klaren Lösung leicht erkennen. Quantitativ genau ist diese Bestimmung natürlich nicht.

Die Versuche, durch directes Titriren den Alkaloïdgehalt von Lösungen zu bestimmen, schlugen fehl, indem die Resultate unter veränderten Bedingungen auch schwanken; doch kann man viele Pflanzenbasen quantitativ abscheiden, indem man ihre Lösungen mit Chlorjodsalzsäure im Ueberschuss versetzt. Dann fallen auf Zusatz von Ammoniak sowohl Alkaloïdjodstickstoffverbindungen als auch Jodstickstoff aus.

Im Folgenden will ich zunächst die Reactionsproducte der Alkaloide zusammenstellen, die mir zu Gebote standen<sup>1)</sup>, bevor ich zum näheren Studium der einzelnen übergehe.

Die Alkaloide in salzsaurer Lösung mit der Chlorjodlösung versetzt reagiren folgendermaassen:

Theobromin } bleiben ohne jeden Einfluss; sie enthalten ja erwiesenermaassen keinen Pyridinring.  
Coffein }

Morphin scheidet schon in der Kälte Jod ab.

Thebain } geben einen gelben Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser reichliche Joddämpfe entwickelt.  
Codein }

Chinoidin: Hellbrauner, zusammenballender Niederschlag ohne sichtbare Krystallisation; schmilzt unter heisser Salzsäure und löst sich wenig darin.

Chinin: Hellbraun, flockig, kaum löslich in Salzsäure; löslich in Alkohol; krystallinisch  $\text{Ch} \cdot \text{J}_2 \text{Cl}_4$ .

Chinidin: Hellgelb, krümelig, schmilzt unter heisser Salzsäure, Spuren von Chlor entweichen; kaum löslich; von Krystallisation wenig zu bemerken.

Cinchonin giebt einen hellgelben, klebrigen, zusammenballenden Körper, der sich kneten lässt und dann an der Oberfläche braun wird, hält mechanisch das Wasser sehr fest; ist unter Veränderung löslich in Alkohol und aus der Lösung mit Aether krystallinisch fällbar.

Brucein: Leicht, flockig, löst sich in Ueberschuss beim Kochen und färbt die Flüssigkeit dabei dunkel, bleibt dann in Lösung; etwas Chlor entweicht.

Strychnin: Hellgelbes Product, beim Schütteln krümelig werdend, löst sich leicht in heisser Salzsäure und krystallisirt gut beim Erkalten heraus.

Papaverin: Gelb, flockig, schmilzt unter heisser Salzsäure, löst sich wenig darin und giebt keine erkennbare Krystallisation.

Codein ballt sich wie Cinchonin zusammen, schmilzt und löst sich in Salzsäure, giebt etwas Jod beim Kochen ab und liefert gute Krystalle.

Thebain: Weisslich, käsig, ballt sich beim Erhitzen zusammen, färbt sich dunkel, giebt wenig Joddämpfe ab und löst sich etwas; Krystallisation undeutlich.

<sup>1)</sup> Ein Theil des Versuchsmaterials stammt aus der Sammlung des hiesigen Laboratoriums, die mir Hr. Prof. Lossen gütigst zur Disposition stellte. Analysirt auf seine Reinheit ist dasselbe vorläufig nicht.

**Narceïn:** Grünlich-gelbe Milch; geht leicht in Lösung; dann fallen wenig feine, hellgelbe Nadeln heraus.

**Piperin:** Gelber Niederschlag, wird röthlich beim Erwärmen, schmilzt, löst sich ziemlich bedeutend und fällt wieder gelb aus.

**Piperidin:** Aus concentrirten Lösungen gelb, milchig, löst sich leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels.

**Aconitin:** Käsig, gelb; geht beim Erwärmen theils in Lösung, theils ballt es sich zusammen; undeutliche Krystalle fallen beim Erkalten aus.

**Veratrin:** Gelb, flockig, löslich in Salzsäure beim Erwärmen, schmilzt vorher.

**Narcotin:** Gelblich, käsig, beim Schütteln leicht dunkelnd, schmilzt unter Salzsäure; schöne, schneeflockenartige Nadeln.

**Nicotin:** Dunkelgelbe, milchige Flüssigkeit; löst sich leicht beim Erwärmen und giebt compacte, braune Krystalle.

**Atropin:** Aehnlich wie Nicotin.

**Conifin:** Dunkelgelb, milchig.

**Cocaïn:** Chininähnlich.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass reines Pyrrol (Siedepunkt  $127^{\circ}$ ), mit der Chlorjodsäure zusammengebracht, einen schwarzen, ganz unlöslichen Körper liefert, der beim Behandeln mit Natronlauge wieder das Pyrrol unverändert abscheidet, so lange er frisch ist. Nach längerem Liegen jedoch verliert er etwas Jod und scheint sich zu polymerisiren, denn nun macht Natronlauge selbst bei anhaltendem Kochen kein Pyrrol mehr frei. Das quantitative Verhältniss in dem Körper hatte sich während der Zeit nicht geändert.

**Analyse:**

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_5NJI$
	I.	II.	
C	20.9	21.2	20.8 pCt.
H	2.6	2.4	2.2 >

329. Victor Meyer und G. G. Pond: Physikalisch-chemische Untersuchungen. I.

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

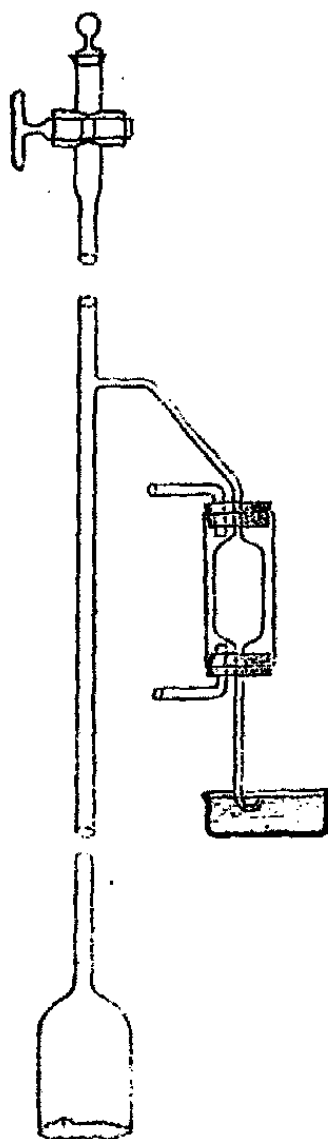
Vor einiger Zeit veröffentlichten die HHrn. Menschutkin und Konowalow (diese Berichte XVII, 1361) eine Reihe von Versuchen über die Dampfdichte des tertiären Amylacetats und Chlorids, welche zu einem höchst merkwürdigen Ergebniss führten. Es zeigte sich, dass diese, bekanntlich leicht dissociirbaren Verbindungen bei Temperaturen, in welchen sie für gewöhnlich unzersetzt verdampfen und nahezu die normale Dampfdichte zeigen, grossentheils dissociirt werden, wenn sich in dem Verdampfungsapparate irgend welche rauhe Körper, wie Sand, Asbest oder geschliffene Glastheile finden. So fanden sie bei Dampfdichte-Bestimmungen, die nach dem Luftverdrängungsverfahren ausgeführt wurden, die Dichte annähernd normal, wenn der Apparat nicht die geringsten Schliffe enthielt, und wenn sich auch am Boden nicht, wie üblich, Asbest oder Sand, sondern statt dessen Quecksilber befand. Wurden aber diese Bedingungen nicht auf's Feinlichste erfüllt, befand sich z. B. die Substanz nur in einem A. W. Hofmann'schen Fläschchen mit eingeriebenem Stöpsel, so trat infolge der Wirkung der daran befindlichen winzigen Flächen rauhen Glases eine bedeutende Dissociation ein. Diese Thatsache ist so merkwürdig und auffallend, dass wir uns, trotz der hohen Achtung, welche der Name der Autoren uns einflössen musste, nicht ganz von derselben überzeugt halten konnten, ehe wir die beschriebene Erscheinung aus eigener Anschauung kennen gelernt hatten, und wir beschlossen daher, die Versuche zu wiederholen. Hierzu veranlasste uns noch ein anderer Umstand: Wie uns schien, haben die HHrn. Menschutkin und Konowalow die Anstellung eines Versuches unterlassen, welcher für ihre Auffassung entscheidend gewesen sein würde. Nach unserer Meinung hätten sie, um eine so auffallende Beobachtung glaublich zu machen, zunächst Folgendes zeigen müssen: Sie hätten den Dampf des dissociirbaren Körpers in einem völlig glattwandigen Gefässe entwickeln, und, nachdem er eine unveränderliche Temperatur angenommen und das Volum ganz constant geworden, plötzlich einen rauhen Körper mittelst einer Fallvorrichtung, ohne den Apparat zu öffnen, in denselben werfen müssen. Offenbar musste, wenn ihre Ansicht richtig war, nunmehr plötzlich eine Vermehrung des Volumens eintreten, während das Ausbleiben einer solchen das Irrthümliche der Auffassung bewiesen hätte. Diesen, von den HHrn. Menschutkin und Konowalow nicht angestellten Versuch wünschten wir, als letztes Kriterium für die Richtigkeit ihrer Auffassung, anzu-



stellen, und wir wiederholten daher die Versuche derselben mit folgender kleinen Modification:

Ein Apparat zur Dampfdichtebestimmung durch Luftverdrängung wurde mit der von H. Mahlmann in Göttingen construirten Fallvorrichtung versehen, welche einfach darin besteht, dass sich oben im Halse des Apparates, wenige Centimeter unter dem Stopfen, ein Glashahn mit sehr weiter Durchbohrung befindet, welche das Eimerchen bequem passieren kann. In den kleinen Raum zwischen Glashahn und Stopfen wird die abgewogene Substanz nach dem Constantwerden der Temperatur gebracht, und durch Drehung des Hahns wird bewirkt, dass sie in das Gefäss stürzt.

Unser Apparat unterschied sich von dem üblichen weiter dadurch, dass das capillare Gasbindungsrohr an einer Stelle zu einem geräumigen Gefäss erweitert ist, welches ein kleiner, gewöhnlicher Kühler umgiebt, durch den ein Strom kalten Wassers fließt, um eine constante Temperatur zu erzeugen, damit keine Fehler durch Temperaturschwankungen entstehen können. (S. Figur.) Der Zweck dieser Erweiterung ist der folgende: Wir liessen aus der Fallvorrichtung, sobald die Substanz verdampft und das Volum constant geworden war, plötzlich eine gewisse Menge frischgeglühten und wieder erkalteten Quarzsandes in den Apparat stürzen. Hierdurch trat natürlich eine momentane Abkühlung und infolge dessen ein rasch vorübergehendes Zurücksteigen des Sperrwassers ein, was durch die Erweiterung ganz unschädlich gemacht wurde. Nach einigen Augenblicken, sobald sich der Sand erwärmt hatte, war natürlich diese Erscheinung verschwunden und der Zustand des Apparates der alte.



Die Versuche ergaben nun ausnahmslos, dass durch das Hinabwerfen des Sandes nicht die geringste Vergrößerung des Volums eintrat, dass also durch den doch im höchsten Grade rauhen und scharfkantigen Quarzsand keine Dissociation eingeleitet wurde.

In Folgendem die Einzelheiten der Versuche:

#### Controlversuche mit dem Apparat.

I. Zwei in dem eben beschriebenen Apparate ausgeführte Dichtebestimmungen von Benzol, bei denen Xyloldampf als Erhitzungsmittel angewandt wurde, gaben die Dichte 2.71 und 2.76 statt der berechneten 2.70.

Weitere Versuche mit Naphtalin im Benzoesäuredampf hatten folgende Ergebnisse: Versuch jedes Mal ganz ohne Unterlage, weder Asbest noch Sand oder Quecksilber, was durch Anwendung gewogener Naphtalinstäbchen ohne Eimerchen (vergl. Treadwell und V. Meyer, diese Berichte XVI, 343) ermöglicht wurde.

	I.	II.	III.	IV.
Substanz	0.075	0.0893	0.0639	0.0573
Temperatur	18 $\frac{1}{2}$ °	19°	20°	24°
Barometerstand	752	752	752	751
Luftvolum	13.7	17.6	12.7	11.2
Dichte	4.68	4.35	4.33	4.50

anstatt des berechneten Werthes 4.44.

Diese Resultate beweisen, dass unsere Modification des Apparates zu keinen Fehlern in der Bestimmung führt.

#### Versuche mit tertiärem Amylacetat.

Wir gehen nun zu der Beschreibung des Versuche mit tertiärem Amylacetat über.

I. Dieses gab mit dem gewöhnlichen, von V. und C. Meyer beschriebenen Apparat (ohne die oben beschriebene Modification, im Anilindampf mit Sand oder Asbest als Unterlage) folgende Resultate:

	I.	II.
Substanz	0.0633	0.0517
Temperatur	21°	21°
Barometer	750	751
Luftvolum	12.4	10.1.

Sonach ergibt sich die Dichte zu 4.44 und 4.48 anstatt 4.51; mit dem modificirten Apparate im Anilindampf mit Quecksilber als Unterlage fanden wir:

Substanz	0.0436
Temperatur	24°
Barometer	751
Luftvolum	8.4

Also die Dichte 4.57.

II. Wir stellten nun Versuche an, bei welchen man nach vollständiger Verdrängung der Luft eine gewisse Menge frisch geglühten Quarzsandes in den Apparat fallen liess. Wie schon oben erwähnt, trat, selbst nach einstündigem Warten, nicht die geringste Veränderung in dem Volum der verdrängten Luft ein.

Wie man sieht, ergaben die Versuche sämmtlich annähernd die Normaldichte für das tertiäre Amylacetat. Es zeigte sich also nicht nur keine direct zu beobachtende Wirkung des hinabgeworfenen

Sandes, sondern wir fanden auch bei Versuchen, welche ganz ohne raue Flächen, ohne Asbest und ohne geschliffene Glasstöpsel ausgeführt wurden, dieselbe Zahl, wie bei Anwendung rauher Körper. Zum Beweise die folgenden Versuche:

I. Dichtebestimmungen mit Quecksilber am Boden des Apparats und Eimerchen mit ganz gerundeten Glasflaschen ohne jeden Schliff. Jedes Mal in Anilindampf.

	I.	II.	III.	IV.
Substanz	0.0441	0.0358	0.0614	0.0546
Temperatur	20°	20°	22°	22°
Barometerstand	745	745	748.5	748.5
Luftvolum	8.5	6.8	11.4	10.8
Dichte	4.51	4.45	4.55	4.43.

II. Mit Asbest, Sand oder Glaswolle am Boden und Eimerchen mit eingeschliffenem Stöpsel. Jedes Mal in Anilindampf.

	I.	II.	III.	IV.
		Asbest	Sand	Glaswolle
Substanz	0.0643	0.068	0.0643	0.059
Temperatur	17°	17°	22°	22°
Barometerstand	747.5	747.5	748.5	748.5
Luftvolum	12.5	13.2	12.7	11.7
Dichte	4.40	4.41	4.43	4.41.

#### Versuche mit tertiärem Chloramyl.

Ganz gleiche Resultate wurden erhalten, als wir tertiäres Amylchlorid statt Amylacetat verwandten.

Zum Beweise dienen die folgenden Experimente, die alle unter verschiedenen, schon oben angegebenen Verhältnissen, aber alle im Xyloldampf ausgeführt wurden. Das Chloramyl wurde aus reinem tertiärem Amylalkohol und Chlorphosphor bereitet, zeigte den richtigen Siedepunkt und ergab bei der Analyse: Substanz 0.234 g, Chlorsilber 0.3125 g.

	Gefunden	Berechnet		
Cl	33.04	33.33 pCt.		
	I.	II.	III.	IV.
	Quecksilber als Unterlage, Sand hineingeworfen		Sand als Unterlage	Quecksilber als Unterlage, Apparat ganz ohne Schliff
Substanz	0.0589	0.0541	0.0602	0.0504
Temperatur	25°	25°	25°	16°
Barometerstand	748	748	748	756.5
Luftvolum	13.8	13.3	14.2	11.4
Dichte	3.79	3.62	3.78	3.76.

Da die normale Dampfdichte dieser Substanz 3.69 ist, so bestätigen diese Resultate von Neuem, dass raue Körper durchaus keine Veränderung im Volumen des erhitzten Dampfes hervorrufen.

Wenn wir sonach bisher niemals eine erhebliche Dissociation des Acetats und Chlorids beobachteten, so konnten wir doch selbstverständlich eine solche einleiten, wenn wir bei einer beträchtlich höheren Temperatur arbeiteten. Hierbei liess sich das Eintreten und der Verlauf der Dissociation gut beobachten, indem zunächst die normale, rasch verlaufende Gasentwicklung eintrat, deren Ergebnis, wenn das so verdrängte Gas besonders aufgefangen wurde, mit der Theorie übereinstimmte. Es zeigte sich aber dann bei länger fortgesetzter Erhitzung eine zweite, sehr langsame und lange dauernde Gasentwicklung. Solche Dissociation tritt beim Acetat ein, wenn es in Benzoesäuredampf erhitzt wird, beim Chlorid schon in Anilindampf. Irgend eine Einwirkung von rauhen Körpern auf die Grösse der Dissociation findet hierbei aber ebenfalls durchaus nicht statt. Das zeigen die folgenden Versuche:

	I. Das Acetat im Benzoesäure- dampf. Dauer: 1 Stunde.	II. Das Chlorid in Anilindampf, Sand am Boden. Dauer: 1 Stunde.	III. Quecksilber am Boden, Dauer: 2 Stunden.
Substanz	0.0572	0.0644	0.0500
Temperatur	24°	25°	20°
Barometerstand	751	748	755
Volum	12.5	19.4	16
Dichte	4.03	2.95	2.68

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass Experimente wie diese schon unter sich, je nach der Dauer der Zeit von einander abweichen. Jedoch ist zu bemerken: Erstens, wenn nicht absichtlich eine zu hohe Temperatur angewandt wird, also nur Xyloldampf für das Chlorid, oder Anilindampf für das Acetat, so kann man die Erhitzung so lange als man irgend will fortsetzen, ohne die geringste weitere Gasentwicklung zu bekommen; zweitens: es ist leicht, wenn eine höhere Temperatur angewandt wird, das Ende der eigentlichen Verdampfung von dem Beginne der Dissociation zu unterscheiden. Endlich, um noch sicherer zu zeigen, dass die Dissociation da, wo sie stattfindet, nur durch die Hitze verursacht wird und nicht durch das Vorhandensein scharfer Körper, vergleiche man die folgenden Experimente, die beide 2½ Stunde fortgesetzt wurden, und zwar das erste mit Sand am Boden und mit einem Eimerchen mit eingeschliffenem Stöpsel, das zweite ganz ohne Unterlage (mit einem genügend starkwandigen Apparat), ohne eingeriebenen Stöpsel, ohne jeden Schliff. Die Versuche wurden mit dem Amylchlorid im Anilindampfe ausgeführt.

	I. Mit Sand u. Schliff	II. Ohne Sand u. Schliff
Substanz	0.0613	0.0521
Temperatur	21°	22°
Barometerstand	755	755
Volum	16.4	14.1
Dichte	3.22	3.20.

Beim zweiten Versuche zeigten sich in den letzten 15 Minuten keine Blasen mehr. Nach Verlauf der 2 $\frac{1}{2}$  Stunden liessen wir Sand hineinfallen und warteten noch eine halbe Stunde; es trat aber absolut keine Veränderung ein.

Sonach ergaben unsere Versuche keine Bestätigung der von den HHrn. Menschutkin und Konowalow gemachten Beobachtungen, sondern wir vermochten einen Einfluss der Anwesenheit rauher Theile auf den Grad der Dissociation des tertiären Amylacetats und Chlorids nicht zu constatiren. In welcher Weise sich diese Differenz erklärt, ist uns völlig unklar. Wir wollen mit unserer Mittheilung in keiner Weise die Glaubwürdigkeit der thatsächlichen Angaben der HHrn. Menschutkin und Konowalow in Zweifel ziehen, sind vielmehr der Meinung, dass bei ihrer Mittheilung irgend welche Punkte, die sie für unwesentlich gehalten, die aber doch für den Verlauf der Versuche entscheidende Bedeutung haben, unerwähnt geblieben sind. Hoffentlich werden die Herren Collegen selbst in erwünschter Weise eine Aufklärung der merkwürdigen Differenz herbeiführen, welche zur Zeit zwischen ihren und unseren Beobachtungen besteht.

Es sei bemerkt, dass die HHrn. Menschutkin und Konowalow ausser den nach dem Luftverdrängungsverfahren angestellten Versuchen noch eine Anzahl Beobachtungen mittheilen, welche unter Anwendung der A. W. Hofmann'schen Methode und der von dem einen von uns beschriebenen Quecksilberverdrängungsmethode gemacht worden sind. Wir haben diese Versuche nicht wiederholt, und unsere Einwände beziehen sich daher, wie wir ausdrücklich hervorheben wollen, nur auf die nach dem Luftverdrängungsverfahren gewonnenen Resultate.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

330. A. Rée: Ueber  $\beta$ -Sulfophtalsäure aus Phtalsäure.

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

Im Anschluss an die kürzlich von Hrn. Graebe mitgetheilten Versuche über die  $\beta$ -Sulfophtalsäure aus dem Naphtholgelb S<sup>1)</sup> habe ich die Arbeit von Loew<sup>2)</sup> wiederholt. Derselbe hatte nämlich, in der Absicht eine Phtalsulfonsäure zu erhalten, Phtalsäure mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre bei einer Temperatur von 100—105° erhitzt. Nach dem Abscheiden der unangegriffenen Phtalsäure gelang es ihm, das Bariumsalz einer Säure zu erhalten, welches bei der Analyse Zahlen ergab, die annähernd auf ein einfach saures Salz einer Phtalsulfonsäure stimmten. Doch giebt Loew an, dass die wässerigen Lösungen dieser Phtalsulfonsäure und ihrer Salze beim Kochen eine partielle Zersetzung unter Freiwerden von Schwefelsäure erleiden, wodurch es zweifelhaft erschien, ob er wirklich eine Sulfophtalsäure erhalten hat.

Es wurden nun zahlreiche Versuche angestellt, um zu erfahren, auf welche Weise man gute Ausbeuten der beschriebenen Säure erhalten könne. Ausgehend vom Phtalsäureanhydrid, erhitze ich dasselbe im zugeschmolzenen Rohr mit wechselnden Mengen rauchender Schwefelsäure von verschiedenem Anhydridgehalt. Es stellte sich heraus, dass, je höher der Anhydridgehalt der Schwefelsäure war, desto mehr Phtalsäureanhydrid angegriffen wurde. Bei einer so niedrigen Temperatur, wie sie Loew angiebt (100—105°), ist die Einwirkung nur eine sehr geringe. Hingegen schied sich nach zehnstündigem Erhitzen von 20 g Phtalsäureanhydrid mit 40 g einer Schwefelsäure von 65 pCt. Anhydridgehalt auf 170—180° beim Eingiessen des Rohrinhaltes in Wasser keine Phtalsäure mehr aus.

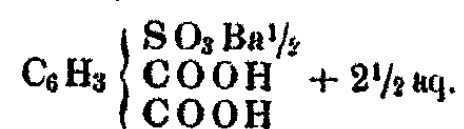
Versuche, die angestellt wurden, um bei gewöhnlichem atmosphärischem Druck eine Sulfurirung zu erreichen, hatten den gewünschten Erfolg. Hierbei gestalteten sich die Verhältnisse am günstigsten, wenn man das Phtalsäureanhydrid in der anderthalbfachen Menge Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt löste und auf 190—200° erhitzte. In diese Lösung wurde ein langsamer Strom Schwefelsäureanhydrid geleitet, bis bei Zusatz von Wasser zu einer Probe keine Trübung mehr entstand. Zweckmässig erhitzt man gegen das Ende der Reaction auf 210°. Auch wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, gelingt es auf diese Weise leicht, alles Phtalsäureanhydrid in Sulfonsäure überzuführen, nur muss während der Operation einigemal gut umgeschüttelt werden. So erhielt ich aus 100 g Phtalsäureanhydrid

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1126.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 143, 259.

nach  $6\frac{1}{2}$  stündigem Einleiten von Schwefeltrioxyd beim Extrahiren einer mit Wasser versetzten Probe mit Aether keine Spur von Phtalsäure.

Zur Isolirung der Sulfophtalsäure dient am zweckmässigsten das zweifach saure Baryumsalz,



Dasselbe Salz ist auch vortheilhafter zur Reinigung der aus dem Naphtolgelb S erhaltenen  $\beta$ -Sulfophtalsäure, da es besser krystallisirt als das neutrale Salz. Die freie Säure gewinnt man durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure. Das Filtrat wird erst über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn die syrupartige Masse kaum mehr Wasser abgiebt, trocknet man dieselbe im Luftbade bei  $90-95^\circ$  und erhält so nach längerer Zeit eine schöne, weisse Krystallmasse, bestehend aus dem Monohydrat der  $\beta$ -Sulfophtalsäure.<sup>1)</sup> Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Proben der so gereinigten Sulfophtalsäure wurden mit Natronhydrat geschmolzen. Es erwies sich hierbei, dass eine Umwandlung schon bei  $135^\circ$  beginnt (Temperatur im Innern des Tiegels gemessen). Zur Erlangung einer guten Ausbeute ist es aber nöthig, mit der Temperatur auf  $175^\circ$  zu steigen. Am besten schmilzt man einen Theil Säure mit  $2\frac{1}{2}-3$  Theilen Natronhydrat bei  $150-175^\circ$ , säuert mit Schwefelsäure an und extrahirt öfters mit Aether. Nach dem Verdampfen des Aethers wird der Rückstand durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt; er zeigt dann alle Eigenschaften der von Baeyer beschriebenen  $\beta$ -Oxyphthalsäure.<sup>2)</sup> Die bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

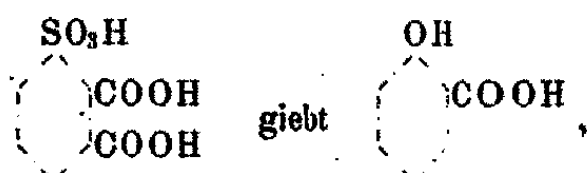
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})_2$	Gefunden
C 52.74	52.87 pCt.
H 3.30	3.33 "

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in zu grossen Rosetten vereinigten Spiessen. Schmelzpunkt gegen  $185^\circ$ , nach dem Erkalten bei  $163^\circ$ . Mit Eisenchlorid entsteht in concentrirter, wässriger Lösung eine gelbrothe Färbung; die mit Ammon neutralisirte Lösung giebt mit Silbernitrat ein in feinen Nadelchen krystallisirendes Silbersalz. Beim Erhitzen auf  $210^\circ$  im Kohlensäurestrom sublimirten federartig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt  $166-167^\circ$ . Die Ausbeuten an  $\beta$ -Oxyphthalsäure liessen nichts zu wünschen übrig.

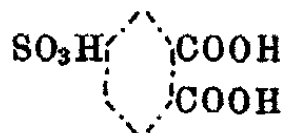
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1128.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1079.

In den gelblich gefärbten Mutterlaugen des oben erwähnten, zur Reinigung der  $\beta$ -Sulfophtalsäure angewandten, sauren Baryumsalzes befinden sich auch Spuren einer anderen Säure als der  $\beta$ -Sulfophtalsäure. Wurde nämlich nach Abscheidung des Baryums eine Probe mit Natronhydrat geschmolzen, so gab die mit Aether extrahierte Substanz mit Eisenchlorid die für die Salicylsäure charakteristische blauviolette Färbung. Durch Umkrystallisiren konnte die den grössten Theil ausmachende  $\beta$ -Oxyphthalsäure abgeschieden werden und aus den Mutterlaugen erhielt ich Spuren von Salicylsäure (Schmelzpunkt  $155^\circ$ ). Es kann jedoch Salicylsäure nur aus einer  $\alpha$ -Sulfophtalsäure entstanden sein:



während  $\beta$ -Sulfophtalsäure,



nur Meta- und Paraoxybenzoësäure geben kann, im Falle Elimination einer Carboxylgruppe stattfindet. Es scheint demnach, dass sich bei der Sulfurirung des Phthalsäureanhydrids auch Spuren von  $\alpha$ -Sulfophtalsäure bilden, und es soll versucht werden, ob man letztere von der leicht rein zu erhaltenden  $\beta$ -Sulfophtalsäure vollkommen trennen resp. durch Schmelzen mit Natronhydrat in die  $\alpha$ -Oxyphthalsäure überführen kann. Ausserdem ist es denkbar, dass, wenn man die Sulfurirung bei höherer Temperatur vornimmt, mehr von der  $\alpha$ -Säure entstehen würde. Ueber diese Frage, sowie über eine ausführliche Beschreibung einiger Derivate der  $\beta$ -Sulfophtalsäure hoffe ich in kurzer Zeit Näheres mittheilen zu können.

Genf, Universitätslaboratorium.



331. **Heinrich Goldschmidt und Richard Koreff: Zur Kenntniss des Camphers.**

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit R. Zürrer<sup>1)</sup> gefunden, dass das Anhydrid des Camphoroxims  $C_{10}H_{15}N$  bei anhaltendem Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Ammoniak-  
abspaltung in eine stickstofffreie Verbindung der Formel  $C_{10}H_{16}O_2$  übergeht, die als Campholensäure bezeichnet wurde. Diese Verbindung stellte sich später als identisch heraus mit einem von den HHrn. Kachler und Spitzer aus dem  $\beta$ -Bibromcampher erhaltenen Körper, dem sie den Namen Oxycampher beigelegt hatten.<sup>2)</sup> Die HHrn. Kachler und Spitzer bestritten die in der oben citirten Abhandlung vertretene Anschauung, dass der Campholensäure die Constitutionsformel  $C_9H_{15} \cdot COOH$  zukomme, und hielten vielmehr dafür, die Zusammensetzung

des Körpers  $C_{10}H_{16}O_2$  werde durch das Schema  $C_8H_{14} \left\{ \begin{array}{l} CH \\ | \\ \vdots \\ | \\ >O \\ | \\ COH \end{array} \right.$  ausgedrückt.

Nun folgt aber aus der Auffassung der Campholensäure als Carbonsäure, dass das Anhydrid des Camphoroxims das Campholensäurenitril ist, wie dies schon früher von Zürrer und dem Einen von uns hervorgehoben wurde. Wir haben nun das Anhydrid  $C_{10}H_{15}N$  einer näheren Untersuchung unterworfen und geprüft, ob dieser Körper die den Nitrilen eigenthümlichen Reactionen zu geben im Stande sei. Ueber eine dieser Reactionen, die Umwandlung in ein Amidoxim durch die Einwirkung des Hydroxylamins, welche von Tiemann herrührt, ist schon in der frühern Mittheilung über Campher berichtet worden. Die Verbindung  $C_{10}H_{15}N$  reagirt mit einem Molekül Hydroxylamin und geht gradeso wie ein Nitril in einen amidoximartigen Körper  $C_{10}H_{18}N_2O$  über.

Bekanntlich reagiren nach Bernthsen<sup>3)</sup> die Nitrile mit den salzsauern Salzen aromatischer Basen bei höherer Temperatur in der Weise, dass Amidine entstehen. Wir haben das Anhydrid des Camphoroxims der gleichen Behandlung unterworfen, um es auf seine Nitrilnatur zu prüfen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2069.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2400.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 324.

Einwirkung von salzsaurem Anilin und *p*-Toluidin auf das Anhydrid  $C_{10}H_{15}N$ .

3g des Anhydrids wurden mit 2.5g salzsaurem Anilin 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 220—230° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde längere Zeit mit Wasser ausgekocht, der filtrirte wässerige Auszug mit Ammoniak übersättigt und sodann mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Thierkohle, soweit es möglich war, entfärbt und dann eingedunstet. Es hinterblieb ein dunkelgefärbtes dickliches Oel, das selbst durch wochenlanges Stehen über Schwefelsäure nicht fest erhalten werden konnte. Dasselbe löste sich in verdünnten Säuren und wurde durch Alkalien unverändert wieder ausgefällt. Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_{13}H_{22}N_2$ .

0.063 g Substanz gaben 6.6ccm feuchten Stickstoff, bei einer Temperatur von 20° C. und einem Barometerstand von 724 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	11.57	11.37 pCt.

Als wir an Stelle von salzsaurem Anilin salzsaures *p*-Toluidin anwandten, erhielten wir insofern ein günstigeres Resultat, als das Einwirkungsproduct ein schön krystallisirter Körper war. Je 4g Anhydrid wurden mit 3g salzsaurem *p*-Toluidin eingeschmolzen und auf 250° erhitzt. Der wässerige Auszug des Röhreninhaltes gab mit Ammoniak versetzt einen dicken, hellgelben Niederschlag. Derselbe wurde mehrmals aus Ligroin umkrystallisirt. Schliesslich erhielten wir glänzend weisse, feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 114—115° C. Sie erwiesen sich als nach der Formel  $C_{17}H_{24}N_2$  zusammengesetzt.

0.108 g Substanz gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff, bei einer Temperatur von 17° C. und einem Barometerstand von 720 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	10.94	10.87 pCt.

Wenn man die Formeln der erhaltenen basischen Verbindungen mit denen ihrer Componenten vergleicht, so ersieht man, dass sich je ein Molekül Anhydrid und ein Molekül Base miteinander vereinigt haben. Auf einer Addition von einem Molekül Nitril und einem Molekül Base beruht aber auch die Amidinsynthese von Bernthsen. Das Resultat dieser Versuche spricht also dafür, dass das Anhydrid  $C_{10}H_{15}N$  als ein Nitril von der Formel  $C_9H_{15}CN$  aufzufassen ist. Die beiden von uns dargestellten Verbindungen sind dann nach den Formeln:



constituirt. Man könnte dieselben als Phenyl- resp. *p*-Tolylcamphenylamidin bezeichnen.

Reduction des Anhydrids  $C_{10}H_{13}N$ .

Wir haben das Anhydrid der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff unterworfen, um zu sehen, ob dasselbe wie die Nitrile unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen im Stande ist, in ein Amin überzugehen. Die Reduction unternahmen wir zunächst in der Weise, dass wir in einem grossen Kolben Zink mit verdünnter Schwefelsäure und dem zu reducirenden Anhydrid übergossen und die Wasserstoffentwicklung durch mehrere Wochen hindurch im Gang erhielten. Hierbei wurde in der That ein kleiner Theil des Anhydrids reducirt. Weit bessere Ausbeuten erhielten wir, als wir analog der Vorschrift, welche Bernthsen<sup>1)</sup> für die Darstellung des Phenäthylamins aus Benzylcyanid angiebt, verfahren. Das Anhydrid wurde in viel Weingeist gelöst in die Lösung viel Zink eingetragen, und durch successiven Zusatz von etwas Salzsäure eine schwache Wasserstoffentwicklung bewirkt, die durch 3 Wochen im Gang erhalten wurde. Nach dieser Zeit wurde der grösste Theil des Alkohols verdampft, die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wodurch alle vorhandenen basischen Bestandtheile an die Salzsäure abgegeben wurden. Die salzsaure Lösung wurde eingeengt, wobei sich ein in farblosen dünnen Blättchen krystallisirender Körper ausschied. Die Krystalle gehörten, nach freundlicher Mittheilung des Herrn Prof. Treadwell, dem orthorhombischen System an. Sie waren, wie die Untersuchung ergab, das salzsaure Salz einer Base  $C_{10}H_{13}N$ .

0.1144 g Substanz gaben 0.0876 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_{13}N$ , HCl		Gefunden
Cl	18.73	18.94 pCt.

Das Salz löste sich sehr leicht in Wasser auf und gab mit Platinchlorid versetzt, einen hellgelben Niederschlag, dem die Formel  $(C_{10}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$  zukommt.

0.1385 g Substanz gaben 0.0374 g Platin.

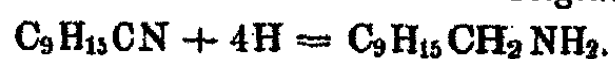
Berechnet		Gefunden
Pt	27.19	27.00 pCt.

Neben dem oben beschriebenen farblosen Salz haben wir einmal bei einem Reductionsversuch eine kleine Menge gelblicher Krystalle, welche dem monoklinen System angehörten und in Wasser weniger löslich waren als die farblosen, beobachtet. Die erhaltene Quantität reichte zu einer Analyse nicht aus. Die freie Base  $C_{10}H_{13}N$  konnten wir nicht in reinem Zustande erhalten. Wenn wir die Lösung des Salzes mit Aetzkali oder Ammoniak versetzten, so schieden sich weisse

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 184, 304.

Flocken von schwach basischem Geruche aus, welche sich sofort bräunten und harzartige Consistenz annahmen.

Jedenfalls geht aus unserem Versuch klar hervor, dass das Anhydrid genau so wie ein Nitril 4 Wasserstoffatome aufzunehmen vermag und in eine Base übergeht, was eine neue Stütze für die Nitrilformel dieses Körpers und damit auch für die Auffassung der Campholensäure als Carbonsäure ist. Die Entstehung der Base vollzieht sich dann nach folgender Gleichung:



Die weitere Untersuchung des Reductionsproductes mussten wir für den Augenblick aufgeben, da die Beschaffung grösserer Mengen des salzsauren Salzes mit zu grossem Zeitverlust und Schwierigkeiten verknüpft ist.

Im Anschluss an die eben mitgetheilten Untersuchungen seien noch einige Versuche erwähnt, die wir mit den Bromsubstitutionsproducten des Camphers, Monobromcampher,  $\alpha$ -Bibromcampher und  $\beta$ -Bibromcampher angestellt haben. Während der Campher selbst mit freiem Hydroxylamin und, wie wir gefunden haben, wenn auch nicht so leicht, mit salzsaurem Hydroxylamin reagirt, zeigen die Bromderivate ein ganz anderes Verhalten.

Monobromcampher reagirte mit salzsaurem Hydroxylamin weder beim Erwärmen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade, noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 180° C. war noch beinahe aller Monobromcampher unverändert, und nur ganz geringe Mengen einer gelben, harzigen stickstoffhaltigen Substanz, welche jedoch nicht die Eigenschaften eines Acetoxims zeigte, waren entstanden. Beim Erwärmen von Monobromcampher mit freiem Hydroxylamin bildete sich das gewöhnliche Camphoroxim. Offenbar reducirte das Hydroxylamin den Monobromcampher zu Campher.  $\alpha$ -Bibromcampher reagirte mit salzsaurem Hydroxylamin ebenfalls nicht, auch nicht beim Erhitzen auf 180° C. Das gelbe, stickstoffhaltige Harz war auch hier in kleinen Mengen entstanden.

Auch der  $\beta$ -Bibromcampher war unter keinen Umständen in einen acetoximartigen Körper überzuführen.

Zürich, chem.-analyt. Labor. des Polytechnicums.

332. Josef Messinger: Ueber das Thiozen des Steinkohlentheers.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich das Verfahren angegeben, durch das man aus dem Rohthiozen des Steinkohlentheers die reine Verbindung isoliren kann. Nach demselben wurde das Rohproduct mit Jod und Quecksilberoxyd behandelt und das entstandene Jodthiozen durch fractionirte Wasserdampfdestillation von unangegriffenem Xylol getrennt. Das Jodproduct, ein Gemenge von Mono- und Dijodthiozen, wurde in alkoholischer Lösung durch Natrium zu Thiozen reducirt.

Dieses Reductionsverfahren besitzt mannigfache Mängel. Erstens kann, wie ich gefunden habe, das Jodproduct nur in kleinen Portionen (höchstens 20g auf einmal) verarbeitet werden, dann dauert die Reduction stets sehr lange Zeit, während welcher man das Gemenge fortwährend schütteln muss. Ferner verflüchtigt sich durch die langwährende Wasserstoffentwicklung ziemlich viel Thiozen, wodurch die Ausbeute sehr verringert wird. Endlich gelingt es niemals den Jodkörper vollständig zu reduciren, demzufolge noch eine ziemlich umständliche Trennung des Thioxens von den Jodthiozenen nothwendig ist.

Alle diese Uebelstände werden vermieden, wenn man an Stelle von Natrium, Zinkstaub und alkoholische Natronlauge als Reductions-mittel verwendet. Um 100g Jodproduct zu reduciren, wendet man eine Lösung von 100g Aetznatron in 400g Alkohol an, sowie 150g Zinkstaub. In der kalten Natronlösung wird das Jodproduct aufgelöst, dann der Zinkstaub eingetragen und nun die Mischung eine Stunde lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt, nach welcher Zeit die Reduction vollständig durchgeführt ist. Um das Thiozen zu isoliren, wird durch die Reactionsflüssigkeit so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis das anfangs klare Destillat — Alkohol und Thiozen — sich zu trüben beginnt. Dann wird dasselbe mit viel Wasser versetzt; es entsteht eine Emulsion, aus welcher das Thiozen auch nach Tage langem Stehen sich nicht auszuschcheiden vermag. Die Abscheidung erfolgt aber momentan, wenn man eine gesättigte Chlorcalciumlösung hinzufügt. Das Thiozen schwimmt auf der Oberfläche, wird abgehoben, getrocknet und fractionirt. Eine geringe Menge Thiozen, welche in der wässerigen Lösung zurückbleibt, kann durch Ausäthern gewonnen werden.

Eine andere, nach kürzere Methode das Thiozen aus der Reductions-masse zu isoliren, ist folgende: Man filtrirt vom Zinkstaub, der noch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 568.

einige Male mit Alkohol gewaschen wird, ab und übersättigt die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure, worauf die Thioxenmenge sich fast quantitativ ausscheidet und mittelst Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt werden kann. Mit Hilfe der neuen Reductionsmethode habe ich aus Rohthioxen, das ich wiederum der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. K. E. Schulze in Mannheim verdanke, nahezu sämtliches darin enthaltenes Thioxen gewinnen können. Bemerkenswert möchte ich noch, dass bei der Fractionirung grösserer Quantitäten Thioxens stets eine kleine Menge eines höher siedenden Körpers gewonnen wurde, der möglicher Weise ein höheres Homologes des Thioxens ist und das noch näher untersucht werden soll.

Bestimmung des spec. Gew. des Thioxens:

Gewicht des Wassers im Pyknometer bei 17.5° = 4.1414 g  
 » » Thioxens » » » = 4.0402 » ,

danach beträgt das spec. Gew. des Thioxens bei 17.5° bezogen auf Wasser von derselben Temperatur 0.9755.

Monobromthioxen  $C_4HBrS \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ .

Wie ich bereits in meiner vorigen Mittheilung angegeben habe, lässt sich das Monobromthioxen aus dem Rohthioxen nicht gewinnen, da stets auch Monobromxylole entstehen, welche ihrer nahen Siedepunkte halber nicht getrennt werden können. Aus reinem Thioxen lässt sich die Monobromverbindung leicht darstellen. Das Thioxen wurde mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und zu dieser Mischung unter Abkühlung die berechnete Menge Brom tropfenweise zugefügt. Die Reaktionsmasse wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen, der Schwefelkohlenstoff verdunstet und der Rückstand behufs Zerstörung von etwa entstandenen Additionsproducten mit alkoholischem Kali gekocht. Aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit wurde das Bromthioxen durch Destillation mit Wasserdämpfen isolirt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Fractioniren wurde es als farblose Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und nur schwachen Geruch besitzt, erhalten. Der Siedepunkt liegt bei 193–194° (uncorr.).

Die Analyse bewies die Formel  $C_4HBrS \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ .

0.1429 g Substanz gaben 0.140 g Bromsilber entsprechend 0.05957 g Brom, und 0.1744 g Substanz gaben 0.2143 g Baryumsulfat entsprechend 0.02943 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7BrS$
Br	41.68	41.88 pCt.
S	16.84	16.75 »

Monojodthioxen  $C_4H_7S \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ 

Diese Verbindung wurde aus dem Jodirungsproducte des Rohthioxens durch fractionirte Wasserdampfdestillation gewonnen. Bekanntlich lässt sich auf diese Weise das Xylol von dem Gemenge von Mono- und Dijodthioxen trennen, indem dasselbe unter  $95^\circ$  übergeht, während die jodirten Producte höher sieden. Werden die Jodirungsproducte mehrfach mit Wasserdampf fractionirt, so erhält man schliesslich eine zwischen  $96\frac{1}{2}$ — $97^\circ$  übergehende Fraction, die wie die Analyse ergeben hat, reines Monojodthioxen ist.

0.1873 g Substanz gaben 0.1834 g Jodsilber, entsprechend 0.099114 g Jod und 0.1854 g Baryumsulfat, entsprechend 0.02546 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7JS$
J	52.92	53.36 pCt.
S	13.59	13.48 »

Das Monojodthioxen ist eine leicht bewegliche und, frisch bereitet, farblose Flüssigkeit. Bei kurzem Stehen im Lichte färbt sie sich in Folge von Jodausscheidung. Die Verbindung ist nicht unzersetzt flüchtig.

 Mononitrothioxen,  $C_4H(NO_2)S \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ 

Bekanntlich gelingt die Nitrirung des Thiophens und seiner Homologen<sup>1)</sup> in der Weise, dass man einen mit den Dämpfen dieser Verbindungen gesättigten Luftstrom durch rauchende Salpetersäure leitet. Das Thioxen erwies sich nun so empfindlich gegen Salpetersäure, dass man selbst bei Anwendung dieser Nitrirungsmethode nur zu harzigen Producten, nicht aber zu fassbaren Nitroverbindungen gelangt. Leitet man aber den mit Thioxendampf gesättigten Luftstrom durch rauchende Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist, so verläuft die Nitrirung normal. Die die Nitrokörper enthaltende Salpetersäure wurde in Wasser gegossen, dann wurde ausgeäthert, der Aether verdunstet, das zurückbleibende Oel mit Wasserdampf destillirt. In der Vorlage schied sich eine schwere, gelbe Flüssigkeit ab, die vom Wasser getrennt und im Vacuum längere Zeit stehen gelassen wurde.

Der Analyse zufolge erwies sich der Körper als Mononitrothioxen.

0.1667 g Substanz gaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $18^\circ$  und 725 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7S(NO_2)$
N	9.43	8.92 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2648; XVIII, 552.

Die Verbindung ist nicht unzersetzt flüchtig, ihr Geruch erinnert an Nitrobenzol. Wird in eine verdünnte alkoholische Lösung von Nitrothioxen ein Tropfen schwacher Kalilauge gebracht, so färbt sich die Flüssigkeit schwach rothviolett. Die Färbung dürfte von einer Spur Dinitrothioxen, die dem Mononitrokörper beigemischt ist, herühren. Bekanntlich geben Dinitrothiophen, Dinitrothiotolen, Dinitroäthylthiophen der gleichen Behandlung unterworfen intensive Färbungen.

In meiner ersten Mittheilung über das Thioxen habe ich eine Thiophendicarbonsäure beschrieben, die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten worden war. Ich habe darauf hingewiesen, dass derselben eine der Terephtalsäure ähnliche Constitution zukommen müsse, da der Methyl ester der Thiophendicarbonsäure dem Terephtalsäuremethyl ester in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen gleich und auch nahezu denselben Schmelzpunkt besaß. Bezüglich dieses Schmelzpunktes möchte ich noch nachtragen, dass derselbe bei einem aus Alkohol umkrystallisirten Präparate etwas höher, als früher angegeben, gefunden wurde. Er liegt bei 145°.



Diese Verbindung wurde aus dem Silbersalze der Thiophendicarbonsäure durch Erwärmen mit Jodäthyl erhalten. Der Aethyl ester stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, lange Nadeln vom Schmelzpunkte 46° vor. Der Aethyl ester der Terephtalsäure schmilzt bei 40°; auch hier tritt also die Analogie zwischen meiner Säure und der Terephtalsäure hervor, wodurch die Anschauung, dass das Thioxen ein Paradimethylthiophen ist, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Die Analyse des Aethyl esters ergab folgendes Resultat:

0.0985 g Substanz gaben 0.1019 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.01399 g S.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> CO <sub>4</sub>
S	14.20	14.03 pCt.

Schon früher, ehe ich die Dicarbonsäure aus Thioxen gewonnen hatte, stellte Hr. H. Jaekel im hiesigen Laboratorium eine Dicarbonsäure dar, indem er eine von ihm erhaltene Thiophendisulfosäure mittelst der Merz'schen Synthese in die Dicarbonsäure überführte. Diese Thiophendicarbonsäure hat sich als identisch mit der meinigen herausgestellt. Die Eigenschaften unserer beiden Säuren — Löslichkeit, Schmelzbarkeit — sind genau dieselben. Ebenso stimmten auch die Eigenschaften der Methyl- und Aethyl ester genau überein. Endlich hat noch Hr. Prof. Treadwell die Freundlichkeit gehabt, die beiden



Methylester krystallographisch zu untersuchen. Auch auf diese Weise wurde die Identität constatirt.

Gegenwärtig bin ich mit der Untersuchung der Acetylrungsproducte des Thioxens beschäftigt, von denen ausgehend ich zu einer Thiophentricarbonsäure zu gelangen hoffe.<sup>1)</sup>

Zürich, chem.-analyt. Labor. des Polytechnicums.

### 383. O. Doebner und W. v. Miller: Zur Kenntniss der Methylchinoline.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Basen von der Zusammensetzung eines Methylchinolins  $C_{10}H_9N$  sind auf sehr verschiedenen Wegen erhalten worden, indess nur von einem Theil derselben ist die Constitution festgestellt. Es gilt dies zunächst von den aus den drei Toluidinen mittelst Glycerin dargestellten Methylchinolinen,<sup>2)</sup> welche die Methylgruppe im Benzolrest des Chinolins enthalten. Von den im Pyridinrest des Chinolins methylirten Homologen des Chinolins sind bisher nur zwei genauer bekannt, nämlich das aus Cinchonin gewonnene Lepidin, welches bei der Oxydation<sup>3)</sup> Cinchoninsäure liefert und als  $\gamma$ -Methylchinolin zu betrachten ist, und das unter dem Namen Chinaldin von uns früher beschriebene<sup>4)</sup>  $\alpha$ -Methylchinolin, welches zu  $\alpha$ -Chinolinecarbon-säure — Chinaldinsäure — oxydirt wird. Hingegen ist das dritte von der Theorie vorausgesehene isomere, das  $\beta$ -Methylchinolin noch nicht mit Sicherheit ermittelt. In einer kurzen Notiz giebt allerdings C. Riedel<sup>5)</sup> an, dass er das  $\beta$ -Methylchinolin aus Methylhydrozimmtsäure erhalten habe, indess sind die über das Verhalten des-

<sup>1)</sup> Die vorliegende Arbeit, sowie eine Reihe anderer, dem Thiophengebiete angehöriger Untersuchungen, wurde seiner Zeit auf meine Veranlassung in Zürich begonnen und nach meinem Fortgange unter der Leitung meines Freundes und Mitarbeiters Hrn. Dr. Heinrich Goldschmidt daselbst ausgeführt. Es möge mir gestattet sein, Hrn. Goldschmidt an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die eifrige und geschickte Förderung dieser Untersuchungen auszusprechen. Victor Meyer.

<sup>2)</sup> Skraup, Monatshefte f. Chem. II, 153; III, 382.

<sup>3)</sup> Weidel, Monatshefte f. Chem. III, 79.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 3075; XVI, 2472.

<sup>5)</sup> C. Riedel, diese Berichte XVI, 1613.

selben gegebenen Andeutungen, auf welche wir zurückkommen, mit den Resultaten unserer Versuche nicht in Uebereinstimmung.

Die endgültige Feststellung der Eigenschaften des  $\beta$ -Methylchinolins erscheint um so mehr erforderlich, als hierdurch bestimmte Anhaltspunkte für die Ermittlung der Constitution einer Reihe auf anderen Wegen erhaltener Basen, welche sehr wahrscheinlich ebenfalls im Pyridinrest methylirte Chinoline darstellen, gewonnen werden dürften<sup>1)</sup>.

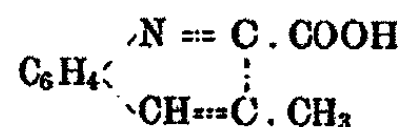
Vor einiger Zeit haben wir mitgetheilt,<sup>2)</sup> dass nach Versuchen, welche auf unsere Veranlassung von C. Kugler ausgeführt wurden, eine aus Anilin und Propionaldehyd dargestellte Base, das  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylchinolin, durch Oxydation in eine Methylchinolincarbonsäure übergeht, welche unter Kohlensäureabspaltung eine als Methylchinolin betrachtete Base liefert. Durch die Darstellung einer hinreichenden Menge Materials sind wir jetzt in den Stand gesetzt worden, diese Base näher zu untersuchen und sie, einer bereits damals geäußerten Vermuthung entsprechend, als  $\beta$ -Methylchinolin zu charakterisiren.

#### Darstellung des $\beta$ -Methylchinolins.

Den Ausgangspunkt für die Gewinnung des  $\beta$ -Methylchinolins bildet das aus Anilin und Propionaldehyd entstehende  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -

Methylchinolin  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N = C \cdot C_2H_5 \\ \vdots \\ \diagdown CH = C \cdot CH_3 \end{matrix}$ . Dasselbe wurde zunächst

mittelst Chromsäure in schwefelsaurer Lösung nach dem für die Oxydation des Chinaldins von uns früher mitgetheilten<sup>3)</sup> Verfahren zu  $\beta$ -Methylchinolincarbonsäure



oxydirt. Behufs ihrer Reinigung wurde diese Säure in ihr schwer lösliches Kupfersalz übergeführt und aus letzterem mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die Säure, deren Eigenschaften bereits von Kugler untersucht wurden, scheidet sich aus heissem Wasser in warzenförmig-gruppirtten Krystallen aus, die bei 143 bis 144° schmelzen. Aus einem

<sup>1)</sup> Hierher gehören das Lepidin (Iridolin) aus Steinkohlentheer (Williams, Jahresber. für Chem. 1856, 536; 1863, 431) — die von Körner (Annal. di chimic. 1881, 257; diese Berichte XV, 529) aus Chinolin mittelst Jodmethyl und Kali erhaltene Base (wahrscheinlich Chinaldin) — das von Böttinger (diese Berichte XVI, 2359) aus Aniluvitoninsäure erhaltene Methylchinolin, — endlich ein von Besthorn und O. Fischer (diese Berichte XVI, 70) aus Flavonol gewonnenes Lepidin.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1715.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 2472.

Gemisch von Alkohol und Aether krystallisirt sie theils in langen, elastischen, seideglänzenden Nadeln, theils in derben prismatischen Krystallen, die nach Messungen des Hrn. Prof. Haushofer dem monoklinen System angehören. Beide Formen von Krystallen schmelzen bei 144° und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gehen die Prismen in die Nadeln über, so dass die Einheitlichkeit der Säure ausser Zweifel ist.

Behufs Darstellung des  $\beta$ -Methylchinolins wurde die  $\beta$ -Methylchinolincarbonensäure in einer Retorte im Oelbade auf 160° erhitzt, wobei unter Entwicklung von Kohlensäure ein gelbes Oel überging. Noehmals fractionirt destillirte letzteres grösstentheils bei 250°, zwischen 250° und 300° ging in kleiner Menge ein braunes Oel über, welches vollständig zu feinen Nadeln erstarrte.



Die zwischen 250—255° übergehende Base destillirt bei wiederholtem Fractioniren fast constant bei 250° (710 mm Bar.). In eine Kältemischung gebracht, erstarrt dieselbe zu einer weissen Krystallmasse von prismatischen Säulen und schmilzt wieder bei +10° bis +14°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Methylchinolins  $C_{10}H_9N$ .

	Ber. für $C_{10}H_9N$	Gefunden
C	83.92	83.51 pCt.
H	6.29	6.58 »
N	9.79	9.48 »

Das Platindoppelsalz  $(C_{10}H_9N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , welches schon früher (l. c.) beschrieben ist, enthält gleich dem Platinsalz des Cincholepidins zwei Moleküle Wasser.

Das Golddoppelsalz  $C_{10}H_9N, HCl + AuCl_3$  krystallisirt in prismatischen gelben Nadeln. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 145°.

	Ber. für $C_{10}H_9N, HCl, AuCl_3$	Gefunden
Au	40.72	40.67 pCt.

Das Pikrat  $C_{10}H_9N + C_6H_3N_2O_7$  krystallisirt in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 187°.

Das Jodmethylat  $C_{10}H_9N, CH_3J$  krystallisirt aus absolutem Alkohol in schwer löslichen citronengelben, harten Nadeln, welche die Länge von mehreren Centimetern erreichen und schmilzt bei 221°. Von dem Jodmethylat des Cincholepidins sowie des Chinaldins unterscheidet es sich, abgesehen vom verschiedenen Schmelzpunkt, dadurch,

dass es beim Erwärmen mit Kalihydrat weder allein noch gemischt mit Chinolinjodmethylat, einen Farbstoff liefert.

Die Analyse des Jodmethylats ergab:

Ber. für $C_{10}H_9N, CH_3J$		Gefunden
C	46.31	46.56 pCt.
H	4.21	4.78 »

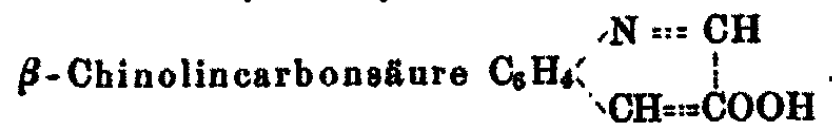
Das Jodamylat  $C_{10}H_9N, C_5H_{11}J$  krystallisirt aus Alkohol in gelben Tafeln vom Schmelzpunkt  $215^\circ$  und bildet, gemischt mit Chinolinjodamylat beim Erwärmen mit Kalihydrat keinen cyaninartigen Farbstoff. Aus den angeführten Eigenschaften ergibt sich mit Bestimmtheit die Verschiedenheit des vorliegenden Methylchinolins sowohl vom Cincholepidin als vom Chinaldin.

Als Nebenproduct des  $\beta$ -Methylchinolins wurde, wie oben bereits erwähnt, beim Erhitzen der  $\beta$ -Methylchinolincarbonsäure in kleiner Menge eine höher siedende Base gewonnen, welche beim Erkalten erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet dieselbe lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $145^\circ$ . Dieselbe löst sich in Säuren und wird aus dieser Lösung durch Alkalilauge wieder gefällt. Sie ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Ihr Platinsalz krystallisirt in derben Prismen von orangerother Farbe, ist schwer löslich in Salzsäure, und wird beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzt. Die Analyse des Platinsalzes ergab Zahlen, welche zu der Formel  $C_{20}H_{16}N_2, 2HCl + PtCl_4$  stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	34.64	34.88	— pCt.
H	2.60	2.71	— »
Pt	28.07	—	28.25 »

Wahrscheinlich ist diese krystallisirte Base ein Dimethyldichinolin  $(C_{10}H_8N)_2$ , denn nach vorliegenden Beobachtungen scheinen derartige Condensationen zweier Moleküle von Chinolinbasen häufiger aufzutreten. Indess muss diese Vermuthung noch weiter bestätigt werden.

#### Oxydation des $\beta$ -Methylchinolins mit Chromsäure.



Ueber die Oxydation des  $\beta$ -Methylchinolins liegt bereits eine kurze Notiz von Riedel<sup>1)</sup> vor, welcher im Anschluss an die von ihm ausgeführte Oxydation der  $\beta$ -Aethylchinolins zu  $\beta$ -Chinolincarbonsäure mittelst Chromsäure bemerkt: »Die Ursache des verschiedenen

<sup>1)</sup> C. Riedel, diese Berichte XVI, 1613.

Verhaltens des  $\beta$ -Aethylchinolins und des Lepidins (bei der Oxydation) ist in der verlängerten Seitenkette (der Aethyl- statt der Methylgruppe) zu suchen, denn  $\beta$ -Methylchinolin, das ich ebenfalls synthetisch aus Methylhydrozimmtsäure dargestellt habe, verhält sich ganz ebenso wie Cincholepidin, — Versuche, über die ich später eingehender berichten werde.

Diese Anschauung hätte offenbar bei Kenntniss der Versuche von Weidel<sup>1)</sup> nicht aufgestellt werden können, welcher gezeigt hat, dass bei der Oxydation des Cincholepidins mit Chromsäure statt mit Kaliumpermanganat nicht die Benzolgruppe, sondern die Methylgruppe angegriffen wird, indem analog wie bei dem  $\beta$ -Aethylchinolin die entsprechende Chinolincarbonensäure, hier Cinchoninsäure entsteht. Die Angabe Riedel's, welcher inzwischen keine weitere Publication über diesen Gegenstand gefolgt ist, musste daher auffallend erscheinen.

Im Besitze einer genügenden Menge des  $\beta$ -Methylchinolins haben wir nun die Oxydation desselben ausgeführt und haben in der That, im Gegensatz zu Riedel's Angabe die  $\beta$ -Chinolincarbonensäure erhalten.

3 g des  $\beta$ -Methylchinolins wurden in wenig verdünnter Schwefelsäure (1:5) gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade 3.5 g Chromsäure und 6 g concentrirte Schwefelsäure in 15 g Wasser gelöst, allmählig zugesetzt. Die Oxydation war nach 15 stündigem Erwärmen im Wasserbad beendigt. Zu dem Product der Oxydation wurde ein Ueberschuss von Barytwasser gesetzt, um das Chromoxyd zu fällen und die entstandene Säure an Baryt zu binden. Das überschüssige Barythydrat wurde durch Kohlensäure gefällt, hierauf durch Wasserdampf unveränderte Base übergetrieben. Die filtrirte und eingedampfte Lösung des Baryumsalzes wurde durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der vom schwefelsauren Baryum abfiltrirten und eingeeengten Lösung schied sich beim Erkalten die Säure in kleinen, farblosen Nadeln ab. 3 g der Base ergaben 1 g dieser Säure und 1 g unveränderte Base.

Die Säure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in feinen Nadeln, welche bei 273° schmelzen. Die Analyse lieferte Zahlen, welche einer Chinolincarbonensäure  $C_{10}H_7NO_2$  entsprechen.

	Ber. für $C_{10}H_7NO_2$	Gefunden
C	69.36	68.98 pCt.
H	4.05	4.67 „

Die Säure löst sich sowohl in verdünnten Säuren als in verdünnten Alkalien auf. Ihr Platinsalz  $(C_{10}H_7 \cdot NO_2, HCl)_2PtCl_4$  scheidet sich aus heisser, salzsaurer Lösung in grossen, prismatischen

<sup>1)</sup> Weidel, Monatshefte für Chemie III, 79.

Tafeln aus, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.76	25.49 pCt.

Aus den Eigenschaften der Säure geht zweifellos hervor, dass hier

die  $\beta$ -Chinolincarbonsäure  $C_6H_4$   $\begin{array}{c} \diagup N \equiv CH \\ | \\ CH \equiv C \cdots COOH \end{array}$  vorliegt, die-

selbe Säure, welche von Graebe und Caro<sup>1)</sup> aus der Acridinsäure durch Abspaltung von Kohlensäure gewonnen, und welche dann von C. Riedel<sup>2)</sup> durch Oxydation des  $\beta$ -Aethylchinolins erhalten wurde. Die Base, aus welcher sie von uns durch Oxydation dargestellt wurde,

ist demnach unzweifelhaft  $\beta$ -Methylchinolin  $C_6H_4$   $\begin{array}{c} \diagup N \equiv CH \\ | \\ CH \equiv C \cdot CH_3 \end{array}$

Es sei noch bemerkt, dass die Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat, welche wahrscheinlich eine Pyridinricarbonsäure liefern dürfte, seither nur mit einer ungenügenden Menge der Substanz ausgeführt wurde und lediglich Kohlensäure und Oxalsäure ergab; es ist dieser Versuch demnach nicht entscheidend und bedarf der Wiederholung.

Bei Ausführung der mitgetheilten Untersuchung sind wir von Hrn. Spady eifrigst unterstützt worden, dem wir zu bestem Danke hierfür verpflichtet sind.

Durch die bisherigen Versuche ist nunmehr festgestellt, dass die drei im Pyridinkern methylieren Chinoline bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure die entsprechenden Chinolincarbonsäuren liefern: das Cinholepidin die Cinchoninsäure, das Chinaldin die Chinaldinsäure, das  $\beta$ -Methylchinolin die  $\beta$ -Chinolincarbonsäure.

Um diese drei Methylchinoline noch genauer zu characterisiren, haben wir im Anschluss an die vorstehende Untersuchung noch eine Reihe von Derivaten derselben neben einander rein dargestellt und genau verglichen. Das Lepidin wurde zu diesem Zweck aus reinem Cinchonin durch Destillation mit Kalihydrat gewonnen und von dem gleichzeitig entstehenden Chinolin durch wiederholtes Fractioniren und Ueberführung in das in absolutem Alkohol schwer lösliche saure Sulfat befreit<sup>3)</sup>. Das reine Cinholepidin geht, wie wir bei dieser Gelegen-

<sup>1)</sup> Graebe und Caro, diese Berichte XIII, 99.

<sup>2)</sup> Riedel l. c.

<sup>3)</sup> Vergl. Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XIII, 1639. Den HHrn. Hoogewerff und van Dorp sind wir für die gütige Uebersendung einer Probe reinen Lepidins zu bestem Danke verpflichtet.

heit beobachtet haben, gleich dem Chinaldin eine sehr schön krystallisierende Verbindung mit Benzaldehyd ein, vermittelt deren es von den letzten Beimengungen von Chinolin getrennt werden kann. Dieselbe entsteht beim mehrstündigen Erhitzen von gleichen Theilen Cincholepidin, Benzaldehyd und Chlorzink im Rohr auf 180° und wird durch Auskochen des festen Products mit concentrirter Salzsäure, Fällen des gelben Chlorhydrats aus der salzsauren Lösung durch Wasser und Zerlegen desselben durch Ammoniak gewonnen und durch Krystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten. Das Benzyliden-Lepidin, wie wir die Verbindung bezeichnen wollen, ist in Wasser schwer, in Aether leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 92°. Eine Analyse gab Zahlen, welche der Formel  $C_{17}H_{13}N$  entsprechen.

	Bor. für $C_{17}H_{13}N$	Gefunden
C	88.31	87.64 pCt.
H	5.63	6.18 »

Die dem Benzyliden-Chinaldin isomere Verbindung ist entstanden nach der Gleichung:



Am Schluss seien zur Orientirung einige Kennzeichen der drei im Pyridinkern methylirten Chinoline übersichtlich zusammengestellt:

	$\alpha$ -Methylchinolin (Chinaldin)	$\beta$ -Methylchinolin	$\gamma$ -Methylchinolin (Cincholepidin)
	$\begin{array}{c} \text{N}::=\text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}::\text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}::=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}=\text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}::=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}::\text{CH} \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Siedepunkt:	240°	250°	256°
Schmelzpunkt vom:			
Pikrat		187°	207—208°
Jodmethylat	195°	221°	173—174°
Jodäthylat	232°	—	141—143°
Jodamylat	—	215°	158—160°
Benzyliden- verbindung	99—100°	—	92°
	$\begin{array}{c} \text{N}::=\text{C}\cdot\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}::\text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}::=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}::\text{C}\cdot\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}::=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}::\text{CH} \\ \quad \quad \quad \text{COOH} \end{array}$
Schmelzpunkte:	156°	273°	256°

384. Alex. Naumann und Carl Pistor: Ueber Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle zu Kohlenoxyd.

[Erste Versuchsreihe zur Bereitung von Heizgas und insbesondere von Wassergas.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Wassergas, welches beim Ueberleiten von gasförmigem Wasser über glühende Kohle sich bildet, enthält nicht ausschliesslich Kohlenoxyd und Wasserstoff, sondern auch Kohlendioxyd, unter Umständen bis zu recht bedeutenden und die vortheilhafte Verwendung störenden Mengen. Bei den widerspruchsvollen Ergebnissen der vorliegenden einschlägigen Untersuchungen und den mancherlei Reizen, welche die sich aufwerfenden Fragen auch in rein wissenschaftlicher Hinsicht bieten, wurde schon während der Abfassung des theoretischen Nachweises<sup>1)</sup> der Vortheile der Verwandlung von festem Brennmaterial in Wassergas mit Laboratoriumsversuchen begonnen, um zunächst insbesondere die Abhängigkeit der Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle von der Temperatur zu erforschen. Dabei stellte es sich sehr bald heraus, dass die Vorgänge bei der Wassergasbildung zu verwickelt sind, um bei irgend einer Versuchstemperatur ihren Ausdruck finden zu können in der einfachen Umsetzungsgleichung  $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + \text{H}_2$ . Diese ist vielmehr nur ein wünschenswerthes Ideal, dessen unmittelbare Verwirklichung nicht einmal theilweise möglich erscheint. Die Bildung der gleichen Endprodukte, Kohlenoxyd und Wasserstoff, muss erstrebt werden durch geeignetes Ineinandergreifen von verschiedenen chemischen Vorgängen, die so zu leiten sind, dass nicht weiterhin durch störende Nebeneinwirkungen wiederum Kohlendioxyd gebildet werde.

Demnach musste die Aufgabe erweitert werden auf die Ermittlung der in die Wassergasbildung eingreifenden chemischen Vorgänge und der Bedingung des Eintritts und Verlaufs derselben. Zur Lösung dieser Aufgabe war nach den Ergebnissen einiger Vorversuche an die Einzelbearbeitung mehrerer Theilfragen heranzutreten, von denen jede für sich durch geeignete Versuche zu beantworten war, um dann durch Combination der Einzelergebnisse ein ausreichendes Urtheil über die Vorgänge bei der Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle und auch praktische Fingerzeige für die vortheilhafte Gestaltung des Verfahrens zur Bereitung des Wassergases zu erhalten. Der Hauptsache nach wurden einer experimentellen Prüfung folgende Fragen unterzogen:

<sup>1)</sup> Alex. Naumann: »Die Heizungsfrage, mit besonderer Rücksicht auf Wassergaserzeugung und Wassergasheizung«. Giessen, Ricker'sche Buchhandlung 1881.



1) Bei welcher unteren Grenztemperatur und unter welchen sonstigen Bedingungen erfolgt die Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle zu Kohlenoxyd?

2) Wird Kohlendioxyd durch Wasserstoff zu Kohlenoxyd reducirt, und bei welcher niedrigsten Temperatur; durch welche besonderen Umstände kann diese Reduction begünstigt werden?

3) Findet zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf eine Wechselerzersetzung statt und bei welcher niedrigsten Temperatur?

4) Welches sind die Producte der Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle und in welcher Abhängigkeit von der Temperatur und sonstigen Umständen steht die Bildung derselben?

5) Wie verhält sich eine Mischung von Wasserdampf und Wasserstoff gegen Kohle bei verschiedenen Temperaturen?

Für die Untersuchung der Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle zu Kohlenoxyd wurden die fünf ersten Versuche bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt, hauptsächlich zur Feststellung der Temperaturgrenze, bei welcher die Reduction beginnt. Ein schwer schmelzbares Verbrennungsrohr von 82 cm Länge und 15 mm lichter Weite war mit Stückchen von gut durch Säuren ausgewaschener und scharf ausgeglühter Holzkohle gefüllt, über welche das aus Marmor mittelst Salzsäure entbundene Kohlendioxyd nach dem Trocknen durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium geleitet wurde. Die Erhitzung geschah durch einen grossen Gasofen mit 25 Heizflammen. Behufs Erzielung einer möglichst gleichmässigen Temperatur war das Verbrennungsrohr von zwei Eisenblechröhren concentrisch umgeben, in der Art, dass eingeführte Drahtspiralen die in einander geschobenen einzelnen Röhren in bestimmten Abständen hielten und zwischen je zwei Röhren eine Luftschicht eingeschlossen blieb.

Das Messen der Temperaturen geschah in der Weise, dass eine grössere Anzahl von Glasröhrchen oder Platinhülsen, welche Salze von verschiedenem Schmelzpunkt enthielten, und für die höchsten Temperaturen auch Metallspiralen, thunlichst gleichmässig zwischen den Kohlenstückchen in dem Verbrennungsrohr vertheilt wurden. Je nachdem nun nach dem vorsichtigen Entleeren der Rohre das eine Salz sich als geschmolzen und das andere sich als nicht geschmolzen erwies, lag die höchste an der betreffenden Stelle erreichte Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des ersteren und demjenigen des letzteren Salzes. In Rücksicht auf eine etwaige spätere genauere Feststellung der Schmelzpunkte<sup>1)</sup> der angewandten Salze und Metalle ist den

<sup>1)</sup> Die zu Grunde gelegten Schmelzpunkte sind entnommen den Bestimmungen von Th. Carnelley (Jahresbericht für Chemie f. 1876, 31) und von Th. Carnelley und W. C. Williams (Jahresbericht für Chemie f. 1879, 58 und 59).

solcher Weise erschlossenen Temperaturgrenzen die Bezeichnung des geschmolzenen Salzes oder Metalles durch — und des nicht geschmolzenen durch + in Klammern beigefügt. Die so ermittelten Temperaturen sind die höchsten, welche während eines Versuches im Inneren des Rohres geherrscht haben, ohne dass damit ihr Bestehen während der ganzen Versuchsdauer verbürgt ist.

Bei der Ausführung der Versuche wurde mit dem Erhitzen nicht eher begonnen als bis sämtliche Luft aus dem die Kohle enthaltenden Glasrohre durch Kohlendioxyd verdrängt worden war, dessen Reinheit beim Austreten geprüft wurde. Dann wurde vorsichtig angewärmt, der Kohlendioxydstrom so geregelt, dass in der Secunde höchstens zwei bis drei Gasblasen austraten, und das Gas erst dann aufgefangen, nachdem der Apparat einige Zeit in voller Gluth war.

Die Gasanalysen wurden sämmtlich nach Bunsen'scher Methode im Absorptionseudiometer ausgeführt und theilweise durch Verpuffung controllirt; in jedem Falle aber wurde das zurückbleibende Kohlenoxyd auf seine Reinheit geprüft.

Während des ersten Versuches, bei welchem die Gesamtlänge der Kohleschicht 66 cm betrug, war eine obere Temperatur von  $530^{\circ}$  selbst in der Mitte des Glasrohrs nicht erreicht worden. Denn Silberjodid (Schmp.  $530^{\circ}$ ) war nirgends geschmolzen und von drei mit Bleichlorid (Schm.  $501^{\circ}$ ) gefüllten Röhren zeigte nur das in der Mitte des Glasrohrs gelegene eine begonnene Schmelzung. Das während der einstündigen Versuchsdauer ausgetretene Gas war über Quecksilber aufgefangen worden und bestand nur aus Kohlendioxyd, wie die völlige Absorption durch Kalilauge erwies. Kohlenoxyd war also unter den vorbenannten Umständen, bei einer  $501^{\circ}$  kaum erreichenden Temperatur und einer Kohleschicht von 66 cm Länge während einstündigen Erhitzens nicht gebildet worden.

Bei dem zweiten unter sonst gleichen Umständen ausgeführten Versuche wurde die Temperatur bis über den Schmelzpunkt des Silberjodids ( $530^{\circ}$ ) gesteigert, sie erreichte aber nicht den Schmelzpunkt des Silberpyrophosphats ( $585^{\circ}$ ). Das im Eudiometer während nahezu einer Stunde aufgefangene Gas wurde durch Kalilauge nicht mehr völlig absorbirt, sondern es hinterblieb eine Gasblase, welche mit bläulicher Flammenfärbung brannte und daher als Kohlenoxyd angesprochen werden darf. Demnach wird bei einer zwischen  $530^{\circ}$  und  $585^{\circ}$  liegenden Temperatur Kohlendioxyd durch eine 66 cm lange Kohleschicht zwar in merklicher aber noch äusserst geringer Menge reducirt.

Bei dem dritten Versuche wurde eine Temperatur von nahezu  $585^{\circ}$  erreicht, wie das Zusammensintern des Silberpyrophosphats (Schmp.  $585^{\circ}$ ) und die völlige Schmelzung des Silberjodids (Schmp.  $530^{\circ}$ ) bei unverändertem Lithiumchlorid (Schmp.  $602^{\circ}$ ) lehrte. Das aus-

getretene Gas enthielt 12.6 Vol. pCt. Kohlenoxyd neben unverändertem Kohlendioxyd.

Nach diesen Versuchen ist die untere Temperaturgrenze für die Umsetzung zwischen Kohlendioxyd und Kohle zu Kohlenoxyd zwischen den Beobachtungstemperaturen 530° und 585° zu suchen. Die Kohlenoxydbildung wird bei diesem beobachteten Wärmegrad merklich, wenn die Kohleschicht einigermaßen beträchtlich, in den vorliegenden Fällen 66 cm lang ist und auch das Aufsammlen des Gases längere Zeit andauert, der Gasstrom nicht zu rasch geht.

Eine Beobachtungstemperatur<sup>1)</sup> stellt aber nur die mittlere Temperatur der Moleküle dar. Wenn demnach bei einer Mitteltemperatur von 560° die Einwirkung des Kohlendioxyds auf Kohle merklich wird, so wird doch kein Molekül, dessen Temperatur nur 560° beträgt, zu Kohlenoxyd reducirt, sondern nur diejenigen Moleküle setzen sich um, welche in ihren Einzeltemperaturen über die eigentliche viel höher liegende unbekannte Umsetzungstemperatur hinausragen. Die fragliche Umsetzung ist nun bei den vorliegenden Temperaturen<sup>2)</sup> keine rückläufige. Die einmal gebildeten Kohlenoxydmoleküle bleiben unverändert und werden durch den Gasstrom in das Sammelgefäß befördert.

Da nun bei steigender Mitteltemperatur die Anzahl der die Umsetzungstemperatur überschreitenden Moleküle für gleiche Temperatursteigerungen zunächst immer rascher wächst, bis die Mitteltemperatur gleich der Umsetzungstemperatur geworden ist<sup>3)</sup>, so muss eine mässige Temperatursteigerung, unter sonst gleich bleibenden Umständen, eine rasche Zunahme der Umsetzung bedingen. Dem entspricht die Beobachtung. Bei etwa 560° des zweiten Versuches ist die Umsetzung nach längerer Zeit gerade merklich; bei 585° des dritten Versuches erreicht dieselbe unter sonst ganz gleichen Verhältnissen schon 12.6 pCt. des durchstreichenden Kohlendioxyds.

Andererseits muss die relative Zahl der Umsetzungsmoleküle, unter sonst gleichen Umständen, von der Dauer der Berührung des Kohlendioxyds mit der glühenden Kohle abhängen. Denn in gleichen Zeiten wird bei gleichbleibender Temperatur stets der gleiche Bruchtheil der Kohlendioxydmoleküle in den Einzeltemperaturen die Umsetzungstem-

<sup>1)</sup> Siehe diesbezügliche eingehendere Darlegungen in Alex. Naumann's Lehr- und Handbuch der Thermochemie 1882, S. 108 ff. und S. 560.

<sup>2)</sup> Nach Carl Langer und Victor Meyer, Pyrochemische Untersuchungen, 1885, S. 61, bleibt Kohlenoxyd selbst bei 1200° noch völlig unzersetzt.

<sup>3)</sup> Alex. Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. 5, 366; auch dessen Lehr- und Handbuch der Thermochemie 1882, S. 112.

peratur überschreiten und sich demgemäss umsetzen. Daher wird bei gleicher Geschwindigkeit des Kohlendioxydstromes die Umsetzung mit der Länge der Kohleschicht zunehmen. Folglich muss sich bis zu einem gewissen Grade bei gleichbleibender Durchströmungsgeschwindigkeit die Länge der Kohleschicht durch eine Temperatursteigerung und umgekehrt eine nicht allzustarke Temperaturabnahme durch eine längere Kohleschicht ersetzen lassen.

Zur Erkennung des Einflusses der Länge der Kohleschicht auf die Kohlenoxydbildung wurde nunmehr eine nur 10 cm lange Kohleschicht angewandt. Von dieser Schicht dient jedenfalls ein bedeutender Bruchtheil nur für die Vorwärmung des Gases auf Temperaturen, bei welchen die Umsetzung überhaupt erst eintreten kann, so dass die für die eigentliche Reduction zur Wirkung gelangende Schichtlänge beträchtlich kürzer ist. Selbst bei der Temperatur von  $602^{\circ}$  ( $\pm \text{LiCl}$ ) des vierten Versuches gelang es nicht, Kohlenoxyd in dem erhaltenen Gase nachzuweisen. Erst bei einer zwischen dem Schmelzpunkt des Kaliumjodids ( $634^{\circ}$ ) und des Kaliumbromids ( $703^{\circ}$ ) liegenden Temperatur des fünften Versuches konnte Kohlenoxyd in dem ausgetretenen Gase aufgefunden werden.

Um für Theorie und Praxis noch weitere Bestätigung und Aufklärung zu erhalten, wurde für die Anwendung höherer Temperaturen das Glasrohr in vier weiteren Versuchen mit einem Porzellanrohr von 8 mm lichter Weite vertauscht, welches in einem Fletcherofen mit Gebläse unmittelbar erhitzt wurde. Das Aufsammeln der Gase geschah erst nach gleichmässigem Erglühen der Chamotteausfütterung und zwar in einem eigens hergerichteten Quecksilbergasometer, welches durch regulirbares Abfliessen des Quecksilbers das Gas aufsaugte, so dass kein weiterer Druck durch dasselbe zu überwinden war. (Dieses von C. Pistor eingerichtete Quecksilbergasometer soll gelegentlich besonders beschrieben werden.)

Während des sechsten Versuches blieb die Temperatur niedriger als ursprünglich erwartet wurde, so dass von den eingelegten Stoffen auch der niedrigst schmelzende, nämlich Natriumcarbonat (Schmelzpunkt  $814^{\circ}$ ), unverändert sich vorfand. Die Kohleschicht war 30 cm lang. Nachdem sich das Temperaturgleichgewicht unter langsamerem Durchströmen von Kohlendioxyd hergestellt hatte, wurden von dem aus dem Porzellanrohre austretenden Gase 90 cbcm in 16 Minuten aufgesammelt. Diese Geschwindigkeit des Austretens, beziehungsweise auch des Einströmens, entspricht nahezu einer Gasblase in der Secunde. Das Gas enthielt 12.7 pCt. Kohlenoxyd neben 87.3 pCt. unverändertem Kohlendioxyd.

Bei dem siebenten Versuche war die Kohleschicht 24 cm lang. Vor derselben wurde aber das Rohr auf einer leeren Strecke von einigen Centimetern miterhitzt. Nachdem das Porzellanrohr eine halbe

Stunde ohne Gebläse, und weitere 20 Minuten mit Gebläse erhitzt worden war unter Einleiten von Kohlendioxyd, wurden nunmehr in 10 Minuten 100 cbcm Gas aufgesammelt, was 1.7 Blasen in der Secunde entspricht. Bei der herrschenden Temperatur war wasserfreies Natriumsulfat (Schmelzpunkt  $861^{\circ}$ ) in zweien von drei eingelegten Röhren geschmolzen, dagegen waren die Silberspiralen alle unverändert. Auch hatte die Umgebung des Porzellanrohrs an keiner Stelle die Silberschmelzhitze erreicht. Die Temperatur war also in den zwei vorderen Dritteln des Porzellanrohres über  $861^{\circ}$ , aber wohl weit unter  $954^{\circ}$ , und im letzten Drittel sogar unter  $861^{\circ}$  ( $\rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Das Gas bestand aus 58.7 pCt. Kohlenoxyd und 41.3 pCt. Kohlendioxyd.

Bei dem achten Versuche war die Kohleschicht nur 10 cm lang. Nach 10 Minuten langem Erhitzen wurden von dem nunmehr brennbaren Gase während weiterer 18 Minuten 135 cbcm aufgefangen, was dem Eintreten von 1.2 Blasen in der Secunde entspricht. Von den eingelagerten Substanzen war auch das Silber (Schmelzpunkt  $934^{\circ}$ ) geschmolzen, das Kupfer (Schmelzpunkt  $1054^{\circ}$ ) aber unverändert. Das Gas bestand aus 94.2 pCt. Kohlenoxyd und 5.8 pCt. Kohlendioxyd.

Da die zu Gebote stehenden Gaseinrichtungen im Fletcherofen höhere Temperaturen nicht erzielen liessen, so wurde bei dem letzten und zehnten Versuche mit der Bunsen'schen Gebläselampe ein Platinrohr von 5 mm lichter Weite erhitzt. Daher ist man wohl zur Annahme einer Minimaltemperatur von  $1100^{\circ}$  berechtigt. Hierfür spricht auch der Umstand, dass das von früher her am Platinrohr noch befindliche Goldloth allmählich geschmolzen war (Schmelzpunkt des reinen Goldes  $1035^{\circ}$ ). Die Kohleschicht war auf 2 mm herabgemindert. Dagegen fand eine Vorwärmung des Gases auf Temperaturen, bei welchen die Umsetzung vor sich gehen würde, schon beim Durchstreichen des vorderen Theiles des Platinrohres statt, welches theils unmittelbar durch die Flamme, theils durch die starke Wärmeleitung des Platins miterhitzt wurde. Die in dem Quecksilberaugasometer innerhalb 4.25 Minuten aufgesammelten 70 cbcm Gas, bei Zutritt von nahezu drei Blasen in der Secunde, bestanden aus 18.1 pCt. Kohlenoxyd und 81.9 pCt. Kohlendioxyd.

Die nachher kurz zu berührenden thermischen Verhältnisse bei der Reduction von Kohlendioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd gaben die Veranlassung, für den elften Versuch zwischen mehreren kurzen Kohleschichten mit Kupferdrehspähnen gefüllte Kupferspiralen einzuschieben, um die durch die Umsetzung erfolgende Abkühlung durch rasche Wärmezufuhr von Seiten eines sonst indifferenten Körpers immer wieder auszugleichen. Das Kohlendioxyd strich zunächst zur Vorheizung über eine 18 cm lange Schicht von Kupferdrehspähnen, dann nach einander über 4 cm Kohle, 8 cm Kupferdrehspähne, wieder 4 cm

Kohle und 8 cm Kupferdreispähne, und zuletzt noch über 2 cm Kohle. Von den eingelegten Substanzen waren die Silberspiralen (Schmelzpunkt  $934^{\circ}$ ) überall nicht geschmolzen, dagegen auch in der zweiten Kupferschicht das Natriumsulfat (Schmelzpunkt  $861^{\circ}$ ); nur in der letzten Kupferschicht war sogar Natriumcarbonat (Schmelzpunkt  $814^{\circ}$ ) nicht geschmolzen. Die Temperatur lag also für den Haupttheil der Röhre zwischen  $861^{\circ}$  ( $+Na_2SO_4$ ) und  $934^{\circ}$  ( $-Ag$ ) und war nur für die letzte Kohleschicht von nur 2 cm unter  $814^{\circ}$  ( $-Na_2CO_3$ ) anzuschlagen. Nachdem 35 Minuten lang angeheizt worden war, wurden in 8 Minuten 100 ccm Gas aufgesammelt, was zwei Blasen in der Secunde entspricht. Das Gas bestand aus 36.5 pCt. Kohlenoxyd und 63.5 pCt. Kohlendioxyd.

Die nachstehende Tabelle (S. 1654) gewährt eine gedrängte Uebersicht über die hauptsächlichsten Versuchsergebnisse. Für dieselben ist auch der Rohrdurchmesser mit aufgeführt. Denn die Berührung der Kohlendioxydmoleküle mit den Wänden statt mit reducirender Kohle wird um so häufiger sein, je kleiner der Rohrdurchmesser ist, zumal wenn die Dicke der Kohlestückchen dem Rohrdurchmesser nahezu gleich kommt, wie dies bei sehr engen Röhren der Fall sein wird. Bei der Ausführung im Grossen für praktische Zwecke in weiten Cylindern werden sich die Ergebnisse günstiger gestalten, da die für die sofortige Umsetzung fruchtlose Berührung mit den Wänden nur eine verhältnissmässig verschwindende ist. Die weitaus überwiegende Anzahl der Kohlendioxydmoleküle wird auf ihrem Wege nur an reducirende Kohle anstossen, und selbst diejenigen, welche überhaupt in Berührung mit der Wand kommen, immerhin noch häufig genug, um ihre Reduction zu verbürgen. Dass übrigens die Berührung der Gase insbesondere mit gut wärmeleitenden Wänden mittelbar die Umsetzung fördert, lehrt der letzte Versuch und dessen nachherige Erörterung.

Ohne Weiteres lassen sich aus dieser Zusammenstellung folgende Schlüsse ziehen: 1) Die Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle zu Kohlenoxyd hat ihre untere Temperaturgrenze bei ungefähr  $550^{\circ}$  (Versuche I bis III). 2. Wenn der Theorie nach die Reduction bei gleicher Temperatur proportional sein wird der Häufigkeit der Berührung des Kohlendioxyds mit Kohle, so darf man dementsprechend aus den Versuchen VII und IX auf eine Zunahme mit der Länge der Kohleschicht und zugleich auf eine Abnahme mit der Geschwindigkeit des Gasstromes schliessen. 3. Die Reduction wächst mit steigender Temperatur (Versuch II und III; VI und VII).

Zur weiteren Beurtheilung des Zusammenhangs der Beobachtungswerte ist die Berücksichtigung der einschlägigen thermischen Verhältnisse unerlässlich, welche aus folgenden Betrachtungen erhellen. Beobachtet sind die Verbrennungswärmen  $C + O_2 = CO_2 \dots + 96960$  Calorien und  $CO + O = CO_2 \dots + 68870$  Calorien. Daraus folgt

Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle zu Kohlenoxyd.

Versuchsnummer	Länge der Kohleschicht	Temperatur	Innerer Rohrturchmesser	Zahl der Gasblasen in der Secunde	Kohlenoxydgehalt des anstretenden Gases
I.	66 cm	< 501° (- PbCl <sub>2</sub> )	15 mm	2 bis 3	0.0 pCt.
II.	66 cm	> 530° (+ AgJ) > 585° (- Ag <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	15 mm	2 bis 3	nachweisbar
III.	66 cm	> 580° (+ AgJ) = 585° (= Ag <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) < 602° (- LiCl)	15 mm	2 bis 3	12.6 pCt.
IV.	10 cm	= 602° (= LiCl)	15 mm	2 bis 3	0.0 pCt.
V.	10 cm	> 634° (+ KJ) < 703° (- KBr)	15 mm	2 bis 3	nachweisbar
VI.	30 cm	< 814° (- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	8 mm	1 { (90 ccm in 16 Min.)	12.7 pCt.
VII.	24 cm <sup>1)</sup>	> 861° (+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) < 954° (- Ag)	8 mm	1.7 { (100 ccm in 10 Min.)	58.3 pCt.
VIII.	10 cm	> 954° (+ Ag) < 1054° (- Cu)	8 mm	1.2 { (135 ccm in 18 Min.)	94.2 pCt.
IX.	57 cm	> 861° (+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) < 954° (- Ag)	8 mm	3 { (150 ccm in 8 Min.)	90.7 pCt.
X.	2 cm <sup>1)</sup>	> 1085° (+ Au) < 1100° (?)	5 mm	3 { (70 ccm in 4 Min.)	18.1 pCt.
XI.	4 + 4 + 2 <sup>2)</sup>	> 861° (+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) < 954° (- Ag)	8 mm	2 { (100 ccm in 8 Min.)	36.5 pCt.

<sup>1)</sup> Es fand eine stärkere Vorwärmung des eintretenden Kohlendioxyds statt.

<sup>2)</sup> Die 2 letzten cm Kohle waren noch unter 814° (- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

$\text{CO}_2 + \text{C} = \text{CO} + \text{CO} = 96960 - 2 \cdot 68370 = -39780$  Calorien.  
 Die Reduction eines Moleküls Kohlendioxyd durch Kohle unter Bildung von 2 Molekülen Kohlendioxyd erfordert also die Zufuhr von 39780 Wärmeeinheiten. Sollten diese durch vollständige Verbrennung von Kohle zu Kohlendioxyd aufgebracht werden, so würden hierzu nöthig sein  $\frac{39780}{96960} = 0.41$  Atomgewichte Kohlenstoff. Setzt man aber in üblicher Weise voraus, dass die, positive oder negative, Wärmeentwicklung sich ausschliesslich auf die Umsetzungsproducte übertrage, bezw. die nöthige Wärme auf Kosten der Temperatur der Umsetzungsproducte geliefert werde, so müssten im vorliegenden Falle letztere eine Temperaturänderung von  $\frac{-39780}{2 \cdot 28 \cdot 0.245} = -3000^\circ$  erfahren, sich also um  $3000^\circ$  abkühlen. Denn gemäss der Gleichung  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} \dots - 39780$  entstehen 2 Moleküle Kohlenoxyd, welche für eine Temperaturerhöhung um  $1^\circ$  eine Wärmecapacität von  $2 \cdot 28 \cdot 0.245 = 13.72$  Calorien besitzen, also bei einer Abkühlung um je  $1^\circ$  die gleiche Wärmemenge abgeben. Nimmt man dagegen an, der für die fragliche Umsetzung nöthige Wärmearaufwand von 39780 Calorien solle von der umgebenden Kohle bestritten werden, die sich nur um  $400^\circ$  abkühlen dürfe, um die Umsetzung durch allzu niedrige Temperatur nicht aufzuheben: so findet sich die hierfür in Mitleidenschaft gezogene Kohlenmenge — wenn  $x$  die Anzahl Atomgewichte auf 1 Atomgewicht reducirend wirkender Kohle bezeichnet und die specifische Wärme der Kohle bei den betreffenden Temperaturen zu  $0.46^1)$  gesetzt wird — nach der Gleichung  $x \cdot 12 \cdot 0.46 \cdot 400 = 39780$  zu  $x = 18$ . Indem also eine gewisse Menge Kohle reducirend auf Kohlendioxyd wirkt, müsste sich die 18fache Kohlenmenge der Umgebung um  $400^\circ$  abkühlen, damit der nöthige Wärmearaufwand gedeckt werde. Diese Zahlen mögen eine ungefähre Vorstellung geben von der Erschwerung der Reduction durch die mit dem Vollzug derselben verknüpfte Wärmebindung, da die Temperatur der umgebenden Kohle bedeutend fallen muss und bis zur theilweisen Wiedererhebung derselben auf die Umsetzungstemperatur der weitere Verlauf der Reduction gehemmt wird. Die Erkenntniss dieses Erschwerungsgrundes für die Umsetzung  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  gewährt nunmehr einen tieferen Einblick in die Beziehungen der in der obigen Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnisse.

Nach Versuch II kann schon unterhalb  $600^\circ$  eine beträchtliche Reduction stattfinden, wenn durch eine lange Kohleschicht die häufige Berührung des Kohlendioxyds mit glühender Kohle und dadurch die nöthige Wärmezufuhr bei Ueberhitzung eines Theiles der Moleküle

<sup>1)</sup> H. F. Weber, Jahresber. f. Chem. 1884, 64.



über die eigentliche Umsetzungstemperatur gewährleistet wird. Dagegen erscheint bei kurzer Kohleschicht die Umsetzung bei den höheren Temperaturen des Versuchs IV gegen 600° verschwindend und des Versuchs V gegen 700° nur nachweisbar, weil die kurze Kohleschicht grösstentheils von dem mit gewöhnlicher Temperatur eintretenden Kohlendioxyd überstrichen wird, bis überhaupt ein nennenswerther Theil der Moleküle die Umsetzungstemperatur erreicht hat. Ist aber bei gleich kurzer Kohleschicht die Anfangstemperatur der letzteren beträchtlich höher, wie in Versuch VIII, so kann die Reduction nahezu eine vollständige werden, weil der Wärmeinhalt der reducienden Kohle und ihrer Umgebung die Umsetzungswärme liefern kann, ohne dass eine eingreifende Abkühlung unter die Umsetzungstemperatur erfolgt.

Dass die Häufigkeit der Berührung mit der Kohle vorwiegend in dem Sinne fördernd wirkt, als dadurch die Zufuhr der Umsetzungswärme erleichtert wird, lehrt ein Vergleich der Versuche VII und VIII. Wiewohl bei Versuch VII eine 2.5mal so grosse Kohleschicht vorhanden ist, wird doch dieser Umstand durch den Einfluss der um 100° höheren Temperatur des Versuchs VIII weitaus überwogen. Bestätigt wird diese Auffassung durch den Versuch X, welcher bei einer Kohleschicht von nur 2 cm Länge und nur 5 mm Querschnitt, also bei äusserster Verringerung der Berührungspunkte des Kohlendioxyds mit Kohle, das unter diesen Umständen erstaunliche Ergebniss einer beträchtlichen Reduction nur dem durch die hohe Temperatur bedingten grösseren Wärmeinhalt der sich umsetzenden Stoffe und auch des gut leitenden Platinrohrs verdanken kann.

Die günstige Wirkung einer bei gleicher Temperatur durch andere Mittel vermehrten Wärmezufuhr ergibt auch die Vergleichung der Versuche VII und XI. In dem Versuch XI wurden die über kürzere Kohleschichten gestrichenen Gase zur Ausgleichung ihrer Abkühlung durch die Umsetzung zwischendurch über Metallschichten geleitet. Wiewohl nun bei Versuch VII eine geringe Vorwärmung des Kohlendioxyds stattgefunden hatte und die Kohleschicht fast dreimal so lang war, indem die 2 letzten cm des Versuchs XI wegen ihrer niedrigeren Temperatur nicht voll zu rechnen sind, so stehen doch die Erfolge von VII und XI nicht im Verhältnisse von 3:1, sondern von 3:1.9, obgleich zudem in XI der Gasstrom etwas rascher ging als in VII.

Aus diesen Vergleichspunkten geht zur Genüge hervor, dass der Verlauf der Reaction  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} \dots - 39780$  Calorien durch die damit verknüpfte bedeutende Wärmebindung in seinen wesentlichen Erscheinungen bedingt wird. Bei der ziemlich niedrig gelegenen Temperaturgrenze der beginnenden Umsetzung wirken hohe Temperaturen so überaus günstig durch den höheren Wärmeinhalt der reagirenden Körper, welcher die Wärmeabgabe für die Umsetzung grossentheils zu decken vermag. Ferner

wirkt die Kohle nicht allein als an der Umsetzung betheiligter Stoff, sondern wesentlich auch als Wärmezuleiter, dessen Wirksamkeit mit wachsender Schichtlänge zunimmt. Daher kann die Kohleschicht auch, wie die Versuche lehren, bis zu einem gewissen Grade theilweise ersetzt werden durch chemisch indifferente Körper, welche nur raschen Ersatz für die bei der Umsetzung verbrauchte Wärme leisten.

Giessen, 21. Juni 1885.

335. Ferd. Tiemann und Alfred Kees: Ueber einige Reactionen der Glucoside Helicin und Glucovanillin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXV; eingegangen am 23. Juni.]

Die beiden Glucoside Helicin und Glucovanillin dürfen in mancher Beziehung ein besonderes Interesse beanspruchen. Es ist fraglich, ob diese bislang nur künstlich erhaltenen Substanzen sich in einem gewissen Stadium der Entwicklung in den Pflanzen vorfinden, welche die daraus leicht abspaltbaren aromatischen Aldehyde: Salicylaldehyd und Vanillin liefern, ob also im Organismus der Pflanzen der Bildung der erwähnten Aldehyde die Bildung der zugehörigen Glucoside vorangeht. Die nahen Beziehungen, in welchen das Helicin zu dem Salicin, das Glucovanillin zu dem Coniferin, der Glucovanillinsäure und dem Glucovanillylalkohol steht, fordern dazu auf, nach den einander nahe stehenden Glucosiden in denjenigen Pflanzensäften zu suchen, in denen eines derselben aufgefunden worden ist; man darf so vielleicht hoffen, einen weiteren Einblick in die im Pflanzenkörper verlaufenden physiologischen Prozesse des Auf- und Abbaues organischer Materie zu gewinnen. Die Anwesenheit der sehr reactionsfähigen Aldehydgruppe in den aromatischen Resten des Helicins und Glucovanillins macht es wahrscheinlich, dass der künstliche Aufbau kohlenstoffreicherer Glucoside aus den genannten beiden Verbindungen gelingen wird.

Versuche zur Lösung der sich aus diesen Ueberlegungen ergebenden Aufgaben bieten einige Aussicht auf Erfolg erst, wenn es gelingt, Reactionen zu ermitteln, welche gestatten, schneller und genauer, als dies bislang möglich war, Helicin und Glucovanillin zu identificiren, bzw. sie von verwandten Glucosiden von äusserlich ähnlichen Eigenschaften zu unterscheiden.

Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir uns bemüht, die erwähnten beiden Glucoside weiter zu charakterisiren und theilen im Folgenden die dabei gemachten Beobachtungen mit.

Helicin und Glucovanillin geben zumal Reactionen, welche den Aldehyden eigenthümlich sind.

Eine farblose Lösung von Rosanilin in überschüssiger schwefliger Säure färbt wässrige Auflösungen von Helicin und Glucovanillin in kürzester Zeit rothviolett; Helicin reagirt etwas rascher als Glucovanillin. Das erwähnte Reagens ruft keine Farbenercheinung in Lösungen solcher Glucoside hervor, welche, wie z. B. Salicin und Coniferin, eine mit dem aromatischen Rest verbundene Aldehydgruppe nicht enthalten. Auf die angegebene Weise lässt sich allgemeiner erkennen, ob in irgend einer wässrigen Flüssigkeit und mithin auch in einem Pflanzensaft ein Glucosid vorhanden ist, in welchem sich in Verbindung mit dem aromatischen Rest eine unveränderte Aldehydgruppe vorfindet.

Fügt man zu wässrigen Lösungen von Helicin und Glucovanillin eine unter Zusatz von wenig Natronlauge bereitete Auflösung von *p*-Diazosulfobenzolsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} S O_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \quad N \end{matrix}$ , in 60 Theilen kalten Wassers und je ein Körnchen Natriumamalgam, so färbt sich die Lösung des Helicins nach circa fünf Minuten, die des Glucovanillins etwas langsamer roth und später rothviolett. Die nämlichen Farbenercheinungen treten aber auch, allerdings erst nach längerer Zeit, ca. 15 Minuten, in Lösungen von Salicin und Coniferin ein. Diazosulfobenzolsäure in Verbindung mit Natriumamalgam reagirt, wie ersichtlich, in erster Linie unzweifelhaft auf die an den aromatischen Resten des Helicins und Glucovanillins haftenden Aldehydgruppen, tritt jedoch später auch mit den Traubenzuckerresten dieser Glucoside in Wechselwirkung. Es ist dies erklärlich, weil nach P. Penzoldt und E. Fischer<sup>1)</sup> die betreffende Farbenreaction durch Traubenzucker ebenfalls hervorgerufen wird, immerhin aber bemerkenswerth, da bei vielen Reactionen der Glucoside der darin vorhandene Traubenzuckerrest völlig intact bleibt.

Wenn man concentrirte wässrige Lösungen des Helicins und Glucovanillins mit Auflösungen äquivalenter Mengen sauren, schwefligsauren Natriums vermischt und Alkohol hinzufügt, so scheiden sich krystallinische Doppelverbindungen des Helicins, resp. Glucovanillins mit saurem, schwefligsaurem Natrium ab. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, schwierig von überschüssigem Natriumbisulfit zu trennen, nach den bisher gemachten Erfahrungen bei der Isolirung der Aldehydglucoside nicht wohl zu verwerthen und daher von uns nicht weiter verfolgt worden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 657.

<sup>2)</sup> Siehe auch H. Schiff: Glucosalicylnatriumdissulfit, Ann. Chem. Pharm. CCX, 126 und Helicinleucindissulfit ebendasselbst.

Von den Verbindungen, welche bei der Wechselwirkung zwischen Aldehyden und Ammoniak, bezw. Aldehyden und substituirten Ammoniaken entstehen, sind manche durch Schwerlöslichkeit, andere durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

H. Schiff hat die Producte der Einwirkung von Anilin<sup>1)</sup>, *m*-Amidobenzoëssäure<sup>2)</sup>, Toluylendiamin<sup>3)</sup>, Benzidin<sup>4)</sup>, Harnstoff<sup>5)</sup> und Sulfoharnstoff<sup>6)</sup> auf Helicin untersucht, gezeigt, dass den genannten Agentien gegenüber das Helicin sich wie andere Aldehyde verhält und dass in den erwähnten Fällen immer die im Salicylaldehydest des Helicins vorhandene intacte Aldehydgruppe in Reaction tritt. Von den von H. Schiff untersuchten Verbindungen ist das Anilin-derivat des Helicins ein wenig charakteristisches, in Wasser unlösliches, amorphes, gelbes Pulver; die übrigen soeben aufgezählten Abkömmlinge des Helicins krystallisiren zwar, sind aber, soweit dies die uns zugänglichen Beschreibungen dieser Körper erschen lassen, entweder leicht in Wasser löslich oder ungemein veränderlich.

Die Reactionen, welche zur Bildung dieser Substanzen führen, sind daher nicht wohl zu verwerthen, wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Helicin in Flüssigkeiten nachzuweisen, welche noch andere Glucoside enthalten.

Das Glucovanillin verhält sich gegen Anilin ebenso wie Helicin, d. h. es giebt damit ein amorphes Condensationsproduct, welches wir seiner wenig charakteristischen Eigenschaften wegen nicht näher untersucht haben.

Unter den Abkömmlingen des Ammoniaks sind besonders zwei, das Phenylhydrazin und das Hydroxylamin, wie die bezüglichen Untersuchungen von E. Fischer und Victor Meyer gezeigt haben, als scharfe Reagentien auf Aldehyde ausgezeichnet. Aus den nachstehenden Versuchen erhellt, dass beide Körper auch mit Helicin und Glucovanillin in äusserst charakteristischer Weise reagiren.

#### Der Phenylhydrazinabkömmling des Helicins,



scheidet sich aus, wenn man in wässriger Lösung Helicin mit salzsaurem Phenylhydrazin gelinde erwärmt. Bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von salzsaurem Phenylhydrazin erhält man nahezu

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLIV, 31.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 2032.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 2561; Gazz. chim. XII, 460; diese Berichte XVI, 800.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 2561.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIV, 2561; Gazz. chim. XII, 460; diese Berichte XVI, 800.

<sup>6)</sup> Gazz. chim. XII, 460; diese Berichte XVI, 800.

theoretische Ausbeuten von dem Condensationsproduct, welches auch entsteht, wenn man äquivalente Mengen von Helicin und freiem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken lässt. Die Verbindung löst sich unschwer in Alkohol, Aether und heissem Wasser, ist aber in kaltem Wasser nahezu unlöslich und wird auch von Benzol nicht aufgenommen. Sie scheidet sich aus wässrigen Lösungen als weisse, kaum krystallinische Masse ab und färbt sich beim Trocknen an der Luft schnell braun, jedoch ohne eine durch die Elementaranalyse nachweisbare Zersetzung zu erleiden. Die trockene Substanz schmilzt um 187°. Ihre Auflösung in heissem Wasser ist tiefgelb gefärbt. Die Farbe wird heller bei längerem Kochen der Flüssigkeit, gleichzeitig tritt eine theilweise Zersetzung der gelösten Verbindung ein, was sich durch Auftreten des Geruches nach Salicylaldehyd zu erkennen giebt. Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Durch Emulsin wird das beschriebene Condensationsproduct in Traubenzucker und *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin,



d. i. das Phenylhydrazinderivat des Salicylaldehyds, gespalten, welches der wässrigen Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genau den von E. Fischer<sup>1)</sup> und A. Rössing<sup>2)</sup> beobachteten Schmelzpunkt von 142—143° zeigt. In der mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Flüssigkeit lässt sich der abgespaltene Traubenzucker durch Fehling'sche Lösung leicht nachweisen. Wenn man aus der nämlichen Flüssigkeit den gelösten Aether durch Erwärmen verjagt, sie danach mit salzsaurem Phenylhydrazin sowie überschüssigem Natriumacetat kurze Zeit erhitzt, so scheidet sich daraus das durch Einwirkung des genannten Reagens auf den abgespaltenen Traubenzucker gebildete Phenylglucosazon in gelben Nadeln ab. Die erwähnte von E. Fischer<sup>3)</sup> angegebene Reaction auf Traubenzucker bietet ein vortreffliches Mittel dar, die Abspaltung von Traubenzucker aus den Glucosiden zu constatiren. Das aus unreinen Lösungen fallende Phenylglucosazon ist durch Waschen mit wenig kaltem Aceton und Umkrystallisiren der dabei ungelöst bleibenden Antheile aus siedendem Aceton im reinen Zustande zu gewinnen und schmilzt dann constant bei 206°.

Durch die Spaltung des Condensationsproductes aus Helicin und Phenylhydrazin in Traubenzucker und *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin ist nachgewiesen, dass dem Phenylhydrazinderivat des Helicins die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 575.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 3004.

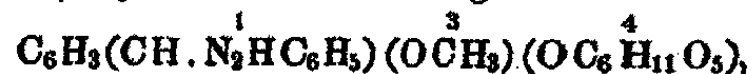
<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 579.

oben mitgetheilte Constitutionsformel zukommt. Damit stehen die folgenden, bei der Elementaranalyse der Substanz erhaltenen Zahlen ebenfalls im Einklang:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>19</sub>	228	60.96	60.55	—
H <sub>22</sub>	22	5.88	6.56	—
N <sub>2</sub>	28	7.49	—	7.60
O <sub>6</sub>	96	25.67	—	—
	374	100.00.		

Die Leichtigkeit, mit welcher das erwähnte Phenylhydrazinderivat des Helicins bei dem Erwärmen wässriger Lösungen der letzteren Verbindung mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht, ist sehr bemerkenswerth. Ein Zusatz von Natriumacetat, wie bei der Bildung des Phenylglucosazons, ist in diesem Falle nicht erforderlich. Andere im aromatischen Rest aldehydirte Glucoside verhalten sich, wie wir in dieser und späteren Veröffentlichungen zeigen werden, genau analog. Sehr geringe Mengen der betreffenden Glucoside sind durch diese Reaction nachzuweisen. Es gelingt nicht, Reste des Phenylhydrazins auch in den Traubenzuckerrest des Helicins einzuführen. Wir haben Helicin Tage lang mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wässriger Lösung gekocht, ohne eine andere und namentlich stickstoffreichere Substanz als die beschriebene zu erhalten. Ebenso wenig reagiren andere Glucoside, wie Salicin, Coniferin u. s. f., welche eine mit dem aromatischen Rest verbundene Aldehydgruppe nicht enthalten, mit Phenylhydrazin. Die betreffenden Glucoside verhalten sich in dieser Beziehung genau wie die von C. Scheibler<sup>1)</sup> als Biosen bezeichneten Zuckerarten, welche, wie uns Hr. Scheibler mittheilt, so lange sie nicht invertirt worden sind, Phenylhydrazinderivate ebenfalls nicht liefern.

Der Phenylhydrazinabkömmling des Glucovanillins,



wird genau unter denselben Bedingungen wie das Phenylhydrazinderivat des Helicins erhalten. Das Condensationsproduct scheidet sich aus wässrigen Lösungen als weisse, kaum krystallinische Masse ab, welche sich sehr wenig in kaltem Wasser, besser in Wasser von 40—50°, leicht in Alkohol, fast nicht in Aether und nicht in Benzol löst. Die Verbindung färbt sich an der Luft braun, schmilzt getrocknet um 195° und scheidet sich aus ihren Lösungen in warmem Wasser in krystallinischem Zustande ab, wenn man dieselben zum Sieden er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 646.

bitzt. Fehling'sche Lösung ruft in wässrigen Auflösungen der Substanz einen grünen Niederschlag hervor, welcher sich bei stärkerem Erhitzen löst, ohne dass eine Abscheidung von Kupferoxydul erfolgt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>20</sub>	240	59.41	59.37	59.22	—
H <sub>24</sub>	24	5.94	5.98	6.13	—
N <sub>2</sub>	28	6.93	—	—	6.57
O <sub>7</sub>	112	27.72	—	—	—
	404	100.00.			

Das obige Condensationsproduct aus Glucovanillin und Phenylhydrazin wird durch Emulsin in Traubenzucker und das Phenylhydrazinderivat des Vanillins, d. i. *p*-Oxy-*m*-methoxybenzylidenphenylhydrazin, gespalten. Die letztere Substanz wird der wässrigen Flüssigkeit durch Aether entzogen und durch Umkrystallisiren aus einem Gemenge gleicher Raumtheile von Benzol und Ligroin gereinigt.

Phenylhydrazinderivat des Vanillins (*p*-Oxy-*m*-methoxybenzylidenphenylhydrazin),



Da diese Verbindung noch nicht bekannt ist, haben wir sie zur Controle aus dem Vanillin dargestellt. Sie scheidet sich nach etwa halbstündigem Stehen in wohlausgebildeten Krystallen ab, wenn man concentrirte, alkoholische Lösungen von Vanillin und Phenylhydrazin mit einander vermischt. Die auf die bereits angegebene Weise gereinigte Verbindung bildet silberglänzende, grauweiße Blättchen, welche sich in feuchtem Zustande an der Luft leicht verfärben, bei 105° schmelzen, leicht in Alkohol, Aether sowie Benzol und sehr schwer in Wasser und Ligroin löslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>14</sub>	168	69.42	69.69	—
H <sub>14</sub>	14	5.79	6.05	—
N <sub>2</sub>	28	11.57	—	11.73
O <sub>2</sub>	32	13.22	—	—
	242	100.00.		



Behufs Darstellung desselben versetzt man eine alkoholische Lösung gleicher Moleküle von Helicin und salzsaurem Hydroxylamin

mit soviel einer zehnpcentigen Sodalösung, dass die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction zeigt.

Ist die Lösung genügend concentrirt, so scheidet sich daraus nach kurzer Zeit Kochsalz ab. Man überlässt das Gemisch drei bis vier Tage bei Zimmertemperatur sich selbst, neutralisirt genau mit verdünnter Salzsäure, filtrirt von dem auskrystallisirten Kochsalz und dampft das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Der noch immer kochsalzhaltige Rückstand wird mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das gebildete Helicinaldoxim in feinen, weissen Nadeln ab, welche bei 190° schmelzen und 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, garnicht in Aether und wird daher aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Von Säuren und Alkalien wird die Substanz sehr leicht aufgenommen und aus ihren concentrirten sauren Lösungen durch Ammoniak theilweise wieder niedergeschlagen.

Das Helicinaldoxim giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine charakteristische Farbenreaction. Wässrige Lösungen desselben reduciren Fehling'sche Lösung bei gelindem Erwärmen nicht. Das Krystallwasser der Verbindung wird durch Trocknen bei 100° vollständig ausgetrieben.

Bestimmung des Krystallwassers:

Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_7 + 1 H_2O$		Gefunden
$H_2O$	5.68	6.30 pCt.

Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
$C_{13}$	156	52.17	51.48	51.93	— pCt.
$H_{17}$	17	5.69	6.19	6.07	— „
N	14	4.68	—	—	5.07 „
$O_7$	113	37.46	—	—	— „
	299	100.00.			

Wässrige Lösungen des Helicinaldoxims drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen stark nach links. Durch Emulsin wird das Helicinaldoxim in Traubenzucker und Salicylaldoxim  $C_6H_4(CH^1.NOH)OH^2$  gespalten, welches der wässrigen Flüssigkeit durch Aether entzogen wird, glänzende, weisse Nadeln bildet und nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin genau den von B. Lach<sup>1)</sup> beobachteten Schmelzpunkt bei 57° zeigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1783.



Glucovanillinaldoxim,  $C_6H_3(CH.NOH)(O\overset{a}{C}H_3)(OC_6H_{11}O_5)$

lässt sich leicht erhalten, wenn man bei der Darstellung desselben genau das für die Bereitung des Helicininaldoxims beschriebene Verfahren befolgt. Glucovanillinaldoxim ist in Wasser und Alkohol weniger löslich als Helicininaldoxim und krystallisirt aus verdünnten, alkoholischen, kochsalzhaltigen Lösungen vor dem Kochsalz aus. Die Verbindung bildet feine, meist hellgelb gefärbte Nadeln, welche bei  $152^\circ$  schmelzen und 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Sie ist in Aether unlöslich und wird dadurch aus ihrer alkoholischen Lösung gefällt. Gegen verdünnte Säuren, Alkalilauge, concentrirte Schwefelsäure und Fehling'sche Lösung verhält sich Glucovanillinaldoxim genau wie Helicininaldoxim.

Das Krystallwasser des Glucovanillinaldoxims ist durch Erhitzen der Verbindung auf  $100^\circ$  nicht auszutreiben; die Substanz ist daher nach dem Trocknen im luftverdünnten Raume im krystallwasserhaltigen Zustande analysirt worden, wobei sich die folgenden Zahlen ergeben haben:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
$C_{14}$	168	48.42	48.81	48.88	—
$H_{21}$	21	6.05	6.26	6.30	—
N	14	4.03	—	—	4.30
$O_9$	144	41.50	—	—	—
	347	100.00			

Das Krystallwasser des Glucovanillinaldoxims verflüchtigt sich vollständig erst bei circa  $130^\circ$ . Eine bei dieser Temperatur ausgeführte Bestimmung desselben hat das nachstehende Ergebniss geliefert:

	Berechnet für $C_{14}H_{21}NO_8 + H_2O$	Gefunden
$H_2O$	5.19	5.07 pCt.

Wässrige Lösungen des Glucovanillinaldoxims drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen ebenfalls stark nach links. Durch Emulsin wird das Glucovanillinaldoxim in Traubenzucker und Vanillinaldoxim  $C_6H_3(CH.NOH)(O\overset{a}{C}H_3)(O\overset{b}{H})$  gespalten, welches aus der zuckerhaltigen Lösung ebenso gewonnen wird, wie wir das für das Salicylaldoxim angegeben haben. Das aus Wasser umkrystallisirte Vanillinaldoxim wurde in feinen, hellgelb gefärbten bei  $121-122^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten, welche sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, sowie Aether lösten und in Benzol, sowie Ligroin unlöslich waren. Dasselbe erwies sich identisch mit dem nach dem Vorgange von B. Lach<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1786.

direct aus dem Vanillin dargestellten Aldoxim. Da wir den Schmelzpunkt der Verbindung etwas anders als der genannte Autor, welcher 117° angiebt, gefunden haben, ist dieselbe nochmals analysirt worden. Dabei haben sich die folgenden Zahlen ergeben:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>8</sub>	96	57.48	57.48	—
H <sub>9</sub>	9	5.39	5.68	—
N	14	8.38	—	8.31
O <sub>8</sub>	48	28.75	—	—
	167	100.00		

Der Traubenzuckerrest der von uns untersuchten Glucoside, zumal von Helicin, Salicin, Glucovanillin, Coniferin u. s. f. tritt unter den angeführten Bedingungen ebensowenig mit Hydroxylamin wie mit Phenylhydrazin in Reaction.

Die erörterten Spaltungen der beschriebenen Abkömmlinge des Helicins und Glucovanillins können ausser durch Emulsin auch durch verdünnte Mineralsäuren bewirkt werden. Die Spaltungen erfolgen im letzteren Falle jedoch nicht so glatt, da unter der Einwirkung der verdünnten Säuren die aus den Glucosiden abgeschiedenen aromatischen Verbindungen theilweise weiter zerlegt werden.

Die obigen Reactionen ermöglichen den Nachweis von Helicin und Glucovanillin selbst in verdünnten wässrigen Lösungen und gestatten namentlich, diese Körper neben anderen Glucosiden, welche im aromatischen Rest eine Aldehydgruppe nicht enthalten, aufzufinden.

Wir werden in einer folgenden Mittheilung einige aus dem Helicin durch Condensation mit Acetaldehyd und Aceton dargestellte kohlenstoffreichere Glucoside beschreiben.

Die Ausgangsmaterialien für unsere Untersuchung über Glucoside sind uns von den Herren: Haarmann und Reimer in Holzminden, sowie G. de Laire und Co. in Paris mit grosser Liberalität zur Verfügung gestellt worden. Wir erfüllen eine uns angenehme Pflicht, indem wir den genannten Herren dafür an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank sagen.

336. H. Roemer: Ueber die Constitution und einige Derivate des  $\beta$ -Amidoalizarins.

(Aus den von dem Verfasser hinterlassenen Papieren.)

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> stellte ich in Gemeinschaft mit E. Schunk das  $\beta$ -Amidoalizarin dar; wir beschrieben dessen Gewinnung und Eigenschaften, erwähnten aber noch nichts über das Einwirkungsproduct des Essigsäureanhydrids und zwar deshalb, weil sich dasselbe nicht als eine einfache Acetylverbindung erwies, sondern in seinem Verhalten Eigenschaften zeigte, die eine nähere Untersuchung nöthig machten. Dieselbe hat nun Resultate gegeben, die die Constitution des Amidoalizarins, also auch die des Nitroalizarins der »Alizarinorange«, vollständig aufklären.

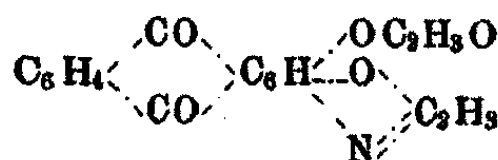
Erhitzt man Amidoalizarin mit Essigsäureanhydrid auf 180°, so bildet sich eine braune Krystallmasse, die unlöslich in Kalilauge ist, also das Verhalten einer vollständig acetylrten Verbindung zeigt; krystallisirt man dieselbe aus Alkohol oder Essigsäure um, so wird sie nach und nach in Kalilauge löslich und der Schmelzpunkt steigt fortwährend. Die Lösung in Kalilauge ist blau, ebenso wie die des Amidoalizarins, allein sie unterscheidet sich von dieser dadurch, dass sie an der Luft beständig ist (die des Amidoalizarins wird bald grau resp. farblos) und dass ihr Spectrum zwei starke Absorptionsbänder zeigt. Dieses Verhalten allein schon wies darauf hin, dass hier keine einfache Acetylverbindung vorliegt, die sich ja gerade, wenigstens in der Anthracenreihe, durch ihre Stabilität und grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen und oft zur Reinigung sowie Charakterisirung der ursprünglichen Verbindungen benutzt werden. Benzol oder noch besser Essigsäureanhydrid sind die geeignetsten Lösungsmittel für das Umkrystallisiren, man erhält glänzende, gelbbraune Krystalle vom Schmelzpunkt 238—240°; beim Zerreiben geben sie ein gelbes Pulver, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren sie ohne Zersetzung in kleinen, hellgelben Blättchen von demselben Schmelzpunkt, nach schnellerem Sublimiren jedoch findet man den Schmelzpunkt etwas höher; allein durch Umkrystallisiren aus Essigsäureanhydrid geht er wieder auf die obige Zahl herunter.

Die Analyse gab Werthe, die weder auf eine Diacetyl- noch höher acetylrte Verbindung passen, sie stimmen aber auf eine Diacetylverbindung des Amidoalizarins, von der man die Elemente des Wassers abgezogen hat.

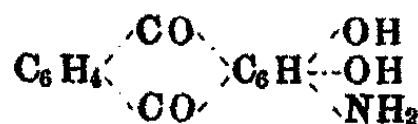
<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 588.

	I.	II.	Gefunden III.	IV.	V.	Berechnet C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>6</sub>
C	67.12	66.90	66.83	—	—	67.29 pCt.
H	4.01	3.73	3.88	—	—	3.42 »
N	—	—	—	4.48	4.47	4.36 »

Der Körper gehört also der Zusammensetzung und den gleich zu erwähnenden Eigenschaften nach zu einer Klasse von Verbindungen, die von A. W. Hofmann näher untersucht und Aethenylverbindungen genannt worden sind. Da nun eine Wasserabspaltung, also Bildung einer Aethenylgruppe bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid nur dann stattfindet, wenn die Amidogruppe zur Hydroxylgruppe benachbart steht und die Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Alizarin bekannt ist, so ergibt sich, dass obiger Verbindung folgende Structurformel:



und der Name Aethenylacetylamidoalizarin zukommt und mithin auch das Amidoalizarin die Formel:



besitzt. Beim Nitriren des Alizarins tritt also die Nitrogruppe in denjenigen der beiden Benzolkerne, in welchem sich die beiden Hydroxylgruppen befinden, und zwar neben eine derselben.

#### Verhalten gegen Salzsäure.

Kocht man das Aethenylacetylamidoalizarin mit starker Salzsäure, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der sich beim Erkalten gelbe Nadeln abscheiden, welche salzsaures Amidoalizarin sind; beim Waschen mit Wasser werden sie roth, und diese rothen Krystalle stimmen in allen ihren Eigenschaften mit denen von Schunk und mir für  $\beta$ -Amidoalizarin<sup>1)</sup> angegebenen überein. Dieses Verhalten des Aethenylacetylamidoalizarins wurde auch dazu benutzt, obige Formel desselben zu bestätigen, indem das aus gewogener Menge gewonnene Amidoalizarin bestimmt wurde, und dies betrug 78.40 pCt., während die Theorie 79.43 pCt. verlangt. Die Differenz rührt daher, dass das Amidoalizarin in Wasser etwas löslich ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 588.

## Verhalten gegen Kalilauge.

Uebergiesst man die Anhydroverbindung mit verdünnter Kalilauge, so bleibt dieselbe zunächst farblos, erwärmt man aber, so entsteht zunächst eine gelbe, dann rothe, purpurfarbene, violette und schliesslich eine blaue Lösung. Dieselbe unterscheidet sich, wie schon eingangs erwähnt, von der des Amidoalizarins dadurch, dass sie Absorptionsbänder zeigt und an der Luft beständig ist. Salzsäure fällt aus ihr einen rothen Körper, der ein Zwischenproduct zwischen dem Aethenylacetylamidoalizarin und dem Amidoalizarin darstellt, denn die blaue Lösung desselben in Alkali geht nach längerem Erhitzen in die des Amidoalizarins über, die Absorptionsbänder verschwinden und die blaue Lösung wird jetzt beim Stehen an der Luft bald missfarbig.

Es ist natürlich schwierig, den Punkt zu treffen, wo sich noch nicht Amidoalizarin, sondern nur das Zwischenproduct gebildet hat, und da es von Interesse schien, dasselbe in reiner Form zu gewinnen (es sind derartige Producte kaum bekannt), so wurde diese Darstellung auf andere Weise versucht.

## Darstellung und Eigenschaften des Zwischenproducts von Aethenylacetylamidoalizarin und Amidoalizarin.

Von den verschiedenen Wegen, die sich dafür darboten, hat sich folgender als der beste erwiesen: Man kocht Aethenylacetylamidoalizarin mit einem Gemenge von gleichen Theilen Eisessig und Wasser, bis Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten fallen glänzende, rothbraune Krystalle aus, die sich vollständig in Kalilauge mit blauer Farbe lösen und bei 268—271° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Eigenschaften des so gewonnenen Körpers sind folgende:

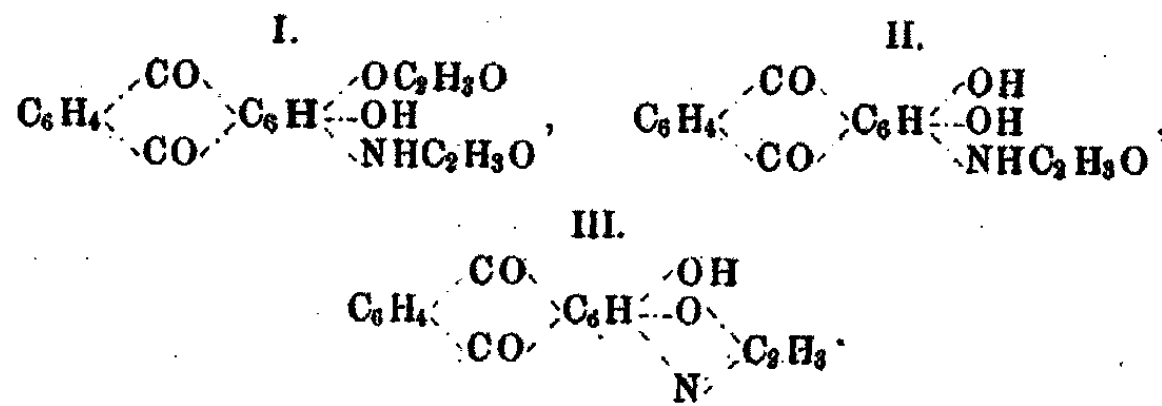
Löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Alkoholisches Bleiacetat giebt mit dieser Lösung einen violetten Niederschlag, während es mit einer von Amidoalizarin einen rothen liefert. Alkoholische Kupferacetatlösung giebt eine rothe Lösung, mit Amidoalizarin eine grüne. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit tief goldgelber Farbe; erst bei starker Verdünnung zeigt das Spectrum zwei Absorptionsbänder.

In kalter Salzsäure unlöslich, beim Kochen bildet sich salzsaures Amidoalizarin.

Kohlensaures Natron giebt eine violette Lösung, die auf Zusatz von Kalilauge blau wird.

Thonerdebeizen werden leicht und in etwas tieferem Ton als mit Alizarin, etwa burgundroth, angefärbt. Sublimation liefert zum grössten Theil Aethenylacetylamidoalizarin.

Diesen Eigenschaften, besonders der Löslichkeit in Alkalien nach, konnten dem Körper folgende Formeln zukommen:



Die Analyse hat nun für Formel I entschieden:

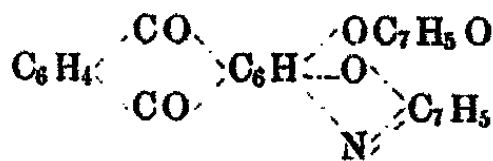
	Gefunden		Berechnet für Formel		
	I.	II.	I.	II.	III.
C	63.55	63.57	63.71	64.64	68.81 pCt.
H	4.15	3.95	3.83	3.70	3.26 »

Es liegt also ein Diacetylamidoalizarin vor. Wie oben erwähnt, ist es ein Farbstoff, was bemerkenswerth ist, da in ihm nur eine Hydroxylgruppe enthalten, deren Wasserstoff nicht substituiert ist und die beiden bekannten monohydroxylierten Derivate des Anthrachinons, das Monoxyanthrachinon (es besitzt die Hydroxylgruppe in derselben Stellung wie die neue Verbindung), sowie das Erythrooxyanthrachinon Beizen nicht anfärben.

#### Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amidoalizarin.

Schon bei gelindem Erwärmen der Mischung tritt Salzsäureentwicklung ein, es wird gekocht, bis diese nachgelassen und aus der entstehenden braunen Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Krystallbrei aus, der nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol und mit Eisessig aus kleinen, hellgrauen, glänzenden Nadeln besteht.

Die Analyse lieferte Werthe, die auf ein Benzenylbenzoylamidoalizarin:



hindeuten.

	Gefunden			Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> N
	I.	II.	III.	
C	75.20	75.17	—	75.51 pCt.
H	3.89	4.14	—	3.37 »
N	—	—	3.30	3.14 »

Von den Eigenschaften seien folgende erwähnt:

Schmelzpunkt über 300°. Sublimirt in gelben Nadeln. Fast unlöslich in allen bekannteren Lösungsmitteln. Durch Wasser bei 200° noch

nicht zersetzt. (Die entsprechende Aethenylverbindung wird schon bei 180° in Amidoalizarin verwandelt.)

Salzsäure greift die Verbindung beim Kochen nicht an, bei 180° entsteht salzsaures Amidoalizarin.

Wässrige Kalilauge wirkt beim Kochen selbst nicht ein, alkoholische jedoch giebt bald eine blaue Lösung.

Die Benzenylverbindung weicht also in mehr als einer Hinsicht in ihrem Verhalten wesentlich von der entsprechenden Aethenylverbindung ab. Es sei noch bemerkt, dass es nicht gelang, aus ihr das Dibenzoylamidoalizarin in reinem Zustande zu gewinnen, es ist demselben stets Amidoalizarin beigemengt.

Berlin, Organ. Laboratorium der techn. Hochschule.

387. Ad. Claus und C. Witt: Ueber Dinitro- und Diamido-Amarin.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Im Anschluss an meine früheren, in Gemeinschaft mit Hrn. Lupp ausgeführten Untersuchungen (diese Berichte XV, 2331) haben wir das Studium der Reaction von Salpetersäure auf Amarin wieder aufgenommen. Unsere ursprüngliche Absicht war, die früher erwähnten, aber noch nicht näher definirten, schön krystallisirenden, gelben Verbindungen mit den Schmelzpunkten 142° C. und 95° C. in grösseren Mengen darzustellen, und wir hofften dieses durch Einwirkenlassen von Salpetersäure in offenen Gefässen erreichen zu können. — Allein diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt; vielmehr hat eine Reihe von ganz systematisch durchgeführten Versuchen, bei welchen vom specifischen Gewicht 1.13 anfangend Salpetersäure von gradatim sich steigender Concentration unter verschiedenen Verhältnissen<sup>1)</sup> — d. h. in wechselnder Menge, bei verschiedenen Temperaturen und verschieden lange — zur Einwirkung gebracht wurde, ergeben, dass unter diesen Umständen immer Gemenge von, wie es scheint, sehr zahlreichen, gelb bis roth gefärbten Producten entstehen, aus denen einzelne der letzteren in reinem Zustande zu isoliren mit sehr grossen Schwie-

<sup>1)</sup> Ausführlich beschrieben sind diese Versuche in C. Witt's Inaugural-dissertation, Freiburg i. B. 1884: »Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Amarin.«

rigkeiten verknüpft sein dürfte, zumal sich dieselben beim Behandeln mit Wasser ebenso wie beim Umkrystallisiren aus Alkohol leicht verändern. — Dagegen lassen sich unter Umständen bei vorsichtigem Arbeiten in ziemlich reichlichen Mengen zwei farblose Producte leicht in reinem Zustand gewinnen, von denen das eine salpetersaures Amarin, das andere salpetersaures Dinitroamarin ist.

Das salpetersaure Amarin ist unseres Wissens nur einmal von Fownes beschrieben<sup>1)</sup>: Die schwerlöslichen Krystalle sind nach ihm klein, haben aber wenig Glanz und bleiben im trocknen, luftleeren Raum unverändert. Nach unsern Erfahrungen erhält man dieses Nitrat leicht in grossen Mengen auf folgende Weise; 1 Theil Amarin, feingepulvert, wird mit 8 Gewichtstheilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3 langsam auf 65—68° C. auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Amarin, das sich im Anfang zu klumpigen Massen zusammenballte, zu einer röthlich gefärbten, dünnflüssigen Oelschicht geschmolzen ist, welche auf der Salpetersäure schwimmt: Während der Operation dürfen sich nicht rothe Dämpfe entwickeln; ist dies der Fall, so bilden sich gelbe, harzige Producte, welche die Gewinnung des reinen Nitrates sehr erschweren. — Nach beendeter Reaction wird die erkaltete Masse in Eiswasser gegeben, wobei sich ziemlich vollständig alles Organische aus der Lösung ausscheidet. Man erhält so bei vorsichtig geleiteter Operation das Amarinnitrat schon fast rein weiss als erstarrten Kuchen, aus dem durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Eisessig oder Aceton prachtvolle, glasglänzende, vollkommen farblose und durchsichtige Krystalle oft von mehreren Centimetern Durchmesser erhalten werden. Dieselben sind in Wasser schwer löslich, in Aether unlöslich<sup>2)</sup>, halten sich an der Luft ganz unverändert und schmelzen bei 165° C. (uncorr.). — Sie enthalten kein Krystallwasser, auch nicht die aus wässriger Lösung erhaltenen kleinen Krystallnadelchen. Ihre Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2 \cdot HNO_3$
	I.	II.	
C	69.70	69.72	69.80 pCt.
H	5.6	5.7	5.26 »
N	11.9	11.8	11.63 »

Das salpetersaure Dinitroamarin,  $C_{21}H_{16}(NO_2)_2N_2 \cdot HNO_3$ , erhält man am besten aus dem Amarinnitrat, indem man dieses mit seinem zehnfachen Gewicht rother rauchender Salpetersäure übergiesst, die Mischung rasch auf 55—60° C. erwärmt und auf dieser Temperatur

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 54, 367.

<sup>2)</sup> Durch Zusatz der nöthigen Menge Aether wird das Nitrat aus der alkoholischen Lösung in Form kleiner Nadelchen gefällt.



15—20 Minuten erhält. Die erkaltete Reactionsmasse trägt man in Eiswasser ein und zieht den dabei entstandenen, je nach dem Verlauf der Reaction mehr oder weniger gelbgefärbten Niederschlag so lange mit Alkohol aus, bis der Rückstand vollkommen weiss geworden ist. Dieser Rückstand repräsentirt das reine Dinitroamarin-nitrat, welches am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig in kleinen, farblosen Prismen oder Nadeln krystallisirt erhalten wird. Die Krystalle schmolzen bei 170° C. (uncorr.). Auch in Alkohol ist das Nitrat bei anhaltendem Kochen löslich, kann aber aus dieser Lösung nur theilweise und schwierig rein wiedergewonnen werden. — Für die Erzielung einer einigermaassen guten Ausbeute ist es nöthig, die oben gegebene Vorschrift sowohl nach Zeit, wie nach Temperatur genau einzuhalten. Nach zweistündigem Erhitzen des Amarins oder seines Nitrates mit rauchender Salpetersäure auf 60° C., oder nach einständigem Erhitzen auf 65° C. wird man z. B. kaum mehr Spuren des bei 170° C. schmelzenden Dinitroamarinnitrates erhalten können.

Die Analysen der aus Eisessig erhaltenen Krystalle liessen finden:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	55.40	55.60	55.86 pCt.
H	3.9	4.0	3.77 »
N	14.8	15.12	15.52 »

Das Dinitroamarin wird aus dem eben beschriebenen Nitrat leicht durch Uebergiessen und Zerreiben des feingepulverten Salzes mit Ammoniak als weisses, feinkörniges Pulver abgeschieden, allein es ist uns nicht gelungen, diese Base im reinen Zustand trocken zu erhalten; auch wenn dieselbe nach möglichst schneller Entfernung der ammoniakalischen Flüssigkeit sofort unter den Exsiccator gebracht und dieser schnell luftleer gepumpt wird, so erhält man doch immer ein schon gelb gefärbtes Präparat, das durch Aufnahme von Sauerstoff verändert ist. In diesem, also entschieden nicht mehr reinen Zustand fängt die Substanz an, beim Erhitzen etwa bei 120° C. Zersetzung zu erleiden, ohne zu schmelzen: Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig u. s. w., wird aber aus allen diesen Lösungen nur als gelbe, glasige, amorphe Masse erhalten. — Die mit einem solchen Präparat ausgeführten Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{16}(NO_2)_2N_2$
	I.	II.	
C	62.41	62.62	64.94 pCt.
H	4.20	4.32	4.12 »
N	12.39	12.52	14.43 »

Dass in der That dieses bei den Analysen erhaltene Minus an Kohlenstoff und Stickstoff durch eine Sauerstoffaufnahme der Base

bedingt ist, hat auch die weiter unten anzuführende Titration desselben Präparates mit Zinnchlorür bewiesen, insofern zur Reduction der abgeschiedenen Base (im Gegensatz zu der der Salze) eine grössere Menge Zinnchlorür verbraucht wurde, als dem Sauerstoffgehalt des reinen Dinitroamarins entspricht.

Salzsaures Dinitroamarin,  $C_{21}H_{16}(NO_2)_2 \cdot HCl$ . Wir haben dieses Salz zuerst dargestellt aus der frisch mit Ammoniak aus dem Nitrat abgeschiedenen und schnell mit Wasser ausgewaschenen, noch feuchten Base durch Auflösen in alkoholischer Salzsäure; man erhält aber das Salz noch leichter und wohl auch sicherer rein, wenn man das Nitrat mit concentrirter Salzsäure und etwas Alkohol zur Trockne eindampft und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Hydrochlorat wird dann in kleinen, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln erhalten, die unter Zersetzung bei  $214^\circ C.$  (uncorr.) schmelzen. Aus andern Lösungsmitteln, wie besonders Eisessig, erhält man dieses Salz nicht krystallisirt, sondern als glasigen Rückstand. — Zwei Chlorbestimmungen ergaben für das bei  $100^\circ C.$  getrocknete Salz:

	Gefunden		Berechnet
Cl	8.25	8.22	8.36 pCt.

Das Platindoppelsalz,  $(C_{21}H_{16}(NO_2)_2N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ , fällt nach Zusatz von Platinchlorid aus der Lösung des Nitrates oder Hydrochlorates als röthlichgelber Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist und auch beim Kochen kaum verändert wird. Bei  $120^\circ C.$  giebt das Doppelsalz Wasser ab und bei weiterem Erhitzen beginnt es, ohne vorher zu schmelzen, etwa bei  $220^\circ C.$  Zersetzung zu erleiden.

	Gefunden		Berechnet für $2H_2O$
	I.	II.	
$H_2O$	2.66	2.65	2.92 pCt.

Die auf  $130^\circ C.$  bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz liess bei den Analysen erhalten:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_{21}H_{16}(NO_2)_2N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
C	42.76	42.46	42.53 pCt.
H	3.01	3.28	2.87 >
N	9.44	9.28	9.45 >
Cl	17.91	17.99	17.97 >
Pt	16.23	16.45	16.37 >

Um die beschriebenen Verbindungen unzweifelhaft als Dinitro-derivate des Amarins zu definiren, haben wir mit dem Nitrat und dem salzsauren Salz sowohl wie mit der freien Base die Titration mit Zinnchlorür nach Limpricht<sup>1)</sup> ausgeführt. Unter der Annahme, dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 35.

bei dieser Reaction — wie übrigens weiter unten direct bewiesen wird — die Nitrogruppen zu Amidgruppen reducirt werden, dass also einem Nitrorest oder zwei Sauerstoffatomen drei Moleküle Zinnchlorür entsprechen, führen unsere Bestimmungen zu folgenden Zahlen<sup>1)</sup>:

1. Für Dinitroamarinnitrat: Sauerstoff durch  $\text{SnCl}_2$  reducirt:

	Gefunden		Berechnet für $\text{O}_7$
	I.	II.	
O	24.6	24.97	24.83 pCt.

2. Für Dinitroamarinhydrochlorat: Sauerstoff durch  $\text{SnCl}_2$  reducirt:

	Gefunden		Berechnet für $\text{O}_4$
	I.	II.	
O	15.13	15.05	15.07 pCt.

3. Für Dinitroamarin: Sauerstoff durch  $\text{SnCl}_2$  reducirt:

	Gefunden		Berechnet für $\text{O}_4$
	I.	II.	
O	20.25	19.60	16.49 pCt.

Während hiernach die Bestimmungen für die beiden Salze so accurat stimmen, wie man es nur wünschen kann, ergibt sich für die freie Base ein Plus von — durch Oxydation aufgenommenem — Sauerstoff, wie es etwa dem bei den Analysen erhaltenen Manco an Kohlenstoff und Stickstoff entspricht.

Um über die Beziehungen der Nitrogruppen zu den drei im Amarin enthaltenen Benzolkernen Aufschluss zu erhalten, schien die Oxydation der Dinitroamarinverbindungen mit Chromsäure am geeignetsten. In der That hat der Versuch das gewünschte Resultat in befriedigendster Weise geliefert. — Löst man Dinitroamarinnitrat in Eisessig und fügt eine Lösung von Chromsäure in demselben Lösungsmittel hinzu, so tritt erst, wenn das Gemisch zum Kochen erhitzt wird, Reaction ein, die unter lebhaftem Aufschäumen der Masse verläuft und nach etwa einer Viertelstunde beendet ist. Als Reactionsproducte erhält man nur Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure, und zwar letztere in vorwiegender Menge. — Die Benzoësäure wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation ganz rein mit dem Schmelzpunkt  $121^\circ\text{C}$  erhalten. — Die Paranitrobenzoësäure wurde bei der Sublimation in den charakteristischen, schönen, platten, glasglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt  $240^\circ\text{C}$ . (uncorr.) erhalten. Eine mit diesen Krystallen ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	8.61	8.38 pCt.

<sup>1)</sup> In Betreff der Details dieser Bestimmungen verweise ich auf: »Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Amarin« von C. Witt, Inauguraldissertation, Freiburg i./B. 1884, pag. 42 ff.

Nicht minder glatt, als mit Chromsäure, verläuft die erschöpfende Oxydation des Nitroamarins auch mit rauchender Salpetersäure. Erhitzt man reines Dinitroamarinnitrat mit rother rauchender Salpetersäure, so entstehen zunächst, wie schon oben erwähnt, verschiedene gelb oder rothgelb gefärbte Producte, setzt man aber das Erhitzen über freiem Feuer bis zum lebhaften Sieden der salpetersauren Lösung fort, so ist nach etwa 5 Stunden die Reaction beendet, die Entwicklung rother Dämpfe hört auf, und beim Eintragen in kaltes Wasser erhält man eine Ausscheidung einer farblosen Krystallmasse, eines Gemenges von Paranitrobenzoësäure und Benzoësäure; und zwar möchte ich besonders hervorheben, dass ein anderes Nitroproduct — etwa Metanitrobenzoësäure — nicht aufgefunden werden konnte.

Aus den Resultaten dieser Oxydationsvorgänge ergaben sich nun mit aller Sicherheit die folgenden Thatsachen: die nitrirende Einwirkung der Salpetersäure auf das Amarin geht nur bis zur Bildung eines Dinitroproductes, ferner sind die zwei Nitrogruppen an zwei verschiedene Benzolkerne angetreten, und zwar in Parastellung zu den in den Bittermandelölmolekülen die Aldehydgruppe CHO bildenden Kohlenstoffatomen; der Umstand endlich, dass der dritte im Amarinmolekül enthaltene Benzolkern nicht nitriert werden kann, spricht entschieden zu Gunsten derjenigen Amarinformeln, in welchen zwei Benzolkerne symmetrisch, der dritte verschieden von ihnen functionirend erscheinen.

Diamidoamarin,  $C_{21}H_{16}(NH_2)_2N_2$ . Die Reduction des Dinitroamarins zu der Diamidoverbindung gelingt leicht, ebensowohl durch Kochen mit Zinnchlorürlösung, wie durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure; das dabei entstehende Zinndoppelsalz kann jedoch nicht wohl rein isolirt werden, da es in seinen Löslichkeitsbeziehungen dem Zinnchlorür und Zinnchlorid sehr nahe steht. — Fällt man das Zinn durch Schwefelwasserstoff aus und dampft das Filtrat ein, so beginnt bei einer gewissen Concentration die Abscheidung einer pulverförmigen, meist schmutziggrau gefärbten Substanz, die sich in Wasser nicht mehr löst; dieselbe Substanz bleibt schliesslich beim vollständigen Eindampfen der Lösung zurück, und ist nichts anderes, als das freie Diamidoamarin, das aus der Dissociation seines salzsauren Salzes hervorgegangen ist. — Ebenso leicht, vielleicht noch bequemer erhält man die Base durch Zerlegung des Zinndoppelsalzes mit Natron und Ausschütteln mit Aether. — Im Wasser unlöslich, löst sich das Diamidoamarin leicht in Aether und Alkohol auf, kann aber aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallisirt erhalten werden, hinterbleibt vielmehr beim Verdunsten derselben als schwach gelblichgrau gefärbter, glasiger Rückstand, der sich zu einem kaum gefärbten Pulver zerreiben lässt. Beim Erhitzen fängt die gut getrocknete Base, ohne vorher zu schmelzen,

bei ungefähr 210°C an, sich zu zersetzen. — Wir haben vor der Hand nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

	Gefunden	Berechnet
N	17.35	17.07 pCt.

Die Salze des Diamidoamarins können nur bei Gegenwart überschüssiger freier Säure in Lösungen bestehen und werden aus solchen Lösungen bei vorsichtigem Arbeiten krystallisirt erhalten.

Das salzsaure Diamidoamarin wird beim langsamen Eindunsten der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure in Form kleiner, vollkommen farbloser Krystallnadeln erhalten. In Salzsäure und auch in siedendem Alkohol ist es löslich, beim Zusammenkommen mit Wasser dissociirt es sehr leicht. In Eisessig ist es auffallender Weise unlöslich. Den Analysen nach entspricht seine Zusammensetzung der Formel  $C_{21}H_{16}(NH_2)_2N_2 \cdot 3HCl$ , und ebenso beweist die aus den Analysen des Platindoppelsalzes sich für letzteres ergebende Zusammensetzung, dass das Diamidoamarin als dreiwertige Base bei der Bildung seiner Salze functionirt. — Die Analysen des Hydrochlorats ergaben:

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{16}(NH_2)_2N_2 \cdot 3HCl$
	I.	II.	
C	57.32	57.41	57.60 pCt.
H	5.46	5.78	5.26 »
N	12.54	12.61	12.80 »
Cl	24.61	24.74	24.34 »

Das Platindoppelsalz des Diamidoamarins ist, wie ähnliches schon verschiedentlich an anderen mehrfach amidirten Basen beobachtet ist, nicht leicht in ansprechender Form zu erhalten. Der durch Zusatz von Platinchlorid zu der concentrirten, wässerigen Lösung des salzsauren Salzes entstehende Niederschlag ist eine harzige Masse, die äusserst leicht in Wasser, Alkohol und Salzsäure löslich ist. Man muss durch Arbeiten mit möglichst concentrirten Lösungen und durch Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Platinchlorid, durch welches das Doppelsalz eigentlich mehr ausgesalzen, als ausgefällt wird, eine möglichst vollständige Abscheidung des Doppelsalzes bewirken. Die ausgefallene Harzmasse wird dann schnell abgesaugt und nun wiederholt mit wasserhaltigem Aether durchgeknetet, wobei sie allmählich in eine festere Form übergeht und sich schliesslich in ein feines, amorphes, gelbes Pulver verwandelt. Dieses wird am besten durch Pressen zwischen Thonplatten getrocknet, und stellt nun, einmal in vollständig trockenem Zustand erhalten, ein Präparat dar, das nicht nur die Zersetzlichkeit und die hyroskopische Eigenschaft, sondern auch die Löslichkeit im Wasser verloren hat. Beim Erhitzen fängt das so präparirte Platindoppelsalz erst bei einer Temperatur von über 250°C an, sich zu zersetzen. — Die nach der Wallach'schen

Methode zugleich ausgeführten Chlor- und Platinbestimmungen führen zu der Formel  $(C_{21}H_{16}(NH_2)_2N_2 \cdot 3HCl)_2 \cdot 3PtCl_4$ .

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Cl	30.77	30.82	30.90 pCt.
Pt	34.15	34.24	33.98 »

Schliesslich sei noch kurz erwähnt, dass es auch gelingt, ein *Mononitroamarin*, resp. das Nitrat desselben zu erhalten, wenn man fein gepulvertes *Amarin* in einem von aussen mit Eis gekühlten Gefäss langsam mit gut gekühlter, rauchender Salpetersäure übergiesst. Es muss dafür gesorgt werden, dass die Temperatur der Reaktionsmasse 3—5°C nicht übersteigt; wenn dann die braun gefärbte Lösung vorsichtig in Eiswasser gegossen wird, so erhält man eine fast weisse, krystallinische Ausscheidung, aus der beim Umkrystallisiren aus Eisessig das reine *Mononitroamarinnitrat*  $C_{21}H_{17}(NO_2)N_2 \cdot HNO_3$  in feinen, weissen Nadelchen am besten auf Zusatz des gleichen Volumens Alkohol ausfällt. Diese Krystalle sind in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, beginnen beim Erhitzen gegen 130°C weich zu werden und zersetzen sich bei 134°C, ohne vorher zu schmelzen. Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	61.74	61.83	62.07 pCt.
H	4.65	4.83	4.43 »
N	14.16	14.24	13.79 »

Das freie *Mononitroamarin* haben wir bis jetzt noch nicht im krystallisirten Zustande erhalten. Es fällt, wenn man die Lösung des Nitrates in alkoholischem Ammoniak mit Wasser versetzt, als gelbe Ausscheidung aus, die sich beim Kochen zu einem rothen Klumpen zusammenballt.

Freiburg i. B., den 20. Juni 1885.

398. Ad. Claus: Ueber eine allotrope Modification  
des Amarins.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Gleichzeitig mit den im vorstehenden Aufsatz kurz mitgetheilten Versuchen habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Kohlstock eine Untersuchung über die Umsetzung des Amarinsilbers mit Halogenalkylen ausgeführt, über deren Resultate ich nächstens zu berichten mir vorbehalte. — Für diese und andere, noch jetzt im Gang befindliche, Untersuchungen wurden mehrere kg Amarin dargestellt, und dabei haben wir constatiren können, dass das Amarin ausser in der bei 100° schmelzenden krystallinischen Form noch in einer andern Modification mit dem Schmelzpunkt 126° C. existirt. — Wenn man das nach der früher von mir und Elbs empfohlenen Methode dargestellte Hydrobenzamid durch Erhitzen auf 120—130° in Amarin übergeführt, dann dieses in Salzsäure aufgelöst und nach dem Fällen mit Natron den ausgeschiedenen Harzkuchen mit kochendem Wasser ausgewaschen hat, so zeigt das erhaltene Product den gewöhnlich angegebenen Schmelzpunkt 100° C. Wenn man aber dieses Amarin wiederholt mit Wasser zum lebhaft wallenden Sieden kocht, dann verliert es allmählich die Eigenschaft, unter dem kochenden Wasser zu schmelzen, es verwandelt sich allmählich in eine bröcklige, körnige Masse, die nun je nach Umständen den Schmelzpunkt 107—110—113—120° C. zeigt. Ja, es gelingt, durch oft wiederholtes, recht lebhaftes Sieden mit Wasser den Schmelzpunkt bis auf 126° C. (uncorr.) zu erhöhen. — Löst man dieses Präparat in Aether auf, so krystallisiren aus dieser Lösung die schönen, säulenförmigen, glasglänzenden Prismen des Amarins aus, und diese zeigen nun sofort den gewöhnlichen Schmelzpunkt 100° C. — Durch Kochen mit Wasser liess sich aus diesem Präparat wieder die bei 126° schmelzende Modification herstellen, und wir haben verschiedentlich mit derselben Substanz die Ueberführung der einen in die andere Modification und umgekehrt ausgeführt. Die bei 126° C. schmelzende Form kann bei 110° C. längere Zeit getrocknet werden, ohne an Gewicht zu verlieren oder ihren Schmelzpunkt zu verändern. In Betreff ihres Verhaltens den gewöhnlichen Lösungsmitteln — auch Säuren — gegenüber zeigt sie beim Vergleich mit dem bei 100° C. schmelzenden Amarin keine bemerkenswerthe Abweichung; die von Hrn. C. Witt mit einem genau bei 126° C. schmelzenden Präparat ausgeführten Analysen ergaben:

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{18}N_2$
C	84.30	84.54	84.56 pCt.
H	6.26	6.28	6.04 >
N	9.60	9.54	9.40 >

Damit dürften die sich hin und wieder findenden, abweichenden Angaben über den Schmelzpunkt des Amariis (vgl. z. B. Bahrmann, Journ. f. pr. Chem. 27, 295, Schmp. = 113° C.) ihre einfache Erklärung finden.

Freiburg, den 20. Juni 1885.

### 339. J. Hertkorn: Ueber Silicate der Phenole.

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

Wie Versuche des Hrn. Heim<sup>1)</sup> und des Hrn. Kreysler<sup>2)</sup> im hiesigen Universitätslaboratorium darthun, lassen sich die neutralen Phosphorsäureester der Phenole durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf die im Ueberschuss genommenen Phenole durchweg leicht und in sehr guter Ausbeute erhalten.

Durchaus analoge glatte Umsetzungen waren auch für das Siliciumtetrachlorid mit den Phenolen zu gewärtigen, weil ja auf Grund der Natur dieser Körper das Entstehen von Wasser in Folge secundärer Prozesse, bezw. dadurch bedingte complicirtere Reactionsverhältnisse (wie z. B. beim Aethylalkohol mit dem Chlorsilicium) ganz ausser Betracht kommen.

Vorläufige Versuche der Herren Martini und Weber haben in der That ergeben, dass die Darstellung von Tetraphenyl- und Tetra-*p*-Kresylsilicat unschwer gelingt, doch sind genannte Herren verhindert gewesen, ihre Untersuchung weiter auszuführen, und habe ich daher, aufgefordert durch Hrn. Prof. Merz, deren Fortsetzung übernommen.

Zunächst meine Erfahrungen über die Darstellung von



aus Phenol und Chlorsilicium.

Wie ein Vorversuch zeigte, reagiren diese Körper in der Kälte nur langsam.

Ich habe übrigens das Phenol (krystallinische reine Verbindung vom Siedepunkt 182—183°), um einer bleibenden Bildung von Chlorsilicaten zu begegnen, im Ueberschuss genommen, so auf 30 g Chlorsilicium nicht 66.35 g, die theoretische Menge, sondern 100 g angewandt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1763.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII.



Das Chlorsilicium wurde zu gerade geschmolzenem, aber nicht höher erhitztem Phenol gesetzt, welches sich in einer Retorte am Rückflusskühler befand. Das Kühlrohr war am oberen Ende mit einem Bunsen'schen Ventil versehen, um dem Eintritt von Feuchtigkeit zu wehren. Nach einigem Schütteln mischten sich das Chlorsilicium und das geschmolzene Phenol, aber ohne dass sofort Salzsäurebildung stattfand. Diese stellte sich erst nach 1—2 Stunden ein, als sich das noch immer flüssige Gemisch auf circa 12° abgekühlt hatte, verlief übrigens nur langsam, nicht unter Temperaturerhöhung, sondern unter merklicher Temperaturerniedrigung und hörte nach weiteren 10—12 Stunden fast ganz auf.

Ich erwärmte nun im Oelbad langsam auf circa 60°. Hier erfolgte eine lebhaft und ungefähr 4—5 Stunden anhaltende Chlorwasserstoffentwicklung, worauf die Temperatur mehr und mehr, schliesslich auf 220—225°, d. h. bis zum vollen Sieden der Reaktionsmasse erhöht wurde. Nach 3—4 Stunden entwich kein Chlorwasserstoff mehr.

Das so erhaltene Product war eine, noch warm, völlig farblose, in der Kälte aber schwach gelbliche und dann auch wenig bewegliche, syrupöse Flüssigkeit. Sie wurde fractionirt destillirt. Die Destillation begann bei 175° und ging von da bis 250° in der Hauptsache das überschüssige Phenol über; zwischen 250 und 300° destillirte in etlichen Fällen eine noch Chlor und Silicium enthaltende Substanz, dann stieg das Thermometer rasch auf 400° und nun folgte bis 430° die überwiegende Masse. Der Haupttheil dieser Masse selbst war zwischen 415—420° überdestillirt. Rückstand bei 430° gering. Da dieser beim weiteren Erhitzen schwere weisse Dämpfe entwickelte, auch sich dunkelroth färbte und offenbar Zersetzung eintrat, so ist mit 430° die Destillation sistirt worden.

Das Destillat von 400—430° siedete bei erneuter Destillation fast einheitlich von 417—420°. Schwefel kochte an demselben Thermometer und unter überhaupt gleichen Umständen bei 440°.

Der gegen 420° destillirte Körper bildete, nach dem Erkalten, eine farblose, nur wenig bewegliche Flüssigkeit, welche bei 0° noch consistenter, ganz dick-syrupös wurde und dann beim Reiben mit einem Glasstab oder schon beim gelinden Schütteln fast sofort zu farblosen, langen, vielfach gekreuzten Prismen erstarrte.

Diese Masse löste sich unschwer in wasserfreiem Benzol. Ich habe die Lösung, nach Zugabe von etwas Petroläther (behufs Heruntersetzung der Löslichkeit), unter einer Glasglocke neben Paraffin, sowie neben concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid abdunsten gelassen.

Sie schied bei gewöhnlicher Temperatur nur ölige Theile aus; aber im Eisschrank, unter sonst denselben Umständen, entstanden sehr

schöne, derbe, zolllange, häufig gekreuzte Prismen. Hierbei kommt es sehr darauf an, alle Feuchtigkeit fern zu halten, da schon Spuren die Krystallisation unterdrücken, so dass nur ölige Substanz erhalten wird.

Die zwischen Filtrirpapier rasch und scharf abgepressten, dann über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Krystalle schmolzen constant bei 47—48°.

Ihre Analyse bestätigte, dass das gewünschte Tetraphenylsilicat,  $(C_6H_5)_4SiO_4$ , entstanden war.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>24</sub>	288	72.00	72.16	71.82 pCt.
H <sub>20</sub>	20	5.00	5.05	5.15 >
Si	28	7.00	6.86	— >
O <sub>4</sub>	64	16.00	—	— >
	400	100.00.		

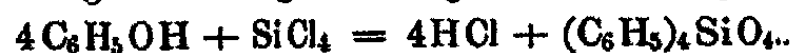
Obschon das Tetraphenylsilicat, wie aus Vorhergegangenen zu ersehen, ohne Zersetzung destillirt, so hinterbleibt doch, bei langsam geleiteter Verbrennung, alles Silicium als Kieselerde im Schiffchen. Ich habe übrigens die Kieselerde auch separat bestimmt, durch Behandlung des gewogenen Esters im schief gestellten, bedeckten Platintiegel auf dem Wasserbad mit verdünnter, später rauchender Salpetersäure (gelatinöse Kieselsäureausscheidung) und sehr vorsichtiges Erhitzen des scharf getrockneten Reactionsproductes zuletzt im Gebläsefeuer. Irgendwelche Verpuffung (von Pikrinsäure herrührend) fand derart nicht statt und wurde rein weisse Kieselerde erhalten.

Der Versuch, die Dampfdichte des Kieselsäureesters in einer Stickstoffatmosphäre bei 440 und 460° festzustellen, misslang, offenbar wegen beginnender Zersetzung des Esters.

Damit im Zusammenhang fand ich, dass das Tetraphenylsilicat bei wiederholter Destillation nicht unverändert bleibt, sondern roth sich färbt, sonst beinahe geruchlos, deutlich riechend wird, den Siedepunkt mehr und mehr erhöht, auch hinterbleibt zunehmend glänzend schwarze, poröse, kieselerdehaltige Kohle.

Der Kieselsäurephenylester löst sich sehr leicht in wasserfreiem Alkohol, in Aether, Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, auch, ohne dass wenigstens zunächst eine Zersetzung sichtbar wird, in Eisessig und concentrirter Ameisensäure.

Aus den besprochenen Versuchsergebnissen folgt, dass Chlorsilicium und überschüssiges Phenol gemäss folgender Gleichung reagiren:



Doch bezeichnet diese Gleichung nur den Anfangs- und Endzustand, weil ja beim langsamen Erhitzen eine abgestufte Chlorwasser-

stoffentwicklung stattfindet, also offenbar auch mehrere Durchgangverbindungen, resp. Chlorosilicate entstehen müssen.

Die Ausbeute an neutralem Kieselsäurephenylester war eine recht bedeutende, so z. B. erhielt ich aus 30 g Chlorsilicium und 100 g Phenol (Ueberschuss) 55 g so gut wie reines, nahezu constant siedendes Tetraphenylsilicat, das sind 78 pCt. der theoretischen Menge.

Ich bespreche nun einige Metamorphosen, in erster Linie aber das

#### Verhalten des Tetraphenylsilicats zu Wasser.

Durch feuchte Luft, mehr noch durch Berührung mit Wasser, wird der farblose, krystallisirte Ester an der Oberfläche trüb und geht, von da nach innen allmählich fortschreitend, in eine weisse, gelatinöse Masse über. Das überstehende Wasser nimmt, wie Probefüllungen mit Brom (Tribromphenol) ergaben, mehr und mehr Phenol auf. Später ist die Zersetzung des Esters durch Kneten und Reiben der gelatinösen und zugleich zähen Masse mit mehrfach erneuertem Wasser beschleunigt worden. Immer wieder, obschon abnehmend, trat Phenol in Lösung, aber die Masse wurde allmählich dichter. Durch überschüssigen Alkohol oder Aether ging Alles noch in Lösung, also hatten sich bis dahin keine eigentlichen Kieselsäuren, sondern ausschliesslich saure Phenylsilicate gebildet.

Uebrigens liegt die Ursache dieser unvollständigen Reaction wohl nur an der Schwierigkeit, eine durchgreifende Berührung des Esters mit Wasser herbeizuführen. Ich erhielt nämlich beim Vermischen erwähneter alkoholischer Lösung mit überschüssigem kaltem Wasser, unter fortwährendem Durchrühren, eine weisse, zunächst gelatinöse, nach etlichen Stunden aber dichter und körnig gewordene Fällung, welche von Alkohol nicht mehr aufgenommen wurde, auch nach dem Trocknen (nunmehr weisse, dichte, feinkörnige Masse) beim Erhitzen im Probirrohr kein Phenol erkennen liess und ohne Zweifel eigentliche Kieselsäure war.

Durch überschüssiges kochendes Wasser wird das Tetraphenylsilicat vollständig und verhältnissmässig rasch in Phenol und gelatinöse Kieselsäure zersetzt.

Ich erhitze bei einem quantitativen Versuche 0.1079 g des Silicats mit 150 g Wasser 30 Minuten am Rückflusskühler, destillirte dann das phenolhaltige Wasser ab und bestimmte im Destillat das Phenol nach üblichem Verfahren als Tribromphenol. Von diesem erhielt ich 0.3521 g, während die Theorie 0.3571 g verlangt.

## Tetraphenylsilicat und Aethylalkohol.

Nach H. Schiff<sup>1)</sup> soll das Phenyltriborat beim Erhitzen mit Alkohol auf 150—180° zersetzt werden unter Bildung von Phenylborat, Triäthylborat und Borsäure.

Nicht ohne Interesse war, das Verhalten des Tetraphenylsilicats unter analogen Umständen kennen zu lernen.

Durch kochenden, absoluten Alkohol wird dieser Ester, wie ein Vorversuch zeigte, schon recht erheblich angegriffen. Doch habe ich, um eine möglichst durchgehende Reaction zu erzielen, unter Verschluss operirt.

Ich erhitzte den Kieselsäureester mit sehr sorgfältig entwässertem überschüssigem Alkohol (dreifache Gewichtsmenge) mehrere Stunden auf 180—200°. Das hellgelbe, ölige Reactionsproduct wurde fractionirt destillirt. Von 78° bis fast 120° siedete der überschüssige Alkohol; dann stieg das Thermometer ohne merklichen Ruhepunkt auf 170°, worauf bis 200° eine grosse, später aber, nach racher Temperaturzunahme unterhalb, weniger rascher oberhalb 240°, von 355—370° eine etwas kleinere Menge ölicher Flüssigkeit überging. Bei 370° blieb ein nur geringer, dunkelrother Rückstand, welcher gegen 400° schwere, weisse Dämpfe auszustossen begann, offenbar Zeichen anhebender Zersetzung, weshalb ich die Destillation unterbrach.

Das Destillat von 170—200° zerfiel beim erneuten Fractioniren in einen kleinen, von 160—180°, und einen grösseren, von 180—200° siedenden Theil.

Erstere Partie setzte in einer Kältemischung krystallisirtes Phenol ab. Die davon getrennte Flüssigkeit war sehr reich an Silicium, coagulirte auch beim Erhitzen mit Wasser, und enthielt das Destillat, ausser etwas Phenol, reichlich Weingeist, wie das die Jodoformprobe nach Lieben bewies.

Die andere Partie vom höheren Siedepunkt erstarrte leicht nadelig krystallinisch, bestand in der Hauptsache offenbar aus Phenol (Geruch, Darstellung von Tribromphenol), war aber nicht frei von Aethylsilicat.

Auch die bei der ersten Destillation von 200—355° aufgefangenen Fractionen (geringe Menge) enthielten Phenol oder vielleicht ein phenylhaltiges, jedenfalls ein äthylhaltiges Silicat.

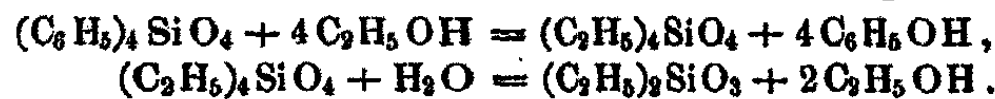
Durch wiederholtes Fractioniren des von 355—370° destillirten Oels bekam ich eine von Phenol so gut wie freie, zwischen 358 bis 360° siedende Flüssigkeit, nach näherer Prüfung ein Aethylsilicat.

Wird ins Auge gefasst, dass der kieselsaure Tetraäthyläther bei 165°, der Diäthyläther bei 360° kocht, so folgt aus den mitgetheilten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Spl. 5, 205.

Beobachtungen, dass Aethylalkohol und Tetraphenylsilicat beim Erhitzen, wenigstens in der Hauptsache, unter Bildung von Phenol und Tetraäthylsilicat reagiren; aus letzterem Ester ist dann, wohl durch die Mitwirkung von nicht eliminirter Feuchtigkeit, das Diäthylsilicat, vielleicht auch etwas Hexaäthylsilicat entstanden.

In dieser Weise ergeben sich die folgenden Reaktionsgleichungen:



#### Borsäureanhydrid und Tetraphenylsilicat.

Nach Ebelmen<sup>1)</sup> entstehen beim Erhitzen der Kieselsäureester der Fettalkohole mit Borsäureanhydrid: Borsäureester.

Ganz ähnlich verhält sich c. p. das Tetraphenylsilicat.

Ich habe dieses Silicat mit relativ überschüssigem (Bildung von Phenyltriborat angenommen), zu Fäden ausgezogenem Borsäureanhydrid sechs Stunden auf 250°, und hierauf, da das Anhydrid unangegriffen erschien, noch mehrere Stunden auf 300°, schliesslich auf 350° erhitzt. Nun war das Borsäureanhydrid grösstentheils verschwunden, und enthielten die Versuchsröhren eine feste, durchsichtige, an den Wandungen haftende Masse, ausserdem etwas flockigen Bodensatz, sowie sehr viel dickes, gelbliches, dichroitisches Oel, welches auch nach Monaten nicht erstarrte.

Die glasartige Masse wurde vom Oel durch Abtropfenlassen, dann Waschen mit Benzol befreit, und hierauf, behufs Entfernung von noch vorhandenem Borsäureanhydrid, mit absolutem Alkohol extrahirt.

Sie verwandelte sich hierbei in ein weisses, grobkörniges, ganz borfreies Pulver, welches auf Platinblech ungeschmolzen blieb, im Probirrohr beim Erhitzen etwas Phenol entliess, und hiernach ein sehr saures Silicat oder eher eine Mischung von Kieselerde und saurem Silicat gewesen sein wird.

Das dicke, dichroitische Oel habe ich destillirt. Zuerst, zwischen 180—190°, ging etwas Phenol über, von da bis 380° destillirte wenig; weitaus die Hauptmenge siedete, obschon nicht ohne jede Zersetzung, bei ungefähr 380 und bis 400°. Doch blieb ein nicht unerheblicher Rückstand.

Das Hauptdestillat enthielt viel Bor, erinnerte übrigens an das von H. Schiff beschriebene Tetraphenyldiborat, welches ebenfalls über 300° siedet, und war gleich diesem ein gelbgrünes, dichroitisches, dickes Oel, das durch Wasser leicht unter Auftreten von Borsäure zersetzt wurde. Daneben entstand auch etwas gallertige Kieselsäure, also war das Borat nicht ganz frei von Silicat.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 57, 319.

Jedenfalls bildet sich beim Erhitzen des Tetraphenylsilicats mit Borsäureanhydrid in reichlicher Menge ein Borsäureester, sowie ein saurer Kieselsäureester und wahrscheinlich auch Kieselerde.

Hier zuzüglich sei noch einiger weiterer

Reactionsverhältnisse des Tetraphenylsilicats

kurz gedacht.

Das Silicat wird von kaltem Eisessig klar aufgenommen; aber die Lösung scheidet in der Kälte allmählich, beim Erhitzen rasch und massenhaft weisse Flocken ab. Ich habe die Flocken mit wasserfreiem Aether vollständig ausgewaschen und dann neben concentrirter Schwefelsäure und Paraffin im Vacuum getrocknet, wobei sie in ein weisses, körniges Pulver übergingen. Das trockene, beinahe geruchlose Pulver nahm an freier Luft bald den Geruch nach Essigsäure an; in den gewöhnlichen Solventien, als Benzol, Chloroform u. s. w., löste es sich nur zum kleinern Theil. Durch Wasser wurde diese Substanz, unter Bildung von gelatinöser Kieselsäure, von Essigsäure und Phenol leicht zersetzt. Im Probirrohr, beim Erhitzen, entliess sie Essigsäure, dann Phenol, und hinterblieb schwarzes, nach dem Glühen weisses Siliciumdioxyd.

Ihre Analyse ergab ziemlich viel Kohlenstoff und Wasserstoff, aber eine irgendwie plausible Formel liess sich nicht ableiten. Offenbar übrigens war ein noch Phenyl enthaltender Kieselessigsäureester entstanden.

Wie früher mitgetheilt wurde, entsteht bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf überschüssiges Phenol das Tetraphenylsilicat nicht ohne Weiteres, sondern die Reaction vollzieht sich bei verschiedenen Temperaturen, also abstufungsweise, und bilden sich intermediär Chlorkieselsäureester.

Das Siliciumtetrachlorid kann aber auch auf schon fertigen Tetraphenylester einwirken.

Ich habe eine Mischung der beiden Siliciumverbindungen (1 Mol. Chlorid und 3 Mol. Tetraphenylsilicat) am Rückflusskühler mehrere Stunden nur gelinde, später höher, schliesslich bis über 300° (Oelbadtemperatur) erhitzt. Alles Chlorsilicium war verschwunden. Die Reactionsmasse bildete ein gelbliches, in der Hitze beinahe farbloses Oel. Dasselbe liess sich unter dem gewöhnlichen Luftdruck, wie eine kleine Probe zeigte, nicht unverändert destilliren, sondern entwickelte beim stärkern Erhitzen in Strömen Chlorwasserstoff. Dagegen gelang die Verflüchtigung bei 265 mm Druck.

Zuerst ging, noch erheblich unter 200°, in nur sehr geringer Menge eine Chlor und wahrscheinlich Phenol enthaltende Substanz

über; aber die Hauptmasse siedete, ohne dass ein wirklicher Ruhepunkt sich zeigte, von 260—380°. Die ersten, deutlich gelb gefärbten Fractionen rauchten stark an der Luft und enthielten viel Chlor, während die letzten, nahezu farblosen Fractionen davon frei waren; sie bestanden ganz überwiegend aus unverändertem Tetraphenylsilicat, das unter dem gewöhnlichen Luftdruck zwischen 417—420° siedete.

Durch fractionirte Destillation der chlorhaltigen Theile im luftverdünnten Raume habe ich eine einheitliche Substanz abzuscheiden versucht, doch ohne den gewünschten Erfolg. Immerhin ergab die zur allgemeinen Orientirung vorgenommene Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung Werthe, welche auf eine Mischung von Triphenoxylchlorasilicium und Diphenoxyldichlorasilicium schliessen lassen.

Auch durch Chlorwasserstoff wird erwärmtes Tetraphenylsilicat in Reaction gezogen. Ich leitete durch das nur allmählich, aber zuletzt über 300° (Oelbadtemperatur) erhitze Silicat während mehrerer Stunden sorgfältig (mittels concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid) getrockneten Chlorwasserstoff und destillirte dann die ölige Reactionsmasse im theilweisen Vacuum. Die Destillation lieferte in erster Linie eine nicht unerhebliche Phenolmenge, dann folgte eine farblose, zähe, chlorhaltige Flüssigkeit (280—300° bei 40mm Druck) und zum Schluss ging noch unveränderter Kieselsäureester über.

Mehrfache Versuche, um aus dem Tetraphenylsilicat durch Destillation mit ausgeglühter Magnesia Diphenyloxyd darzustellen, liessen nur Phenol erhalten.

Auch bildete sich letzterer Körper ganz überwiegend beim Erhitzen des Kieselsäureesters mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz. Daneben war, obschon nur in sehr geringer Menge, Benzotrinitril entstanden, welches den charakteristischen Bittermandelölgeruch zeigte und als solches zudem durch die Ueberführung in Benzoësäure (Schmelzpunkt 121°) nachgewiesen wurde.

Im Anschluss an das Tetraphenylsilicat bespreche ich die correspondirenden Ester der isomeren drei Kresole.

#### Tetra-*o*-kresylsilicat $(C_6H_4 \cdot C_6H_4)_4 Si O_4$ .

Siliciumchlorid wurde zu reinem, um reichlich ein Viertel überschüssigem *o*-Kresol gesetzt. Die beiden Substanzen wirkten bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, aber beim Erwärmen auf 50—60° erfolgte massenhafte Salzsäureentwicklung. Ich habe daher die Mischung wieder auf die Lufttemperatur abgekühlt, worauf die Gasentwicklung ruhig verlief, übrigens nach einigen Stunden auf-

hörte. Sie stellte sich beim abermaligen Erwärmen auf ca. 50° neuerdings ein, nur viel weniger lebhaft, und ist später die Temperatur abstufungsweise, zuletzt auf 200—220° erhöht worden. Oberhalb 100° trat noch sehr reichlich Chlorwasserstoff auf.

Die Reaktionsmasse bildete wie beim Tetraphenylsilicat eine in der Hitze farblose, in der Kälte gelbliche, dabei ziemlich dicke Flüssigkeit. Sie wurde fractionirt destillirt. Das Kochen begann noch unter 200° und siedete bis 240° als helles Oel in der Hauptsache das unveränderte *o*-Kresol. Hierauf hörte die Destillation fast ganz auf, und erst gegen 420° begann sie neuerdings, worauf bis 455°, und zwar namentlich zwischen 430—440°, die Hauptmenge der ganzen Reaktionsmasse überging. Oberhalb 455° destillirten kaum mehr denn Spuren eines hellrothen Oels und es hinterblieb nur ganz wenig glänzend schwarze, poröse, kieselerdehaltige Kohle.

Die von 420—455° aufgefangene Substanz siedete bei abermaliger Destillation fast vollständig von 435—438°.

Ich erhielt so eine ganz farblose, wenig bewegliche Flüssigkeit, welche sich im Dunkeln nicht veränderte, aber am Tageslicht schwach dichroitisch wurde — und nun im auffallenden Licht bläulich, im durchfallenden grünlich bis gelblich tingirt erschien.

Die Analyse (II) auch der dichroitischen Verbindung stimmte auf ein Tetrakresylsilicat ( $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>28</sub>	336	73.68	73.57	73.35 pCt.
H <sub>28</sub>	28	6.14	6.39	6.32 »
Si	28	6.14	5.91	6.47 »
O <sub>4</sub>	64	14.04	—	— »
	456	100.00.		

Das *o*-Kresylsilicat bildet bei gewöhnlicher Temperatur, wie schon aus Vorhergegangenen sich ergibt, eine ölige Flüssigkeit; in einer Schnee-Kochsalzmischung wird sie nahezu unbeweglich, sieht dann glasartig aus, ist aber doch nicht eigentlich fest und geht bei Zimmertemperatur wieder in den früheren Zustand über.

Nur einmal erhielt ich das Silicat fest und gut krystallisirt, als nämlich seine Lösung in petrolätherhaltigem Benzol im Eisschrank neben Paraffin und concentrirter Schwefelsäure langsam abdunstete. Sie setzte kurzprismatische, fast wie Würfel aussehende farblose Krystalle ab, welche an der Luft rasch trüb wurden und bei Zimmertemperatur schmolzen.

In Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, auch in Alkohol und Aether ist das Tetra-*o*-kresylsilicat leicht löslich, aber nur wenig in Petroläther.



Durch Wasser wird dieses Silicat an der Oberfläche sofort weiss getrübt und erfährt in der Kälte eine nur langsame, aber beim Erhitzen rasche und vollständige Zersetzung unter Bildung von freiem Kresol und gelatinöser Kieselsäure.

Auch sonst in anderen Reaktionsverhältnissen gleicht der *o*-Kresyl-ester dem normalen Phenylsilicat.

Die Ausbeute an Tetra-*o*-kresylsilicat (nahezu constant kochendes Präparat) liess nur wenig zu wünschen übrig, insofern sie mehr als 90 pCt. der theoretischen Menge betrug.

#### Tetra-*m*-kresylsilicat.

Wie auf das *o*-Kresol wirkt Chlorsilicium auch auf die isomere Metaverbindung (zu 10 pCt. im Ueberschuss genommen) erst beim gelinden Erwärmen, aber dann sehr heftig ein. Durch Abkühlung wurde die Chlorwasserstoffentwicklung verlangsamt; überhaupt verlief die Reaction nicht viel anders als beim *o*-Kresol, und ist zuletzt wiederum bis über 200° erhitzt worden. Die gesammte Reactionsdauer betrug ca. 40 Stunden.

Das Reactionsproduct, eine in der Hitze gelbliche, nach dem Erkalten hellröthliche Flüssigkeit, habe ich unter vermindertem Luftdruck, bei 110 mm Barometerstand, destillirt.

Zuerst ging etwas unverändertes *m*-Kresol, dann in sehr geringer Menge eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, offenbar ein Chlorsilicat, über, worauf zwischen 350—356° die grosse Hauptmenge destillirte. Rückstand so gut wie Null. Das Destillat von 350—356° siedete bei erneuter Destillation nun unter dem gewöhnlichen Luftdruck (720 mm Barometerstand) von 443—446°.

Wie die Elementaranalyse beweist, war das erwartete Tetra-*m*-kresylsilicat entstanden.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>28</sub>	336	73.68	73.73 pCt.
H <sub>28</sub>	28	6.14	6.35 »
Si	28	6.14	— »
O <sub>4</sub>	64	14.04	— »
	456	100.00.	

Das Tetra-*m*-kresylsilicat, wie ich es erhalten habe, bildete eine in der Hitze farblose, bei Zimmertemperatur ganz schwach gelbliche, syrupöse Flüssigkeit.

Wasser und Lösungsmitteln gegenüber verhält sich die *m*-Verbindung nicht anders, als das *o*-Isomere und der Kieselsäure-Phenylester.

Die Ausbeute an Tetra-*m*-kresylsilicat (einmalige Darstellung) betrug ca. 75 pCt. der möglichen Menge.

Tetra-*p*-kresylsilicat.

Siliciumtetrachlorid und *p*-Kresol (10–12 pCt. Ueberschuss) reagiren in der Kälte zuerst nicht, wohl aber nach ca. halbstündigem Stehen, und geht hierbei das feste Kresol schliesslich vollständig in Lösung. Irgendwelche Erwärmung bei der Reaction war nicht zu erkennen, sondern im Gegentheil eine deutliche Temperaturabnahme. Die Reaction hielt übrigens nicht lange an, trat aber beim Erwärmen lebhaft wieder ein und ist zuletzt bis zum Sieden des überschüssigen Kresols und so lange erhitzt worden, als Chlorwasserstoff noch entwich. Die ganze Umsetzung erheischte mehr wie 30 Stunden.

Das Reactionsproduct bildete ein in der Hitze beinahe farbloses, aber bei gewöhnlicher Temperatur hell bis dunkelroth gefärbtes Oel, welches nach einiger Zeit ausgesprochen prismatisch-krySTALLINISCH erstarrte.

Ich habe diese Masse unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt. Das Sieden begann etwas unter 200°, und ging bis 235° hauptsächlich *p*-Kresol über; von da bis 435° destillirte nur sehr Wenig, aber nahezu Alles zwischen 435 und 460° und zwar die Hauptmenge von 442 bis 450°. Bei 460° entwickelte der unbedeutende Rückstand schwere weisse Dämpfe, welche sich zu einem röthlichen, nicht unangenehm riechenden Oele condensirten, und schliesslich hinterblieb nur ganz wenig pechschwarze, kieselerdehaltige Substanz.

Neuerdings destillirt, siedete die zwischen 435–460° übergegangene Fraction nahezu vollständig und fast ganz unzersetzt von 442–445°.

Das farblose syrupöse Destillat erstarrte beim Erkalten zu einer gleichfalls farblosen (mitunter schwach gelblichen), prismatisch-krySTALLINISCHEN Masse. Diese liess sich aus petrolätherhaltigem Benzol leicht umkrystallisiren und so völlig rein erhalten. Uebrigens stimmte schon die Analyse des nur destillirten Präparates sehr angenähert auf das erwartete Tetra-*p*-tolylsilicat.

Die sub I verzeichneten Analysenwerthe sind mit solchem Präparat, die Werthe sub II mit noch umkrystallisirter Verbindung erhalten worden.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>28</sub>	336	73.68	73.79	73.54 pCt.
H <sub>28</sub>	28	6.14	6.49	6.16 »
Si	28	6.14	—	5.92 »
O <sub>4</sub>	64	14.04	—	— »
	456	100.00.		

Der *p*-Kresylester zeigt hohes Krystallisationsvermögen. Derselbe schießt aus einem Gemisch von Benzol und wenig Petroleumäther, wenn dieses neben Paraffin und Phosphorsäureanhydrid abdunstet, in

derben bis zolllangen, farblosen Tafeln oder Prismen an. Die wiederholt umkrystallisirte Verbindung schmolz constant bei 69--70°.

In Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. löst sich der *p*-Ester leicht auf, allerdings nicht in demselben Maasse, wie die isomere *o*- und *m*-Verbindung. Der Feuchtigkeit gegenüber ist auch der *p*-Ester sehr empfindlich; seine Krystalle trüben sich bald an der Luft und werden schliesslich völlig undurchsichtig.

Die Benzollösung des Esters hinterlässt beim Abdunsten in feuchter Luft, neben Paraffin, einen durchsichtigen, gelbrothen, immer consistenter werdenden Syrup, welcher schliesslich in eine feste, harte Masse übergeht, die sich durch Risse theilt. Diese Masse entwickelte beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, Wasser- sowie Kresoldampf und hinterblieb viel Kieselsäureanhydrid; sie wird hiernach ein saures Silicat oder eine Mischung von solchem mit Kieselsäure gewesen sein.

Durch überschüssiges Wasser zerfällt der *p*-Ester, namentlich leicht beim Erhitzen, in *p*-Kresol und gelatinöse Kieselsäure.

Die Ausbeute an Tetra-*p*-kresylsilicat betrug bei wiederholten Versuchen nahezu 90 pCt. der theoretischen Menge.

Keine grösseren Schwierigkeiten als die Darstellung der isomeren Tetratolylsilicate bietet diejenige der entsprechenden Ester der Xylenole. Ich habe die Kieselsäureverbindung des *m*- und *o*-Xylenols<sup>1)</sup> untersucht.

#### Tetra-*m*-xylenylsilicat, $((\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{SiO}_4$ .

*m*-Xylenol (schwach überschüssig) und Siliciumtetrachlorid wechselwirken erst beim gelinden Erwärmen. Die Reactionsverhältnisse erinnern übrigens durchaus an diejenigen bei der Darstellung früher besprochener Silicate; schliesslich wurde bis über 200° erhitzt. Ich erhielt so ein, wenn noch heiss, nur schwach gelbliches, in der Kälte aber röthlichgelbes und dickes Oel, welches ohne merkliche Zersetzung destillirte. Unterhalb 440° gingen nur wenige Tropfen Xylenol über; von da bis 460° siedete, abgesehen von einem sehr geringen, dichroitischen Rückstand, die ganze übrige Reactionsmasse. Nochmals destillirt, siedete diese Fraction fast vollständig von 453—457°.

Das Destillat bildete ein dickes, farbloses Oel, welches sehr allmählich einen schwachen Dichroismus annahm.

Wie die Analyse bewies, hatte ich das Tetra-*m*-xylenylsilicat,  $(\text{C}_8\text{H}_9)_4\text{SiO}_4$ , in Händen.

<sup>1)</sup> Diese Xylenole wurden mir tadellos rein von der chemischen Fabrik Langfold und Reuter in Bromow geliefert.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>32</sub>	384	75.00	75.17	74.92 pCt.
H <sub>36</sub>	36	7.03	7.25	7.13 »
Si	28	5.47	5.78	— »
O <sub>4</sub>	64	12.50	—	— »
	512	100.00		

Das bei der gewöhnlichen Temperatur dickflüssige Xylenylsilicat wird in einer Kochsalz-Schneemischung noch weniger beweglich, erstarrt aber doch nicht. In Verhältnissen der Löslichkeit gleicht der *m*-Xylenylester den früher besprochenen Kieselsäureestern. Der Feuchtigkeit gegenüber ist er relativ widerstandsfähig und wird durch Wasser erst beim längeren Kochen zersetzt, wobei natürlich gallertige Kieselsäure und anderseits freies Xylenol entsteht.

Ausbeute an Tetra-*m*-xylenylsilicat über 80 pCt. des theoretischen Betrages.

#### Tetra-*o*-xylenylsilicat.

*o*-Xylenol (wenig überschüssig) und Chlorsilicium verhielten sich bei Zimmertemperatur längere Zeit indifferent; erst nach 4 Stunden entstand Chlorwasserstoff, aber die Entwicklung hörte bald auf. Ich habe daher die Mischung allmählich höher, schliesslich auf circa 240° und so lange erhitzt, als Chlorwasserstoff noch auftrat.

Das Reactionsproduct, ein stark röthlich gefärbtes, öliges Liquidum, siedete bei 120 mm Druck nahezu vollständig zwischen 350 bis 360°; unter dem gewöhnlichen Luftdruck ging es erst oberhalb 460°, doch so gut wie völlig unzersetzt, über. Ich erhielt ein bei Zimmertemperatur dickes, völlig farbloses Oel, welches im Eisschrank erst nach längerer Zeit unter Bildung grosser, derber, farbloser, schiefprismatischer Krystalle erstarrte und dann auch bei Zimmertemperatur fest blieb.

Die Analyse stimmte auf das erwartete Silicat (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>32</sub>	384	75.00	75.25	75.13 pCt.
H <sub>36</sub>	36	7.03	7.43	7.08 »
Si	28	5.47	5.62	— »
O <sub>4</sub>	64	12.50	—	— »
	512	100.00		

Mit Bezug auf die Löslichkeit in den üblichen Solventien, sowie im Verhalten gegen Wasser schliesst sich das *o*-Xylenylsilicat an den isomeren *m*-Xylenylester an.

Ausbeute an *o*-Silicat circa 85 pCt. der möglichen Menge.

Tetraphenisobutylsilicat,  $(C_4H_9 \cdot C_6H_5)_4SiO_4$ .

Isobutylphenol (25 pCt. Ueberschuss) und Siliciumchlorid verhielten sich bei gewöhnlicher Temperatur wirkungslos, und erst beim Sieden des Chlorids entwickelte sich, dann aber auch sehr lebhaft, Chlorwasserstoff. Ich habe die Mischung abgekühlt (nun mässige Gasentwicklung), später abstufungsweise wieder erhitzt, zuletzt bis auf 250°.

Nachdem alle Reaction aufgehört hatte, wurde das erhaltene Product — ein heiss farbloses, kalt hellrothes und dickes Oel — im luftverdünnten Raum bei 120 mm Barometerstand destillirt. Die bis 300° übergegangenen Theile (hauptsächlich unverändertes Isobutylphenol) waren chlorhaltig; von 300 — 360° stieg das Thermometer rasch; die Hauptmasse siedete aber zwischen 370—390°, und zwar namentlich gegen 380°; schliesslich stellte sich bei 390° starker weisser Dampf ein, offenbar das Zeichen anhebender Zersetzung. Rückständig blieb, und zwar in nicht gerade unerheblicher Menge, eine schwarze, pechartige Masse.

Das bei 380° aufgefangene Destillat bildete ein farbloses, dickes Oel, welches in einer Schnee-Kochsalzmischung zur durchsichtigen, glasartigen Masse gestand, aber bei Zimmertemperatur wieder flüssig wurde.

Die Analyse bestätigte, dass ein Tetraphenisobutylsilicat vorlag.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>40</sub>	480	76.92	77.20 pCt.
H <sub>62</sub>	52	8.33	7.98 >
Si	28	4.49	4.69 >
O <sub>4</sub>	64	10.26	— >
	624	100.00	

Durch Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. wird der Phenisobutylester leicht gelöst. Wasser wirkt schon in der Kälte stark zersetzend ein.

Ausbeute an Tetraphenisobutylsilicat reichlich 70 pCt. des theoretischen Betrages.

Tetraphenisamylsilicat,  $(C_5H_{11} \cdot C_6H_5)_4SiO_4$ .

Das benutzte Isamylphenol habe ich, nach Liebmann, aus Phenol und Isamylalkohol mit Chlorzink dargestellt und in sehr guter Ausbeute erhalten.

Phenisamylphenol und Chlorsilicium reagiren leichter als dieses und das Phenisobutylphenol; zwar fand bei 0° noch keine, aber bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich lebhaft und lange anhaltende Chlorwasserstoffentwicklung statt. Später, beim langsamen und abgestuften Erhitzen hörte gegen 150° alle Gasbildung auf.

Das in der Kälte ganz dickflüssige Reactionsproduct habe ich bei 118 mm destillirt. Zuerst ging etwas von Chlor nicht freies Isamylphenol über, dann stieg die Temperatur sehr rasch und siedete bis 400°, und namentlich von 390° an, die Hauptmasse. Wenig oberhalb 400° traten weisse Zersetzungsämpfe auf; übrigens war der Rückstand, ein schwarzer, pechartiger Körper, nicht bedeutend.

Die Fraction von 390–400° siedete bei erneuter Destillation unter demselben Druck wie zuvor (118 mm), beinahe vollständig zwischen 390 und 397°.

Ich erhielt so ein sehr dickes, wenig bewegliches, aber ganz farbloses Oel, welches in einer Schnee-Kochsalzmischung zu einer weichen, blätterigen Krystallmasse gestand.

Das Analyseergebniss sprach für den erwarteten Kieselsäureester.

	Berechnet		Gefunden.
C <sub>44</sub>	528	77.65	77.29 pCt.
H <sub>60</sub>	60	8.82	8.78 „
Si	28	4.12	4.52 „
O <sub>4</sub>	64	9.41	— „
	680	100.00	

In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht das Phenisamylsilicat dem correspondirenden Phenyl- und Phenisobutylester.

Durch Wasser wird es schon in der Kälte leicht zersetzt. Lässt man das Silicat mit überschüssigem Wasser rückfließend kochen, so ist der Zerfall in gelatinöse Kieselsäure und in Isamylphenol nach kurzer Zeit vollständig. Das letztere kann der erkalteten Reactionsmasse durch Aether entzogen werden und bleibt beim Abfiltriren reine Kieselsäure zurück.

#### Tetrathymylsilicat, (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

Siliciumtetrachlorid wirkt auf das Thymol (bedeutender Ueberschuss) bei dessen Schmelzpunkt noch nicht ein, wohl aber, obschon nicht sofort, bei 50–60°. Beim Abkühlen hörte die Chlorwasserstoffentwicklung wieder auf.

Ich habe die Mischung sehr anhaltend auf 50–60°, hierauf nach und nach höher, bis über 200°, erhitzt. Als sich keine Salzsäure mehr bildete, wurde das überschüssige Thymol abdestillirt. Der dickölige, gelbroth gefärbte Rückstand gestand bei Zimmertemperatur zu einer nadlig krystallinischen Masse. Diese Substanz ist bei 69.5 mm Druck destillirt worden; sie ging von 340–345° beinahe vollständig über als ein farbloses Oel, welches sich sehr bald in einen aus central gruppirten Nadeln bestehenden Körper verwandelte.

Seine Analyse bewies, dass das Tetrathymylsilicat entstanden war.

	Berechnet		Gefunden.
C <sub>40</sub>	480	76.93	76.64 pCt.
H <sub>52</sub>	52	8.33	8.44 »
Si	28	4.49	4.60 »
O <sub>4</sub>	64	10.25	— »
	624	100.00	

Das Tetrathymylsilicat krystallisirt aus seinen Lösungen in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, wenn sie freiwillig abdunsten, in farblosen, derben, langen Prismen. In den obigen zwei Flüssigkeiten, auch in Aether und Benzol, ist der Ester leicht löslich. Sein Schmelzpunkt befindet sich bei 47—48°; unter dem gewöhnlichen Luftdruck destillirt er bei ungefähr 450° nahezu unverändert über.

Durch Wasser wird der Phenylester leicht angegriffen, aber doch erst nach längerem Kochen vollständig zersetzt.

Die Ausbeute an reinem Tetrathymylsilicat belief sich auf beinahe 90 pCt. der möglichen Menge.

#### Tetracarvaerylsilicat, (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>)<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

Wie mit dem Thymol, reagirt das Chlorsilicium auch mit dem isomeren Carvacrol (circa  $\frac{1}{6}$  Ueberschuss) erst beim gelinden Erwärmen und erheischt die Durchführung der Reaction eine anhaltende und bedeutende Temperaturerhöhung, zuletzt bis über 250° (Oelbadtemperatur).

Das entstandene, rothgefärbte, dichroitische Oel habe ich bei 118 mm Druck destillirt; zuerst siedete das überschüssige Carvacrol, worauf von 380—390° die Hauptmenge als ein so gut wie farbloses Liquidum überging.

Dieses Liquidum, schon bei gewöhnlicher Temperatur dickölig, wurde in einer Kochsalz-Schneemischung noch weniger beweglich, erstarrte aber doch nicht. Aufbewahrt, nahm es nach einiger Zeit Dichroismus an und erschien dann im durchgehenden Lichte gelbroth, im auffallenden Licht grün, später jedoch, nach mehreren Wochen, in Folge abermaliger Aenderung, nur noch schwach bläulich gefärbt.

Analysenergebniss mit frisch destillirter Substanz:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>40</sub>	480	76.93	77.01 pCt.
H <sub>52</sub>	52	8.33	8.41 »
Si	28	4.49	4.33 »
O <sub>4</sub>	64	10.25	—
	624	100.00	

In den Löslichkeitsverhältnissen, im Verhalten zu Wasser gleicht das Carvacrylsilicat dem entsprechenden Thymylester.

Ausbeute an Tetracarvacrylsilicat 85 pCt. des theoretischen Betrages.

Tetramenthylsilicat,  $(C_{10}H_{19})_4SiO_4$ .

Menthol und Chlorsilicium entwickeln schon bei gewöhnlicher Temperatur in Strömen Chlorwasserstoff.

Ich habe daher die beiden Körper (kein überschüssiges Menthol) auf  $0^\circ$  abgekühlt, dann erst vermischt; auch so erfolgte eine noch recht lebhaft, mehrere Stunden anhaltende Reaction, welche später, als die Eiskühlung unterlassen wurde, nicht unerheblich wieder zunahm.

Diese Reaction ist durch allmälige Temperaturerhöhung, zuletzt auf  $180^\circ$ , vervollständigt und die erhaltene Masse im luftverdünnten Raum übergetrieben worden. Hierbei destillirte zuerst in geringer Menge ein nur wenig reines, namentlich chlorhaltiges Menthol; nahezu der ganze Rest, weitaus die Hauptmasse, siedete unter 155 mm Druck bei  $350^\circ$  und erstarrte alsbald nadelig-krystallinisch in der Vorlage.

Die erstarrte Substanz rauchte schwach an der Luft, offenbar in Folge der Gegenwart von etwas Chlorkieselsäureester, konnte aber durch erneute Destillation im luftverdünnten Raum, unter Beseitigung der allerersten Fraction, sowie durch Krystallisation aus Benzol mit leichter Mühe rein erhalten werden.

Ihre Analyse stimmte auf den erwarteten Ester  $(C_{10}H_{19})_4SiO_4$ .

	Berechnet		Gefunden
C <sub>40</sub>	480	74.07	73.76 pCt.
H <sub>76</sub>	76	11.73	11.64 „
Si	28	4.32	4.50 „
O <sub>4</sub>	64	9.88	—
	648	100.00	

Das Tetramenthylsilicat krystallisirt aus wasserfreiem Benzol (neben Paraffin und Phosphorsäureanhydrid) in hübschen, farblosen Prismen. Es schmilzt constant bei  $82^\circ$ . Grössere Partien der geschmolzenen Substanz erstarren unter Bildung sehr schöner, langer, central gestellter Nadeln. In Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin u. s. w. löst sich das Menthylsilicat leicht auf, auch reichlich in warmem Alkohol, aber nur spärlich in kaltem.

Durch Wasser wird der Mentylester oberflächlich wohl rasch verändert und macht sich unmittelbar intensiver Mentholgeruch bemerkbar, aber die Reaction greift nur schwer durch und war selbst bei längerem Erhitzen noch nicht vollständig. Dabei entsteht übrigens, ausser Kieselsäure und Menthol, auch ein in perlmutterglänzenden



Blättchen krystallisirender, in Alkohol und Aether leicht löslicher, ohne Rückstand auf Platinblech abbrennender Körper, der noch nicht näher untersucht worden ist.

Die Ausbeute an ganz reinem Tetramethylsilicat betrug gut 75 pCt. der möglichen Menge.

Zum Schluss seien das

Tetra- $\alpha$ - und Tetra- $\beta$ -naphthylsilicat,  $(C_{10}H_7)_4SiO_4$ ,

erwähnt.

Die vollständige Reindarstellung dieser Körper ist mir allerdings noch nicht gelungen und bin ich durch den Semesterschluss verhindert worden, die Untersuchung weiter zu verfolgen.

Auf das  $\alpha$ -Naphthol (bedeutender Ueberschuss) wirkt Siliciumtetrachlorid erst beim Erwärmen und allmählig, nach einiger Zeit aber sehr lebhaft ein.

Im Uebrigen verfuhr ich ganz so, wie bei der Darstellung anderer Silicate.

Das in der Wärme flüssige, etwa chocoladefarbene, nach dem Erkalten feste, krystallinische und beinahe weisse Reactionsproduct habe ich durch passendes Erhitzen von überschüssigem Naphthol befreit, hierauf im luftverdünnten Raum destillirt. Die Destillation unter dem gewöhnlichen Luftdruck bringt eine ziemlich starke Zersetzung mit sich. Bei einem Druck von 130 mm ging von 425 bis 430° in grosser Menge ein rothes, sehr zähes Oel über, welches bald zu einer nadelig-krystallinischen, theilweise noch halbweichen, später festen, harten Masse erstarrte. Zum Schluss hinterblieb eine nicht unerhebliche Menge pechschwarze, poröse, kieselerdehaltige Kohle.

Variirte Versuche, um aus dem Destillat durch Krystallisation reine, farblose Substanz darzustellen, führten nur unvollständig zum Ziel. Ich erhielt wohl nadelige, central gestellte, aber immer noch gefärbte Krystalle. Widerwärtig bei wiederholten Krystallisationen war das Auftreten von freiem Naphthol, unter dem Einfluss der eben kaum absolut auszuschliessenden Feuchtigkeit.

Uebrigens besass das von 425—430° aufgefangene Destillat ohne weiteres die Zusammensetzung eines Tetranaphthylsilicats.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>40</sub>	480	80.00	80.24 pCt.
H <sub>28</sub>	28	4.67	4.41 »
Si	28	4.67	4.80 »
O <sub>4</sub>	64	10.66	— »
	600	100.00	

Ganz ähnlich wie das  $\alpha$ -Naphthol verhält sich zum Chlorsilicium auch die isomere  $\beta$ -Verbindung. Doch tritt hier die Wechselwirkung etwas schwieriger noch ein.

Nach vollendeter Chlorwasserstoffentwicklung und Verjagung des überschüssigen  $\beta$ -Naphthols habe ich das Reactionsproduct bei 133 mm Druck destillirt. Zwischen 420 und 435° ging fast Alles über als eine rothe, zähe Flüssigkeit, welche bald zu Krystallwarzen mit nadligem Habitus erstarrten.

Aehnliche Krystallbildungen schossen auch aus der Lösung des Destillats in petrolätherhaltigem Benzol an, doch vermochte ich sie nicht farblos und frei vom Naphthol zu erhalten. Auch hier macht sich der Einfluss der Feuchtigkeit in unerfreulicher Weise bemerkbar.

Die Analyse der gegen 430° destillirten Substanz sprach für den erwarteten Tetranaphtylester.

	Gefunden	
	I.	II.
Kohlenstoff	80.15	79.72 pCt.
Wasserstoff	5.54	5.16 »
Silicium	4.53	4.78 »

Die beiden Naphtylsilicate lösen sich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. unschwer auf, immerhin bedeutend weniger als die meisten der bisher besprochenen Kieselsäureester.

Durch kaltes Wasser werden das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylsilicat sofort verändert, aber nur langsam vollständig zersetzt. Rascher wirkt heisses Wasser, natürlich unter Bildung von gelatinöser Kieselsäure und der freien, beim Erkalten krystallinisch sich ausscheidenden Naphtole.

#### Zusammenfassung.

Wird Siliciumtetrachlorid mit überschüssigem Phenol zunächst gelinde, später stärker, schliesslich bis zum Sieden des Phenols erhitzt, so entsteht, unter stromweiser Entwicklung von Chlorwasserstoff, Tetraphenylsilicat:



Dieses Silicat ist übrigens keineswegs das einzige, sondern nur das letzte Reactionsproduct; zuerst bilden sich offenbar Chlorkieselsäureester, welche mit dem noch unveränderten Phenol erst bei weiterer Temperaturerhöhung in Reaction treten.

Das Tetraphenylsilicat krystallisirt in langen Nadeln, löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w., schmilzt bei 47—48° und siedet gegen 420°.

Durch kaltes Wasser wird das Phenylsilicat nur langsam angegriffen, wobei zunächst in Aether, Benzol u. s. w. noch lösliche Körper,

ohne Zweifel saure Ester, entstehen, während überschüssiges kochendes Wasser eine rasche Zersetzung in gelatinöse Kieselsäure und in Phenol herbeiführt.

Auch absoluter Alkohol wirkt auf das neutrale Phenylsilicat beim Erhitzen verändernd ein, nämlich unter Hervorgehen von freiem Phenol, Tetraäthylsilicat, etwas Diäthylsilicat und wahrscheinlich auch Hexaäthylsilicat. Die Bildung der zwei letzteren Ester ist wohl nur auf die Gegenwart der eben kaum ganz zu vermeidenden Feuchtigkeit zurückzuführen.

Mit Chlorsilicium, beim Erwärmen, bildet das Tetrphenylsilicat ohne Zersetzung destillirende, an der Luft stark rauchende Substanzen, also Phenylchlorosilicate.

Derartige Körper erhält man auch bei der Einwirkung von völlig trockenem Chlorwasserstoff auf erhitztes Tetrphenylsilicat.

Beim Erhitzen des Tetrphenylsilicats mit Borsäureanhydrid entstehen Borsäurephenylester, andererseits an Phenyl ärmere Silicate.

Die Destillation einer Mischung von Phenylsilicat mit ausgeglühter Magnesia ergab, soweit nachweisbar, nur Phenol; auch entstand eben dieser Körper sehr reichlich bei der Destillation des Kieselsäureesters mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz, aber daneben trat zudem etwas Benzotrinitril auf und wurde daraus Benzoesäure dargestellt.

Durchaus analog wie mit dem Benzolphenol wechselwirkt das Chlorsilicium mit einer ganzen Reihe von anderen Phenolen. Die Reaction beginnt bei den einen dieser Körper schon in der Kälte, bei den anderen erst beim gelinden Erwärmen; immer aber ist, um den chemischen Process durchzuführen, eine anhaltende und schliesslich bedeutende Temperaturerhöhung nothwendig. Ohne Zweifel entstehen zunächst stets wieder Chlorkieselsäureverbindungen und nur zuletzt die normalen Kieselsäureester.

Aus den drei isomeren Kresolen habe ich die correspondirenden neutralen Silicate,



dargestellt.

Das Tetra-*o*- und Tetra-*m*-kresylsilicat bilden dicke, syrupöse Flüssigkeiten; in einer Kältemischung werden sie fast unbeweglich und sehen dann glasartig aus. Nur einmal habe ich festes, krystallisirtes *o*-Silicat erhalten.

Der *p*-Kresylester ist aber ohne Weiteres fest, schmilzt erst bei 69—70°, krystallisirt leicht, so aus einer Petroläther enthaltenden Benzollösung in grossen, derben, farblosen Prismen bis Tafeln.

Zwischen 430—450° destilliren die drei Kresylsilicate nahezu unverändert über.

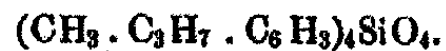
Dem *o*- und *m*-Kresylester gleichen in den Eigenschaften das *o*- und *m*-Xylenylsilicat:



das Tetraphenisobutyl- und Tetraphenisamylsilicat:



ferner das Tetracarvacrylsilicat:



Alle diese Silicate sind bei Zimmertemperatur dicke, syrupöse Flüssigkeiten; stark abgekühlt, gehen nur der *o*-Xylenyl- und der Tetraphenisamylester in feste, krystallinische Massen über.

Im luftverdünnten Raum, zum Theil auch unter dem gewöhnlichen Luftdruck lassen sich die obigen Kieselsäureverbindungen entweder ganz oder doch nahezu unzersetzt destilliren.

Das soeben Gesagte gilt auch vom Tetrathymyl- und Tetramethylsilicat:



aber nicht mehr völlig vom Tetra- $\alpha$ - und Tetra- $\beta$ -naphtylsilicat,  $\alpha$ - und  $\beta$ - $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_4\text{SiO}_4$ , bei deren Destillation selbst unter ziemlich geringem Luftdruck stets kieselerdehaltige Kohle zurückblieb.

Die letzten vier Ester sind bei gewöhnlicher Temperatur feste krystallinische Körper.

Besonders leicht und schön in grossen, farblosen Prismen krystallisiren der Thymyl- und Menthyloester. Ersterer Körper schmilzt bei 47—48°, letzterer erst bei 82°.

Ich habe diese beiden Verbindungen durchaus farblos und rein erhalten, aber nicht in gleichem Grade die Naphtylsilicate. Dessen ungeachtet stimmten ihre Analysen mit der Theorie genügend überein.

Durch Wasser werden wie das Tetraphenylsilicat, so auch die übrigen Ester, obschon keineswegs alle gleich leicht, angegriffen und bei anhaltendem Erhitzen schliesslich in gelatinöse Kieselerde und in die zustehenden Phenole zersetzt.

Nicht unerwähnt bleibe hier der schwache Geruch der verschiedenen Kieselsäureester nach den ihnen zu Grunde liegenden Phenolen, welcher ohne Zweifel auf den Einfluss der atmosphärischen Feuchtigkeit zurückzuführen ist.

Die Ausbeuten an Phenol-Silicaten waren im Ganzen recht erfreuliche und betragen durchschnittlich mehr denn 75 pCt. der theoretisch möglichen Mengen.

Zürich, Universitätslaboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

840. **Eduard Kreysler: I. Ueber einige Phenolester der Phosphorsäure.**

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

Die Darstellung von Phenolestern der Phosphorsäure durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenole wurde zuerst von Engelhardt und Latschinoff<sup>1)</sup> bei der Bereitung des neutralen Phosphates vom Thymol durchgeführt. Später gedenkt Jacobsen<sup>2)</sup> der Bildung von Triphenylphosphat beim Erhitzen von Phenol mit Phosphoroxychlorid, jedoch nur nebenbei, macht auch keine näheren Angaben über die Ausbeute und ob diese Reaction sich als eine allgemeine Darstellungsweise für Phosphorsäureester der Phenole benutzen lasse.

Die von Heim<sup>3)</sup> im hiesigen Universitätslaboratorium erlangten Resultate beweisen, dass das Phosphoroxychlorid wenigstens mit den einwerthigen Phenolen, wenn diese im Ueberschuss angewendet werden, vollkommen glatt reagirt und man bis 95 pCt. der theoretischen Ausbeute an organischem Phosphat erhält.

Rapp veröffentlichte später<sup>4)</sup> eine über denselben Gegenstand unternommene und in gleicher Weise von gutem Erfolge begleitete Untersuchung. Heim's Publication scheint Rapp übersehen zu haben.

Da die günstige Ausbeute an Phenolestern der Phosphorsäure es leicht macht, dieselben als Ausgangsmaterial für neue Untersuchungen zu verwenden, so unternahm ich, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, für solche Zwecke in erster Linie die noch unbekanntenen neutralen Phosphate einiger höher molekularer Phenole darzustellen.

Ich bespreche zunächst das

**Triphenisobutylphosphat,  $(C_4H_9 \cdot C_6H_4)_3PO_4$ .**

Das benutzte, nach dem Verfahren von Liebmann<sup>5)</sup> dargestellte, sorgfältig gereinigte Isobutylphenol (Paraverbindung) schmolz bei 99° und siedete constant bei 240—241°.

Ich liess auf das im Ueberschuss genommene Phenol Phosphoroxychlorid (Verhältniss 4:1 Molekül) in einer geräumigen Retorte am Rückflusskühler einwirken. Das Kühlrohr trug am obern Ende, wie bei Heim's Versuchen, eine knieförmig abwärts gebogene Röhre.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chemie 1869, 44; Jahresb. 1869, 463.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1519.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1763.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm., 224, 156; diese Berichte XVII, R. 482.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIV, 1842 und XV, 150.

In der Kälte war die Reaction nur unbedeutend, aber beim Erwärmen erfolgte bald, während die Mischung zugleich roth sich färbte, eine stromweise Entwicklung von Chlorwasserstoff, welche nach ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stunden (angewandt 48 g Isobutylphenol) wieder aufhörte.

Der in der Hitze zuletzt nur noch lichtgelbe, aber beim Erkalten rothbrann gewordene Retorteninhalte wurde, behufs Beseitigung des überschüssigen Phenols, tüchtig mit Natronlauge geschüttelt, dann mit Aether extrahirt und schliesslich im Vacuum destillirt, weil sich nämlich das neue Phosphat, wie ein Vorversuch lehrte, bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck, auch wenn man Wasserstoff durchleitet, doch in nicht unerheblichem Betrage zersetzt.

Die Analyse des Destillates bestätigte, dass Triphenisobutylphosphat entstanden war.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>30</sub>	360	72.87	72.95 pCt.
H <sub>39</sub>	39	7.89	7.95 »
P	31	6.27	6.10 »
O <sub>4</sub>	64	12.96	— »
	494	99.99	

Das Triphenisobutylphosphat bildet ein gelbliches, schwach aromatisch riechendes, zähflüssiges Oel, welches in einer Eis-Kochsalzmischung selbst nach längerer Zeit nicht erstarrte und unter gewöhnlichem Luftdruck bedeutend oberhalb 400°, aber nicht ohne ziemlich starke Verkohlung destillirt.

In Aether, Benzol und warmem Alkohol ist das Triphenisobutylphosphat leicht; in kaltem Alkohol und Petroläther schwer löslich.

Die Ausbeute an Triphenisobutylphosphat betrug auf 12 g und hierauf 11 g Phosphoroxchlorid mit jedesmal dem vierfachen Gewicht Isobutylphenol 35 g, beziehungsweise 32 g, das sind 90 pCt. der theoretischen Menge.

#### Triphenisamylphosphat, (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.PO<sub>4</sub>.

Das angewandte, nach Liebmann<sup>1)</sup> bereitete Isamylphenol besass gemäss dessen Angaben den Schmp. 92.5—93°, siedete jedoch nach meinem Thermometer um circa 6° höher, nämlich bei 255°.

Bei der Darstellung der Triphenisamylverbindung verfuhr ich nicht anders als bei derjenigen des Triphenisobutylphosphats und stimmten die Reactionerscheinungen auch so gut wie vollständig überein.

Das hellrothe, ölige Reactionproduct wurde, wie dies beim Triphenisobutylphosphat geschah, mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, mit Aether extrahirt und nach Verjagung desselben im Va-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 151.

cuum destillirt, unter Beseitigung der zuerst übergegangenen, noch Isamyphenol enthaltenden Theile.

Die Analyse des Destillats stimmte auf Triphenisamyolphosphat.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>33</sub>	396	73.88	73.98 pCt.
H <sub>45</sub>	45	8.39	8.49 »
P	31	5.78	5.99 »
O <sub>4</sub>	64	11.94	— »
	536	99.99	

Das Triphenisamyolphosphat ist, wie der entsprechende Phenisobutylester, ein gelbliches, zähflüssiges Oel von schwachem, aromatischem Geruch, das selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt, dabei bloß noch zähflüssiger wird. Es siedet unter Zersetzung über 400°, kann aber im Vacuum unzersetzt destillirt werden.

In Aether und warmem Alkohol ist es leicht, in kaltem Alkohol schwerer, in Petroläther sehr-schwer löslich.

Die Ausbeute an Phosphat betrug bei zwei Versuchen mit je 14 g Phosphoroxchlorid und 55 g Isamyphenol 42 g und 43.5 g, das sind 86 und 89 pCt. der theoretischen Menge.

#### Tri-*o*-xylenylphosphat, (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Zu meiner Verfügung stand ein aus der Fabrik der Herrn. Langfeld & Reuter bei Rostock bezogenes, reines *o*-Xylenol, welches durchaus einheitlich bei 218—220° (uncorr.) destillirte und bei 61.5° schmolz.

Das *o*-Xylenol (im Ueberschuss genommen) reagirt mit Phosphoroxchlorid in der Kälte so gut wie nicht, aber beim Erwärmen bildet sich alsbald und sehr reichlich Chlorwasserstoff, auch färbte sich der Retorteninhalte roth. Ich erhielt denselben so lange in ruhigem Sieden, als noch Salzsäure entstand. Während dieser Zeit wich seine rothe Farbe mehr und mehr und schliesslich nahezu vollständig dem farblosen Zustand; aber beim Sinken der Temperatur trat sie wieder ein.

Das erkaltete rohe Phosphat wurde durch Natronlauge vom überschüssigen Xylenol befreit, hierauf mittelst Aether gesondert und bei 180—200 mm Druck destillirt.

Die Analyse des Destillats bestätigte die erwartete Formel:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>24</sub>	288	70.24	70.39 pCt.
H <sub>27</sub>	27	6.58	6.69 »
P	31	7.56	7.36 »
O <sub>4</sub>	64	15.62	— »
	410	100.00	

Das Tri-*o*-xylenylphosphat bildet ein gelbliches, grün schillerndes, schwach aromatisch riechendes Oel, welches unter dem gewöhnlichen Luftdruck nicht ohne theilweise Verkohlung, im Vacuum aber unzerstört destillirt. In der Kälte wird es sähhässig, ohne zu erstarren.

In Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, löst sich das Tri-*o*-xylenylphosphat nur schwer in Petroläther.

Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 15 g Phosphoroxychlorid auf 48 g *o*-Xylenol 30.5 g oder 76 pCt. des theoretischen Betrages.

#### Tri-*m*-xylenylphosphat, $(C_8H_9)_3PO_4$ .

Das aus derselben Fabrik wie das *o*-Xylenol bezogene *m*-Isomere siedete constant bei 209° (uncorr.)

Bei der Darstellung des *m*-Xylenylphosphats verfuhr ich wie bei derjenigen der isomeren *o*-Verbindung; auch traten nahezu dieselben Reactionerscheinungen ein.

Nach der üblichen Reinigung mit Natronlauge u. s. w., wurde das rohe Phosphat unter vermindertem Druck destillirt.

Die Analyse des Destillats ergab folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>24</sub>	238	70.24	70.48 pCt.
H <sub>27</sub>	27	6.58	6.95 »
P	31	7.56	7.35 »
O <sub>4</sub>	64	15.62	— »
	410	100.00.	

Das Tri-*m*-xylenylphosphat bildet, frisch destillirt, ein klares, hellgelbes Oel. Beim Aufbewahren trübt es sich milchig, wohl in Folge einer geringen Zersetzung. Vier Wochen auf Eis gestellt, blieb der Ester flüssig. Ohne Weiteres destillirt, zersetzte er sich theilweise unter Verkohlung, aber bei nur 200 mm Druck ging er unverändert über.

Der *m*-Xylenylester löst sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol und Petroläther.

Die Ausbeute an Phosphat betrug auf 20 g Phosphoroxychlorid mit 64 g *m*-Xylenol 42 g gleich 79 pCt. des theoretischen Betrages.

#### Tricarvacrylphosphat, $(C_{10}H_{13})_3PO_4$ .

Als erstes Ausgangsmaterial diente mir Carvol. Das Carvol wandelt sich beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid leicht in Carvacrol und aus diesem entsteht schliesslich das Tricarvacrylphosphat. Da die Metamorphose des Carvols in sehr stürmischer Weise erfolgt, so darf man nur in kleinerem Maassstabe arbeiten, namentlich nicht



viel Phosphoroxchlorid anwenden, und ist es überhaupt vortheilhaft, die Darstellung des Phenols von derjenigen seines Esters zu trennen.

2 g Phosphoroxchlorid auf 50 g Carvol reichen aus. Die Mischung wird in einem Kolben am Rückflusskühler mit weitem Kühlrohr gelinde erwärmt; sie schäumt bald und plötzlich sehr heftig auf; sofort wird die Wärmezufuhr unterbrochen und vollzieht sich nun die Umwandlung in wenigen Augenblicken.

Ich erhielt so ein rothbraunes Oel, welches durch Schütteln mit Wasser vom noch nicht veränderten Phosphoroxchlorid befreit, hierauf im Scheidetrichter gesondert, endlich getrocknet und destillirt wurde, wobei es von 231—232° (Siedepunkt des Carvacrols) farblos überging. Das Carvol siedete unter gleichen Umständen bei 224—225°.

Die Analyse des umgewandelten, nunmehr in Lauge löslichen Präparats stimmte immer noch auf die Formel  $C_{10}H_{14}O$ .

	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	120	80.00	79.86 pCt.
H <sub>14</sub>	14	9.33	9.35 »
O	16	10.67	— »
	150	100.00.	

Auf 50 g Carvol erhielt ich 48 g reines Carvacrol.

Das Carvacrol (im Ueberschuss genommen) wurde nach üblichem Verfahren, durch Erhitzen mit Phosphoroxchlorid in den zustehenden neutralen Phosphorsäureester verwandelt.

Wie bei der Bereitung auch anderer Phenolphosphate, stellten sich nacheinander Rothfärbung, beinahe farbloser Zustand und beim Erkalten Dunkel-, beziehungsweise Braunrothfärbung ein. Die erkaltete, noch flüssige Reaktionsmasse habe ich, behufs Wegnahme von unverändertem Phenol, mit Lauge geschüttelt, dann in Aether gelöst, welcher beim Abdunsten eine krystallinische, noch dunkel gefärbte Substanz ausschied. Diese liess sich durch scharfes Abpressen, dann Krystallisation aus Benzol leicht völlig farblos erhalten.

Ihre Analyse stimmte auf den erwarteten Tricarvacrylester.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>30</sub>	360	72.87	72.59 pCt.
H <sub>39</sub>	39	7.89	7.92 »
P	31	6.27	6.39 »
O <sub>4</sub>	64	12.96	— »
	494	99.99.	

Das Tricarvacrylphosphat krystallisirt leicht in schönen, anscheinend monoklinen Prismen oder Tafeln, welche bei 75° schmelzen. Die Krystalle phosphoresciren im Dunkeln beim Zerreiben. Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck lässt sich das Phosphat nicht unverändert destilliren, wohl aber im stark luftverdünnten Raume.

In Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich, schwerer in Petroläther.

Die Ausbeute an reinem, krystallisirten Phosphorsäureester betrug bei verschiedenen Versuchen 55 bis 60 pCt. der theoretischen Menge.

#### Trithymylphosphat, $(C_{10}H_{13})_3PO_4$ .

Dieses Phosphat ist schon von Engelhardt und Latschinoff<sup>1)</sup> aus Thymol und Phosphoroxychlorid dargestellt und kurz beschrieben worden.

Nachfolgend die von mir bei der Darstellung der gleichen Verbindung gesammelten Erfahrungen.

Ich erhitzte ein Molekül Phosphoroxychlorid mit vier und mehr Molekülen Thymol unter Rückfluss bis zum gelinden Sieden und so lange als Chlorwasserstoff entstand.

Die Reaktionsmasse färbte sich auch hier zunächst roth bis rothbraun, wurde bald völlig farblos, aber beim Erkalten wieder dunkelroth. Das unveränderte Thymol habe ich durch Erhitzen bis über 300° entfernt und dann den rückständigen Ester im Vacuum destillirt. Ich erhielt ihn so als eine lichtgelbe, ölige, erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrende Substanz, welche durch scharfes Abpressen, schliesslich Umkrystallisiren aus Alkohol oder ligroïnhaltigem Benzol gereinigt wurde.

Die Analyse der farblosen Krystalle stimmte genau auf Trithymylphosphat.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>30</sub>	360	72.87	72.82 pCt.
H <sub>39</sub>	39	7.89	7.86 »
P	31	6.27	6.50 »
O <sub>4</sub>	64	12.96	— »
	494	99.99	

Das von mir erhaltene Trithymylphosphat bildete, wie das Präparat von Engelhardt und Latschinoff, farblose Nadeln und habe ich auch den Schmelzpunkt gleich, bei 59°, gefunden.

Die Ausbeute an Phosphorsäureester betrug auf je 10 g Phosphoroxychlorid mit überschüssigem Thymol 30 und 31 g, das sind 94 und 96 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

In einzelnen Fällen hatte sich, trotz des Ueberschusses an Thymol (4 Moleküle auf 1 Molekül Phosphoroxychlorid) Monochlordithymylphosphat gebildet, welches bei der Behandlung mit Natronlauge in Natriumdithymylphosphat,  $(C_{10}H_{13})_2NaPO_4$ , übergeht.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1869, 44. — Jahresb. 1869, 468.

Dieses scheidet sich als eine weisse, krystallinische Masse aus, während das Trithymylphosphat ölig bleibt. Ich habe die Natriumverbindung durch scharfes Abpressen, dann Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther, unter Wiederholung der Lösung und Fällung, gereinigt.

Die Natriumverbindung stellt kreideweisse, filzartig verwobene Krystallnadeln vom Schmelzpunkt  $74^{\circ}$  vor. Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich. Beim Erhitzen geht sie unter theilweiser Verkohlung in Trithymylphosphat über.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>20</sub>	240	62.50	62.39 pCt.
H <sub>26</sub>	26	6.77	6.98 »
P	31	8.07	8.25 »
Na	23	5.99	— »
O <sub>4</sub>	64	16.67	— »
	384	100.00	

#### 341. Eduard Kreysler: II. Reaktionsverhältnisse der neutralen Phosphorsäureester einiger Phenole.

(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

##### A. Umwandlung von Phenolen in Nitrile und Carbonsäuren.

Skringham<sup>1)</sup> theilte zuerst mit, dass sich beim Erhitzen des Triphenylphosphats mit Cyankalium Benzotrinitril bilde, welches mit kochender Lauge Ammoniak entwickelt habe. Ob auch Benzoesäure entstanden sei, wird nicht angeführt.

Heim<sup>2)</sup> hat im hiesigen Universitätslaboratorium das Benzolphenol, das *o*- und *p*-Kresol, sowie das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol in ihre neutralen Phosphate, dann durch Destillation mit Cyankalium in die correspondirenden Nitrile und diese durch Verseifung in Carbonsäuren übergeführt.

Auf Wunsch des Hrn. Prof. Merz versuchte ich aus den in meiner ersten Mittheilung beschriebenen Phenol-Phosphaten nach dem soeben

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 92, 316. — Jahresber. 1854, 605.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1771.

erwähnten Verfahren die ihnen entsprechenden Nitrile und Carbon-  
säuren darzustellen.

#### Isobutylbenzonitril aus Triphenisobutylphosphat.

Dieses Nitril ist von Pahl aus dem Phenisobutylsenöl, nach Weith's<sup>1)</sup> Verfahren, durch Erhitzen mit metallischem Kupfer dargestellt worden. Gasiorowski und Merz<sup>2)</sup> erhielten den gleichen Körper bei der Destillation des Isobutylformanilids mit Zinkstaub.

Ich vermischte Triphenisobutylphosphat und im Wasserstoffstrom scharf getrocknetes Cyankalium zu gleichen Gewichtstheilen, brachte die Mischung in ein Fractionirkölbchen, welches mit dem üblichen Abzugsrohr und ausserdem mit einem Zuleitungsrohr für Wasserstoff versehen war. In das Kölbchen wurde ein Thermometer so weit eingeführt, dass dessen Kugel noch eben unter das Abzugsrohr reichte und liess sich derart die Temperatur leicht so reguliren, dass entstandenes Nitril gerade noch überdestilliren konnte.

Langsam in schwachem Wasserstoffstrom erhitzt, begann die Masse nach einiger Zeit stark zu schäumen und weisse Dämpfe auszustossen. Das Thermometer stieg allmählich auf 250° und es wurde diese Temperatur mit geringen Schwankungen so lange eingehalten, als noch Oel überging. Als ich schliesslich noch stärker erhitzte, entstanden gelbgrüne Dämpfe und destillirten noch einige zähflüssige Oeltropfen über.

Das gesammte Destillat bildete ein rothgelbes, ziemlich leicht bewegliches, stark nach Blausäure riechendes Liquidum.

Durch Schütteln mit Natronlauge, in welcher sich ein beträchtlicher Theil des Destillates löste, wurde das entstandene Nitril von regenerirtem Isobutylphenol getrennt, dann mit Aether extrahirt, dieser verdunstet und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt.

Ich erhielt als Destillat ein schwach gelbes, nitrilartig riechendes Oel, während im Siedekolben noch unverändertes Phosphat zurückblieb.

Abgestuft destillirt, kochte das rohe Nitril in der Hauptmenge von 243—245°, ein kleinerer Antheil siedete bei 270—300°.

Die Analyse des Destillates von 243—245° wie auch dessen Dampfdichte bewiesen, dass Isobutylbenzonitril vorlag.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>11</sub>	132	83.01	82.87 pCt.
H <sub>13</sub>	13	8.17	8.30 »
N	14	8.82	— »
	159	100.00	

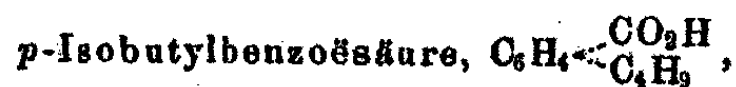
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1236.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1010.

Dampfdichtebestimmung bei der Siedetemperatur des Diphenylamins und in einer Stickstoffatmosphäre nach V. Meyer's Methode.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5.50	5.47

Durch Verseifung meines Nitrils unter Verschluss bei 200° mit weingeistiger Lauge erhielt ich eine mit Pahl's



übereinstimmende Substanz.

Die aus ihrer alkalischen Lösung auf Salzsäurezusatz krystallinisch-flockig gefällte Säure sublimirte in farblosen, verflachten, federbartartig getheilten Nadeln und schmolz bei 160—161°, ganz so wie Pahl angiebt.

Auch bestätigte eine Elementaranalyse, dass sich Isobutylbenzoësäure gebildet hatte.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>11</sub>	132	74.15	74.27 pCt.
H <sub>14</sub>	14	7.86	8.00 >
O <sub>2</sub>	32	17.98	— >
	178	99.99	

Das bei der fractionirten Destillation des rohen Isobutylbenzonnitrils von 270—300° aufgefangene Oel ging, für sich destillirt, zum grössten Theil bei 290—291° über. Auch jetzt war es noch gefärbt, roch übrigens nach Isobutylbenzonnitril.

Die Analyse des Oels ergab auf die Formel des Isobutylbenzonnitrils stimmende Werthe.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>11</sub>	132	83.01	83.26 pCt.
H <sub>13</sub>	13	8.17	8.24 >
N	14	8.82	— >
	159	100.00	

Der Versuch, die Dampfdichte dieses Körpers beim Kochpunkt des Phenanthrens im Stickstoffgas festzustellen, misslang; denn es trat, wohl in Folge von Zersetzung, zu viel Gas auf.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge lieferte das Oel nichts anderes, als die bei 161° schmelzende Isobutylbenzoësäure.

Jedenfalls ist der bei 290° kochende Körper entweder unreines und dadurch auffallend im Siedepunkt verändertes *p*-Isobutylbenzonnitril, oder aber, obschon weniger wahrscheinlich, eine besondere isomere Modification. Worauf die Isomerie beruhen kann, lässt sich allerdings,

im Hinblick auf den Abstand von nur 45° der Siedepunkte, nicht ohne weiteres einzusehen.

Die Isobutylbenzonnitrilausbeute betrug bei verschiedenen Versuchen mit 5—10 g Triphenisobutylphosphat an Rohnitril 25—30, an ganz reiner Verbindung (bei 245° siedende Substanz) 15—20 pCt. vom Gewicht des Phosphats.

#### Isamylbenzonnitril aus Triphenisamylphosphat.

In ganz gleicher Weise wie das Triphenisobutylphosphat reagiert mit Cyankalium auch das Triphenisamylphosphat.

10 g desselben wurden mit 10 g scharf getrocknetem Cyankalium in einem Kölbchen, wie es bei der Darstellung von Isobutylbenzonnitril gedient hatte, in einem langsamen Stickstoffstrom so erhitzt, dass das bis unter die Abzugsröhre des Kolbens reichende Thermometer 240° bis 260° zeigte.

Als bald entstanden weisse Dämpfe und es destillierten Anfangs farblose, später gelbe, schliesslich rothgelbe Oeltropfen über. Sobald die Destillation aufgehört hatte, wurde stärker erhitzt, worauf unter Bildung von gelbgrünen Dämpfen ein rothgelbes Oel überging. Der Rückstand im Destillirkolben zeigte nur geringe Verkohlungen.

Die Reinigung des rohen Nitrils geschah, wie beim Isobutylbenzonnitril, durch Schütteln des rothgelben, öligen Destillats mit Natronlauge und Behandeln des nicht gelösten Antheils mit Wasserdampf. Hierbei ging ein schwach gelbes Oel über, welches, für sich erhitzt, der Hauptmenge nach von 260—263° destillirte.

Die bei der Siedetemperatur des Phenanthrens und in einer Stickstoffatmosphäre ermittelte Dampfdichte des Oels stimmte auf ein Isamylbenzonnitril.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5.98	6.05

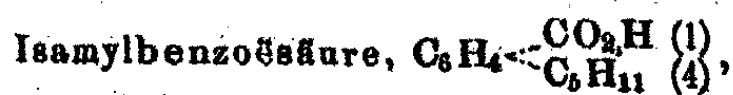
Das Isamylbenzonnitril bildet ein farbloses, eigenthümlich aromatisch riechendes Oel vom Siedepunkt 260—263° (uncorr.). Lange Zeit über Eis aufbewahrt und selbst in einer Eis-Kochsalzmischung erstarrt es nicht. Mit Alkohol und Aether mischt sich das Nitril in jedem Verhältniss.

Die Ausbeute an rohem Nitril betrug bei Anwendung von 10 bis 20 g Phosphat mit der jeweiligen gleichen Gewichtsmenge Cyankalium 30—40 pCt., aber diejenige an reinem Nitril nur 18—22 pCt. vom Gewichte des Phosphats.

Destillirt man das rohe Nitril nach der Behandlung mit Natronlauge nicht zunächst mit Wasserdampf, sondern ohne Weiteres für sich, so machen sich in der Hauptsache zwei Fractionen bemerkbar. Von 250—265° geht ein farbloses Oel über, welches bei nochmaliger

Destillation von 259—263° siedet und Isamylbenzotrill ist, dann destillirt von 270—300° ein nadlig krystallinisch erstarrender Körper. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhielt ich denselben in seiden-glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Die Krystalle waren stickstoffhaltig, doch reichte ihre Menge für eine Analyse nicht aus. Im Fractionirkolben hinterblieb ein rothes, zähes Oel, das sich als unverändertes Triphenisamylphosphat erwies.

Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wurde das Isamylbenzotrill in die



übergeführt.

Nach 10stündigem Erhitzen des Nitrils mit Weingeist und überschüssigem Aetzkali auf 200° enthielt das Versuchrohr, ausser etwas noch sichtbarer Flüssigkeit, eine gelbliche, krystallinische Masse, welche sich in warmem Wasser fast vollständig löste. Ich habe diese Lösung durch Kochen von allem Weingeist befreit und nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt, wobei alsbald ein flockiger, scheinbar krystallinischer Niederschlag entstand.

Derselbe wurde gut ausgewaschen, getrocknet, war von schwach gelber Farbe und sublimirte sehr leicht zu schwach verflachten, farblosen Krystallnadeln, welche bei 158° schmolzen.

Ihre Analyse ergab auf eine Amylbenzoëssäure stimmende Werthe.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>19</sub>	144	75.00	74.97 pCt.
H <sub>16</sub>	16	8.33	8.17 „
O <sub>2</sub>	32	16.66	— „
	192	99.99	

Die Isamylbenzoëssäure ist in Alkohol und Aether leicht löslich, schwer in kaltem Wasser, aber ziemlich reichlich in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in kleinen Krystallnadeln anschiesst.

Zur weiteren Characterisirung der Säure habe ich ihr



untersucht.

Dasselbe entsteht als ein weisser, schwerer, flockiger Niederschlag, wenn man zur wässerigen Lösung des Ammoniumsalses Silbernitrat setzt.

Der Niederschlag ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen Nadeln.

Silbergehalt des bei 100° getrockneten Salzes.

	Berechnet	Gefunden
Silber	36.12	36.04 pCt.

Um über die Stellung des Isamyls zum Carboxyl in der Isamylbenzoësäure Aufschluss zu erhalten, war der wohl nächste Weg, den Methyläther des Isamylphenols, als des eigentlichen Ausgangsmaterials (dessen Constitution gleichfalls noch unbekannt ist), darzustellen, um ihn dann durch geeignete Oxydation in eine Methoxybenzoësäure, also Substanz von wohl bekannter Constitution, überzuführen.

Den Aether bereitete ich durch Kochen der holzgeistigen Lösung des Isamylphenols mit überschüssigem Jodmethyl und Aetzkali am Rückflusskühler. Die Reaktionsmasse wurde stark mit Wasser verdünnt, wobei sich ein farbloses Oel abschied, welches ich im Scheidetrichter sonderte, mit Chlorcalcium trocknete, dann destillirte, wobei es von 216—217° überging.

Die Analyse des Präparats bestätigte, dass ein Phenisamylmethyläther vorlag.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>12</sub>	144	80.89	81.02 pCt.
H <sub>18</sub>	18	10.11	10.00 „
O	16	8.99	— „
	178	99.99	

Der gemischte Aether wurde in kalter Eisessiglösung mit der theoretischen Chromsäuremenge versetzt. Sehr rasch erfolgte Oxydation und musste nur zuletzt im Wasserbade erwärmt werden.

Beim Erkalten schied sich eine harzig aussehende Säure aus; sie wurde abfiltrirt, gewaschen, hierauf mit warmem Ammoniak ausgezogen und aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällt. Ich erhielt so eine weisse, flockige, krystallinische Substanz, welche schon nach dem Auswaschen und Trocknen, nicht anders nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 185° schmolz und hiernach Anissäure war.

Die Bestätigung dafür lieferte der Metallbefund in dem bei 100° getrockneten Silbersalz der Säure.

	Berechnet	Gefunden
Silber	41.69	41.50 pCt.

Demnach steht im Isamylphenol das Hydroxyl zum Isamyl in der Parastellung und gehört also auch die Isamylbenzoësäure den Paraverbindungen an:



#### *o*-Xylonitril aus Tri-*o*-xylenylphosphat.

Gleiche Gewichtstheile Tri-*o*-xylenylphosphat und scharf getrocknetes Cyankalium (innig gemischt) wurden im bekannten Fractionirkölbchen so erhitzt, dass die Temperatur der abziehenden Dämpfe 230—250° nicht überstieg. Unter starkem Schäumen des Kolben-



inhaltes gingen anfangs farblose, später gelbe Oeltropfen über. Als die Destillation aufhörte, erhöhte ich die Temperatur, worauf gelbgrüner Dampf auftrat und jetzt rothgelbe Oeltropfen destillirten.

Das ölige, stark nach Cyanwasserstoffsäure riechende Destillat wurde mit verdünnter Natronlauge tüchtig geschüttelt und das ungelöst gebliebene, aufschwimmende Nitril mit Aether extrahirt. Die alkalische Lösung schied auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure regenerirtes *o*-Xylenol in nicht unbedeutender Menge aus.

Den Rückstand aus der ätherischen Lösung habe ich mit Wasserdampf destillirt und erhielt so ein schwach gelb gefärbtes Oel, das in der Hauptmenge bei 230—232° siedete.

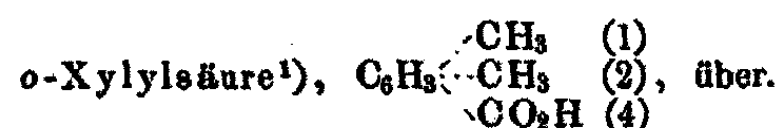
Die Dampfdichte dieses Körpers im Diphenylamindampf, nach V. Meyer ermittelt, stimmte auf Xylonitril.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	4.53	4.61

Das *o*-Xylonitril bildet ein farbloses, leicht bewegliches Oel von benzaldehydartigem Geruch und ist in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich.

Ich erhielt bei Anwendung von 5—10 g Tri-*o*-xylenylphosphat circa 30 pCt. vom Gewichte dieser Verbindung an rohem und 15 bis 20 pCt. an reinem Nitril.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge geht das obige Xylonitril in die



Da nach 10stündiger Operationsdauer bei 200° noch nicht alles Nitril zersetzt war, wurde weitere 10 Stunden auf 220° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt nun viel Ammoniak und war von einem weissen krystallinischen Körper erfüllt. Ich löste den Röhreninhalt in warmem Wasser, verjagte durch Kochen allen Alkohol, filtrirte, und setzte zum klaren Filtrat überschüssige Salzsäure. Augenblicklich schieden sich gelbliche, krystallinische Flocken aus. Sie wurden abfiltrirt, gewaschen und in warmem Alkohol gelöst, aus dem sie beim Erkalten in farblosen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 163° anschossen.

Dies ist der Schmelzpunkt der *o*-Xylylsäure; auch sprechen die Analysenresultate für eine solche Säure.

<sup>1)</sup> Nach üblicher Nomenclatur steht dem *o*-Xylenol nicht eine *o*-, sondern die sogenannte *p*-Xylylsäure gegenüber, dem *m*-Xylenol correspondirt der kurzweg Xylylsäure geheissene Körper, so dass die Beziehungen zwischen den einzelnen Phenolen und Säuren gar nicht zum Ausdruck gelangen, weshalb auch als zweckmässig erschien, die strukturverwandten Körper nicht durch verschiedene, sondern durch identische Präfixe näher zu bezeichnen.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	72.00	72.18 pCt.
H <sub>10</sub>	10	6.67	6.50 „
O <sub>2</sub>	32	21.33	— „
	150	100.00	

*m*-Xylonitril aus Tri-*m*-xylenylphosphat.

Werden gleiche Gewichtstheile Tri-*m*-xylenylphosphat und Cyan-  
kalium erhitzt, so tritt weisser Dampf auf und es destillirt ein Anfangs  
farbloses, dann gelbes, schliesslich rothes Oel über.

Das stark nach Blausäure riechende Destillat wurde mit ver-  
dünnter Natronlauge geschüttelt, so von reichlich regenerirtem *m*-Xylenol  
befreit, dann mittelst Aether gesondert und mit Wasserdampf behandelt,  
wobei ein ungefärbtes Oel überging, welches, für sich destillirt, in der  
Hauptsache von 221—224° siedete.

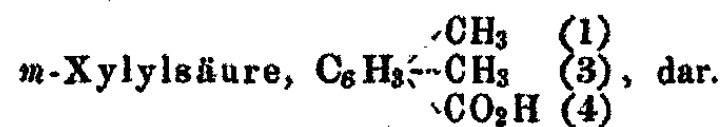
Die im Diphenylamindampf bestimmte Dampfdichte des Oels  
entsprach derjenigen eines Xylonitrils, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	4.53	4.64

Das *m*-Xylonitril bildet ein farbloses, charakteristisch aromatisch  
riechendes, öliges Liquidum. Mit Alkohol und Aether mischt es sich  
in jedem Verhältniss.

Die Ausbeute an rohem Nitril betrug etwa 28 pCt., diejenige an  
reiner Verbindung gut 15 pCt. vom Gewicht des angewandten Phosphats.

Aus dem Nitril stellte ich durch Erhitzen mit alkoholischer  
Kalilauge unter Verschluss die entsprechende



Die Verseifung war nach 10 Stunden bei 200° noch nicht ganz  
vollständig, weshalb weitere 10 Stunden auf 220° erhitzt wurde.

Den aus weisser krystallinischer Masse und nur wenig sichtbarer  
Flüssigkeit gebildeten Röhreninhalt nahm ich mit Wasser auf und ver-  
mischte die Lösung, nach Verjagung des Weingeistes durch Kochen,  
mit verdünnter Salzsäure. Sofort entstand ein gelblicher, krystallini-  
scher Niederschlag, der, gut ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol  
umkrystallisirt, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 126°, das ist der-  
jenige der *m*-Xylylsäure, bildete.

Dass in der That diese Säure vorlag, bestätigte die Analyse.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	72.00	71.84 pCt.
H <sub>10</sub>	10	6.67	6.69 „
O <sub>2</sub>	32	21.33	— „
	150	100.00	

## Carvacronitril aus Tricarvacrylphosphat.

Beim Erhitzen von Tricarvacrylphosphat mit überschüssigem Cyankalium (im Wasserstoffstrom scharf getrocknetes Salz) treten weisse, schwere Dämpfe auf und geht bald ein gelbes Oel über.

Ich habe das Erhitzen so regulirt, dass die Temperatur am Abzugsrohre des Fractionirkölbehens zunächst ungefähr 250° betrug, später aber, als wenig mehr destillirte, 300° überschritt. Gegen Schluss der Destillation bildete sich grünelber, penetrant riechender Dampf.

Das schwachgelbe, ölige Destillat wurde, um zurückgebildetes Carvacrol zu binden, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und dann mit Wasserdampf behandelt, wobei ein farbloses, aromatisch riechendes Oel überging, welches, nach der Sonderung mit Aether für sich destillirt, bei 235—250° siedete.

Da aber diese Substanz noch nicht frei von Carvacrol war, musste sie neuerdings mit Natronlauge behandelt und zudem das Ausschütteln mit frischer Lauge mehrfach wiederholt werden.

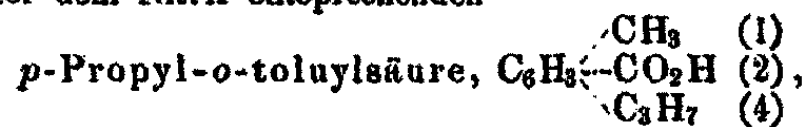
Ich erhielt schliesslich ein farbloses, öliges Liquidum von angenehmem Geruch, welches nahezu constant von 244—246° siedete.

Seine bei der Siedetemperatur des Diphenylamins ermittelte Dampfdichte stimmte auf das erwartete Carvacronitril.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5.50	5.49

Die Ausbeute an rohem Nitril (Destillat des Carvacrylphosphats mit Cyankalium) betrug circa 40 pCt., diejenige an annähernd reinem Nitril ungefähr 20 pCt. vom Gewichte des angewandten Phosphats.

Da sich eine vollkommene Reinigung des Carvacronitrils nicht ohne bedeutende Verluste erreichen liess, so benutzte ich zur Darstellung der dem Nitril entsprechenden



das von 235—250° siedende Präparat.

Ich erhitzte diese Substanz mit überschüssiger weingeistiger Kalilauge unter Verschluss während zehn Stunden auf gut 220°.

Das Reactionsproduct, in der Hauptsache eine weisse, krystallinische Masse mit starkem Ammoniakgeruch, löste sich beinahe vollständig in Wasser. Noch etwas unverändertes Nitril wurde theils mitsammt dem Alkohol durch Kochen, theils durch Ausziehen mit Aether entfernt und setzte ich dann zur klaren Lösung im Ueberschuss Salzsäure, worauf sofort ein weisser, flockiger, scheinbar krystallinischer Niederschlag entstand.

Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen, dann aus verdünntem warmem Alkohol umkrystallisirt und so in völlig weissen Nadeln erhalten.

Ihre Analyse bestätigte, dass die erwartete Säure entstanden war.

	Berechnet		Gefunden.
C <sub>11</sub>	182	74.15	74.44 pCt.
H <sub>14</sub>	14	7.86	7.92 „
O <sub>2</sub>	32	17.98	— „
	178	99.99	

Die *p*-Propyl-*o*-toluylsäure krystallisiert, wie bereits erwähnt wurde, in weissen Nadeln, welche schon bei 75° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, leichter löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether.

Zur weiteren Charakterisirung der Säure wurde ihr



untersucht.

Dasselbe scheidet sich sofort in weissen Flocken aus, wenn man zur Lösung des Ammoniumsalzes Silbersolution setzt. Am Tageslicht bräunt es sich rasch.

Silbergehalt des bei 100° getrockneten Präparats.

	Berechnet	Gefunden.
Silber	37.89	37.83 pCt.

Schliesslich erwähne ich noch einen Versuch, welcher aber vorläufig ohne Erfolg blieb, um aus dem Trithymylphosphat das demselben entsprechende Thymonitril darzustellen.

Ich habe Trithymylphosphat mit überschüssigem, scharf getrocknetem Cyankalium destillirt und dabei ein Oel erhalten, welches mit Natronlauge, behufs Beseitigung von regenerirtem Thymol, wiederholt ausgeschüttelt, dann mit Wasserdampf und schliesslich für sich destillirt wurde.

Das Oel siedete zu zwei Drittel von 234—236°, das letzte Drittel ging bei 239—241° über.

Beide Fractionen enthielten Stickstoff und lieferten, als sie mehrere Stunden mit weingeistiger Kalilauge auf 200—210° erhitzt wurden, ziemlich viel Ammoniak, aber eine organische Säure war doch nur in sehr geringer Menge zu erhalten, so dass diese für eine Analyse nicht ausreichte.

Wegen Semesterschlusses bin ich verhindert worden, die Versuche weiter fortzuführen.

B. Ueber einige weitere Reactionsverhältnisse der Phenol-  
ester der Phosphorsäure.

Phenylacetat aus Triphenylphosphat.

Skrugham und Williamson<sup>1)</sup> geben an, dass Triphenylphosphat und Kaliumacetat, wenn sie zunächst in alkoholischer Lösung, und dann, nach der Verjagung des Weingeistes, für sich erhitzt werden, Phenylacetat liefern.

Ich habe bei einer Wiederholung dieses Versuches auf die Anwendung von Alkohol verzichtet, bezw. wurden gleiche Gewichtstheile Triphenylphosphat und wasserfreies Natriumacetat ohne Weiteres in einem Destillirkolben erhitzt.

Als Destillat erhielt ich eine rothgelbe Flüssigkeit, welche sich in Natronlauge beim Umschütteln theilweise löste. Der nicht gelöste Antheil wurde unter Anwendung von Aether isolirt, dann destillirt, wobei er von 190—191°, das ist die Siedetemperatur des Phenylacetats, überging.

Das sich dieser Ester gebildet hatte, bestätigte die im Naphthalindampf, nach V. Meyer, ermittelte Dampfdichte.

	Berechnet	Gefunden.
Dampfdichte	4.70	4.57.

Der in Natronlauge gelöste Antheil wurde mit Salzsäure wieder abgeschieden und erwies sich als Phenol.

Auf 10 g Triphenylphosphat erhielt ich 3 g Phenylacetat, der Rest bestand aus Phenol.

Ganz ebenso wie das Phenylacetat lassen sich unter Anwendung von Triphenylphosphat auch andere Ester, so das

Phenylbenzoat

darstellen.

Triphenylphosphat wurde mit überschüssigem, scharf getrocknetem Natriumbenzoat (10 g auf 15 g) im Destillirkolben erhitzt. Unter Bildung weisser Dämpfe ging eine farblose Flüssigkeit über, welche in der Vorlage zu einer gelblichen, nadlig krystallinischen Masse erstarrte.

Diese Masse habe ich, um vorhandenes freies Phenol wegzunehmen, mit verdünnter Natronlauge erwärmt und geschüttelt, wobei sie schmolz, jedoch beim Erkalten wieder erstarrte.

Durch Umkrystallisiren der in kaltem Alkohol und Aether nur wenig löslichen Substanz aus warmem Alkohol, erhielt ich farblose Krystallnadeln bis Prismen, welche, wie das Phenylbenzoat,  $C_6H_5O$ .  $C_7H_5O$ , bei 68—69° schmolzen.

<sup>1)</sup> Jahresber. 1854, 604. — Ann. Chem. Pharm. 92, 317.

Auch stimmte das Analysenergebniss auf genannten Ester.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>13</sub>	156	78.78	78.47 pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.05	5.12 »
O <sub>2</sub>	32	16.16	— »
	198	99.99	

Die Ausbeute an Phenylbenzoat betrug auf 10 g Phosphat 7.6 g, das sind 42 pCt. der theoretischen Menge.

#### Phenisobutylbenzoat aus Triphenisobutylphosphat.

Beim Erhitzen von Triphenisobutylphosphat mit Natriumbenzoat (Ueberschuss) treten unter Blähung der Masse weisse Dämpfe auf; sie condensiren sich zu farblosen Oeltropfen, die in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarren.

Das Destillat wurde mit verdünnter, warmer Natronlauge tüchtig geschüttelt (Beseitigung von unverändertem Isobutylphenol), nach dem Erkalten und Wiedererstarren abgewaschen und durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol gereinigt.

Der Analyse unterworfen, erwiesen sich die Krystalle als Phenisobutylbenzoat.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>17</sub>	204	80.31	80.12 pCt.
H <sub>18</sub>	18	7.08	6.69 »
O <sub>2</sub>	32	12.60	— »
	254	99.99	

Das Phenisobutylbenzoat krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, verflachten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 79—80° und siedet bei 343—344,5° (corr.). In kaltem Alkohol und Aether ist es schwer löslich, leicht löslich in heissem Alkohol. Durch wässrige Natronlauge wird das Benzoat selbst bei Siedehitze kaum angegriffen.

Auf 10 g Triphenisobutylphosphat erhielt ich 6.5 g Phenisobutylbenzoat, das sind 42 pCt. der theoretischen Menge.

Durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isobutylphenol dargestelltes Phenisobutylbenzoat stimmte mit dem oben beschriebenen Präparat in jeder Beziehung überein.

#### Phenisamylbenzoat aus Triphenisamylphosphat.

Die Destillation von Triphenisamylphosphat mit Natriumbenzoat (überschüssig genommen) brachte ungefähr eben solche Erscheinungen mit sich, wie diejenigen des obigen Natriumsalzes mit dem Phosphorsäureester des Isobutylphenols.

Wiederum erhielt ich ein krystallinisch erstarrendes Destillat — ein in der Hauptsache isamylphenolhaltiges Phenisamylbenzoat, welches vom Phenol durch Lauge befreit und durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist weiter gereinigt wurde.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>18</sub>	216	80.59	80.37 pCt.
H <sub>20</sub>	20	7.46	7.35 »
O <sub>2</sub>	32	11.95	— »
	268	100.00	

Das Phenisamylbenzoat löst sich nur schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Alkohol und schießt daraus beim Erkalten in schönen, verflachten Nadeln an. Der Schmelzpunkt des Esters wurde bei 80.5—81°, sein Siedepunkt bei 348.5—349.5° (corr.) befunden. Lauge gegenüber ist der Isamylester ebenso widerstandsfähig als die entsprechende Isobutylverbindung.

Die Ausbeute an Phenisamylbenzoat betrug auf 10 g Triphenisamylphosphat 7 g, gleich 46.7 pCt. der möglichen Menge.

Aus Isamylphenol mit Benzoylchlorid dargestelltes Phenisamylbenzoat war von dem eben besprochenen Benzoat nicht zu unterscheiden und offenbar damit identisch.

Interesse hatte festzustellen, wie eine Mischung von

#### Triphenylphosphat und Schwefelkalium

beim Erhitzen sich verhält, und namentlich, ob nicht hierbei in reichlicher Menge Diphenylsulfid entsteht.

Das angewandte Schwefelkalium bereitete ich durch Glühen von neutralem Kaliumsulfat mit feinem Holzkohlenpulver in einem Glasrohr, unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff.

Ich erhitzte das Triphenylphosphat mit überschüssigem Schwefelkalium in einem Fractionirkolben und im Wasserstoffstrom.

Bald machte sich Schwefelwasserstoff bemerkbar und es destillirten Anfangs farblose, später gelbe Oeltropfen über, welche in der Vorlage zum Theil nadlig krystallinisch erstarrten. Zuletzt beim starken Erhitzen entwich Schwefeldioxyd und ging noch ein zähflüssiges, rothgelbes Oel über.

Das Destillat wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, in der ein ansehnlicher Theil sich löste. Das rückständige Oel habe ich mittelst Aether gesondert, dann mit Wasserdampf behandelt. Doch nahm der Wasserdampf nur eine kleine Partie der Substanz mit sich; sie bildete im Destillat eine Emulsion, wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser hinterliess beim Abdunsten einen weissen, blättrig kry-

stallinischen Körper, dem kaum mehr als Spuren von Oel, wahrscheinlich etwas Diphenyloxyd, anhängen.

Durch scharfes und wiederholtes Abpressen zwischen Filtrirpapier wurde der krystallinische Körper von allem Oel befreit, hierauf sublimirt, wobei er in weissen, glänzenden Krystallblättchen anflog, welche alle Eigenschaften des Diphenyls, z. B. den Schmelzpunkt  $71^{\circ}$  zeigten und nur diese Verbindung sein konnten.

Der Rückstand bei der Destillation mit Wasserdampf, ein rothgelbes, zähflüssiges Oel, ging beim Erhitzen für sich, obschon nicht ganz ohne Zersetzung, etwa zur Hälfte bei  $390-394^{\circ}$  über; der Rest siedete über  $397^{\circ}$ .

Nach kurzer Zeit erstarrte das Destillat von  $390-394^{\circ}$  zu einer nadlig krystallinischen Masse; sie ist durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von anhängendem, übelriechendem Oel befreit und dann aus ligroinhaltigem Benzol umkrystallisirt worden. Ich erhielt so farblose, seidenglänzende, an der Luft sich gelb färbende Nadeln vom Schmelzpunkt  $48-49^{\circ}$ .

Da die qualitative Analyse dieses Körpers sowohl die Anwesenheit von Schwefel als von Phosphor ergab, auch der Schmelzpunkt stimmte, lag die Vermuthung nahe, der Körper sei identisch mit dem von Schwarze<sup>1)</sup> aus Phenol und Phosphorsulfochlorid dargestellten Triphenylthiophosphat, was die quantitative Analyse denn auch bestätigte.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>18</sub>	216	63.16	— pCt.
H <sub>15</sub>	15	4.39	— »
P	31	9.06	8.88 »
S	32	9.36	9.06 »
O <sub>3</sub>	48	14.03	— »
	342	100.00	

Das oberhalb  $397^{\circ}$  übergegangene Product erstarrte gleichfalls nadlig krystallinisch, wurde abgepresst und siedete bei nochmaliger Destillation von  $410-412^{\circ}$  (corr.), schmolz nun bei  $45^{\circ}$ , erwies sich auch als frei von Schwefel und war hiernach offenbar noch intactes Triphenylphosphat.

Der durch Lauge ausgezogene Theil des Destillats von Triphenylphosphat mit Schwefelkalium bestand so zu sagen nur aus Phenol.

Die Mengenverhältnisse der verschiedenen Producte schwankten je nach der Art und Weise des Verfahrens. Im Durchschnitt erhielt ich bei Anwendung einer Mischung von Triphenylphosphat mit der

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chemie (2) 10, 227.



5—6fachen Menge Schwefelkalium 50—70 pCt. vom Gewichte des Phosphats an Gesamtdestillat. Davon waren aber nur 15—20 pCt. in Natronlauge unlöslich und bestanden etwa zur Hälfte aus Triphenylthiophosphat. Immer trat Phenol in grosser Menge auf.

Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte ich beim Erhitzen des Triphenylphosphats mit einem Gemenge von Schwefelkalium und Schwefelcalcium unter Hinweglassung des Zusatzes an Holzkohle.

Noch sei der Einwirkung einiger Metalloxyde auf das Triphenylphosphat bei erhöhter Temperatur gedacht.

#### Triphenylphosphat und Magnesiumoxyd.

Das Phenylphosphat wurde mit überschüssiger Magnesia in einem Fractionirkölbchen erhitzt. Bald trat weisser Dampf auf und das Thermometer, dessen oberster Kugeltheil gerade an die Abzugsröhre reichte, stieg rasch auf 200°, dann langsam bis 270°, auf welcher Temperatur ich es so lange erhielt, als Oel destillirte. Schliesslich wurde stark erhitzt und ging dann noch eine nicht unerhebliche Menge dunklen, öligen Liquidums über.

Das theilweise erstarrte Destillat enthielt sehr viel Phenol, wurde durch Natronlauge davon befreit, dann mit Wasserdampf behandelt, wobei eine ölige, jedoch bald grösstentheils blättrig-krySTALLINISCH ERSTARRENDE Substanz überging. Im Rückstand blieb dunkles Oel.

Durch Pressen des festen Körpers zwischen Filtrirpapier beseitigte ich eine ihm noch anhaftende ölige Substanz und erhielt durch Umkrystallisiren desselben aus Aether Krystallblättchen, die den Schmelzpunkt des Diphenyloxyds, 82°, zeigten und, wie die Analyse bestätigte, in der That diese Verbindung waren.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>12</sub>	144	85.72	85.81 pCt.
H <sub>8</sub>	8	4.76	4.76 >
O	16	9.52	— >
	168	100.00	

Die Menge des Oels, welches am Diphenyloxyd gehaftet hatte, reichte für eine Analyse nicht aus, aber bei der Einwirkung von Brom auf dasselbe entstand eine in farblosen, glimmerartigen Blättern krystallisirende Substanz, welche, wie der Dibromdiphenyläther, bei 58° schmolz und überhaupt alle seine Eigenschaften besass, so dass sich vor dem offenbar Diphenyloxyd gebildet hatte.

Bei einer im Glasrohr und bei hoher Temperatur ausgeführten Destillation des Phenylphosphats mit Magnesia konnte ich ausser den vorhin erwähnten Körpern noch Diphenyl nachweisen, sowohl durch

seinen Schmelzpunkt, als auch durch Ueberführung in das bei 88° schmelzende *p*-Dibromdiphenyl.

Bei Anwendung von 20–25 g Triphenylphosphat gestalteten sich die Ausbeuteverhältnisse durchschnittlich wie folgt: Phenol über 40 pCt., Diphenyloxyd 0.6 pCt., Diphenylenoxyd 3–4 pCt., unzersetztes Phosphat 24 pCt. vom Gewicht des benutzten Triphenylphosphats.

#### Triphenylphosphat und Bleioxyd.

Die Destillation wurde unter Anwendung von stark erhitztem Bleioxyd übrigens nicht anders als vordem mit der Magnesia ausgeführt.

Das Destillat, ein rothgelbes Oel, erstarrte in der Vorlage zum Theil nadlig krystallinisch.

Durch Schütteln mit Natronlauge wurde vorhandenes Phenol entfernt und dann der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Im Destillat schieden sich weisse Krystallblättchen ab vom Schmelzpunkt 81°, die zur weiteren Charakterisirung als Diphenylenoxyd in das bei 185° schmelzende Dibromdiphenylenoxyd übergeführt wurden.

Bei Verarbeitung von 15–20 g Triphenylphosphat erhielt ich in Procenten des angewandten Phosphats durchschnittlich: 40 pCt. Phenol, 4 pCt. Diphenylenoxyd und 20–25 pCt. unverändertes Phosphat.

#### Triphenylphosphat und Zinkoxyd.

Auch das Destillat des Triphenylphosphats mit Zinkoxyd bildete eine zum Theil nadlig krystallinisch erstarrte Masse. Dieselbe liess sich durch Behandlung mit Natronlauge in Phenol und ein rothgelbes Oel trennen, welches, mit Wasserdampf übergetrieben, zu Krystallblättchen erstarrte, die den richtigen Schmelzpunkt von 81° des Diphenylenoxyds zeigten.

Phenol hatte sich bei diesem Versuche reichlich gebildet, Diphenylenoxyd nur in geringer Menge.

Vergleichsweise zum Versuch mit Magnesia habe ich die zuerst von Lesimple<sup>1)</sup>, später von Hoffmeister<sup>2)</sup> ausgeführte Destillation einer Mischung von

#### Triphenylphosphat und Calciumoxyd

wiederholt.

Ich erhielt hierbei Diphenylenoxyd, viel Phenol und unverändertes Phosphat; Diphenyloxyd war nicht nachzuweisen.

<sup>1)</sup> Ann. 138, 375.

<sup>2)</sup> Ann. 159, 211. — Diese Berichte III, 750.

## Zusammenfassung.

Wird Phosphoroxchlorid mit im Ueberschuss angewandtem Isobutylphenol, Isamylphenol, *o*- oder *m*-Xylenol, mit Carvacrol oder Thymol erhitzt, so entstehen in glatter Reaction die neutralen Phosphorsäureester dieser Phenole:

$(C_4H_9 \cdot C_6H_4)_3PO_4$ ;  $(C_5H_{11} \cdot C_6H_4)_3PO_4$ ; *o*- und *m*- $((CH_3)_2 \cdot C_6H_3)_3PO_4$ ;  $(CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot C_6H_3)_3PO_4$ .

Die Ausbeute an obigen Estern betrug durchschnittlich mehr wie 80 pCt. der theoretischen Menge.

Mit Ausnahme des Tricarvacryl-, sowie des schon bekannten Tri-thymylphosphats bilden die genannten Phosphorsäureverbindungen dickflüssige, gelbliche Oele, welche sich, wie übrigens auch die Carvacryl- und Thymylverbindung, nur in luftverdünntem Raum unzersetzt destilliren lassen.

Der Carvacylester krystallisirt leicht in farblosen, dicken Tafeln oder Prismen und schmilzt bei 74°.

Durch Destillation der Phenolphosphorsäureester mit Cyankalium erhielt ich die ihnen correspondirenden Nitrile.

Die Ausbeute an rohen, noch phenolhaltigen Nitrilen betrug circa 30—40 pCt., an gereinigten Verbindungen 15—20 pCt. vom Gewichte der Phosphate.

Das Nitril aus dem Triphenisobutylphosphat stimmte mit dem zuerst aus dem Amidoisobutylbenzol dargestellten Isobutylbenzonnitril überein, lieferte beziehungsweise bei der Verseifung die gleiche charakteristische, bei 161° schmelzende Isobutylbenzoesäure.

Dem Isobutylbenzonnitril gleicht sehr die correspondirende Isamylverbindung. Auch sie bildet ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, destillirt bei 260—263° und geht beim Erhitzen mit weingeistiger Lauge u. s. w. in eine Isoamylbenzoesäure über, welche in schwach verflachten Nadeln krystallisirt, bei 158° schmilzt und leicht sublimirt.

Diese Säure gehört der Parareihe an. Ich erhielt nämlich bei Oxydation des ihr entsprechenden Isamylphenols, nach vorhergegangener Methylierung, Anissäure, also die *p*-Methoxybenzoesäure.

Das *m*- und *o*-Xylnitril sind übereinstimmend farblose, angenehm riechende Oele; jenes siedet bei 221—224°, dieses bei 234—236°. Verseift lieferten sie die erwartete *m*- und *o*-Xylylsäure mit dem richtigen Schmelzpunkt 126 und 163°.

Das Nitril aus dem Tricarvacrylphosphat ist gleichfalls ölig, wohlriechend und wurde daraus, nach üblichem Verfahren, die entsprechende *p*-Isopropyl-*o*-toluylsäure dargestellt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt bei 75°.

Durch Destillation des Triphenylphosphats einmal mit Natriumacetat, dann mit Natriumbenzoat erhielt ich 30 und 75 pCt. vom

jeweiligen Gewicht des Phosphats an reinem Phenylacetat, beziehungsweise Phenylbenzoat.

Die Destillation des Triphenisobutyl- und Triphenisamylphosphats mit Natriumbenzoat ergab Phenisobutyl- und Phenisamylbenzoat.

Beide Benzoate krystallisiren in farblosen, verflachten Nadeln; der Isobutylester schmilzt bei 79—80°, siedet bei 343—344.5°, die Isamylverbindung dagegen bei 80.5—81°, bezüglich 348—349°.

Ausbeute an diesen Estern 65 pCt. und mehr vom Gewichte der angewandten Phosphate.

Beim Erhitzen des Triphenylphosphats mit Schwefelkalium bildete sich nicht das erwartete Diphenylsulfid, sondern ein Triphenylthiophosphat:  $(C_6H_5)_3PSO_2$ , daneben Phenol, etwas Diphenyl, sowie Diphenyloxyd.

Mit Magnesia destillirt lieferte das Triphenylphosphat Diphenyloxyd und Diphenyloxyd, während bei Anwendung von Kalk, Zinkoxyd oder Bleioxyd nur Diphenyloxyd entstand, überall war aber der ganz überwiegende Bestandtheil des Destillats Benzolphenol.

Zum Schlusse sei mir gestattet, Hrn. Prof. V. Merz für seine mir in Rath und That zu Theil gewordene Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

342. A. G. Perkin und W. H. Perkin (junior): Ueber einige Derivate des Anthrachinons.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Während der eine von uns mit einigen Versuchen über die Monosulfosäure des Anthrachinons beschäftigt war, beobachtete er, dass das Natriumsalz dieser Säure bei der trocknen Destillation eine eigenthümliche Zersetzung erleidet, wobei unter starker Verkohlung eine bedeutende Quantität einer schwefelfreien Substanz übergeht.

Da dieses Destillat bei der näheren Untersuchung auffallende Eigenschaften zeigte, schien es von Interesse, die Versuche in dieser Richtung etwas weiter auszudehnen.

Zu diesem Zwecke wurden grössere Quantitäten des reinen Natriumsalzes der Anthrachinonmonosulfosäure in eisernen Retorten mittelst eines gewöhnlichen Feuers destillirt.

Nach kurzer Zeit entwickelten sich bräunliche Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer baumwolleähnlichen Masse condensirten, welche mit etwas Wasser und Schwefel vermischt war.

Dieses Product besteht aus einem Gemenge verschiedener Körper, welche am zweckmässigsten in folgender Weise getrennt und gereinigt werden. — Zuerst wird die Masse mit einem Ueberschuss von Barytwasser gekocht, wobei ein Theil mit hochrother Farbe in Lösung geht. Giebt man zu dem Filtrat verdünnte Salzsäure hinzu, so fällt ein hellgelber Niederschlag aus, welcher nach dem Abfiltriren und Umkrystallisiren aus Benzol rein erhalten wurde und bei der Analyse sich als *Metaoxyanthrachinon* erwies.

Ber. für $C_{14}H_8O_3$	Gefunden
C 75.00	74.75 pCt.
H 3.57	3.74 >
O 21.43	21.51 >

Der in Barytwasser unlösliche Rückstand wurde dann solange mit heissem Eisessig extrahirt, bis die Lösungen nur noch schwach gelblich gefärbt waren. Aus diesen Extracten krystallisirte beim Abkühlen eine gelblich gefärbte Substanz, welche behufs Reinigung zuerst sublimirt und dann mehrmals aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt wurde.

Die so erhaltenen gelblich gefärbten Nadeln schmolzen bei 270 bis 273° und zeigten alle Eigenschaften des Anthrachinons. Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

Ber. für $C_{14}H_8O_3$	Gefunden
C 80.77	80.30 pCt.
H 3.84	4.12 >
O 15.39	15.58 >

Der Rückstand, welcher in der oben beschriebenen Weise von Oxyanthrachinon und Anthrachinon befreit war und bei weitem das Hauptproduct der Reaction bildete, war ein röthlicher, amorpher, in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Körper. Er wurde zunächst bis zur völligen Lösung mit grossen Quantitäten von Eisessig gekocht, durch einen heissen Trichter filtrirt, und an einem warmen Ort zur langsamen Abkühlung hingestellt.

Nach kurzer Zeit krystallisirte der Körper in röthlich gelben mikrokrySTALLINISCHEN Nadeln aus, welche bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

	Berechnet für	
	$C_{22}H_{14}O_6$	$C_{14}H_8O_3$
C	75.34	75.00 pCt.
H	3.04	3.57 >
O	21.62	21.43 >

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	74.84	75.25	75.19	75.16	75.33 pCt.
H	3.46	3.35	3.43	3.29	3.48 »
O	21.60	21.55	21.38	21.55	21.24 »

Diese Analysen wurden mit 5 verschiedenen Präparaten ausgeführt. Der Körper scheint also eher die Formel  $C_{28}H_{14}O_6$  wie  $C_{14}H_8O_3$  zu besitzen. Er ist fast unlöslich in kochendem Alkohol, etwas löslicher in Eisessig, Toluol, Phenol und Anilin. Mit Zinkstaub destillirt, bildet er Anthracen.

Eine Spur dieser Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv carminrother Farbe auf, auf Zusatz von Wasser verschwindet dieselbe wieder unter Rückbildung des ursprünglichen Körpers. In Alkalien ist er vollständig unlöslich. Mit Kali geschmolzen, löst er sich leicht auf unter Bildung einer violetten Schmelze, welche beim Auflösen in Wasser und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen gelben, amorphen Körper giebt, welcher alle Eigenschaften des Alizarins besitzt.

Mit Kalilauge und Zinkstaub gekocht, löst sich der Körper  $C_{28}H_{14}O_6$  mit rother Farbe auf, beim Abfiltriren bekommt man eine rothe Lösung, welche beim Schütteln mit Luft farblos wird, während die ursprüngliche Substanz gefällt wird.

Beim Erhitzen schmilzt der Körper weit über  $300^\circ$  zu einer dunkelrothen Masse, bei höherer Temperatur sublimirt er als ein rothes Pulver unter geringer Zersetzung.

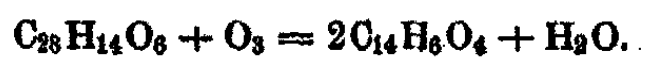
#### Oxydation des Körpers $C_{28}H_{14}O_6$ .

Um womöglich einigen Aufschluss über die Constitution dieses eigenthümlichen Körpers zu gewinnen, wurden verschiedene Oxydationsversuche angestellt. Giebt man zu der heissen, concentrirten Lösung in Eisessig Chromsäure hinzu, so findet eine sehr energische Reaction statt, welche aber nach einiger Zeit nachlässt. Um die Producte dieser Einwirkung zu isoliren, wurde Chromsäure solange hinzugesetzt, bis sie nicht mehr reducirt wurde, und dann die Lösung mit kaltem Wasser abgekühlt. Nach einiger Zeit schied sich eine bedeutende Menge einer weissen, krystallinischen Substanz ab, welche nach dem Abfiltriren durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Toluol rein erhalten wurde.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{14}H_8O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	70.59	70.59	70.35 pCt.
H	2.52	3.03	3.15 »
O	26.89	26.38	26.50 »

Dieser Körper hat also die Formel  $C_{14}H_6O_4$  und entsteht durch die Oxydation des Körpers  $C_{28}H_{14}O_6$  nach der Gleichung:

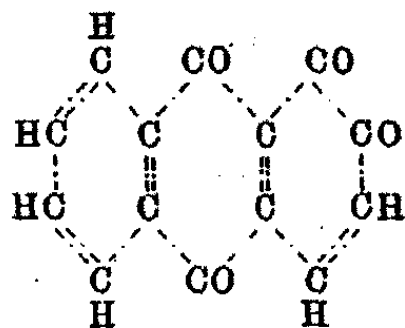


Er schmilzt bei 294—296°, bei höherer Temperatur sublimirt er fast ohne Zersetzung.

Er ist vollständig unlöslich in Alkalien, beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine violette Lösung, welche beim Schütteln mit Luft wieder entfärbt wird.

Mit Kalilauge und wenig Zinkstaub erwärmt, löst er sich mit violetter Farbe auf, mit einem Ueberschuss von Zinkstaub dagegen entsteht eine intensiv olivengrüne Lösung. Schüttelt man jetzt diese Lösung mit Luft, so wird sie zuerst violett und später farblos. Beim Destilliren mit Zinkstaub wird Anthracen gebildet.

Was nun die Constitution dieses Körpers  $C_{14}H_6O_4$  anbetrifft, so ist es wahrscheinlich, dass derselbe wegen seiner Unlöslichkeit in Alkalien als ein Chinon des Anthrachinons von der Formel:



aufgefasst werden muss, indessen müssen erst weitere Versuche über diesen Punkt entscheiden. Auffallend ist es, dass der Körper farblos ist. Ueber die Constitution dieses Körpers sowohl wie die des Körpers  $C_{28}H_{14}O_6$  hoffen wir bald weiteres berichten zu können.

Auch sind wir mit ähnlichen Versuchen über die Producte der trocknen Destillation der Salze anderer Sulfosäuren beschäftigt.

## 348. Hugo Schiff: Palladiumwasserstoff als Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 18. Juni.)

Im Bd. IX, p. 1713, dieser Berichte hat Wöhler einen einfachen Apparat beschrieben, um mittelst Palladiumschwamm die Absorption des aus einem Gasometer zuströmenden Wasserstoffs zu veranschaulichen. Viel interessanter gestaltet sich der Versuch mit einem elektrolytisch zu beladenden Palladiumblech. Ein solches Blech von 1 qdm Fläche und 0.1 mm Dicke entspricht 1 cem Palladium. Als —Polende bei mässig starkem Strom (etwa 1 L Knallgas per Stunde) entwickelt es in den ersten 30—40 Minuten absolut keinen Wasserstoff und nach einer Stunde hat es gegen 500—600 cem davon aufgenommen. Dabei zeigt es in schönster Weise die bekannten Verkrümmungen.

Die Reduction von Sublimat zu metallischem Quecksilber kann in einem grösseren Auditorium gezeigt werden, indem man auf eine Ecke des mit Löschpapier getrockneten, blanken Bleches einen Tropfen Sublimatlösung ausbreitet. Nach einer halben Minute ist die betreffende Stelle mit einem grossen, schwarzen Fleck bedeckt, der sich von dem blanken Blech weithin sichtbar abhebt.

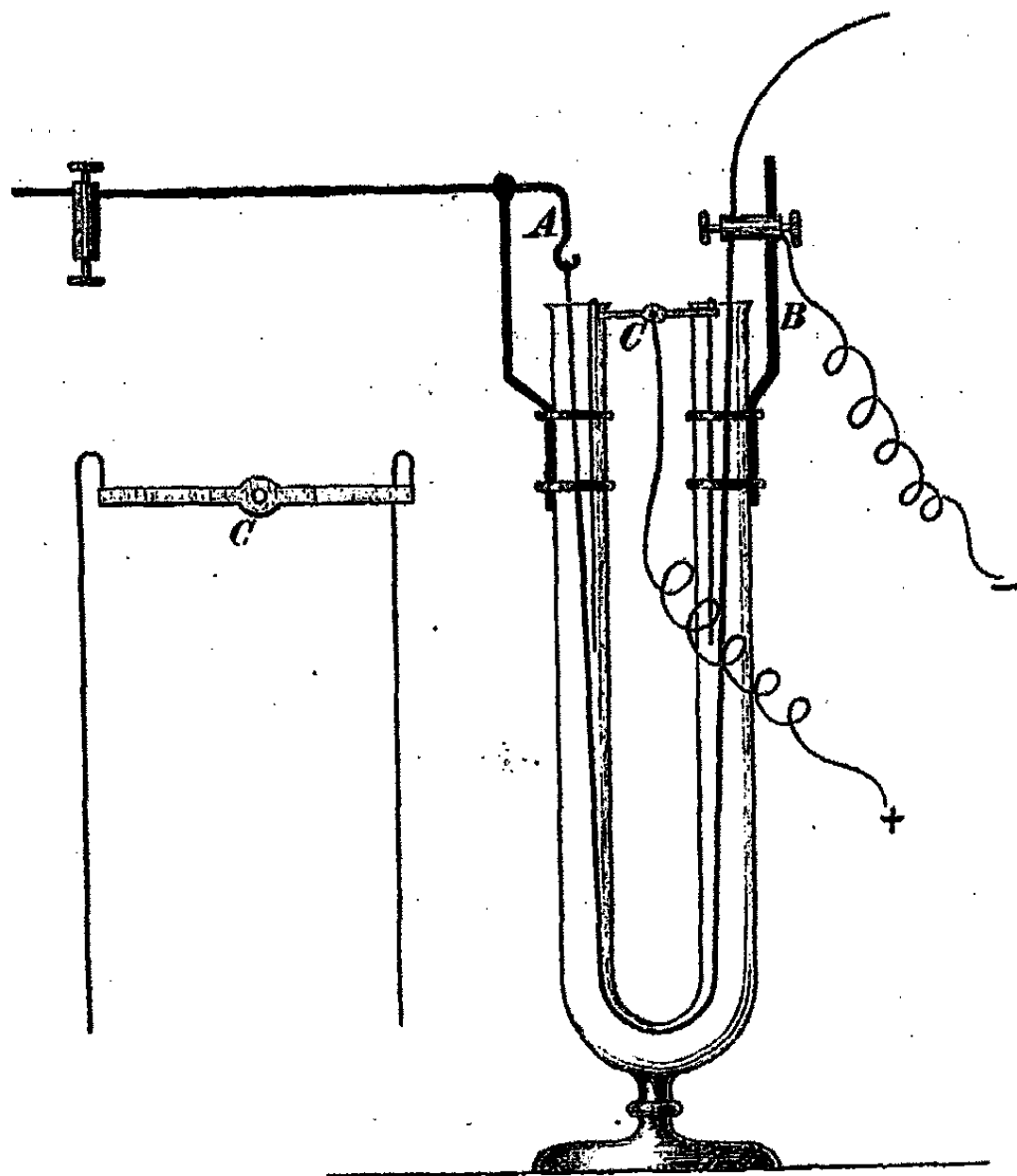
Bringt man das Blech in eine passende Reagensröhre, verschliesst diese mit einem spitz ausgezogenen Entwicklungsrohr und erhitzt dann die Röhre, so kann eine gegen 2 cm lange Wasserstoffflamme etwa 2 Minuten lang brennend erhalten und schliesslich der noch in der Röhre zurückgebliebene Wasserstoff mit Verpuffung verbrannt werden. Ueberaus interessant gestaltet sich die Demonstration der Volumveränderung des Palladiums bei Be- und Entladung eines 0.5 mm dicken Drahtes. Reines Palladium ist hierbei nicht zweckmässig verwendbar. Bei Entladung zeigt es bekanntlich die doppelte Retraction, welche es bei mehrmaliger Anstellung des Versuchs bald molekular verändert und brüchig macht. Man benutzt deshalb einen Draht aus der bereits von Graham in dieser Beziehung untersuchten Legirung von 3 Theilen Palladium mit 1 Theil Platin.

An eine U-Röhre mit Glasfuss<sup>1)</sup> von 35 cm Schenkellänge und etwa 18 mm Durchmesser wird links eine aus mässig dickem Draht gefertigte Hebelvorrichtung A mittelst Drahtklemmen befestigt. In praktischer Weise wird der fertige Hebel dem Gestell eines ausge-

<sup>1)</sup> Draht aus obiger Legirung kann von W. C. Heräus in Hanau a/M. bezogen werden. — U-Röhren mit angeschmolzenem Glasfuss habe ich vor vielen Jahren von Greiner & Friedrichs in Stützerbach anfertigen lassen. Namentlich für Vorlesungszwecke sind sie in der mannigfaltigsten Weise verwendbar und zeigen sich dabei ebenso elegant als bequem, da besondere Halter dabei erspart werden.



dienten Regenschirmes entnommen. An den rechten Schenkel wird in gleicher Weise ein aufrecht stehender, dicker Metalldraht *B* befestigt,



auf welchem sich eine Polschraube bewegt. Der Palladiumplatin draht wird an den 2—3 cm langen, kürzeren, zu einem Haken umgebogenen Hebelarm angehängt, durchläuft die U-Röhre, wird dann straff angezogen, so dass der 20—25 cm lange, längere Hebelarm sich genau horizontal stellt und zugleich mit dem —Polende der Batterie in der Polschraube bei *B* festgeklemmt. Das +Polende besteht aus einer Gabel *C*, gefertigt aus einem dicken Kupferdraht, an welchem 2 nicht zu dünne Platindrähte angelöthet sind. Der Kupferdraht ist in der Mitte platt geschlagen und, zum Anhängen des +Poldrahtes, durchlöchert. Die Gabel wird in die U-Röhre eingehängt und kann, als rigides System, leicht so gestellt werden, dass sie den anderen Draht nicht berührt. An dem längeren Hebelarm ist eine grössere Polschraube als Laufgewicht beweglich verstellbar. Der Hebel selbst wird durch

einen aufgesteckten Strohhalm auf 1 m oder mehr verlängert. Die U-Röhre ist mit 10procentiger, reiner (bleifreier) Schwefelsäure fast ganz gefüllt.

Das Ende des Strohhalms wird auf ein mit Kreide an der Stange eines Halters angebrachtes Zeichen eingestellt. Besser versieht man einen 50—70 cm langen und 6 cm breiten Streifen von weissem Pappdeckel in der Mitte der Länge nach mit einem dicken, schwarzen Strich, den man mit dem Strohhalm parallel einstellt. Bei der Länge des Hebels ist die Wirkung bereits 2 Minuten nach Schluss der Batterie deutlich erkennbar, und nach 20 Minuten ist eine 12—15° betragende Senkung erreicht. Dies ist aber bei Weitem nicht die ganze Wirkung, denn nach der Construction des Apparats erträgt der längere Hebelarm höchstens ein Gewicht von 50 g, und dieses ist nicht genügend, den Draht vollkommen straff gespannt zu erhalten.

Nach 20—25 Minuten entfernt man das Laufgewicht oder schiebt es bis an den Stützpunkt des Hebels an und zeigt dann, mittelst Umkehrung des Stromes, die eintretende Verkürzung bei Abgabe des Wasserstoffs. Nach einer halben Stunde ist die horizontale Lage des Hebels wieder erreicht. Es ist dies zugleich die einfachste Art, um den Draht wieder in den Anfangszustand zurückzuführen, ohne den Apparat auseinander zu nehmen.

Versuche, bei welchen der Palladiumplatin draht eine lange, schief stehende Glasröhre diametral durchlief und dann über eine Rolle geschlungen und mit einem grösseren Gewicht belastet war, haben, bei weit complicirterem Apparat, doch weniger eclatante Resultate geliefert.

Florenz, Universitätslaboratorium.

#### 344. Heinrich Goldschmidt und Robert Zürrer: Ueber das Carvoxim.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Vor einem Jahre hat der Eine von uns über das Verhalten des Carvols  $C_{10}H_{14}O$  gegenüber Hydroxylamin<sup>1)</sup> berichtet<sup>1)</sup>. Wie damals mitgetheilt wurde, geht das Carvol hierbei in eine acetoximartige Verbindung, das Carvoxim,  $C_{10}H_{14}NOH$ , über. Wir haben diesen Körper einem eingehenderen Studium unterworfen. In erster Linie möchten wir mittheilen, dass sein Schmelzpunkt etwas höher liegt, als in der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1577.

oben citirten Publication angegeben ist, nämlich bei 71° C. Bezüglich des Aussehens des Carvoxims wäre nachzutragen, dass dasselbe mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, in sehr grossen, farblosen, durchsichtigen Platten erhalten wird. Das Carvoxim ist nicht unzersetzlich flüchtig. Bei ca. 240° destillirt zwar ein Theil über, die grössere Menge aber wird unter Schwärzung und Ammoniakentwicklung zersetzt.

#### Methyläther des Carvoxims, $C_{10}H_{14}NO \cdot CH_3$ .

Diese Verbindung bildet sich, wenn in Alkohol gelöstes Carvoxim mit den berechneten Quantitäten Natriumalkoholat und Jodmethyl erwärmt wird. Beim Eingiessen der Reaktionsmasse in Wasser scheidet sich der Aether als wasserhelle Flüssigkeit ab, die durch Behandeln mit Chlorcalcium und Stehenlassen im Vacuum gereinigt wird. Der Methyläther zersetzt sich bei der Destillation. Sein Geruch erinnert etwas an den der gelben Rüben. Zur Bestätigung seiner Zusammensetzung wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.2377 g Substanz gaben 16.8 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und einen Barometerstand von 725 mm.

Ber. für $C_{11}H_{17}NO$	Gefunden
N 7.82	7.67 pCt.

#### Benzoyläther des Carvoxims, $C_{10}H_{14}NOC_7H_5O$ .

Dass das Carvoxim mit Acetylchlorid sehr leicht reagirt, haben wir schon früher gefunden<sup>1)</sup>. Benzoylchlorid verhält sich ebenso. Trägt man diese Verbindung in eine ätherische Lösung des Carvoxims ein, so findet lebhaftere Salzsäureentwicklung statt und bald erstarrt die Mischung zu einer Krystallmasse. Diese wird auf einer Thonplatte abgepresst und mehrmals aus heissem Petroläther umkrystallisirt. Auf diese Weise gewinnt man drusenförmig angeordnete, weisse, glänzende Nadeln, die bei 95° C. schmelzen und in Alkohol und Benzol leicht, in kaltem Ligroin ziemlich schwer löslich sind. Die Analyse bewies die Formel  $C_{10}H_{14}NOC_7H_5O$ .

0.1706 g gaben 8.1 ccm feuchten Stickstoff bei 21° C. und 724 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{19}NO_2$	Gefunden
N 5.23	5.15 pCt.

#### Einwirkung von Salzsäure auf das Carvoxim.

Wird in eine ätherische Lösung von Carvoxim Salzsäuregas eingeleitet, so scheidet sich eine weisse Krystallmasse aus, die bei längerem Einleiten wieder verschwindet. Die Krystalle werden schon

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2072.

durch kaltes Wasser in Salzsäure und Carvoxim zerlegt. Sie sind offenbar nichts anderes als das salzsaure Salz des Carvoxims  $C_{10}H_{14}NOH, HCl$ . Zu einem ganz anderen Resultat kommt man aber, wenn man das Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung des Carvoxims leitet. Die Flüssigkeit bleibt klar, wird sie aber in Wasser eingetragen, so scheidet sich ein voluminöser, weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Zur Reinigung wird er aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Man erhält so die entstandene Verbindung in weissen, glänzenden, derben Prismen und Tafeln, die bei  $132.5^{\circ}$  schmelzen und sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in kaltem Ligroin ziemlich schwer lösen. Die Analyse ergab, dass der Körper mit dem salzsauren Carvoxim isomer ist.

0.2051 g Substanz gaben 0.1461 g Chlorsilber.

0.2556 g gaben 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei  $15^{\circ}$  und einem Druck von 711.5 mm.

Ber. für $C_{10}H_{14}ClNO$		Gefunden
Cl	17.62	17.62 pCt.
N	6.95	7.11 »

Von dem salzsauren Salz unterscheidet sich die neue Verbindung einerseits durch ihre Beständigkeit gegenüber kaltem Wasser, andererseits durch das Verhalten beim Erhitzen. Das salzsaure Salz zersetzt sich schon bei ca.  $100^{\circ}$ , während der neue Körper noch  $30^{\circ}$  über seinen Schmelzpunkt erhitzt werden kann, ehe er Zersetzung erleidet. Was seine Constitution anbelangt, so dürfte er durch Anlagerung der Elemente eines Moleküls Chlorwasserstoff an zwei durch doppelte Bindung verknüpfte Kohlenstoffatome entstanden sein, ähnlich wie die Addition von Chlorwasserstoff an die Terpene erfolgt. Dass das Carvoxim zu den Terpenen in einer nahen Beziehung steht, soll weiter unten gezeigt werden. Die eben beschriebene Verbindung  $C_{10}H_{14}ClNO$  wollen wir Hydrochlorcarvoxim benennen.

Als wir einmal die mit Salzsäure gesättigte holzgeistige Lösung des Carvoxims nicht sofort mit Wasser fällten, sondern einige Tage stehen liessen, fanden wir, dass sie keinen festen Körper mehr gelöst enthielt, sondern ein Oel, das den charakteristischen Carvolgeruch zeigte und beim Erwärmen mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat rasch in eine schön krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt  $100-105^{\circ}$  überging. Dies beweist, dass das Oel nichts anderes als Carvol war. Diese Umwandlung geht übrigens noch besser vor sich, wenn man Carvoxim kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Das Carvoxim lässt sich also leicht in Carvol zurückverwandeln.

Verbindungen von den Formeln  $C_{10}H_{16}ClNO$  und  $C_{10}H_{15}NO$  wurden schon von Tilden<sup>1)</sup> aus verschiedenen Terpenen dargestellt. Jene Terpene, die seit Wallach's Untersuchungen<sup>2)</sup> in der Pinengruppe zusammengefasst sind, geben bei der Behandlung mit Nitrosylchlorid eine als Nitrosylchloridterpen bezeichnete Verbindung  $C_{10}H_{16}ClNO$ , aus der sich durch alkoholisches Kali das Nitrosoterpen  $C_{10}H_{15}NO$  (Schmelzpunkt  $129^{\circ}$ ) abscheiden lässt. Die zur Limonengruppe gehörigen Terpene geben mit Nitrosylchlorid ebenfalls eine Verbindung  $C_{10}H_{16}ClNO$ , aus der man durch vorsichtiges Schmelzen das Nitrosohesperiden oder Iso-Nitrosoterpen  $C_{10}H_{15}NO$  gewinnen kann. Für letztere Verbindung, die Tilden und Shenstone aus Hesperiden, Carven sowie aus Bergamott- und Citronenöl erhalten hatten, wird der Schmelzpunkt  $71^{\circ}$  angegeben, also der gleiche, den wir für das Carvoxim, welchem ebenfalls die Formel  $C_{10}H_{15}NO$  zukommt, gefunden haben. Es lag nun der Gedanke nahe, dass Nitrosohesperiden und Carvoxim identisch wären. Zur Entscheidung dieser Frage stellten wir uns nach der Methode von Tilden und Shenstone Nitrosohesperiden aus Carven, das uns in grossen Mengen zur Verfügung stand, dar. In eine gut abgekühlte Lösung von Carven in Holzgeist wurde Nitrosylchlorid geleitet, der entstandene krystallinische Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und dann vorsichtig in einem Schwefelsäurebad bis zum Schmelzen erhitzt. Die geschmolzene Masse wurde zum Erstarren gebracht und aus Weingeist umkrystallisirt. Das so dargestellte Nitrosohesperiden zeigte sowohl in seinem Aussehen, als auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen grosse Aehnlichkeit mit dem Carvoxim. Besonders auffallend war, dass es sich wie dieses in Alkalien und Säuren löste, was schon darauf hiewies, dass keine Nitroso-, sondern eine Oximidoverbindung vorlag.

Wir behandelten das Nitrosohesperiden in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäuregas. Die nach dem Fällen mit Wasser ausgeschiedene Substanz wurde aus Ligroin umkrystallisirt. Wir erhielten auf diese Weise Krystalle, die genau das Aussehen des Hydrochlorcarvoxims und auch dessen Schmelzpunkt  $132.5^{\circ}$  besaßen.

Zur weiteren Feststellung der Identität von Nitrosohesperiden und Carvoxim liessen wir auf die ätherische Lösung des Nitrosohesperidens Benzoylchlorid einwirken. Hierbei war starke Salzsäureentwicklung zu beobachten. Das Reactionsproduct glich nach dem Umkrystallisiren vollständig dem Benzoyläther des Carvoxims und zeigte genau den Schmelzpunkt desselben  $95^{\circ}$ . Um uns von der Reinheit der Substanz zu überzeugen, unterwarfen wir sie der Analyse.

<sup>1)</sup> Jahresber. f. Chem. 1875, 301; Journ. of the Chem. Soc. 1877, 554.

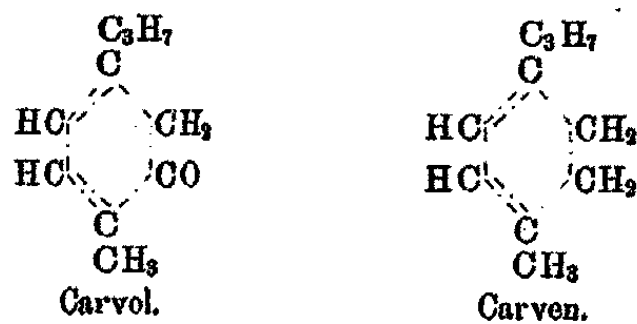
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 277.

0.2206 g Substanz gaben 10.8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° C. und 723 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{14}NO C_7H_5O$	Gefunden
N 5.23	5.37 pCt.

Durch diese Versuche erscheint die Identität von Nitrosohesperiden und Carvoxim erwiesen.

Da das Carvoxim sowohl aus Carvol durch Hydroxylamin, als auch aus Carven durch Nitrosylchlorid erhalten werden kann, so folgt daraus, dass Carven und damit auch sämtliche Terpene der Limonengruppe eine dem Carvol analoge Constitution besitzen müssen. Wäre die Constitution des Carvols mit Sicherheit bekannt, so würde damit auch die Constitution der Limonene gegeben sein. Ertheilen wir dem Carvol die Formel, die der Eine von uns, ausgehend von der Kekulé'schen Formel, in der früheren Publication über diesen Gegenstand aufgestellt hat, so wäre Carven folgendermaassen constituirte:



Diese Formeln enthalten aber kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, vermögen daher die optische Activität des Carvols und der Limonene nicht zu erklären und verlieren dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Noch möchten wir hervorheben, dass mit dem Nachweis, dass einerseits aus Carven Carvoxim entsteht, andererseits Carvoxim in Carvol übergeführt werden kann, die beiden neben einander im Kümmelöl vorkommenden Körper in genetischen Zusammenhang gebracht sind.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, die Art der Isomerie zwischen Hydrochlorcarvoxim und Isonitrosylchloridterpen (aus Limonen und Nitrosylchlorid) aufzuklären. Gleichzeitig haben wir auch das bei 129° schmelzende Nitrosoterpen in den Bereich unserer Untersuchung gezogen.

Zürich, chem.-analyt. Labor. des Polytechnicums.

345. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Trimethylen-  
dicarbonsäure (I.1).

[Mith. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Bei der weiteren Verfolgung meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Alkylhalogenen auf Acetessigäther und verwandte Körper stellte ich vor einiger Zeit<sup>1)</sup> Versuche über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureäther an und erhielt durch diese Reaction eine Säure, welche ich mit dem Namen Trimethylen-dicarbonsäure belegte, weil ich glaubte, auf Grund ihrer Entstehung, welche der Bildung der Tetramethyldicarbonsäure ganz analog ist, in ihr die Existenz eines Trimethylenringes annehmen zu müssen. Später stellte es sich heraus, dass diese Säure mit einer von Fittig & Röder<sup>2)</sup> unter dem Namen Vinylmalonsäure kurz vorher beschriebenen Säure identisch war. Darauf publicirte ich eine zweite Abhandlung<sup>3)</sup>, worin ich auf Grund der Stabilität dieser Säure gegen Brom und der Beständigkeit der analogen Acetyl- und Benzoyltrimethylen-carbonsäuren gegen Alkalien die Existenz eines Trimethylenringes in derselben zu beweisen suchte. Seitdem ist eine ausführliche Abhandlung von Fittig & Röder<sup>4)</sup> über diese Reaction erschienen, worin die bemerkenswerthe, leichte Umwandlung der Vinaconsäure (Vinylmalonsäure) in Butyrolacton eingehend studirt ist.

Auf Grund dieser Versuche fand sich Fittig genöthigt, diese Säure als eine wirkliche Vinylmalonsäure und nicht als eine Trimethylen-dicarbonsäure anzusehen. Dieser Punkt lässt sich indessen in folgender Weise leicht entscheiden.

Nach den schönen Versuchen von Conrad und Bischoff weiss man, dass der Malonsäureäther im Stande ist, durch Behandeln mit Natriumäthylat und Jodäthyl (zum Beispiel) Aethylmalonsäureäther zu liefern. Behandelt man diesen Aether nun nochmals mit Natriumäthylat und Aethyljodid, so entsteht fast quantitativ der Aether der Diäthylmalonsäure. Diese Bildungsweise zweifach substituirtter Malonsäureäther ist eine allgemeine und gilt für alle bis jetzt untersuchten Derivate dieser Säure.

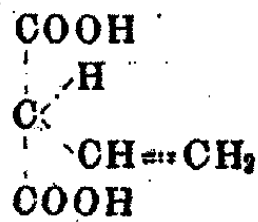
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 56.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2592.

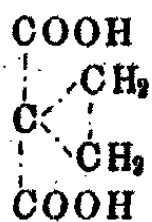
<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 323.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 13.

Betrachtet man nun die Formel der Vinylmalonsäure und der Trimethyldicarbonsäure:



Vinylmalonsäure



Trimethyldicarbonsäure

so sieht man, dass eine Säure von der Formel der Vinylmalonsäure nichts anders ist als eine einfach substituierte Malonsäure, während die Trimethyldicarbonsäure als eine zweifach substituierte Malonsäure aufzufassen ist.

Es ist also klar, dass, wenn der fraglichen Säure die erstere Formel zukommt, dieselbe im Stande sein sollte, durch Behandeln ihres Aethers mit Natriumäthylat und Benzylchlorid (z. B.) eine Benzylvinylmalonsäure zu liefern, während eine Säure von der zweiten Formel nicht angegriffen werden sollte.

Der Versuch hat nun gezeigt, dass der reine Trimethyldicarbonsäureäther in der That von Natriumäthylat und Benzylchlorid absolut nicht angegriffen wird, wodurch bewiesen ist, dass ihr die zweite Formel zukommt und dass sie keine Vinylmalonsäure ist, sondern einen Trimethylenring enthält. Dieser Versuch wurde zweimal unter verschiedenen Bedingungen angestellt.

Das nach meiner Angabe von Malonsäureäther durch Behandeln mit Benzylchlorid befreite Product der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureäther wurde mittelst einer Colonne sehr vorsichtig fractionirt, bis schliesslich eine zwischen 207—209° siedende Fraction erhalten wurde, welche aus nahezu chemisch reinem Trimethyldicarbonsäureäther bestand, wie aus der folgenden Analyse ersichtlich.

	Gefunden	Ber. für
		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$
C	57.94	58.06 pCt.
H	7.42	7.53 »
O	34.64	34.41 »

77 g dieses Oeles wurden dann mit 50 g Benzylchlorid gemischt und dann unter Abkühlung eine Lösung von 9 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol langsam zugegeben.

Das Ganze wurde dann auf dem Wasserbad erwärmt, wobei stürmische Reaction eintritt und in kurzer Zeit reagirte eine mit Wasser versetzte Probe vollständig neutral. Hierauf wurde Wasser



zugegeben und das Product mehrmals mit reinem Aether ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium wurde der Aether abdestillirt, wobei 120 g eines etwas gelblich gefärbten Oeles zurückblieb, welches zunächst der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Es wurde erhalten

bis 180° = 7 g,  
180—220° = 95 g,  
Rückstand etwa 220° = 7 g.

Der Rückstand über 220° wurde dann in einem kleinen Apparat destillirt und das übergehende Oel nochmals fractionirt, wobei fast alles unterhalb 220° übergang. Der Rückstand war so gering, dass er nicht weiter untersucht werden konnte.

Die Fractionen unterhalb 220° wurden dann mit alkoholischem Kali verseift. Auf Zusatz von Wasser zu dem Product schied sich eine bedeutende Quantität eines nach Benzyläther riechenden Oeles ab, welches mehrmals mit Aether extrahirt wurde.

Nach Abdestilliren des Aethers blieb ein fast farbloses Oel zurück, welches bei dem Fractioniren vollständig zwischen 180—190° übergang und aus fast reinem Benzyläther bestand.

Diese Fraction wog 49 g, während unter der Annahme, dass alles Benzylchlorid mit dem Natriumäthylat allein reagirt hätte, 54 g Benzyläther hätten entstehen müssen.

Die von dem Benzyläther durch Extrahiren mit Aether befreite Lösung des Kaliumsalzes wurde behufs Entfernung von Aether und Alkohol auf dem Wasserbad theilweise eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit reinem Aether extrahirt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine grosse Menge einer Säure zurück, welche den Schmelzpunkt 140° und alle sonstigen Eigenschaften der Trimethyldicarbonsäure zeigte. Sie wurde in das Silbersalz umgewandelt und analysirt mit dem folgenden Resultat:

$\begin{array}{c} \text{COOAg} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{COOAg} \end{array}$	Ber. für	Gefunden
$\begin{array}{c} \text{COOAg} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{COOAg} \end{array}$	Ag 62.79	62.45 pCt.

Die Säure war also vollständig unangegriffen geblieben.

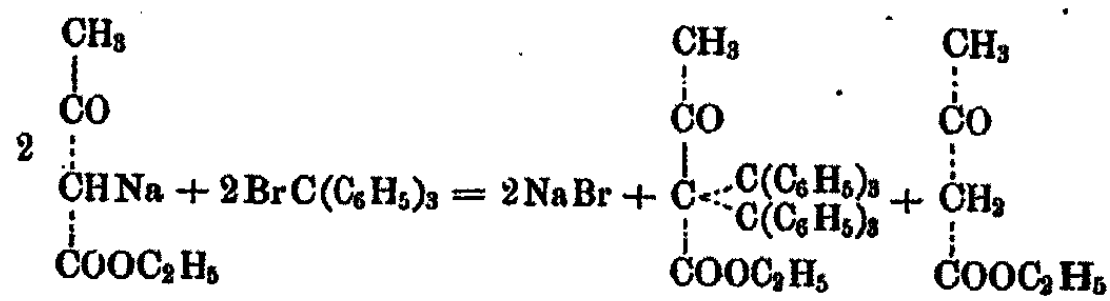
Der zweite Versuch wurde mit einem aus dem Silbersalze der Säure mittelst Jodäthyl dargestellten Trimethyldicarbonsäureäther angestellt. Diesmal wurde auch ein grosser Ueberschuss von Benzylchlorid und Natriumäthylat angewendet, nämlich auf 15 g Trimethyldicarbonsäureäther 4.5 g Natrium und 20 g Benzylchlorid.

Bei dem Fractioniren des Productes der Reaction destillirte alles unterhalb 215° bis auf eine ganz minimale Quantität eines dunkel-

braunen Rückstandes. Um sicher zu sein, dass der Trimethylen-dicarbon säureäther unverändert geblieben war, wurde wieder verseift, und, wie in dem ersten Versuch, die ursprüngliche Säure in fast chemisch reinem Zustande erhalten.

Dass der Trimethylen dicarbon säureäther auch bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf die Mononatriumverbindung des Malonsäureäthers entsteht, kann nicht als Grund angesehen werden, dass diese Säure keine zweifach substituirte Malonsäure sein sollte, denn ganz analoge Fälle sind öfters beobachtet worden.

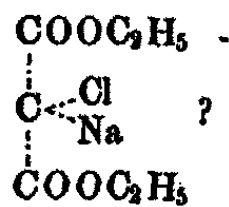
Allen und Kolliker<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass wenn man auf reinen Natracetessigäther, Triphenylcarbonbromür einwirken lässt, unter Rückbildung der Hälfte des Acetessigäthers ein zweifach substituirtes Acetessigäther entsteht nach der Gleichung:



Aehnliche Resultate erhielten Emil Fischer und Hermann Koch<sup>2)</sup>, als sie die Einwirkung von Phthalylehlorid auf Natracetessigäther untersuchten, sowie Wislicenus<sup>3)</sup>, welcher diese Reaction auf den Malonsäureäther ausdehnte.

Es findet eben bei diesen Reactionen eine Wanderung des Natriumatomes statt.

Bei der weiteren Discussion der Constitution der Vinaconsäure<sup>4)</sup> sagt Fittig: »Noch unwahrscheinlicher kommt mir aber die Annahme von Perkin vor, dass dieser Bromäthylmalonsäureäther zunächst mit einem anderen Molekül Natriummalonsäureäther nicht das Bromatom abgeben, sondern ein Wasserstoffatom gegen Natrium austauschen soll.« Ist dies auffallender als die Thatsache, dass der Chlormalonsäureäther beim Behandeln mit Natriumäthylat, wie Conrad gezeigt hat, nicht das Chloratom, sondern ein Wasserstoffatom gegen Natrium austauscht unter Bildung der sehr beständigen Verbindung:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 112.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 651.

<sup>3)</sup> Sitzungsbericht der Akad. d. Wiss. München 1884, 217, 225.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 28.

Dass die Trimethyldicarbonsäure gegen Brom so beständig sein sollte, ist nicht ohne Analogie, wie Fittig bereits erwähnt hat. Die Fumarsäure, Mesaconsäure u. s. w. werden von Brom verhältnissmässig schwer angegriffen, dagegen addiren ihre Aether bei nur gelinder Erwärmung leicht Brom, was bei dem Trimethyldicarbonsäureäther nicht der Fall ist. Da es aber interessant zu sein schien, diesen Punkt weiter zu verfolgen, wurde der Aether der Trimethylenmonocarbonsäure (durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl) dargestellt und sein Verhalten gegen Brom untersucht. Der Trimethylenmonocarbonsäureäther bildet ein farbloses, bei 133—134° siedendes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

	Ber. für	Gefunden
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	
C	63.16	63.16 pCt.
H	8.77	8.91 >
O	28.07	27.93 >

Dieser Aether wird beim Kochen mit Brom sehr schwer angegriffen, selbst nach einigen Minuten ist keine merkliche Aenderung eingetreten, ein Verhalten, welches mit der Annahme einer Constitution  $\text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5$  sehr schwer in Einklang zu bringen ist.

Trotz dieser Resultate fehlt noch der directe Beweis der Unrichtigkeit der Auffassung dieser Säure als Vinylmalonsäure, da es leider nicht gelingt, durch die Einwirkung von Vinylbromid auf Malonsäureäther, die Vinylmalonsäure synthetisch darzustellen. Ich bin indessen zur Zeit mit Versuchen beschäftigt, welche den Zweck haben, diese Säure auf Umwegen womöglich zu gewinnen.

Interessant ist es, dass die Tetramethyldicarbonsäure (1.1) nicht nur, wie die Trimethyldicarbonsäure von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird, sondern sich auch gegen Bromwasserstoffsäure völlig indifferent verhält. Man kann diese Säure mit der concentrirtesten Bromwasserstoffsäure (Spec. Gew. 1.85) sechs Wochen stehen lassen, ohne dass auch nur eine Spur einer bromhaltigen Säure gebildet wird.

Ich bin mit den weiteren Untersuchungen dieser Körper beschäftigt und beabsichtige in der nächsten Zeit eine ausführliche Abhandlung über die Tri- und Tetramethylderivate in dem Journal of the Chemical Society zu veröffentlichen.

## 346. J. Tafel: Ueber die Benzoylderivate des Phenylhydrazins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

In seiner ersten Abhandlung über die Hydrazine<sup>1)</sup> hat Professor Emil Fischer zwei Benzoylderivate des Phenylhydrazins beschrieben, ein Monobenzoylphenylhydrazin, welches er aus Phenylhydrazin und Benzoylchlorid, und ein Dibenzoylphenylhydrazin, das er durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Monosubstitutionsproduct sowohl, als auf das phenylhydrazinsulfonsaure Natron erhalten hatte.

Schon damals war es zum mindesten wahrscheinlich, dass die Constitution des Monobenzoylphenylhydrazins durch die Formel  $C_6H_5-NH-NH-CO-C_6H_5$  darzustellen sei, da aus demselben bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd ein Körper von den allgemeinen Eigenschaften der Diazoverbindungen erhalten wurde, der allerdings nicht analysirt worden ist.

Für die Stellung des zweiten Benzoyls (im Dibenzoylphenylhydrazin) zum Benzolkern waren früher keine Anhaltspunkte gegeben. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Fischer habe ich es übernommen, solche zu suchen. Ich fand dieselben in dem Producte, welches bei der Methylierung des Dibenzoylphenylhydrazins entsteht.

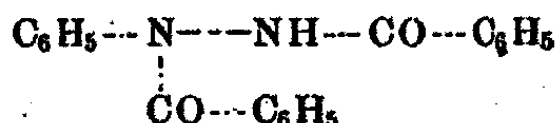
Dasselbe liefert bei Abspaltung der Benzoylgruppen neben Benzoësäure einen Körper,  $C_7H_{10}N_2$ , welcher alle Eigenschaften eines Hydrazomethylphenyls zeigt, insbesondere bei der Oxydation in einen Azokörper,  $C_7H_8N_2$ , übergeht. Den beiden Körpern müssen daher auf Grund der von Emil Fischer in überzeugender Weise bewiesenen Hydrazinformel folgende Schemata zugewiesen werden:



Für das Methylidibenzoylphenylhydrazin ergibt sich dann die Formel:



so dass das Dibenzoylphenylhydrazin die Formel:

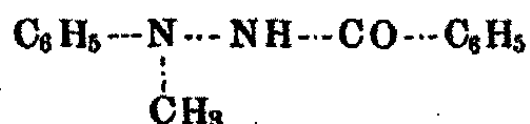


erhält.

Anschliessend an diese Versuche habe ich auch das Monobenzoylphenylhydrazin methyliert und bin dabei zu einem Monomethylmonobenzoylphenylhydrazin gelangt, welches durch Benzoësäureabspaltung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 125 und 128.

das unsymmetrische Methylphenylhydrazin von Emil Fischer liefert, also der Formel



entspricht, so dass für die Formel des Monobenzoylphenylhydrazins



ein neuer Beweis erbracht ist.

#### Methylierung des Dibenzoylphenylhydrazins.

Das Dibenzoylphenylhydrazin ist eine Säure, es löst sich in wässrigen Alkalien langsam auf. Sein Natronsalz wird erhalten, wenn in der alkoholischen Lösung des Körpers die berechnete Menge Natrium unter Erwärmen gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in glänzenden Blättchen ab, während sich die Flüssigkeit durch Oxydation roth färbt. Durch Waschen mit Aether wird die Verbindung weiss erhalten.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$
Na	7.57	6.80 pCt.

Das Salz ist in Wasser und Methylalkohol sehr leicht, in kaltem Aethylalkohol schwerer löslich.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natronsalz erhält man Methylidibenzoylphenylhydrazin. Zur Darstellung des letzteren ist es jedoch nicht nöthig, das Salz zu isoliren. Man verfährt vielmehr, vom Dibenzoylphenylhydrazin ausgehend, am besten nach folgenden Angaben.

150 g Dibenzoylphenylhydrazin wurden mit 300 g Methylalkohol übergossen und allmählich die berechnete Menge Natrium eingetragen. Dabei ging die Masse in Lösung. Bei Zutritt der Luft färbte sich die Flüssigkeit intensiv roth. Sie wurde mit 80 g Jodmethyl versetzt und in einer Bombe fünf Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten war kein Druck vorhanden. Die gelbliche Lösung roch zugleich nach Methylaminen und nach Benzoësäureestern. Bei tüchtigem Schütteln oder längerem Stehen schieden sich Krystalle von

Methylidibenzoylphenylhydrazin in beträchtlicher Menge ab, welche mit Aether gewaschen sofort ein weisses Präparat darstellten. Zur Reinigung wurden sie in Chloroform gelöst. Die concentrirte Lösung setzte auf Zusatz von Alkohol bei längerem Stehen blendend weisse, gut ausgebildete, weiche Krystalle ab, welche bei  $145^\circ$  schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2$
C	76.21	76.36 pCt.
H	5.60	5.45 »
N	8.75	8.48 »

Die Mutterlauge der ersten Krystallisation enthielt neben weiterem Methyldibenzoylphenylhydrazin nicht unbedeutende Mengen Monobenzoylmonomethylphenylhydrazin. Es muss also bei der Methylierung theilweise eine Benzoësäureabspaltung stattgehabt haben. Die beiden letztgenannten Körper wurden durch Krystallisation aus Alkohol, worin das Monobenzoylderivat weit leichter löslich ist, getrennt. Die Ausbeute an reinem Methyldibenzoylphenylhydrazin betrug 90 g.

Dasselbe ist in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, warmem Benzol und heissem Aethyl- und Methylalkohol sehr leicht löslich. Es bildet gern übersättigte Lösungen, so dass sich aus einer heissgesättigten, alkoholischen Lösung nach dem Erkalten erst bei langem Stehen Krystalle ausscheiden. In Wasser und Ligroin, sowie in Alkalien und in concentrirter Salzsäure ist der Körper unlöslich. Aether nimmt ihn ziemlich leicht auf.

Beim Erhitzen des Methyldibenzoylphenylhydrazins mit concentrirtester Salzsäure auf 70° wird Benzoësäure abgespalten, jedoch bilden sich nur minimale Mengen von Hydrazophenylmethyl, während hauptsächlich Anilin und Methylamin auftreten. Bei 100° lässt sich die Bildung von Hydrazobase kaum mehr nachweisen. Verdünntere Salzsäure wirkt auf die Benzoylverbindung nicht ein.

Bessere Ausbeuten werden erzielt bei der Destillation der Verbindung mit trockenem Kali. Dabei ist zu bemerken, dass ein grosser Ueberschuss von Kali die Reaction empfindlich stört und dass letztere nur befriedigend verläuft, wenn mit kleinen Mengen rasch operirt wird.

Demgemäss wurden je 10 g Methyldibenzoylphenylhydrazin mit 5 g feingepulvertem Stangenkali innig gemischt und aus Glasretörtchen destillirt. Zunächst röthete sich die Masse an der Oberfläche, wurde dann gelb, während neben Wasser ein stark reducirendes Oel übergang und starker Geruch nach Methylamin auftrat, und endlich wurde sie fast weiss. Bei noch stärkerem Erhitzen tritt Verkohlung ein.

Zur Entfernung nicht basischer Producte wurde das gelbe Destillat mit dem doppelten Gewichte Wasser versetzt, Salzsäure bis zur Lösung zugegeben und mit Aether durchgeschüttelt. Beim Uebersättigen der Lösung mit Natron fallen die gebildeten Basen als ein Oel aus, welches aus einem Gemische von Anilin und Hydrazomethylphenyl besteht.

Hydrazomethylphenyl. Diese Base wurde durch fractionirte Fällung aus saurer Lösung von dem beigemengten Anilin getrennt. Alkali macht aus einem Gemenge der Salze beider Basen zuerst fast reines Anilin frei, während die letzten Fractionen aus reinem Hydrazokörper bestehen.

Der leicht veränderliche Körper wird vortheilhaft sofort in das Sulfat verwandelt, und wurden so aus 12 g des Oelgemisches 3 g reines schwefelsaures Salz erhalten.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{10}N_2)_2H_2SO_4$
C	49.58	49.12 pCt.
H	6.85	6.43 »
N	16.22	16.37 »
S	10.02	9.36 »

Die Base stellt ein farbloses, wenig beständiges Oel dar, welches an der Luft sehr rasch sich gelb färbt und den charakteristischen Geruch des Azophenylmethyls annimmt. Von den Salzen der Verbindung wurden neben dem Sulfat das Oxalat und das Chlorid dargestellt. Das Sulfat ist in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Schmelzpunkt  $180^\circ$ . Die wässrige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

Das Chlorid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus letzterem durch Aether in dünnen, farblosen, glänzenden Blättern abgeschieden.

Das Oxalat fällt beim Vermischen einer ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Oxalsäure als weisse Krystallmasse nieder. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in strahlig vereinigten Nadeln.

Das Hydrazomethylphenyl vereinigt sich mit Brenztraubensäure beim blossen Zusammengiessen unter heftiger Kohlensäureentwicklung. Ebenso tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Vereinigung mit Benzaldehyd ein. Die bei beiden Processen entstehenden Producte sind bis jetzt nicht näher untersucht.

Azomethylphenyl. Dasselbe entsteht durch Oxydation des Hydrazokörpers. Zu seiner Darstellung behandelt man vortheilhaft direct das Gemisch von Hydrazophenylmethyl und Anilin mit Quecksilberoxyd.

Das Oel wird mit der vierfachen Menge Aether verdünnt und allmählich Quecksilberoxyd zugegeben. Anfangs tritt energische Wärmeentwicklung ein, später geht die Reaction träger vor sich. Sobald eine Probe Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt, wird filtrirt und mit etwas Aether nachgewaschen. Die braune Flüssigkeit wird mit zehnpromcentiger Salzsäure tüchtig durchgeschüttelt, wobei grosse Mengen Anilin in Lösung gehen. Die gelbe, ätherische Lösung hinterlässt beim vorsichtigen Verdunsten auf dem Wasserbade ein rothgelbes Oel von penetrantem Geruch, welches zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt wird.

Zur Analyse wurde die mittlere Fraction des Wasserdampfdestillates nochmals mit verdünnter Salzsäure behandelt, wieder mit Wasserdampf übergetrieben und das abgehobene Oel mit kohlensaurem Kali getrocknet. Im Ganzen wurden aus 38 g Dibenzoylmethylphenylhydrazin 4 g des Azokörpers erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8N_2$
C	69.64	70.00 pCt.
H	6.74	6.67 >
N	23.24	23.33 >

Das Azophenylmethyl ist ein gelbes, eigenthümlich riechendes Oel von grosser Flüchtigkeit, sodass es schon mit Aether in ziemlicher Menge übergeht. Es destillirt bei circa  $150^\circ$ , aber zur zum kleinen Theile unzersetzt. Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig. Gegen Luft und Reductionsmittel verhält sich der Körper genau wie das von Emil Fischer beschriebene Azophenyläthyl<sup>1)</sup>, doch wurden bei der Reduction mit Natriumamalgam nur geringe Ausbeuten an Hydrazobase erhalten.

#### Methylierung des Monobenzoylphenylhydrazins.

15 g Monobenzoylphenylhydrazin wurden mit 30 g Methylalkohol übergossen und 1.6 g Natrium darin aufgelöst. Bei Zutritt von Luft findet energische Rothfärbung statt. Zu der erkalteten Flüssigkeit wurden 10 g Jodmethyl gegeben und das Ganze in eine Röhre eingeschlossen. Bald erwärmte sich die Flüssigkeit gelinde und entfärbte sich zugleich; nach mehrstündigem Stehen erstarrte die Masse vollständig zu weissen Nadelchen. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt. Die Röhre enthielt dann eine farblose Lösung, welche erst bei längerem Stehen wieder erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, wobei geringe Mengen niedriger schmelzender Substanzen in der Mutterlauge blieben, wurden feine, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkte  $153^\circ$  erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$
C	74.20	74.34 pCt.
H	6.06	6.19 >
N	12.34	12.39 >

Monobenzoylmonomethylphenylhydrazin. Der Körper ist in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und concentrirter Salzsäure sehr leicht, in Aether schwerer, in Wasser und in Alkalien kaum löslich. Die heisse, salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von heissem Wasser beim Erkalten die unveränderte Substanz in Krystallen ab.

Eine charakteristische Farbenreaction liefert die Substanz mit salpetriger Säure. Kommt eine Spur der letzteren zu der Lösung des Körpers in Salzsäure, so tritt eine intensive Rothfärbung ein, welche bei irgend bedeutenderen Mengen in Schwarzbraun übergeht. Die Fär-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 329.



bung beruht auf der Bildung von sauren Producten, welche sich in Alkalien und concentrirter Salzsäure, auch Eisessig, mit rother Farbe, in Alkohol und Aether dagegen farblos lösen. Sie wurden nicht krystallisirt erhalten.

Das Methylbenzoylphenylhydrazin wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° in Benzoesäure und unsymmetrisches Methylphenylhydrazin gespalten, welches letzteres durch Ueberführen in das charakteristische Tetrazon<sup>1)</sup> leicht erkannt werden kann. Der Schmelzpunkt dieses Körpers, welcher sich zur Identificirung des Methylphenylhydrazins überaus eignet, wurde früher irrthümlich zu 133° angegeben, während er thatsächlich bei 137° liegt.

**347. A. Hantzsch: Die Constitution der synthetisch erhaltenen Pyridinderivate und der Isocinchomeronsäure.**

(Eingegangen am 27. Juni.)

Die Frage nach der Constitution der Dicarbonsäuren trialkylierter Pyridinbasen, welche aus den Condensationsproducten von Ammoniak mit Aldehyden und Acetessigäther erhalten werden können, ist bisher nur erst theilweise erledigt worden durch den Nachweis, dass das eine Alkoholradical, und zwar das vorher dem Aldehyd gehörige, in dem gebildeten Pyridinderivate dem Stickstoff gegenüber die *p*- oder *γ*-Stellung einnimmt.<sup>2)</sup> Für die relative Stellung der beiden aus dem Acetessigäther kommenden Methylene und Carboxyle konnten bisher noch keine sicher beweisenden Anhaltspunkte gewonnen werden, wenngleich der oben berührte Condensationsvorgang nunmehr eigentlich schon gar keine andere Deutung mehr zulässt, als die, dass die beiden Methylene in  $\alpha\alpha'$ -, die beiden Carboxyle in  $\beta\beta'$ -Stellung gegenüber dem Stickstoff sich befinden; eine Anschauung, welcher auch bereits in den bisher für diese Körper aufgestellten Formeln Rechnung getragen ist.

Inzwischen ermittelte Thatsachen gestatten gegenwärtig endlich auch, diese Vermuthung zur Gewissheit zu machen. Später zu publicirenden, ausführlicheren Abhandlungen vorgreifend, entlehne ich denselben hier nur in Kürze die für den vorliegenden Fall wichtigsten Resultate.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 167.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1515.

Die Ortsbestimmung der Pyridinderivate gründet sich, wie die der Benzolkörper, bekanntlich vor allem auf die Constitution ihrer Carbonsäuren. Dass von den drei Pyridinmonocarbonsäuren die Picolinsäure  $\alpha$ -, die Nicotinsäure  $\beta$ -, die Isonicotinsäure  $\gamma$ -carboxyliertes Pyridin ist, darüber ist durch die kürzlich erschienene Untersuchung von Ladenburg<sup>1)</sup> der letzte Zweifel beseitigt worden, in welcher der einzige gegen die Natur der Isonicotinsäure als eines  $\gamma$ -Derivates vorgebrachte stichhaltige Einwurf von der Existenz dreier Isonicotinsäure liefernden Dicarbonsäuren durch den Nachweis entkräftet wird, dass die sogenannte Lutidinsäure vom Schmp. 219° nichts anderes als verunreinigte Pyridindicarbonsäure vom Schmp. 235° ist und beide somit dieselbe  $\alpha$ - $\gamma$ -Dicarbonsäure repräsentieren.

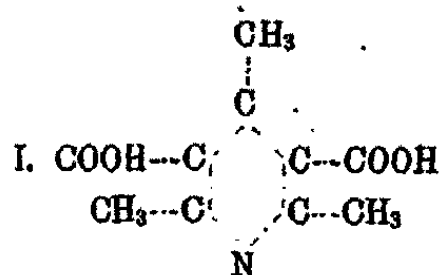
Unter Benutzung dieses Resultates kann nun für die synthetischen Pyridinderivate die Stellung des einen aus dem Acetessigäther stammenden Methyls zum Stickstoff fixirt werden. Geht man hierbei von der aus Acetessigäther, Acetaldehyd und Ammoniak zu gewinnenden Trimethylpyridindicarbonsäure aus, so liefert diese bei der Oxydation eine Dimethylpyridintricarbonsäure, deren bereits von mir isolirtes Lutidin nach der eingehenden Untersuchung des Hrn. Voges identisch ist mit eben diesem  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylpyridin von Ladenburg, welches oxydirt Lutidinsäure =  $\alpha$ - $\gamma$ -Dicarbonsäure liefert. Es stehen somit auch in dem ursprünglichen Trimethylpyridinderivat 2 Methyl in der  $\alpha$ - $\gamma$ -Stellung, oder eines der beiden von den 2 Molekülen Acetessigäther stammenden Methyl befindet sich sicher in der  $\alpha$ -Stellung.

Nunmehr war nur noch die Aufgabe zu lösen, den Platz des anderen vom Acetessigäther in das Pyridinderivat übergeführten Methyls zu bestimmen, desselben, welches durch die oben erwähnte Oxydation in Carboxyl verwandelt wurde. Eine von Hrn. Epstein ausgeführte Untersuchung hat die hierfür nöthigen Grundlagen geliefert. Hr. Epstein hat, bei der Condensation einen Aldehyd mit einem leicht oxydirbaren Radical anwendend, die so erhaltene Dicarbonsäure durch Verwandlung oben dieses in  $\gamma$ -Stellung befindlichen Radicals in Carboxyl, zu einer von der oben erwähnten verschiedenen Lutidintricarbonsäure oxydirt und ist so auch zu einem vom  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylpyridin verschiedenen Lutidin gelangt. Dasselbe muss nach Obigem ein Methyl sicher in der  $\alpha$ -Stellung enthalten; dass das zweite Methyl sich in gleicher Lage befände, dafür sprachen mancherlei unten nochmals kurz anzuführende Gründe; es wurde daher mit Bestimmtheit bei seiner Oxydation die  $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure des Pyridins erwartet. Um so überraschender war das Resultat dieses von Hrn. Epstein wiederholt mit absolut reiner Base ausgeführten Versuches: es entstand eine mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser krystallisirende Säure vom Schmp. 236—237°,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 916.

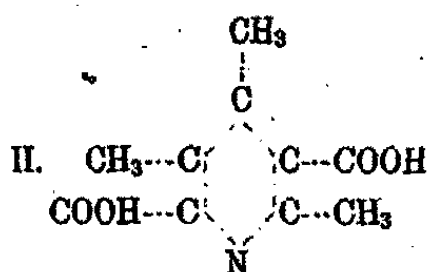
welche hierdurch, sowie durch den bei  $60.5^{\circ}$  liegenden Schmp. und den bei  $284^{\circ}$  beobachteten Sdp. ihres Chlorids, durch alle wesentlichen Eigenschaften ihrer Salze und alle sonstigen Reactionen als die von Weidel und Herzig durch Oxydation von Thieröl-Lutidin gewonnene Isocinchomeronsäure<sup>1)</sup> erkannt wurde.

Aus letzterer erhielten die genannten Forscher beim Erhitzen aber Nicotinsäure, und auf Grund dieses Versuches wurde die Isocinchomeronsäure allgemein als  $\alpha\beta'$ - oder  $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure angesehen. Dass sie kein  $\beta\beta'$ -Derivat sein kann, geht aus dem Vorhergegangenen mit Evidenz hervor; aber auch die erstere Auffassung ist mit ihrer hier nachgewiesenen Entstehung absolut nicht in Uebereinstimmung zu bringen. Die zur Bildung von Pyridinderivaten führende Condensation kann, welche Vorstellung man sich auch über die Structur des Pyridinringes selbst machen mag, doch unter Berücksichtigung der  $\alpha$ - $\gamma$ -Stellung zweier Kohlenwasserstoffradicale, ausschliesslich so formulirt werden, dass das dritte Radical gleichfalls in die  $\alpha$ -Stellung treten muss, so dass beispielsweise die Constitution der Collidindicarbonsäure nur durch die Formel:



wiedergegeben werden kann.

Diejenige Formel dieser Säure aber, welche allein die Entstehung einer  $\alpha\beta'$ -Dicarbonsäure aus  $\alpha\beta'$ -Dimethylpyridin erklären könnte:



steht nicht nur mit ihrer Entstehung im Widerspruche, sondern auch mit dem ganzen übrigen Verhalten derselben, resp. ihrer Derivate. So z. B. spalten bekanntlich sämtliche Polycarbonsäuren des Pyridins, wenn sie überhaupt in glatter Weise eine Monocarbonsäure liefern, stets die  $\alpha$ -Carboxyle<sup>2</sup> zuerst, resp. ausschliesslich ab, wie die Picolinsäure selbst ja von ihren Isomeren weitaus am leichtesten in Kohlensäure und Pyridin zerfällt. Nun entsteht aber durch eben diese Reaction aus Collidindicarbonsäure eine Monocarbonsäure, welche

<sup>1)</sup> Wien. Akad.-Ber. 1879, 825.

zu einer Pyridintetracarbonsäure oxydirbar ist.<sup>1)</sup> Diese ist wieder identisch mit der durch Oxydation des Flavolins gewonnenen Säure und deshalb als die  $\alpha\beta\gamma\alpha'$ -Tetracarbonsäure anzusehen.<sup>2)</sup> Danach wäre also aus der Collidindicarbonsäure nach Formel II durch Erhitzen nicht ein in  $\alpha$ -, sondern ein in  $\beta$ -Stellung befindliches Carboxyl abgespalten worden. Ebenso ist die Bildung des » $\alpha$ -Pseudolutidoxyls« aus der Ammoniumbase des Collidindicarbonsäureäthers,<sup>3)</sup> besonders auch durch den inzwischen von Hrn. Voges gelieferten Nachweis, dass das aus ihm zu gewinnende Lutidin ebenfalls  $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin ist, auf Grund einer unsymmetrischen Formel (II) des betr. Aethers durchaus unerklärlich, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

Alle diese Reactionen lassen sich aber ganz ungezwungen deuten unter Annahme der symmetrischen Formel I für die Collidindicarbonsäure, sowie für die analog gebildeten Pyridinderivate im Allgemeinen; diese Thatsachen zwingen dann aber auch zu dem Schlusse, dass der Körper, welcher nachgewiesener Massen nur noch die zwei aus den beiden Molekülen Acetessigäther stammenden Methylgruppen als Seitenketten enthält,  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin sein muss; dass aber auch die synthetische Isocinchomeronsäure die  $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure des Pyridins darstellt.

Unter diesen Umständen war es fast geboten, zu untersuchen, wie sich diese im übrigen fast in jeder Beziehung mit der Isocinchomeronsäure von Weidel identische Säure beim Erhitzen verhalte. Diesen Versuch hat Hr. Epstein mit 2 g vollständig reiner Säure genau auf die von Weidel beschriebene Weise<sup>4)</sup> ausgeführt und wird auch hierüber selbst ausführlich berichten; das Resultat aber spricht entschieden für die von uns für allein möglich erachtete Auffassung der Säure als  $\alpha\alpha'$ -Derivat: Unsere Isocinchomeronsäure spaltet sich bei der Destillation fast vollständig in Pyridin und Kohlensäure — eine Monocarbonsäure entsteht unter diesen Bedingungen nur in Spuren, und diese ist keinesfalls Nicotinsäure, sondern höchst wahrscheinlich Picolinsäure. Das abweichende Verhalten der aus Knochenöl dargestellten Isocinchomeronsäure in diesem einzigen wesentlichen Punkte zu erklären, darf nicht meine Aufgabe sein. Dass hierbei wirklich Nicotinsäure erhalten wurde, ist sogar analytisch erhärtet, also nicht anzuzweifeln. Indess liegt doch die Möglichkeit nahe, dass gerade die und nur die zu dem betr. Versuche angewandte Isocinchomeronsäure nicht völlig rein gewesen sei, sondern vielleicht Nicotin-

<sup>1)</sup> R. Michael, Ann. Chem. Pharm. 225, 142.

<sup>2)</sup> O. Fischer und Täuber, diese Berichte XVII, p. 2925.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1019 u. 2903.

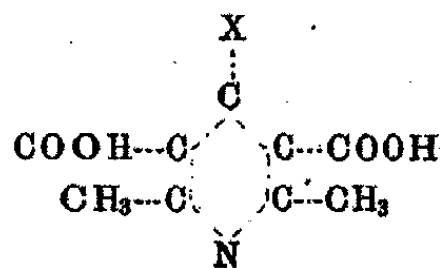
<sup>4)</sup> Wien. Akad.-Ber. 1879, 837.

säure oder auch die in reinem Zustande noch nicht isolirte  $\alpha\beta'$ - oder  $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure enthalten habe.

Jedenfalls stand jetzt nichts mehr im Wege, die synthetische Isocinchomeronsäure als  $\alpha\alpha'$ -Säure zu betrachten. Ich habe aber auch mit der mir von Hrn. Epstein zur Verfügung gestellten Menge der Säure sicher nachweisen können, dass bei ihrer Zersetzung von Pyridinmonocarbonsäuren ausschliesslich Pikolinsäure entsteht. Erhitzt man dieselbe nämlich mehrere Stunden lang mit Eisessig auf  $160^\circ$  — kochender Eisessig ist ohne Einwirkung — so entweicht beim Oeffnen des Digestionsrohres ziemlich viel Kohlendioxyd, und beim Eindampfen auf dem Wasserbade tritt besonders nach Entfernung des grössten Theiles der Essigsäure intensiver Geruch nach Pyridin auf — ein Beweis, dass auch so ein Theil der Säure vollkommen in  $2\text{CO}_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  zerfallen ist; andererseits ist auch noch unveränderte Dicarbonsäure vorhanden, die beim Behandeln des Rückstandes mit kaltem Wasser grösstentheils zurückbleibt. Das wässrige Filtrat aber giebt, in der Wärme vorsichtig mit Kupferacetat versetzt, eine verhältnissmässig nicht unbeträchtliche Ausscheidung schöner, blauvioletter, schimmernder Nadeln eines Kupfersalzes, welches in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Durch dessen Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhält man die zugehörige, in Wasser wie in Alkohol leicht lösliche Säure; diese liefert eine salzsaure Verbindung und ein Platindoppelsalz, welche beide, gleich dem Kupfersalze, von den zum Vergleiche dargestellten Verbindungen der Pikolinsäure hinsichtlich der Farbe und der Krystallform nicht zu unterscheiden sind, auch vollkommen der Beschreibung von Weidel entsprechen. Die Säure zeigt auch alle übrigen Reactionen der Pikolinsäure, sublimirt in glänzenden Nadeln, schmilzt dann bei  $134$ — $135^\circ$ , also nur wenig niedriger, als reine Pikolinsäure, und ist danach unzweifelhaft mit ihr identisch. Pikolinsäure konnte übrigens auch als Zersetzungsproduct der synthetischen Isocinchomeronsäure bei deren vorsichtiger Sublimation zwischen Uhrgläsern deutlich nachgewiesen werden; auch hier zerfällt der weitaus grösste Theil der Dicarbonsäure in Kohlendioxyd und Pyridin, eine andere Partie sublimirt unzersetzt, eine dritte aber endlich liefert Pikolinsäure. Letztere konnte auch hier, wie oben, scharf nachgewiesen werden, in beiden Fällen aber war keine Spur Nicotinsäure aufzufinden, die doch durch ihr grünes, selbst in siedendem Wasser fast unlösliches, mikrokrySTALLINISCHES Kupfersalz leicht hätte gefasst werden können.

Hiermit ist die Natur der synthetischen Isocinchomeronsäure als  $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure erwiesen, denn nur diese von allen Isomeren kann beim Erhitzen ausschliesslich  $\alpha$ -Pyridincarbonsäure liefern. Dass hierbei stets auch ein grosser Theil vollständig in Kohlendioxyd und Pyridin gespalten wird, kann bei der leichten Zersetzlichkeit der Pikolinsäure nicht Wunder nehmen.

Schliesslich folgt hieraus für die synthetischen Pyridinderivate, dass, da in ihnen die beiden Methylgruppen die  $\alpha\alpha'$ , das Aldehydradical die  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff einnehmen, die beiden Carboxyle in der  $\beta\beta'$ -Stellung befindlich sein müssen; mit anderen Worten, die Constitution dieser aus 2 Molekülen Acetessigäther, 1 Molekül eines Aldehydes  $X\text{---CHO}$  und 1 Molekül Ammoniak zu gewinnenden Pyridinderivate ist eine vollkommen symmetrische im Sinne der Formel:



Mit dem Nachweise der Constitution der Isocinchomeronsäure und ihres zugehörigen Lutidins als  $\alpha\alpha'$ -Substitutionsproducte des Pyridins dürfte die Vermuthung ausgesprochen werden können, dass die von Ladenburg und Roth aus Knochenöl isolirte und wegen ihres niedrigen Siedepunktes ebenfalls als  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin angesprochene Basis, sowie die aus letzterer hervorgehende Dicarbonsäure vom Schmp. 226<sup>0</sup><sup>1)</sup> mit den hier behandelten  $\alpha\alpha'$ -Derivaten identisch ist. Auch stimmen die Angaben der genannten Forscher mit den Beobachtungen des Hrn. Epstein fast überein; so z. B. schmilzt das aus salzsaurer Lösung der Base durch Quecksilberchlorid gefällte Doppelsalz nach ersterem bei 188<sup>0</sup>, nach letzterem bei 188—189<sup>0</sup>. (Die Angabe des Schmp. zu 152—155<sup>0</sup> in einer vorläufigen Notiz des Hrn. Epstein (Ber. XVIII, p. 833) bezog sich auf ein aus wässriger Lösung niederfallendes Product, welches inzwischen aber als nicht einheitlich erkannt wurde.) Auch die Eigenschaften der Dicarbonsäure ähneln denen der Isocinchomeronsäure ausserordentlich; so z. B. zeigt das Platinsalz der synthetischen Säure denselben Habitus und dieselbe charakteristische Zersetzung durch Wasser.

Somit dürften von den 6 isomeren Pyridindicarbonsäuren doch nur 4 mit Sicherheit bekannt sein, nämlich:

$\alpha\beta$ -Dicarbonsäure	=	Chinolinsäure,
$\alpha\alpha'$	=	Isocinchomeronsäure,
$\alpha\gamma$	=	Lutidinsäure,
$\beta\gamma$	=	Cinchomeronsäure.

Es sind Versuche im Gange, die beiden noch fehlenden Isomeren, nämlich die  $\alpha\beta'$  und die  $\beta\beta'$  Dicarbonsäure, rein darzustellen.

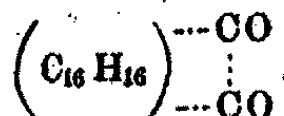
Zürich, den 24. Juni 1885.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 47.

848. Eug. Bamberger und Sam. C. Hooker: Ueber Reten (V).  
Die Constitution des Kohlenwasserstoffs.

(Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.)  
(Eingegangen am 29. Juni.)

Der Eine von uns (B.) hat früher<sup>1)</sup> gezeigt, dass im Retenchinon zwei direct mit einander verbundene Carbonyle anzunehmen sind, deren Chemismus demjenigen des Phenantrenchinons genau entspricht. Daraus ergab sich die Formel des Retenchinons



In welche Bestandtheile ist nun der zweiwerthige Atomcomplex  $(\text{C}_{16} \text{H}_{16})^{\text{II}}$  aufzulösen? Durch Oxydation des Retenchinons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung resultirt eine Säure,  $\text{C}_{17} \text{H}_{14} \text{O}_4$ ; durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure aus dieser eine zweite,  $\text{C}_{15} \text{H}_8 \text{O}_5$ ; durch schmelzendes Kali aus dieser eine dritte,  $\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_6$ , welche in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12} \text{H}_{10}$  zerlegt wurde; durch Natriumamalgam endlich wird aus der Säure  $\text{C}_{15} \text{H}_8 \text{O}_6$  eine vierte erzeugt, welche die Formel  $\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_4$  besitzt und mit Kalk erhitzt den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{13} \text{H}_{10}$  liefert.

In diesen Körpern besitzen wir ausreichendes experimentelles Material, um den atomistischen Bau des Retenmoleküls zu erkennen.

## I.

$\text{C}_{17} \text{H}_{14} \text{O}_4$ , Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure.

Dieser Körper, das erste Oxydationsproduct des Retenchinons in alkalischer Lösung, ist eine starke Säure und enthält, wie aus der Analyse des Silbersalzes hervorgeht, eine Carboxylgruppe. Seine Formel ist also zu schreiben:



Durch salzsaures Hydroxylamin entsteht daraus eine stickstoffhaltige, einbasische Säure, von jener dadurch unterschieden, dass die Oximidogruppe  $(\text{N} \text{---} \text{OH})^{\text{II}}$  an Stelle eines Sauerstoffatoms getreten ist. Aus dieser Reaction ist auf die Anwesenheit einer Carbonylgruppe in der Säure  $\text{C}_{17} \text{H}_{14} \text{O}_4$  zu schliessen und ihre Formel nimmt die Gestalt an:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 453; XVIII, 81.

Da die Chinongruppe,  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ , unter der Einwirkung oxydirender Agentien leicht in die Carbonylgruppe, CO, übergeht (wie z. B. bei der Umwandlung von Phenantrenchinon in Diphenylenketon und bei derjenigen des Retenchinons in Retenketon), so ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass jene CO-Gruppe der Säure  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$  durch Oxydation aus dem Chinoncomplex  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$  hervorgegangen ist.

Ueber die Natur der Atomgruppe ( $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}$ ) giebt uns das Verhalten der Säure bei fortgesetzter Oxydation Aufschluss.

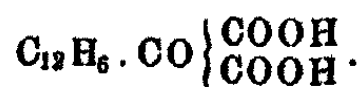
## II.

 $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_5$ , Diphenylenketondicarbonensäure.

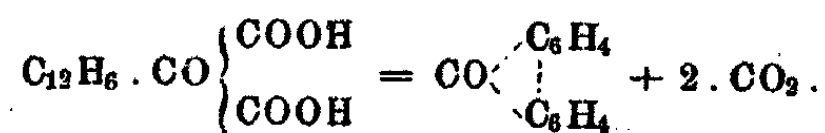
Diese Säure entsteht durch Oxydation des Körpers  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$  und ist, wie die Zusammensetzung des Silbersalzes beweist, zweibasisch; ihre Formel daher gleich



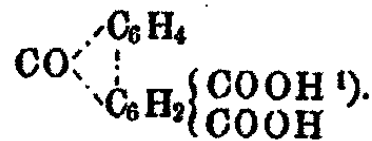
Die Ersetzbarkeit eines Sauerstoffatoms durch die Oximidogruppe ( $\text{N}---\text{OH}$ )<sup>1)</sup> deutet auch hier auf die Anwesenheit einer Carbonylgruppe und die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_5$  löst sich auf in die Zeichen:



Die Natur des Complexes ( $\text{C}_{12}\text{H}_6 \cdot \text{CO}$ ) enthüllt sich bei der Destillation des Silbersalzes; neben geringen Mengen der Monocarbonsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  entsteht ausser Kohlensäure Diphenylenketon im Sinne der Zeichen:



Die Säure  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_5 = \text{C}_{12}\text{H}_6 \cdot \text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$  ist daher die Dicarbonensäure des Diphenylenketons,

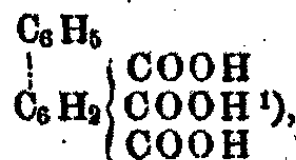


Damit steht im Einklange, dass sie durch schmelzendes Kali unter Aufnahme der Elemente des Wassers in eine dreibasische Säure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , übergeht, welche durch ihre Eigenschaft, mit Kalk erhitzt,

<sup>1)</sup> Betreffs der Stellung der Carboxyle in einem Benzolkern vergl. den Schluss der Abhandlung.



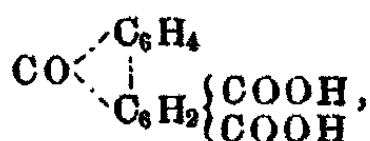
in Kohlensäure und Diphenyl zu zerfallen, als die Tricarbonsäure des Diphenyls,



erkannt wurde.

Ferner stimmt mit dieser Auffassung die Thatsache überein, dass Diphenylketondicarbonsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_5$ , durch Natriumamalgam in Fluorendicarbonsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , übergeführt wird, welche durch glühenden Kalk in Kohlensäure und Fluoren,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ , zerlegt wurde.

Da sich Retenchinon,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}) \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ , die Zwischenstufe der Säure  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$  passierend, zu Diphenylketondicarbonsäure,



oxydiren lässt und die Ketongruppe der letzteren zweifelsohne durch Oxydation aus dem Chinoncomplex  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$  hervorgeht, so ist damit die

Präexistenz der Atomgruppe,  $\left( \begin{array}{c} \text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_2 \end{array} \right)$ , im Retenchinon erwiesen; mit dieser Atomgruppe sind noch 4 Kohlenstoffatome und 10 Wasserstoffatome verbunden, denn die Formel des Chinons ist  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

Von den 4 Kohlenstoffatomen sind 2 direct mit denjenigen des Diphenylrestes,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2 \end{array}$ , verbunden, wie aus der Bildung einer Dicarbonsäure des Diphenylketons mit Sicherheit hervorgeht.

Die 4 Kohlenstoffe können nun in zweierlei Weise mit den beiden Benzolkernen verbunden sein: entweder als ringförmiger Atomcomplex oder aber in Form von Alkylen als Seitenketten.

Gegen die erstere Annahme spricht die Thatsache, dass Retenchinon zunächst zu einer nur einbasischen Säure oxydirbar ist, welche erst bei fortschreitender Oxydation in die zweibasische Diphenylketondicarbonsäure übergeht<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Betreffs der Stellung der Carboxyle in einem Benzolkern vergl. den Schluss der Abhandlung.

<sup>2)</sup> Es gibt übrigens vereinzelte Fälle, in denen ein ringförmig angeordneter Kohlenstoffcomplex unter Bildung einer einbasischen Säure fortoxydirt wird; so ist das Fluoranthen zu Diphenylketoncarbonsäure oxydirbar.

Noch mehr widerstreitet jener Annahme der Reichtum des Retenchinons an Wasserstoffatomen; deren hohe Anzahl (16) mit der Hypothese eines mit dem Diphenylenkern verbundenen Kohlenstoffringes nur dann vereinbar ist, wenn die zwei Benzolkerne als hydrirt betrachtet werden: eine Anschauung, welche durch das Verhalten des Chinons gegen Chromsäure (welche keine Wasserstoffatome eliminirt), vor allem auch durch die hohe Temperatur seiner Entstehung ausgeschlossen ist.

Ist aber für den mit dem Diphenylenkern,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2 \end{matrix}$ , verbundenen Complex von 4 Kohlenstoffen die Annahme einer ringförmigen Anordnung ausgeschlossen, so müssen dieselben in Form von Alkylen und zwar, wegen der Bildung einer Dicarbonsäure, in Form von 2 Alkylen, nämlich Aethyläthyl oder Methylpropyl als Seitenketten im Retenchinon angenommen und dieses daher als Homologon des Phenantrenchinons,  $\begin{matrix} \text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_2 \end{matrix}$ , betrachtet werden, eine Auffassung, welche der auffallenden Aehnlichkeit des Phenantrens und Retens Rechnung trägt.

Es handelt sich also noch um die Frage: Ist die Formel des Retenchinons

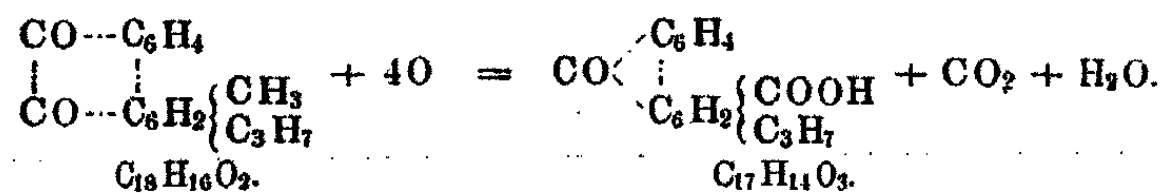


in Worten diejenige eines Diäthyl- oder eines Methylpropylphenantrenchinons?

Antwort darauf giebt uns die intermediäre Oxydationssäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ . Dieselbe enthält ein Kohlenstoffatomen weniger als das Retenchinon; da der Verlust desselben

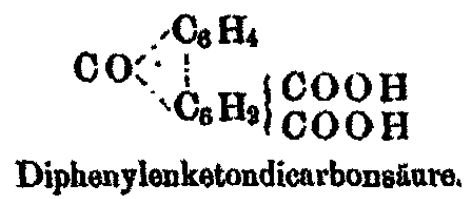
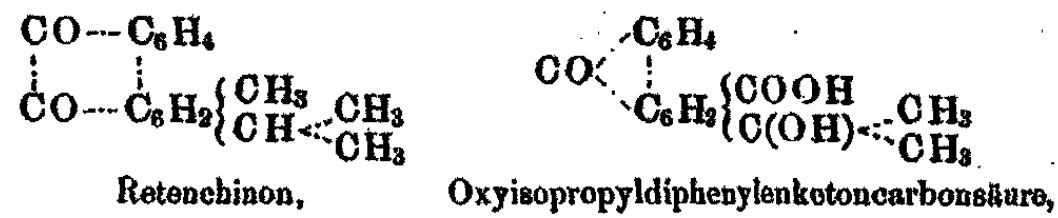
Folge des Uebergangs der Chinongruppe  $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$  in die Ketongruppe  $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$

CO ist (s. oben), die beiden Alkyle also nicht berührt, so ist die Kohlenstoffzahl der letzteren bei der Oxydation unverändert geblieben und die Bildung der Säure durch Uebergang von Methyl,  $\text{CH}_3$ , in Carboxyl,  $\text{COOH}$ , zu erklären. Das Retenchinon ist daher Methylpropylphenantrenchinon und der Oxydationsvorgang folgendermaassen zu formuliren:

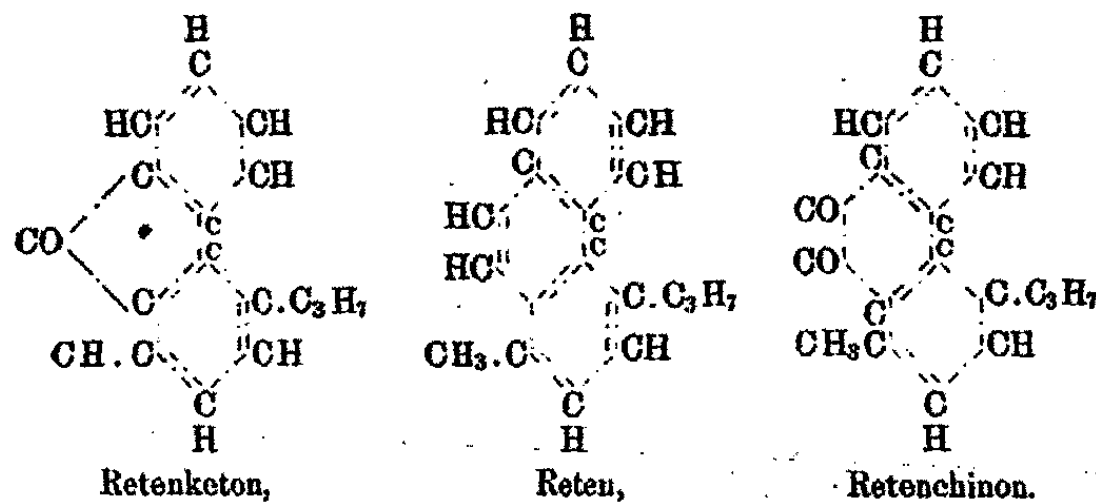


Nun enthält die durch Oxydation entstandene Säure aber nicht 3 Sauerstoffatome, sondern 4; die Aufnahme des vierten ist nur durch gleichzeitigen Uebergang der Propylgruppe in die Oxypropylgruppe zu erklären und das Alkyl  $C_3H_7$  besitzt folglich die Constitution des Isopropyls,  $CH \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$ , welches, gemäss der R. Meyer'schen Regel, bei der Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung in Oxyisopropyl,  $C(OH) \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$ , übergeht. Den directen Nachweis der Hydroxylgruppe zu erbringen, reichte leider die Substanz nicht aus.

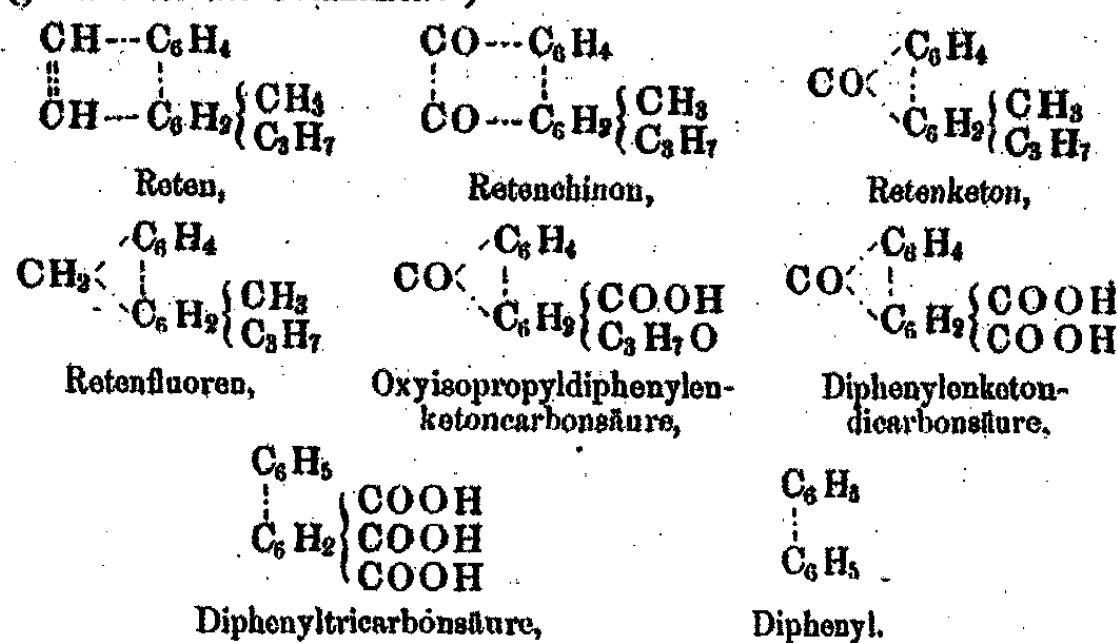
Für das Retenchinon und die daraus durch Oxydation hervorgehenden Säuren ergaben sich also folgende Formeln:



Bezüglich der Stellung der zwei Alkyle lässt sich mit Wahrscheinlichkeit behaupten, dass dieselben nicht an zwei benachbarten Benzolkohlenstoffen sitzen, da der Diphenylketondicarbonsäure sowohl die Fähigkeit der leichten Anhydridbildung als diejenige, mit Resorcin erhitzt, ein Fluorescein zu geben, abgeht. Da letztere Fähigkeit aber der durch Kalischmelze aus jener hervorgehenden Diphenyltricarbonsäure eigen ist, diese also wohl zwei benachbarte Carboxyle enthält und jene nicht, so ist die Annahme berechtigt, dass eins der beiden Alkyle an einem Benzolkohlenstoff sitzt, welcher zu dem mit der Ketongruppe verbundenen in Orthostellung steht; eine Vorstellung, welche in folgenden Schemen Ausdruck findet:



Zum Schluss stellen wir die Formeln des Retens und seiner wichtigsten Derivate zusammen:<sup>1)</sup>



München, April 1885.

349. A. Krüger: Ueber Monochlororthoxylole und die durch ihre Oxydation entstehenden Säuren.

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

(Eingegangen am 23. Juni.)

Zur Darstellung von Chlororthoxylole wurde in eiskalt gehaltenes, mit 5 pCt. Jod versetztes, reines Orthoxylole trockenes Chlor angeleitet, bis die Gewichtszunahme ungefähr der Bildung des Monochloroxylole entsprach. Durch oft wiederholtes Schütteln mit concentrirter Natronlauge und darauf folgende Destillationen wurden die nur in geringer Menge entstandenen, in den Seitenketten chlorirten Producte entfernt. Auch das hartnäckig zurückgehaltene Jod, welches zunächst immer wieder Rothfärbung des Destillates verursachte, liess sich durch Natronlauge vollständig beseitigen, wenn vorher die Destillate eine Zeitlang dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden. Die fractionirte Destillation führte

<sup>1)</sup> Dass die Methyl- und die Isopropylgruppe in einem Benzolkern, und zwar in Parastellung stehen, ist durchaus nicht bewiesen, wegen der Häufigkeit aber gerade dieser Combination wahrscheinlich. Bei der ausgesprochenen Tendenz des Propyls, in Isopropyl überzugehen, ist es übrigens nicht unmöglich, dass das Reten selbst Propyl enthält, welches sich erst bei den Oxydationsprocessen in Isopropyl umlagert.

schliesslich zu einem constant bei 190—192° siedenden Product, dessen Chlorgehalt dem eines Monochlorxylole entsprach.

Um die Einheitlichkeit dieses Productes zu constatiren, oder aber dasselbe in die möglicher Weise vorhandenen beiden Chlororthoxylole zu zerlegen, wurde es durch Schütteln mit schwach rauchender Schwefelsäure in Sulfonsäure übergeführt.

Die durch Zusatz von Eiswasser zur Krystallisation gebrachte Sulfonsäure erwies sich als aus zwei Isomeren bestehend. Zu ihrer Trennung konnten die Baryumsalze benutzt werden. Ein erstes, auch in der Hitze sehr schwer lösliches Baryum Salz schied sich beim Verdampfen der Lösung in schaumigen Häuten ab. Das zweite Baryum Salz war namentlich in der Hitze viel leichter löslich und krystallisirte beim Erkalten in langen, die ganze Flüssigkeit durchsetzenden Nadeln. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gelang es leicht, beide Baryumsalze, die in ungefähr gleicher Menge entstanden waren, vollständig rein zu gewinnen.

Um zu entscheiden, ob die beiden Sulfonsäuren sich von einem und demselben, oder ob sie sich von den beiden möglichen Chlororthoxylole ableiteten, wurden die Baryumsalze in die Natriumsalze übergeführt und diese durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° gespalten. Die abgespaltenen Chlororthoxylole erwiesen sich als verschieden. Jedes von ihnen lieferte bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Baryumcarbonat nur eins der erwähnten sulfonsauren Baryumsalze. Es wären also beim Chloriren des Orthoxylole beide Monochlororthoxylole entstanden, von denen jedes nur eine Sulfonsäure gebildet hatte. Dies Resultat war ein unerwartetes, da beim Bromiren des Orthoxylole nur ein einziges Monobromorthoxylole (1, 2, 4) erhalten wird.<sup>1)</sup>

Das erste, auch in siedendem Wasser sehr schwer lösliche Baryum Salz ist ein Derivat des Chlororthoxylole 1, 2, 3, während das beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirende Baryum Salz sich von dem Chlororthoxylole 1, 2, 4 ableitet. Ich bezeichne die hier zu beschreibenden Verbindungen von vornherein mit den Formeln, welche ihnen nach dem Ergebniss der weiteren Untersuchung zukommen.

Das Monochlororthoxylole,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_2} \cdot \overset{2}{CH_2} \cdot \overset{3}{Cl}$ , ist eine bei 189.5° (corr.) siedende Flüssigkeit, die bei -20° nicht erstarrt.

Das Baryum Salz seiner Sulfonsäure,  $(C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_2} \cdot \overset{2}{CH_2} \cdot \overset{3}{Cl} \cdot \overset{6}{SO_3})_2Ba + H_2O$ , ist in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem. Es scheidet sich während des Verdampfens an der Oberfläche als schaumige, krystallinische Masse ab. Beim Erkalten seiner

<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte XVII, 2372.

Lösung in geschlossenen Gefässen krystallisirt es in dünnen, glänzenden Blättchen.

Das Natriumsalz,  $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot Cl \cdot SO_3^6 Na + H_2O$ , krystallisirt sehr gut in grossen, perlmutterglänzenden Blättern,

das Kaliumsalz ohne Krystallwasser in Blättern von ähnlicher Form und Löslichkeit.

Das Amid,  $^6C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot Cl \cdot SO_2NH_2$ , ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Es scheidet sich aus ersterem in feinen, seideglänzenden Nadeln, aus Alkohol in laugen Prismen ab. Schmp. 199°.

Das Monochlororthoxylo,  $C_6H_3 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot Cl$ , siedet bei 191.5° (corr.) und wird ebenfalls bei -20° nicht fest. <sup>1)</sup> Spec. Gew. 1.0692 bei 15/15°.

Das Baryumsalz seiner Sulfonsäure,  $(C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot Cl \cdot SO_3^5)_2 Ba + 4H_2O$ , ist leicht löslich in heissem, viel schwerer in kaltem Wasser. Es krystallisirt in ziemlich langen Nadeln, die an der Luft verwittern. Wohl aus diesem Grunde wurde in dem lufttrocknen Salz stets eine etwas geringere Menge Wasser gefunden, als 4 Molekülen entspricht.

Das Natriumsalz,  $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot Cl \cdot SO_3^5 Na + 5H_2O$ , scheidet sich beim Erkalten der Lösung in glasglänzenden Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in grossen, flachen Prismen ab. Letztere verwittern gleich dem orthoxyloisulfonsauren Baryum sehr leicht an der Luft.

Kaliumsalz,  $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot Cl \cdot SO_3^5 K$ . Kurze, glasglänzende Nadeln. Wasserfrei.

Das Amid,  $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot Cl \cdot SO_2NH_2$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, verflzten Nadeln, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser, aus welchem es sich in haarfeinen, seideglänzenden Nadeln abscheidet. Schmp. 207°.

#### Chlororthotoluylsäuren.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.19—1.20) wurden die beiden Chlororthoxylole zu Chlortoluylsäuren oxydirt.

Das Chlororthoxylo 1, 2, 4 lieferte dabei beide mögliche Säuren, die durch Krystallisation ihrer Calciumsalze getrennt wurden.

<sup>1)</sup> Claus und Kautz theilen im vorletzten Heft dieser Berichte mit, dass sie nur ein Chlororthoxylo erhielten. Der Siedepunkt desselben (205° uncorr.) differirt sehr wesentlich von den Siedepunkten meiner beiden Verbindungen.

Die Chlororthotoluylsäure,  $C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot Cl$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in derben, dicht verwachsenen Nadeln, aus siedendem Wasser, worin sie sehr schwer löslich ist, in feinen, dendritischen Nadeln. Schmp.  $166^\circ$ .

Ihr Calciumsalz,  $(C_6H_3ClO_2)_2Ca + 2H_2O$ , ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in kurzen, harten Prismen.

Die Constitution der Säure wurde durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bestimmt, wobei die bei  $172-173^\circ$  schmelzende, sich mit Eisenchlorid nicht bläuende, durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $200^\circ$  nicht spaltbare Parahomometaoxybenzoësäure,  $C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \cdot OH$ , entstand.

Die Chlortoluylsäure,  $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot CH_2 \cdot Cl$ , krystallisirt aus Alkohol in derben Prismen, aus siedendem Wasser in feinen, mikroskopischen Nadeln. Schmp.  $130^\circ$ .

Ihr Calciumsalz,  $(C_6H_3ClO_2)_2Ca + 3H_2O$ , ist in heissem Wasser leicht löslich. Es scheidet sich in rundlichen Gruppen kleiner, derber Krystalle aus.

In der Kalischmelze gab diese Säure die durch Salzsäure bei  $200^\circ$  in Metakresol und Kohlensäure spaltbare Metahomoparaoxybenzoësäure,  $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot CH_2 \cdot OH$ .

Aus dem benachbarten Chlororthoxytol,  $C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ , wurde nur eine Chlororthotoluylsäure erhalten.

Diese Chlororthotoluylsäure,  $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot CH_2 \cdot Cl$ , bildet in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei  $154^\circ$  schmelzen.

Ihr Calciumsalz,  $(C_6H_3ClO_2)_2Ca + 2H_2O$ , krystallisirt in langen, wohlausgebildeten Prismen, die sich in heissem Wasser ziemlich schwer lösen.

Die durch Kalischmelzung aus dieser Chlororthotoluylsäure gewonnene Oxytoluylsäure genügte nicht für eine vollständige Reinigung. Sie gab mit Eisenchlorid keine Violetfärbung, sondern eine hellbraune Fällung, woraus geschlossen werden muss, dass dieser dritten Chlor-toluylsäure die obige Formel zukommt.

#### Chlorphtalsäuren.

Die beschriebenen Chlororthotoluylsäuren wurden in schwach alkalischer Lösung durch übermangansaures Kalium zu den betreffenden Chlorphtalsäuren oxydirt. Da Salzsäure aus ihren Alkalisalzen nur saure Salze fällt, so wurden die freien Säuren durch Behandeln der schwer löslichen Baryumsalze mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

Die Chlorphtalsäure,  $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot CO_2H \cdot Cl$ , ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in seidglänzenden Nadeln. Sie schmolz zwischen 130 und 134°.

Ihr Anhydrid, durch Destillation der Säure erhalten, zeigte den Schmelzpunkt 95°.

Hiernach ist diese Chlorphtalsäure identisch mit der von Alén<sup>1)</sup> durch Oxydation des  $\alpha$ -Dichlornaphtalins erhaltenen.

Das neutrale Baryum- und Calciumsalz bilden schwer lösliche, schuppig-krystallinische Niederschläge.

Das saure Baryumsalz,  $(C_6H_3 \cdot Cl \cdot CO_2H \cdot CO_2)_2Ba + H_2O$ , krystallisiert in kleinen, sternförmig vereinigten Nadeln, die selbst in heissem Wasser schwer löslich sind.

In der Kalischmelze lieferte diese Chlorphtalsäure die Oxyphthalsäure 1, 2, 4.

Die zweite Chlorphtalsäure,  $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot CO_2H \cdot Cl$ , ist in Wasser und Alkohol etwas weniger leicht löslich als die vorher beschriebene. Sie krystallisiert aus Wasser in kurzen, sternförmig vereinigten Nadeln. Sie schmilzt bei 179—181°.

Ihr Anhydrid, durch Destillation der Säure erhalten, schmolz bei 122°.

Das neutrale Baryumsalz ist in der Kälte leicht, in der Hitze schwer löslich. Beim langsamen Erhitzen der kalt gesättigten Lösung scheidet es sich in langen, seidglänzenden Nadeln ab, die sich beim Erkalten wieder auflösen. Bei längerem Kochen wird das Salz auch in kaltem Wasser unlöslich und bildet dann ein schweres, krystallinisches Pulver, welches lufttrocken 1 Molekül Wasser enthält.

Merkwürdigerweise lieferte diese zweite Chlorphtalsäure in der Kalischmelze dieselbe Oxyphthalsäure wie die erste. Ich muss annehmen, dass die Oxyphthalsäure 1, 2, 3, welche bei normaler Reaction entstehen sollte, bei der angewandten hohen Temperatur leicht durch Abspaltung und Wiederanlagerung von Kohlensäure in die isomere Säure übergeht.

Die Stellung der  $SO_3H$ -Gruppe in den Sulfonsäuren der beiden Chlororthoxylole ermittelte ich durch Behandlung der chlororthoxyloisulfonsauren Natriumsalze mit Natriumamalgam. Erst nach sehr anhaltender Einwirkung war alles Chlor entfernt.

Aus der Sulfonsäure des 1-2-4-Chlororthoxylole wurde auf diesem Wege die schon bekannte Orthoxyloisulfonsäure 1, 2, 4 = 1, 2, 5 erhalten und an ihrem charakteristischen, bei 144° schmelzenden Amid erkannt.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. XXXVI, p. 434.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1012.



Aus der Sulfonsäure des zweiten Chlororthoxylole (1, 2, 3) entstand eine zweite Orthoxyloleulfonsäure. Das Amid dieser Sulfonsäure,  $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_2} \cdot \overset{2}{CH_2} \cdot \overset{3}{SO_2NH_2}$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, harten Krystallkörnern, die erst bei  $165^\circ$  schmelzen.

Dass dieses Sulfamid sich ebenfalls vom Orthoxylole ableitet, wurde durch Abspaltung des Kohlenwasserstoffs aus demselben constatirt, der die charakteristische Eigenthümlichkeit des Orthoxyloles zeigte, bei der gewöhnlichen Behandlung mit Salpeterschwefelsäure direct kein festes Nitroproduct zu liefern.

Aus der Entstehung dieser beiden Orthoxyloleulfonsäuren ergeben sich für die Sulfonsäuren der beiden Chlororthoxylole die oben bereits angewandten Formeln.

### 350. Oscar Jacobsen: Ueber Monochlormetaxylole.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.)

(Eingegangen am 28. Juni.)

Im Zusammenhang mit andern im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit in Angriff genommenen Untersuchungen der Chlorxylole habe ich das Monochlormetaxylole dargestellt. Von der Untersuchung der dabei zugleich erhaltenen höher chlorirten Producte habe ich Abstand genommen, da nach einer Notiz von Claus<sup>1)</sup> auch von anderer Seite die Untersuchung der Chlorxylole begonnen ist.

Fast reines Metaxylole wurde in krystallisirte Sulfonsäure, diese in Baryumsalz, Natriumsalz und Amid übergeführt, und aus dem wiederholt umkrystallisirten, constant bei  $138-139^\circ$  schmelzenden  $\alpha$ -Metaxyloleulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $200^\circ$  das chemisch reine Metaxylole abgesprengt.

Das Chloriren des letzteren geschah bei  $0^\circ$ , unter Zusatz von 5 pCt Jod. Die geringen Mengen in den Seitenketten chlorirter Producte wurden durch Schütteln mit heisser Natronlauge und wiederholtes Destilliren leicht vollständig entfernt.

Das in sehr guter Ausbeute erhaltene rohe Monochlormetaxylole destillirte zwischen  $185$  und  $188^\circ$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1871.

Dieses Rohproduct wurde in gelinder Wärme in schwach rauchender Schwefelsäure gelöst, die entstandene Monochlormetaxyloisulfonsäure durch Zusatz von Eis zur Krystallisation gebracht und zunächst in Baryumsalz verwandelt. Letzteres erwies sich bei eingehender Untersuchung von der ersten bis zur allerletzten Krystallisation als durchaus einheitlich.

Beim Chloriren des Metaxylois entsteht also, wie beim Bromiren desselben nur ein einziges Monosubstitutionsproduct und aus diesem nur eine einzige Sulfonsäure. Die weitere Untersuchung zeigte, dass auch die Constitution dieser chlorhaltigen Verbindungen derjenigen der bromhaltigen entspricht.<sup>1)</sup>

Monochlormetaxyloisulfonsaures Baryum,  $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot Cl \cdot SO_3)_2Ba$ , ist namentlich in der Kälte sehr schwer löslich. Es krystallisirt beim Erkalten in kleinen, sechsseitigen oder rhombischen Tafeln, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Natriumsalz,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot Cl \cdot SO_3Na + H_2O$ , ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Seine in mässiger Wärme gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weichen, lockeren, aus langen, feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse.

Das Amid,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot Cl \cdot SO_2NH_2$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in wohlausgebildeten, derben, harten, glasglänzenden Prismen, die bei 195° schmelzen.

Das reine Monochlormetaxylois,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot Cl$ , wurde theils aus dem Natriumsalz, theils aus dem Amid seiner Sulfonsäure durch Salzsäure abgesprengt. Es bildet eine bei -20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.0598 bei 20/20°. Siedepunkt 186.5° bei 767 mm.<sup>2)</sup>

Durch Kochen mit Chromsäuregemisch wurde das Chlormetaxylois zu der bereits von Vollrath aus rohem Chlorxylois dargestellten Chlor-metatoluylsäure,  $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot CH_3 \cdot Cl$ , oxydirt. Die reine Säure schmolz aber nicht, den bisherigen Angaben entsprechend bei 203 oder 204°<sup>3)</sup>, sondern bei 209—210° (corrigirt). Bei gelindem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wurde sie in die mit Eisenchlorid keine Violetfärbung gebende, durch Salzsäure in Kohlensäure und Kresol spaltbare

<sup>1)</sup> Weinberg, diese Berichte XI, 1062.

<sup>2)</sup> Quecksilberfaden ganz in Dampf. Reines Anilin siedete unter gleichen Bedingungen an demselben Thermometer bei 185°.

<sup>3)</sup> Vollrath, Ann. Chem. Pharm. 144, 266. — Beilstein und Kreusler, ebendaselbst S. 182. — Remsen, diese Berichte XV, 951.

Orthohomoparaoxybenzoesäure  $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot CH_2 \cdot OH$  (Schmelzpunkt  $173^\circ$ ) übergeführt, unter gleichzeitiger Bildung von etwas  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure.

Die Constitution der Chlormetaxyloisulfonsäure ergab sich daraus, dass die Lösung ihres Natriumsalzes bei sehr anhaltender Behandlung mit Natriumamalgam die  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure (1, 3, 4) lieferte, deren Amid bei  $138-139^\circ$  schmolz.

351. B. Schultz: Ueber die durch Oxydation des festen Dibromparaxylois entstehenden Säuren.

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

(Eingegangen am 28. Juni.)

Die Oxydation des festen Dibromparaxylois,  $C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br \cdot Br$ , geschieht am besten durch Chromsäure in mässig erwärmter Eisessiglösung.

Die Dibromparatolylsäure,  $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot CH_2 \cdot Br \cdot Br$ , ist sehr schwer in heissem, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich. Aus Weingeist krystallisirt sie in schönen, sternförmig vereinigten Nadeln. Schmp.  $195^\circ$ .

Ihr Baryumsalz,  $(C_6H_3Br_2O_2)_2Ba + 2H_2O$ , krystallisirt in langen, dünnen Nadeln, die sich bei  $20^\circ$  in 77 Theilen, bei  $100^\circ$  in etwa 31 Theilen Wasser lösen.

Das Calciumsalz,  $(C_6H_3Br_2O_2)_2Ca + 4H_2O$ , bildet ebenfalls lange Nadeln. Es löst sich bei  $20^\circ$  erst in ungefähr 100 Theilen Wasser.

Der Aethylester,  $C_6H_3Br_2O_2 \cdot C_2H_5$ , durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure bereitet, krystallisirt aus Weingeist in schönen, langen Nadeln. Schmp.  $49^\circ$ . Siedepunkt ungefähr  $310^\circ$ . Die durch Verseifung des Esters gewonnene Säure schmolz wieder scharf bei  $195^\circ$ .

Die Dibromterephthalsäure,  $C_6H_2 \cdot CO_2H \cdot CO_2H \cdot Br \cdot Br$ , wurde aus der Dibromtolylsäure durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung gewonnen. Sie stimmte

in ihren Eigenschaften mit der schon von Claus und Wimmel<sup>1)</sup> aus Dibromcymol erhaltenen Säure überein.

Ihr Baryumsalz,  $C_8H_2Br_2O_4 \cdot Ba$ , wurde beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in mikroskopischen Nadeln mit 5 Molekülen, aus Weingeist in ähnlicher Form mit 2 Molekülen Krystallwasser erhalten.

Das Calciumsalz,  $C_8H_2Br_2O_4 \cdot Ca + 4H_2O$ , wie das vorige Salz leicht löslich, konnte ebenfalls nur in mikroskopischen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Der Aethylester,  $C_8H_2Br_2O_4 \cdot (C_2H_5)_2$ , krystallisirt aus Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen. Er schmilzt bei  $121^\circ$  und siedet unzersetzt bei ungefähr  $335^\circ$ .

### 352. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung der Halogene auf Pyrrol bei Gegenwart von ätzenden Alkalien.

Wir haben im verflossenen Jahre in diesen Berichten eine kleine Mittheilung<sup>1)</sup> über die Einwirkung der unterchlorigsauren und unterbromigsauren Alkalien auf Pyrrol gemacht, und möchten hierdurch zu den schon veröffentlichten Versuchen noch einige Beobachtungen hinzufügen, welche den ersteren zur Vervollständigung dienen sollen.

#### I. Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf Pyrrol.

In unserer ersten Mittheilung über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, dass das Pyrrol von einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron theils in Tetrachlorpyrrol verwandelt, theils zu Dichlormaleinsäure und Ammoniak oxydirt wird. Wir haben damals auch angeführt, dass sich ausserdem noch eine schwere, chlorhaltige, nach Pyrrol riechende Flüssigkeit bildet, welche möglicherweise neben unverändertem Pyrrol mindergechlorte Pyrrole enthalten könnte, und dass die Dichlormaleinsäure fast immer von einer geringen Menge einer flüssigen, chlorhaltigen Säure begleitet war.

Wir haben uns inzwischen überzeugt, dass das aus der alkalischen Flüssigkeit bei der Destillation mit Wasserdampf übergehende Oel nur Spuren von gechlorten Pyrrolen enthalten kann, da eine Chlorbestimmung, welche mit dem durch Destillation im Vacuo gereinigten Producte ausgeführt wurde, nur 5.8 pCt. Chlor ergab, während ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 904.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1743.

Monochlorpyrrol 34.9 pCt. Chlor verlangt. Man kann daher wohl schliessen, dass diese Flüssigkeit der Hauptmenge nach aus unangegriffenem Pyrrol besteht, in welchem kleine Mengen wahrscheinlich von Tetrachlorpyrrol gelöst sind.

Die früher beschriebenen Versuche wurden durchweg mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron angestellt, welche 25 g wirksames Chlor im Liter enthielt. Wir haben aber schon damals hervorgehoben, dass beim Arbeiten mit concentrirten Lösungen die Bildung der Dichlormaleinsäure mehr zurücktritt, dafür aber die flüssige Säure in grösserer Menge sich zu bilden scheint. Die weiteren Versuche haben diese Vermuthung durchaus bestätigt, denn bei Anwendung einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron, die im Liter 15 g wirksames Chlor auf 10 g Pyrrol enthielt, erhält man nur Dichlormaleinsäure, beim Arbeiten mit einer Lösung von 45 g bleichendem Chlor in  $\frac{1}{2}$  Liter (auf 10 g Pyrrol) hingegen nur »flüssige Säure«.

Das Reactionsproduct dieser sehr concentrirten Lösung von unterchlorigsaurem Natron auf Pyrrol wurde in derselben Weise, wie früher schon beschrieben, verarbeitet. Es muss hierbei bemerkt werden, dass unter diesen Umständen fast kein Tetrachlorpyrrol sich bildet. Die aus dem angesäuerten Destillationsrückstände mit Aether ausgezogene Säure ist eine Flüssigkeit, welche der Hauptmenge nach zwischen  $192-194^{\circ}$  übergeht. Dieselbe erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt aber schon bei  $-4^{\circ}$ ; auf die Haut gebracht, wirkt sie Blasen ziehend. Wir haben behufs weiterer Reinigung dieselbe in den Methylester verwandelt, welcher constant bei  $158^{\circ}$  siedete und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden	Ber. für $C_4O_2H_5O_2$
C	30.62	30.57 pCt.
H	4.15	3.82 »
Cl	45.36	45.22 »

Aus dem Mitgetheilten geht somit hervor, dass die vorliegende »flüssige Säure« Dichloressigsäure ist, womit sowohl Eigenschaften, Siedepunkt der Säure, als auch des Methylesters, in guter Uebereinstimmung stehen.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit noch hinzufügen, dass das Pseudoacetylpyrrol fast dieselben Zersetzungsproducte giebt, wie das Pyrrol, wenn es mit einer mässig concentrirten Lösung von unterchlorigsaurem Natron behandelt wird. Man erhält dabei neben Ammoniak und Chloroform Essigsäure und Dichlormaleinsäure.

## II. Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Pyrrol.

Betreffs der Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Pyrrol haben wir nicht viel zu dem hinzuzufügen, was wir schon früher (l. c.) darüber anführten. Die Bildung eines dem Tetrachlor-

pyrrol entsprechenden Tetrabromproductes haben wir nie beobachten können, es ist uns wenigstens nie gelungen, einen derartigen Körper in fassbarer Form zu erhalten. Wie schon seinerzeit dargethan wurde, verwandelt sich das Pyrrol zum grössten Theil in Dibrommaleinimid, und nur in den wässrigen Mutterlaugen, welche beim Umkrystallisiren dieses Körpers erhalten wurden, waren kleine Mengen einer sauren Flüssigkeit enthalten, welche, wie wir uns überzeugen konnten, Dibrommaleinsäure ist. Wir haben zur genaueren Feststellung derselben das in feinen, weissen Nadelchen krystallisirende, beim Erhitzen stark verpuffende Silbersalz analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_4O_2Br_2Ag_2$
Ag	43.98	44.26 pCt.

#### Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Pseudoacetylpyrrol.

Lässt man Brom auf in Wasser gelöstes Pyrrol einwirken, so kann man zu einem gut fassbaren Product gelangen. Es war aber zu erwarten, dass solche Pyrrol-derivate, die beständiger als die Muttersubstanz sind, bessere Resultate liefern würden; und in der That lässt sich aus dem Pseudoacetylpyrrol ein gut krystallisirendes Tribromacetylpyrrol erhalten.

2 g Pseudoacetylpyrrol wurden in ca. 250 ccm Wasser gelöst und auf diese Lösung Brom in Dampfform einwirken gelassen. Es tritt sogleich die Bildung eines weissen, voluminösen, aus Nadeln bestehenden Niederschlages ein, der mehr und mehr zunimmt, so dass, wenn keine Aufnahme von Brom mehr statt hat, der ganze Kolbeninhalt aus einem weissen Krystallbrei besteht. Es wurde der Niederschlag aufs Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und einigemal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schöne, seidenglänzende Nadeln, die bei der Analyse nur für ein Tribrompseudoacetylpyrrol übereinstimmende Zahlen gaben.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4OBr_3N$
Br	69.23	69.37 pCt.

Tribromacetylpyrrol schmilzt bei  $179^\circ$ , ist leicht löslich in Aether, löslich in heissem Alkohol, heisser Essigsäure und in wässrigen Alkalien, fast ganz unlöslich in Wasser.

Tribromacetylpyrrol lässt sich leicht in das von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Herrn Dennstedt<sup>1)</sup> bei der erschöpfenden Bromirung des Pseudoacetylpyrrols erhaltene Pentabromproduct verwandeln. Erhitzt man eine Lösung von Tribrompyrrolmethylketon in Eisessig mit einem Ueberschuss von Brom kurze Zeit auf dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2357.

Wasserbad bis zur Verjagung des überschüssigen Broms, so erhält man eine farblose Lösung, die nach dem Erkalten zu einem Brei von kleinen, weissen Nadeln erstarrt. Dieselben aus Eisessig umkrystallisirt, ergaben bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5Br_2NO$
Br	79.22	79.36 pCt.

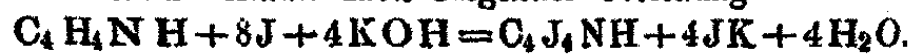
### III. Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart von wässrigen Alkalien.

Zur Vervollständigung der oben mitgetheilten Versuche schien es uns interessant, die Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart von Alkali zu versuchen. Wir wollen gleich bemerken, dass sich hierbei das Pyrrol in das vor einiger Zeit von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Herrn Dennstedt<sup>1)</sup> beschriebene Tetrajodpyrrol verwandelt. Wir erhielten diesen Körper auf folgende Weise.

2 g Pyrrol wurden in ca. 300 ccm Wasser, das mit wenig Kali versetzt war, gelöst, und zu dieser Lösung, die sich in einem Kölbchen befand, aus einem Tropftrichter eine Lösung von 30 g Jod in Jodkalium allmählich unter häufigem Umschütteln zufließen gelassen. Der Kolbeninhalt färbt sich auf Zugabe der ersten Tropfen Jodlösung stark dunkel, und es entsteht nach und nach ein schmutzig blaugrüner Niederschlag, während nach Zugabe der gesammten Jodlösung die über der Ausscheidung stehende Flüssigkeit erbsengrün gefärbt ist. Der blaugrüne Niederschlag wurde filtrirt, mit Wasser gewaschen, in heissem Alkohol gelöst und unter Zugabe von Thierkohle einige Zeit gekocht. Das gelbbraune Filtrat, mit Wasser versetzt, liess einen voluminösen, flockigen, gelblich gefärbten Niederschlag fallen, der von der Flüssigkeit getrennt und nochmals aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Es konnten so hellgelb gefärbte, mikroskopische Nadeln erhalten werden, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Ber. für $C_4J_4NH$
J	88.63	88.96 pCt.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Das Tetrajodpyrrol besitzt im Uebrigen die schon früher (l. c.) beschriebenen Eigenschaften. Es ist löslich in Aether, Eisessig, heissem Alkohol, weniger in kaltem<sup>2)</sup>, heissem Benzol, Toluol, ganz unlöslich in Wasser und in Petroleumäther. Es ist etwas flüchtig, und seine

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2582.

<sup>2)</sup> In der citirten Abhandlung, diese Berichte XV, 2582, ist angegeben: Tetrajodpyrrol sei in kaltem Alkohol »beinahe unlöslich«, es soll richtiger heissen »schwer löslich«. G. Ciamician.

concentrirte alkoholische Lösung, etwas erwärmt, besitzt einen an Tetrachlorpyrrol erinnernden Geruch. Bei längerem Stehen am Lichte zersetzt es sich etwas unter Dunkelfärbung. Concentrirte Schwefelsäure verändert in der Kälte nicht sogleich Tetrajodpyrrol; erwärmt man gelinde über der Flamme, so färbt sich die Schwefelsäure mehr und mehr dunkelgrün, während Jod als feinglänzendes Pulver sich abscheidet; bei weiterem Erhitzen nimmt die Schwefelsäure vorübergehend eine schmutzig violette Farbe an. Aus den vorliegenden Versuchen geht somit hervor, dass das Pyrrol von den Halogenen bei Gegenwart von Alkalien in ganz verschiedenem Grade angegriffen wird. Unterchlorigsaures Natron oxydirt es zu Dichlormaleinsäure und Ammoniak, oder gar zu Dichloressigsäure; Brom in alkalischer Lösung vermag nicht den Stickstoff zu eliminiren, bewirkt aber dennoch eine Oxydation des Pyrrols zu Dibrommaleinimid; Jod in Gegenwart von Alkalien verwandelt es hingegen nur in Tetrajodpyrrol.

Roma, Instituto chimico, 14. Juni 1885.

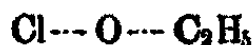
353. Traugott Sandmeyer: Ueber den Aethylester der unterchlorigen Säure.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Von Estern der Sauerstoffsäuren des Chlors scheint bisher nur Roscoë's Aethylperchlorat:



bekannt zu sein. Das durch seine einfache Constitution besonders interessante Hypochlorit:



lässt sich indess, wie ich gefunden habe, mit unerwarteter Leichtigkeit erhalten und rein gewinnen.

Leitet man gasförmiges Unterchlorigsäureanhydrid in gekühlten Alkohol, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein in Wasser schwer lösliches und darin untersinkendes Oel ab, ebenso beim Vermischen von concentrirter, wässriger, unterchloriger Säure mit Alkohol. Als einfachste Darstellungsart erwies sich folgendes Verfahren: In eine Lösung von einem Theil Natron in zehn Theilen Wasser wurde, unter guter Abkühlung mit Eis, so lange Chlor eingeleitet, bis keine Absorption desselben mehr zu beobachten war. Man erhält freie unterchlorige Säure nach der summarischen Gleichung:





Die resultirende gelbe, ausser Chlornatrium theoretisch 10 pCt. freie unterchlorige Säure enthaltende Substanz wurde sofort<sup>1)</sup> in einen Scheidetrichter gebracht und mit einem Theil Alkohol gemischt, worauf die Flüssigkeit sich fast augenblicklich trübte und nach einigen Minuten eine auf der wässerigen Salzlösung schwimmende Oelschicht abschied. Diese wurde abgehoben, in einem zweiten Scheidetrichter mit Wasser gewaschen und in ein Kölbchen mit Chlorcalcium abgelassen. Das Oel ist Aethylhypochlorit, seine Bildung erfolgt nach der einfachen Gleichung:



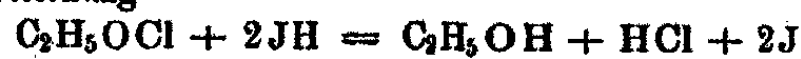
Der so erhaltene Ester ist eine gelbe, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von starkem unterchlorigsäureähnlichem und die Athmungsorgane in hohem Maasse angreifenden Geruch. Angezündet verbrennt er rasch mit leuchtender grünesäurter Flamme. Er lässt sich unzersetzt destilliren und zeigte bei einem Barometerstand von 752 mm einen constanten Siedepunkt von 36° C. Wird aber der Dampf einiger Tropfen im Reagenrohr überhitzt, so findet unter Feuererscheinung eine heftige Explosion statt, ebenso schon in der Kälte beim Eintragen von Kupferpulver (aus Kupfervitriol durch Fälln mit Zink erhalten) in den flüssigen Ester. Kohle und Schwefel scheinen dagegen keine Einwirkung auf denselben auszuüben, ferner lässt er sich mit Aether, Benzol, Chloroform verdünnen, ohne zunächst auf diese Lösungsmittel zu reagiren. Einmal ging mir zwar eine ätherische Lösung schon nach einer halben Stunde in Zersetzung über. Ganz überraschend ist die Wirkung des Sonnenlichtes. Wird der Ester demselben ausgesetzt, so geräth er nach einigen Minuten in stossartiges Sieden, das mit einer Explosion endet. Dass diese Wirkung nur den Licht- und nicht den Wärmestrahlen zukommt, zeigt sich recht hübsch, wenn man das den Ester enthaltende Reagenrohr während der Belichtung in Eiswasser stellt, was den Verlauf der Zersetzung in keiner Weise ändert. Aber auch bei ganz schwachem zerstreutem Lichte hält er sich bloß einige Stunden, nach welcher Zeit unter Selbsterhitzung und plötzlichem Aufsieden, aber ohne Explosion, der grösste Theil sich verflüchtigt unter Zurücklassung von geringer Menge einer stark sauren nach Essigäther riechenden Flüssigkeit. Er darf deshalb nur in lose verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Zwei Decigramm, zum Zweck der Analyse in ein kleines Glaskügelchen eingeschmolzen, welches in ein mittelgrosses Becherglas gelegt wurde, waren im Stande, in Folge eintretender Zersetzung und daheriger Explosion das Kügelchen sammt dem Becherglase vollständig zu zertrümmern.

<sup>1)</sup> Eine nur 2 Stunden lang aufbewahrte Lösung gab — wohl in Folge Umwandlung in Chlorsäure — kein Oel.

In seinen weiteren Reactionen zeigt der Ester grösste Aehnlichkeit mit Unterchlorigsäureanhydrid, so z. B. wirkt er auf Ammoniak und einige organische Körper, wie Phenol, Anilin, fast explosionsartig chlorirend und oxydirend ein. Er setzt, mit Brom- und Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, sofort die betreffenden Halogene unter Regeneration des Alkohols in Freiheit, ebenso auch mit Salzsäure, nur dass in diesem Fall das Chlor den Alkohol angreift und deshalb zum kleinsten Theil frei wird.

Bei der Schwierigkeit, den Ester in verschlossenen Gefässen abzuwägen oder gar zu erhitzen, wurde die eben beschriebene Umsetzung mit Jodwasserstoffsäure zu Hilfe gezogen, um auf indirectem Wege den Chlorgehalt zu bestimmen. In ein Wäggläschen brachte ich circa 20 g Wasser, 2 g Jodkalium und 4 g concentrirte Salzsäure und bestimmte das Gewicht des Ganzen. Nun wurde mittelst einer Pipette eine kleine unbestimmte Menge frisch dargestellten, getrockneten Esters zugesetzt, der sich sofort unter Jodabscheidung löste und nun wieder gewogen.

Die Gewichtszunahme ergab mir die angewandte Substanzmenge und die durch Titration mit Natriumhyposulfit ermittelte Menge ausgeschiedenen Jods setzte mich in den Stand, den Gehalt an Chlor nach der Gleichung



zu berechnen. Die analytischen Daten sind folgende:

Titer des  $Na_2S_2O_3$ : 1 ccm = 0.005258 g Jod.

Gewicht der Substanz 0.1146 g. Verbraucht 69.4 ccm  $Na_2S_2O_3$ ; ausgeschiedene Jodmenge also 0.3649052 g, entsprechend 0.0509509 g Chlor.

Berechnet für $C_2H_5OCl$	Gefunden
Cl 44.06	44.45 pCt.

Um noch den Beweis zu erbringen, dass der vorliegende Körper ein Aethylester ist, wurden kleine Portionen desselben in eine gesättigte Eisenvitriollösung eingetragen, in der sie sich langsam lösten, dieselbe dabei in braunes Ferrisulfat überführend. Nach Verschwinden des heftigen Geruchs wurde, um die oxydirende Wirkung des Oxydsalzes aufzuheben, das letztere durch Zusatz von etwas Schwefelsäure und Zinkstaub wieder reducirt und dann der gebildete Alkohol abdestillirt. Als solcher wurde er, ausser durch seinen Geruch und seine Brennbarkeit, noch durch Oxydation zum Aldehyd erkannt, der wiederum durch Geruch, Bildung von Aldehydharz und Reduction ammoniakalischen Silbers charakterisirt wurde.

Ich beabsichtige zu untersuchen, in wie weit dieser Ester als organisches Reactiv verwendet werden kann und gedenke ferner, auch andere Alkohole auf ihr Verhalten gegen unterchlorige Säure zu prüfen.

Göttingen, Universitätslaboratorium. Juni 1885.

## 354. Victor Meyer: Zur Kenntniss der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Nachdem durch die Auffindung eines Körpers, der vorläufig als ein drittes Thiotolen aufgefasst werden muss, alle theoretischen Ergebnisse, welche bisher bezüglich der Constitution des Thiophens erlangt zu sein schienen, wieder in Frage gestellt worden sind, scheint es nöthig, die Untersuchung über Isomerie in der Thiophenreihe in umfassender Weise in Angriff zu nehmen, um, wenn immer möglich, neue und sichere Anhaltspunkte über die Zahl der möglichen Isomeren zu gewinnen.

Ich habe daher in Gemeinschaft mit einer Anzahl Practicanten des hiesigen Laboratoriums die Frage von verschiedenen Seiten von Neuem zu bearbeiten begonnen und erlaube mir, heut kurz über einige der erlangten Resultate zu berichten.

Hr. Muhlert hat das von Volhard und Erdmann erhaltene dritte Thiotolen mit übermangansaurem Kali oxydirt und dabei in der That eine neue, schön krystallisirende Thiophensäure,  $C_4H_3S-COOH$ , erhalten. Dieselbe zeigt den Schmelzpunkt  $136^\circ$ , während die beiden bisher bekannten Isomeren bei  $118^\circ$  und  $126.5^\circ$  schmelzen. Die eingehende Untersuchung dieser Säure ist im Gange. Bisher ist nur festgestellt, dass sie, wie ihre Isomeren, leicht mit Wasserdampf flüchtig ist und dass sie in derben Krystallen von ganz anderem Habitus, wie er sich bei den Isomeren zeigt, anschiesst. Als eine wahre Thiophenverbindung charakterisirt sie sich durch die beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Isatin eintretende prachtvolle blaue Färbung, welche durchaus identisch mit der bei allen anderen Thiophenderivaten beobachteten ist.

Noch sei angeführt, dass das Volhard-Erdmann'sche Thiotolen die Laubenheimer'sche Reaction, jedoch in wesentlich anderer Nuance als seine Isomeren zeigt. Während diese eine violett-rothe Aetherlösung geben, liefert der neue Körper eine schön gefärbte blaue Aetherschicht.

Die Verschiedenheit der 3 isomeren Tribromderivate ist von Hrn. Muhlert nochmals constatirt worden. Auch krystallisiren dieselben nicht zusammen, und gelingt es nicht, künstlich die niedrig schmelzende Modification aus den beiden höher schmelzenden zu erhalten. Da ich durch die Liebenswürdigkeit befreundeter Fabrikanten in den Besitz von grösseren Mengen Theerthiotolen gelangt bin, so soll auch dieses nach allen Richtungen studirt werden. Namentlich

werden die Versuche, aus den drei Tribromthiolenen Tribromthiophensäure zu gewinnen, fortgesetzt.

Zu einem vorläufig noch ganz unerklärlichen Resultate ist Hr. Pendleton bei der Destillation von  $\beta$ -Thiophensulfosäure mit Cyankalium gelangt. Er gewann unerwarteter Weise eine von der  $\beta$ -Thiophensäure ganz verschiedene Säure, deren Schmelzpunkt bei oftmals wiederholter Krystallisation, Sublimation, Destillation mit Wasserdampf u. s. w. durchaus constant blieb.

Die  $\beta$ -Sulfosäure bereitete Hr. Pendleton nach Vorschrift von J. Langer und mir aus Dibromthiophen mit Schwefelsäure und Entbromung der erhaltenen Disulfosäure. Da bei dieser Bereitung bisher nur eine einzige Sulfosäure beobachtet worden, schien eine Reinigung derselben nicht nöthig und wurde daher die rohe Säure verarbeitet. Um das räthselhafte Resultat klar zu stellen und in jeder Beziehung ausser Zweifel zu setzen, hat Hr. Pendleton den Versuch wiederholt, die  $\beta$ -Sulfosäure indessen zuvor durch Isolirung ihres schön krystallisirenden Chlorids rein dargestellt. Das Resultat war indessen das gleiche. Die Säure wird näher studirt.

Die erhebliche Menge von Dibromthiophen, welche mir durch die Direction der Farbwerke Höchst zur Verfügung gestellt worden ist<sup>1)</sup>, hat noch weitere Untersuchungen über diesen Körper ermöglicht. Zunächst hat Hr. Rosenberg grössere Mengen der Disulfosäure des Dibromthiophens (die von J. Langer beschrieben worden) dargestellt und in die bromfreie Disulfosäure übergeführt, welche mittelst der Merz'schen Synthese die normale Phtalsäure des Thiophens liefern soll. Ferner hat derselbe das Dibromthiophen in das noch unbekannte Tribromderivat übergeführt, dessen näheres Studium den Gegenstand einer besonderen Mittheilung in diesem Hefte bildet.

Das bei der Rectification des technischen Dibromthiophens abfallende Monobromthiophen wird von Hrn. Schleicher näher studirt. Dasselbe erwies sich, wie die Jodverbindung, als der  $\beta$ -Reihe angehörig, da es in der Fittig'schen Synthese glatt das normale Aethylthiophen liefert. Die Consequenzen, welche dies Ergebniss bezüglich der Constitution des Dibromthiophens und anderer Substitutionsproducte nahe legt, sollen indessen nicht eher gezogen werden, als bis wieder sicherere Anhaltspunkte über die Structur des Thiophens selbst gewonnen sein werden.

Hr. Dr. Gattermann ist mit dem Studium der isomeren Thiänone  $\text{CO} \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \end{matrix}$  beschäftigt, welche sich durch die üblichen Synthesen erhalten lassen. Unter diesen Substanzen besitzt das  $\beta$ -Thiänon

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1488.

hervorragendes Krystallisationsvermögen, so dass es leicht in messbaren Krystallen zu erhalten ist. Der Körper zeigt in Charakter und Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Benzophenon.

Bekanntlich liefert das Schwefeläthyl in der Glühhitze Thiophen. Hr. Ahrens hat nun gefunden, dass auch beim Hindurchleiten von Selenäthyl durch glühende Röhren ein Körper von durchaus thiophenartigem Charakter entsteht, welcher die Indophenin- und namentlich die Laubenheimer'sche Reaction in ausgezeichneter Weise zeigt, Bromsubstitutionsproducte giebt u. s. w. und der näher studirt werden soll. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Rathke in Marburg für Ueberlassung eines schönen Präparats von Selenäthyl herzlich zu danken.

Während Hr. Breithaupt mit dem Studium des Thiophen- aldehyds und Hr. Münchmeyer mit der Isolirung des Thiocumens aus Theercumol beschäftigt ist — bei der letzteren Arbeit erfreuen wir uns der werthvollen Unterstützung der HHrn. Dr. Weyl und K. E. Schulze in der chemischen Fabrik Lindenhof, Mannheim —, hat Hr. Dr. Stadler das Thiophenin (Amidothiophen) näher zu untersuchen begonnen. Diese spröde Substanz hat bisher die an ihre Auffindung geknüpften Erwartungen wenig erfüllt. Freilich gelang die Reindarstellung ihres schönen salzsauren Salzes und dessen Ueberführung in ein dem Paranitrophenol äusserst ähnliches Phenol,

$C_6H_2S \begin{cases} OH \\ NO_2 \end{cases}$ ; aber die ausserordentliche Zersetzbarkeit des Thiophenins und seine grosse Neigung zur Umwandlung in amorphe, unlösliche Massen lässt glatte Reactionen schwer zu Stande kommen. Eine eigentliche Diazotirung ist noch nicht gelungen, ebenso wenig die Darstellung von Körpern, die den Aniliden entsprechen. Auch die Oxydation zu einem fuchsinartigen Körper bei Gegenwart von Paratoluidin gelingt nicht, während die Substanz ihre Neigung zur Bildung von schön rothvioletten, cantharidengrün glänzenden Farbstoffen in unerwarteter Weise bei Reactionen zur Geltung bringt, die beim Anilin keineswegs den Uebergang in die färbenden Reihen vermitteln. Mit Diazokörpern tritt das Thiophenin zu Azofarbstoffen zusammen. Ueber die bei diesen Umsetzungen entstehenden Substanzen soll später berichtet werden.

Endlich möge noch eine Mittheilung über die physiologischen Wirkungen des Nitrothiophens gestattet sein. Die Aehnlichkeit, welche das Thiophen und seine Derivate mit den aromatischen Substanzen in chemischer Hinsicht und auch im Geruch und den physikalischen Eigenschaften zeigen, drängte zu der Frage, ob auch die physiologischen Wirkungen ähnliche seien. Da das Nitrobenzol ein Gift von äusserst prononcirter Wirkungsweise ist, so bat ich meinen verehrten Collegen, Hrn. Prof. Marmé, über die toxischen Wirkungen des Nitrothiophens Versuche anzustellen. Nach seiner

gefälligen Mittheilung wirkt dieser Körper auf Kaninchen genau wie Nitrobenzol, indem schon kleine Mengen tödtliche Wirkungen unter Hervorbringung der so charakteristischen, chocolate-braunen Färbung des Blutes ausüben.

Eingehende Mittheilungen über die hier nur angedeuteten Arbeiten gedenke ich bald folgen zu lassen.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

**355. J. Rosenberg: Ueber Tribromthiophen und einige Doppelverbindungen des Dinitrothiophens.**

(Eingegangen am 1. Juli.)

Trotz der grossen Zahl von Derivaten des Thiophens, die seit der Entdeckung desselben, bekannt wurden, war es nicht gelungen ein Trihalogenderivat zu gewinnen. Während Dibromthiophen sehr leicht, Monobromthiophen schwer zu bekommen ist, war ein Tribromthiophen bisher gar nicht bekannt; das Tetraderivat ist wiederum äusserst leicht zu erhalten.

Die Frage, ob trisubstituirte Thiophene existenzfähig sind, hatte, zumal in Rücksicht auf die neuerdings aufgeworfene Constitutionsfrage des Thiophens, grösseres theoretisches Interesse, und wurde auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer durch mich näher untersucht.

Indem ich zu Dibromthiophen 1 Mol. Gew. Brom hinzufliessen liess, erhielt ich nach Reinigung einen festen, schön krystallisirenden Körper, dessen Analyse zur Formel des Tribromthiophens führte.

**Tribromthiophen.**

Zu 5 g Dibromthiophen, wurden 3.3 g Brom unter Abkühlung und fleissigem Umrühren aus einem Tropftrichter gebracht, das Gemisch stehen gelassen bis die Farbe des Broms verschwunden, dann mit alkoholischem Kali gekocht, mit Wasserdampf übergetrieben, getrocknet und fractionirt. Bis 200° ging nichts über, von 200—250° ein kleiner Vorlauf, von da bis 256° stieg das Thermometer sehr langsam, und gab etwa 3.5 g eines Oeles, das nochmals gereinigt und fractionirt wurde. Diesmal ging der grösste Theil bei 253—254° über, und das Oel erstarrte bei geringer Abkühlung. Die feste Masse wurde auf Thonplatten abgepresst, aus Aether umkrystallisirt und der Analyse unterworfen:

- I. 0.0985 g Subst. gaben 0.17645 g AgBr.  
 II. 0.1258 g Subst. ergab 0.0894 g BaSO<sub>4</sub>.

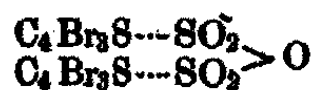
	Ber. für C <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> HS	Gefunden
Br.	74.76	74.52 pCt.
S	9.96	9.69 »

Das Tribromthiophen ist in kaltem Alkohol schwer, in Aether und heissem Alkohol aber leicht löslich. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisirt es sehr schön, aus ersterem in langen, weissen, glänzenden Spiessen, aus heissem Alkohol in Nadelbüscheln. Der Schmelzpunkt ist ganz scharf bei 29°, der Siedepunkt bei 259—260° (corr.). Mit Isotin und Schwefelsäure giebt das Tribromthiophen in der Hitze die Indopheninreaction.

Die Ausbeute an Tribromthiophen ist eine recht gute. Aus 20 g Dibromthiophen kann man leicht 16—18 g reines Tribromthiophen erhalten. Arbeitet man vorsichtig und mit reinem Dibromthiophen, so erstarrt das Tribromthiophen schon im Kolben nach 12—24 stündigem Stehen. Schöne grosse Krystalle können erhalten werden, wenn man öliges Tribromthiophen, wie es bei der Destillation erhalten wird, an einem kühlen Orte sich selbst überlässt. Wenn das Tribromthiophen nicht ganz rein ist, erstarrt es nur sehr langsam oder gar nicht. Giebt man aber etwas festes Tribromthiophen hinzu, so erstarrt es sehr rasch strahlenförmig und nun kann es durch Abgiessen und Umkrystallisiren leicht ganz gereinigt werden.

Zur Ermittlung der nahe liegenden Frage, wie die drei Bromatome im Thiophenkern gelagert sind, schlug ich folgenden Weg ein.

Das Tribromthiophen sollte in eine Tribrommonosulfosäure übergeführt werden, dieses Product entbromt, musste zu einer Monosulfosäure führen, deren zwei isomere Modificationen durch ihr Chlorid und Amid bereits zur Genüge charakterisirt waren. Die experimentelle Ausführung ergab aber einige interessante Complicationen. Anstatt einer Tribrommonosulfosäure, die zu erwarten war, erhielt ich einen festen Körper, dessen Analyse ein Tribrommonosulfosäureanhydrid



erkennen liess.

Wird zu 6 g reinem Tribromthiophen 5 ccm geschmolzene Pyroschwefelsäure vorsichtig hinzu fliessen gelassen, so tritt nach ganz kurzer Zeit spontane Erwärmung ein, die Masse wird tiefgrün, seltener roth gefärbt und erstarrt, während am Boden weisse eingesprenzte Punkte zu sehen sind. Die Masse vorsichtig in Wasser gebracht, löst sich grösstentheils auf und ich bekam am Boden des Gefässes einen Niederschlag des weiss gefärbten (in manchen Fällen

hell gelb) Körpers, während die darüber stehende Flüssigkeit schmutzig gelbe Farbe zeigt.

Der nun durch Abfiltriren erhaltene Körper ist in Wasser schwer, bloß bei länger anhaltendem Kochen löslich, während er sich in Alkohol und Aether leicht auflöst. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt, abgepresst, wurde er nun analysirt.

I. 0.1401 g Subst. ergaben 0.1694 g BaSO<sub>4</sub>.

II. 0.0764 g Subst. ergaben 0.1102 g AgBr.

Ber. für	$C_4Br_3S \cdots SO_2 \cdots O$	Gefunden
S	16.32	16.55 pCt.
Br	61.22	61.24 »

Die auffallende Neigung, der gewisser substituirtter Thiophensulfosäuren, Anhydride zu bilden,<sup>1)</sup> ist wahrscheinlich durch die grösseren Mengen Brom im Molekül bedingt.

Das Tribromthiophensulfosäureanhydrid ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es zeigt die auffallende Eigenschaft mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, wobei ein Theil sich als Säure auflöst. So gereinigt hat das Anhydrid den Schmelzpunkt 115—116°. In ganz reinem Zustande ist es auch in geringem Maasse sublimirbar.

In Schwefelsäure löst sich das Anhydrid mit grüner Farbe auf, ohne aber in die Sulfosäure zerlegt zu werden.

Die Ausbeute an Sulfosäureanhydrid ist gering und die Darstellung erfordert Vorsicht. Die Schwefelsäure darf nur sehr langsam hinzugegeben werden, ferner soll nicht stark umgerührt werden. Kühlung ist anzuzuführen. Wird geschmolzenes Tribromthiophen in gleicher Weise mit Pyroschwefelsäure behandelt, so ist die Einwirkung eine viel heftigere, die Erwärmung sehr stark, Bromdämpfe entweichen, sehr viel wird verharzt, und das Product das nun in Wasser gegossen wird, ergiebt eine Dibromdisulfosäure, da es entbromt, und ins Chlorid überführt, ein bei 148—149° schmelzendes Chlorid giebt, dessen sämtliche Eigenschaften für das von J. Langer charakterisirte Thiophendisulfochlorid stimmen.<sup>2)</sup>

Das Wasser, in welches das Anhydrid gebracht wird, enthält immer Tribromthiophensulfosäure gelöst, welche ins Natriumsalz übergeführt in analoger Weise wie das Anhydrid verarbeitet wurde.

Kali und Natron zerlegen das Anhydrid nur nach langem Kochen, in kürzerer Zeit wird es durch Kochen mit einer concentrirter Lösung von Aetzbaryt, der noch fester zugesetzt ist, gelöst und dabei in das

<sup>1)</sup> Das Dibromthiophen giebt ein Disulfosäureanhydrid, d. B. XVII, 1569.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 555.



Baryumsalz  $\begin{matrix} C_4Br_3S \cdots SO_2 \\ C_4Br_3S \cdots SO_2 \end{matrix} \rightarrow Ba$  übergeführt, welches nach Entfernung des überschüssigen Baryums mit Kohlensäure durch Umkrystallisiren aus Wasser in reinem Zustande erhalten wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.1104 g Substanz ergaben 0.0022 g  $H_2O$ .  
 II. 0.1082 g Substanz ergaben 0.0290 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für		
$\begin{matrix} C_4Br_3S \cdots SO_2 \\ C_4Br_3S \cdots SO_2 \end{matrix} \rightarrow Ba + 1H_2O$		
	Berechnet für	Gefunden
$H_2O$	1.95	1.99 pCt.
Ba (auf wasserfreies Salz berechnet)	15.13	14.95 »

Das Baryumsalz krystallisirt in weissen Warzen und ist in viel kochendem Wasser löslich.

Um das Anhydrid zu entbromen, erwies es sich als zweckmässiger, dasselbe nicht durch Natron zu zerlegen, weil die beim Neutralisiren entstehende Kochsalzmenge einerseits auf das Entbromen selbst, aber noch weit mehr auf das Ueberführen in das Sulfochlorid hemmend wirkt. Ich stellte das Baryumsalz dar und führte dieses durch Füllen mit Sodalösung in das Natriumsalz über. In etwas eingengter Lösung nahm ich nun die Entbromung vor, die ganz so wie beim Dibromthiophen verläuft. Die letzten Reste von Brom sind blos schwieriger und nur durch Erwärmen ganz zu entfernen. Das Ende der Reaction zeigte die auch von Langer benützte Reaction an. (Diese Berichte XVII, 1568.)

Die vom Quecksilber abgossene Lösung, welche nun das thio-phensulfosaure Natron mit Kochsalz und Bromnatrium gemengt enthält, mit Salzsäure neutralisirt wurde zur Trockne gebracht und nach bekannter Art durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid in das entsprechende Sulfochlorid übergeführt. Um das gebildete Phosphoroxychlorid zu entfernen, wurde gelinde erhitzt, die Reaktionsmasse in Wasser gebracht und nachdem das Gemisch erkaltet war, mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung mit Knochenkohle entfärbt, getrocknet, liess nach dem Verdunsten einen krystallisirten weissen Körper zurück, mit dem charakteristischen Geruche der Sulfochloride. Die nähere Untersuchung ergab aber, dass dieser Körper kein einheitlicher war. Die gesammten Versuche wurden öfters wiederholt und ergaben folgendes Resultat:

In allen Fällen wurde ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt mit dem von J. Langer<sup>1)</sup> für

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1567.

das  $\beta$ -Thiophensulfochlorid angegebenen übereinstimmte ( $43-44^{\circ}$  C.). Dieser Schmelzpunkt änderte sich nicht beim Umkrystallisiren. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.1171 g der Substanz ergab 0.0907 g AgCl.

II. 0.1171 g ergaben 0.2906 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S—SO <sub>2</sub> Cl		Gefunden	
Cl	19.45	Cl	19.13 pCt.
S	35.06	S	34.75 »

In zwei Fällen der angestellten vier Versuche erhielt ich nebenbei auch einen in Nadeln krystallisirenden Körper mit dem charakteristischen Geruche der Sulfochloride, dessen Schmelzpunkt constant  $79-80^{\circ}$  C. war. Ich vermuthete ein isomeres Sulfochlorid oder ein Thiophendisulfochlorid, da die Pyroschwefelsäure in manchen Fällen, wenn nicht vorsichtig gearbeitet wird, Bromatome aus dem Molekül verdrängt. Wie ich schon erwähnt, erhielt ich einmal ein Disulfochlorid, dessen Schmelzpunkt bei  $148^{\circ}$  lag.

Die Analyse ergab aber diesmal ein anderes Resultat.

I. 0.0947 g Substanz ergab 0.2310 BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S—SO <sub>2</sub> Cl		Gefunden	
S	35.06	—	pCt.

Berechnet für C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S—(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>

S	34.16	—	»
---	-------	---	---

Berechnet für C<sub>4</sub>HS(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub>

S	33.62	33.50	»
---	-------	-------	---

Auch die Chlorbestimmung stimmte wenigstens annähernd für ein Trisulfochlorid; sie ergab 27.09 pCt., die Theorie fordert 28.06 pCt. Leider hatte ich nicht genügende Substanz, um die Analyse zu wiederholen.

Aus diesen Resultaten ist zu ersehen, dass im Tribromthiophen ein  $\beta$ -Platz frei ist, welcher dann durch die Sulfogruppe vertreten wird.

Ich beabsichtige nun, mir nochmals den bei  $79^{\circ}$  schmelzenden Körper zu verschaffen, um ihn genauer zu untersuchen. Jedenfalls ist die Beobachtung, dass die rauchende Schwefelsäure im Stande ist, Brom hinauszuerwerfen und dessen Stelle einzunehmen, der näheren Untersuchung werth.

Ferner beabsichtige ich noch, das Tribromthiophen zu nitriren.

Noch früher als diese Untersuchung begonnen wurde, hatte ich Gelegenheit, ebenfalls auf Veranlassung von Herrn Prof. V. Meyer zu untersuchen, ob Dinitrothiophen mit Kohlenwasserstoffen Doppel-

verbindungen giebt, wie sie mit dem gewöhnlichen Dinitrobenzol von Hepp<sup>1)</sup> dargestellt wurden.

Zu diesem Zwecke nahm ich vor allen andern Naphtalin in Angriff, brachte es in molekularem Verhältnisse mit Dinotrothiophen in Benzollösung, und liess nun das Lösungsmittel freiwillig verdunsten. Alsbald schied sich ein in sehr schönen langen gelben Nadeln krystallisirter Körper aus, der selbst nach öfterem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 50° C zeigte. Mit Wasser beim Kochen, mit Kali schon in der Kälte wird die Verbindung zerlegt. Isolirt man das Dinotrothiophen, so giebt es mit alkoholischen Kali die charakteristische Rothfärbung. Durch Sublimation lässt sich das Naphtalin austreiben. Unter dem Mikroskope erweist sich der Körper als eine durchaus einheitliche Verbindung. Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0.2291 g Substanz gab bei 717 mm Druck 17° C 20.2 cc Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_8 + C_4H_2S(NO_2)_2$	Gefunden
N 9.80	9.67 pCt.

Einen zweiten Versuch stellte ich mit Anthracen an, unter ganz denselben Bedingungen, wie beim Naphtalin. Allein hier erhielt ich erst nach öfterem Umkrystallisiren einen in Blättchen krystallisirenden Körper, der einen constanten Schmelzpunkt bei 162° C. zeigte.

Die Eigenschaften und Zersetzungen dieses Körpers sind denen des esteren ganz analog.

Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0.110 g Substanz ergab bei 704 mm Druck 20° C 9.00 cc Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{10} + C_4H_2S(NO_2)_2$	Gefunden
N 7.95	8.62 pCt.

Göttingen, Universitätslaboratorium, Juni 1885.

<sup>1)</sup> Bl. 30, 4.

**856. C. Scheibler: Ueber die Zusammensetzung und einige Eigenschaften der Raffinose.**

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 8. Juni.)

Im laufenden Jahrgange dieser Berichte, Seite 1409 habe ich eine Methode zur Gewinnung von Raffinose aus Rübenzucker und Rübenmelasse angegeben, nach welcher man mit Leichtigkeit grössere Mengen dieser interessanten Zuckerart, deren Kenntniss für die Zuckerindustriellen ganz besonders wichtig ist, erhalten kann.

Aus den (a. a. O.) erwähnten Zuckermengen vom Steffen'schen Verfahren gewann ich etwas über 45 g reine, aschenfreie Raffinose, welche mir zu den nachstehenden Versuchen dienten.

Gleichzeitig mit meinen Untersuchungen über Raffinose aus Rübenzucker habe ich entsprechende Parallelarbeiten mit der Gossypose von Böhm und Ritthausen<sup>1)</sup> ausgeführt, da mir grössere Mengen (über 200 g) derselben, die ich aus Baumwollensamenkuchen dargestellt hatte, zur Verfügung standen. Ich will nun gleich hier bemerken, dass sich die Zucker beider Quellen völlig gleich verhalten, also an deren Identität nicht länger gezweifelt werden kann.

Bei der Elementaranalyse der beiden Zucker wurden folgende Resultate erhalten:

a) Raffinose aus Rübenzucker.

0.2405 g lieferten 0.1562 g Wasser und 0.3210 g Kohlensäure.

b) Raffinose aus Baumwollensamenkuchen.

0.2282 g lieferten 0.1492 g Wasser und 0.3058 g Kohlensäure.

Diese Zahlen führen zu der einfachsten Formel  $C_6H_{14}O_7$ , welche verlangt:

	Berechnet		Gefunden	
			a	b
6 C	72	36.36	36.40	36.54 pCt.
14 H	14	7.07	7.17	7.26 »
7 O	112	56.57	—	— »
	198	100.00		

Loiseau, der die Raffinose im Jahre 1876 in Rübenmelassen zuerst fand<sup>2)</sup>, giebt ihr die verdreifachte Formel  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ , während Ritthausen, der den Zucker aus Baumwollensamen für Melitose hält, demselben die für letzteren Zucker aufgestellte, also nur verdoppelte Formel  $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$  beilegt. Beide Formeln unterscheiden sich in der procentischen Zusammensetzung nur durch die

<sup>1)</sup> Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. XIII, 52.

<sup>2)</sup> Compt. rend. Bd. 82, S. 1058.

Menge des in dem Zucker enthaltenen Krystallwassers, welche nach der Loiseau'schen Formel 15.15 pCt., nach der Formel für Melitose aber nur 13.64 pCt. beträgt. Man sollte nun glauben, dass die Frage: welche dieser Formeln die richtige sei?, sich leicht durch eine Bestimmung der Krystallwassermenge entscheiden lasse, man stösst hierbei aber auf unerwartete Schwierigkeiten. Ohne auf die Einzelheiten meiner zahlreichen Versuche in dieser Richtung hier näher einzugehen, will ich nur die Erfahrungen registriren, welche ich bei den Krystallwasser-Bestimmungen sammelte.

Entwässert man Raffinose aus Rübenzucker oder aus Baumwollensamen durch Austrocknen in der Wärme, und zwar zunächst bei einer Temperatur von etwa 85—90° C., um Schmelzung der Substanz zu vermeiden, so erhält man schon Wasserverluste, die meist über 13.64 pCt. hinausgehen; setzt man alsdann die Austrocknung bei gesteigerten Temperaturen fort, so findet zwar immerfort noch Gewichtsabnahme statt, aber einen der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  entsprechenden Wasserverlust von 15.15 pCt. erreicht man nur, wenn man bis zu einer Temperatur von etwa 120—125° C. erhitzt, wo dann aber gleichzeitig eine mehr oder weniger wahrnehmbare Gelb- bis Braunfärbung des Trockenrückstandes eintritt. Bei einem Gewichtsverlust von 14.5 bis 14.9 pCt. war immer schon eine deutliche Veränderung eingetreten. Dass diese nicht allein aus einer Entfernung des eigentlichen Krystallwassers, sondern aus einer Wasserabspaltung aus dem Zuckermolekül besteht, konnte dann jedesmal dadurch constatirt werden, dass der Trockenrückstand nach dem Auflösen in Wasser aus Fehling'scher Kupferlösung mehr oder weniger Kupferoxydul ausschied, was bei unveränderter Raffinose nicht stattfindet. Die Veränderung der Raffinose durch Wasserabgabe aus dem Zuckermolekül, welche als Caramelisirung anzusehen ist, findet schon bald über 100° C. statt; die Raffinose unterscheidet sich also von dem Rohrzucker wesentlich dadurch, dass jene viel früher und leichter Caramelisirung erleidet als der Rohrzucker, bei welchem erst über 160° diese Veränderung eintritt.

Die Austrocknung der Raffinose in der Weise zu bewirken, dass man sie sogleich der Wärme aussetzt, führt daher nicht zum richtigen Ziele, denn man erhält alsdann entweder einerseits Werthe, die über 13.64 pCt. hinausgehen, oder andererseits solche, die 15.15 pCt. nicht ohne tiefere Zersetzung der Substanz erreichen. Offenbar liegt der Grund dieser Erscheinung in der leichten partiellen Schmelzbarkeit der krystallisirten Raffinose, wobei ein kleiner Theil des Krystallwassers mechanisch so eingeschlossen bleibt, dass er nicht mehr zu entweichen vermag.

Der Umstand, dass die Raffinose beim Austrocknen in der Wärme niemals Zahlen liefert, welche 15.15 pCt. erreichen, ohne dass gleichzeitig eine merkbare Caramelisirung eintritt, hat mich bis vor Kurzem in

dem Glauben erhalten, dass der Raffinose die Formel  $C_{12}H_{22}O_{11} + 3 H_2O$  gebühre. Es gelingt aber in anderer Weise der Raffinose genau 15.15 pCt. Wasser zu entziehen, ohne dass der Trockenrückstand sich gefärbt erweist, oder sich mit Alkalien bräunt und aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul abscheidet.

Die Raffinose aus Rübenzucker sowohl als die aus Baumwollensamen verliert nämlich ihr Krystallwasser auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in der Luftleere über Schwefelsäure und zwar wurden so im Laufe von 14 bis 16 Tagen Wasserverluste bis zu 13 pCt. und darüber gefunden. Wenn man alsdann die in der Luftleere vorgetrocknete Substanz demnächst im Wasserbade bis zum constanten Gewicht völlig austrocknet, so ergeben sich schon für Temperaturen unter  $100^{\circ} C$ . Zahlen, welche genau der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11} + 5 H_2O$  entsprechen und der Rückstand giebt nunmehr bei höheren Temperaturen erst dann wieder Wasser ab, wenn er sich gelb oder bräunlich zu färben, also zu zersetzen anfängt. Von den verschiedenen in dieser Weise ausgeführten Wasserbestimmungen mögen nur die folgenden hier einen Platz finden.

a) Raffinose aus Rübenzucker.

0.8868 g Substanz verloren bei Luftleere über Schwefelsäure nach 16 Tagen 0.1218 = 13.73 pCt. Wasser. Demnächst entwichen noch im Wasserbade 0.0124 g Wasser oder 1.40 pCt; im Ganzen also 15.13 pCt.

b) Raffinose aus Baumwollensamen.

1.0222 g verloren in der Luftleere zunächst 0.1370 g und darauf im Wasserbade noch 0.0182 g; im Ganzen also 0.1552 g oder 15.18 pCt. Wasser.

Diesen Bestimmungen zufolge gebührt also der Raffinose sowohl als der Gossypose die Formel  $C_{12}H_{22}O_{11} + 5 H_2O$ .

Optisches Verhalten. Die Raffinose dreht rechts und zwar stärker als der Rohrzucker. Loiseau giebt an, dass ihr eine Rotation von 159 zukomme, wenn man die des Rohrzuckers zu 100 setzt. Hieraus würde sich  $\alpha_D = + 105.5$  berechnen. Aus den Angaben, die Ritthausen über die Drehung des Zuckers aus Baumwollensamen gemacht hat, berechnet sich  $\alpha_D = + 104.4$ .

Ich selbst finde für die Drehung etwas kleinere Werthe.

I. Raffinose aus Rübenzucker.

a) Eine Auflösung von 5 g zu einem Volum von 50 ccm bei  $17\frac{1}{2}^{\circ} C$  in Wasser gelöst, zeigte in einem Soleil-Scheibler'schen Apparat bei einer Rohrlänge von 200 mm im Mittel mehrerer Ablesungen eine Drehung von  $+ 60.0^{\circ}$ , woraus  $\alpha_D = + 103.74$  folgt.

b) Eine wässrige Auflösung von 7.5 g Raffinose zu einem Volum von 50 ccm zeigte bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$  ein spezifisches Gewicht = 1.0495 und ergab eine Ablenkung von  $+90.2^{\circ}$ , entsprechend  $\alpha_D = +103.97$ .

c) Eine Auflösung von 5 g Raffinose in 75 procentigem Alkohol zu 50 ccm Volum bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$  drehte  $60.1^{\circ}$ , woraus sich  $\alpha_D = 103.9$  für die alkoholische Lösung ergibt.

## II. Raffinose aus Baumwollsesamen.

a) 5 g des Zuckers mit Wasser zu 100 ccm aufgelöst zeigten bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$  unter Anwendung eines Rohres von 220 mm Länge eine Ablenkung von  $+33.1^{\circ}$ , woraus  $\alpha_D = +104.0$  folgt.

b) 5 g ebenso zu 50 ccm gelöst, ergeben unter gleichen Umständen  $+66.1^{\circ}$  Ablenkung, mithin  $\alpha_D = +103.9$ .

c) 8 g mit Wasser zu 50 ccm gelöst; Rohrlänge 200 mm; Temperatur  $17\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$ , Ablesung  $+96.2^{\circ}$ ; mithin  $\alpha_D = +103.95$ .

Den vorstehenden Bestimmungen gemäss wird man für Raffinose die spezifische Drehung  $\alpha_D = +103.9$  bis  $104$  oder  $\alpha_j = +114.6$  setzen müssen. Tollens fand<sup>1)</sup> allerdings für nicht ganz aschenfreien Zucker auch nur  $\alpha_D = +102.5$  bis  $103$ ; also ebenfalls niedrigere Werthe als die früheren Forscher.

Inversion. Am 25. März d. J. wurde eine wässrige Lösung dargestellt, welche in einem Volum von 50 ccm 5 g Raffinose aus Baumwollsesamen und 1 g concentrirter Schwefelsäure enthielt, welche letztere vorher mit Wasser verdünnt und wieder erkaltet war. Mit dieser Lösung wurde eine gläserne Beobachtungsröhre (Inversionsröhre) von 220 mm Länge angefüllt und das seitliche Einfüllrohr so verschlossen, dass eine Verdunstung nicht stattfinden konnte. Die Beobachtungsröhre verblieb in einem Zimmer, dessen Temperatur während der ganzen Beobachtungszeit fast nicht über  $17-18^{\circ}\text{C}$  stieg. Die Drehung wurde täglich beobachtet; sie nahm anfangs rasch, späterhin langsamer ab und am 3. und 4. April konnte eine Abnahme nicht mehr constatirt werden. Die nunmehr sorgfältig bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$  festgestellte Drehung betrug  $+33.3^{\circ}$ , woraus  $\alpha_D = +52.3$  folgt. Als die Beobachtungsröhre darauf mässig erwärmt wurde, zeigte sich, dass die Drehung mit zunehmender Erwärmung bemerkenswerth abnahm; genaue Messungen über die Grösse der Drehungsabnahme bei der Erwärmung habe ich jedoch zunächst nicht angestellt, weil ich beabsichtige diesen Einfluss zum Gegenstand einer besonderen Arbeit zu machen. Für jetzt mag es genügen hervorzuheben, dass Temperatureinflüsse, welche auf die Drehung reiner Raffinoselösungen ohne wesentliche Einwirkung sind, bei invertirter Raffinose sehr in Betracht gezogen werden müssen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, S. 26.

b) Etwas andere Resultate erhielt ich bei der Inversion der Raffinose mit Schwefelsäure in der Wärme. Es wurde eine grössere Menge des Zuckers aus Baumwollensamen in Arbeit genommen, um am Schlusse der Beobachtungen die Producte der Inversion näher untersuchen zu können. Es wurden 50 g Raffinose mit 10 g vorher verdünnter Schwefelsäure mit Wasser zu einem Volum von 500 ccm gelöst, das Gewicht des Kolbens nebst Inhalt genau festgestellt und der Kolben darauf in ein Wasserbad gesenkt, dessen Temperatur genau auf  $+60^{\circ}\text{C}$ . regulirt blieb. Nach jeder Erwärmung wurde der Kolben abgekühlt und das ursprüngliche Gewicht desselben, wie vor dem Einsenken in das Wasserbad, jedesmal wieder durch Zutropfen von Wasser hergestellt, umgeschüttelt, eine Beobachtungsröhre mit der 10 procentigen Zuckerlösung angefüllt und die Ablenkung bestimmt. Diese Lösung, welche vor der Inversion in der 220 mm Röhre eine Drehung von  $\alpha_D = 103.9$  hätte zeigen müssen, ergab jetzt folgende Werthe:

No. der Beobachtung	Dauer der Erwärmung	Drehung bei $t^{\circ}\text{C}$ .	$\alpha_D =$
1.	3 Stunden	+ 33.8 bei $17^{\circ}$	+ 53.2
2.	noch 2 „	+ 32.8 „ $17^{\circ}$	+ 51.1
3.	„ $2\frac{1}{2}$ „	+ 32.0 „ $18^{\circ}$	+ 50.3
4.	„ $2\frac{1}{2}$ „	+ 31.0 „ $16^{\circ}$	+ 48.7
5.	„ 3 „	+ 30.3 „ $17\frac{1}{2}^{\circ}$	+ 47.6
6.	„ 3 „	+ 29.7 „ $17^{\circ}$	+ 46.7
7.	„ $3\frac{1}{2}$ „	+ 28.9 „ $17\frac{1}{2}^{\circ}$	+ 45.2

Bei der Beobachtung No. 6 hatte die Lösung bereits eine deutliche Gelbfärbung angenommen, welche bei No. 7 noch mehr hervortrat, weshalb die Versuchsreihe nicht weiter fortgesetzt wurde.

c) Eine 10 procentige Lösung von Raffinose aus Rübenzucker, welche ebenso dargestellt und mit welcher genau so verfahren wurde, wie beim Inversionsversuch a zeigte nach 16 tägiger Dauer eine Drehung von  $33.5^{\circ}$  bei  $19^{\circ}\text{C}$ .; mithin  $\alpha_D = +52.7$ .

Aus diesen Inversionsresultaten geht hervor, dass die Drehungsabnahme, welche die Raffinose bei der Einwirkung von Schwefelsäure in der Wärme erleidet, etwas stärker ist, als die bei mittlerer Lufttemperatur eintretende. Auch zeigt sich, dass die Inversion, welche anfangs sogleich von  $\alpha_D = +103.9$  auf 53.3, also sehr rasch sank, von da ab nur langsam um kleine Grössen abnimmt. Nun scheint mir, dass diese letzteren Abnahmen weniger einer noch nicht vollendeten Inversion, als vielmehr einer weiteren Veränderung der In-



versionsproducte entspringen, welche wahrscheinlich in einer Bildung von Lävulinsäure besteht, was ich nicht näher untersucht habe.

Die bei dem Inversionsversuch b verbleibende Flüssigkeit wurde zur Entfernung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt behandelt und eingedampft. Es resultirte ein dicker Syrup, aus welchem ich bisher trotz zahlreicher dahin gerichteter Bemühungen keine krystallisirten Zuckerarten erhalten konnte. Ich hoffe jedoch, dass das Studium der Phenylhydrazinverbindungen dieser Zucker einigen Aufschluss geben wird, worüber ich dann unter Aufzählung aller anderen Bestrebungen berichten werde.

Indem ich hiermit den Bericht über die von mir bisher ausgeführten Versuche schliesse, sei es mir gestattet, noch einige Bemerkungen anzuführen, die mir für die Rübenzuckerfabrikation in praktischer Richtung von Interesse zu sein scheinen. Es muss zunächst befremden, dass der Rübensaft, der seit vielen Jahren von zahlreichen, tüchtigen Chemikern zum Gegenstand der Forschung gemacht ist, noch ein so gut charakterisirtes Kohlehydrat wie die Raffinose verborgen in sich einschliesst, und dass man bis vor Kurzem nur das Wenige darüber wusste, was Loiseau 1876 veröffentlichte. Der Grund dafür liegt offenbar in dem Verhalten der Raffinose, besonders gegen Lösungsmittel, ein Verhalten, welches sich nur wenig von dem des Rohrzuckers unterscheidet. Man folgerte zwar aus zahlreichen Erscheinungen, dass in den Rübensäften ausser Rohrzucker noch ein anderer stark rechtsdrehender Körper enthalten sein müsse, vermochte aber nicht denselben zu isoliren. Die Frage nach diesem Körper ist jetzt gelöst, da man ihn nun jederzeit aus den Zuckersäften wird abscheiden können. Die weitere Frage bleibt nur die: präexistirt die Raffinose schon als ein normaler Bestandtheil in den Rüben selbst von Hause aus, oder entsteht sie erst in den Rüben durch Lageru derselben, oder entsteht sie vielleicht durch eine Umwandlung des Rohrzuckers bei den Eingriffen von Agentien während der Verarbeitung der Rübensäfte oder bei der Raffination des Rübenzuckers? Dem Entdecker Loiseau scheint das letztere vorgeschwebt zu haben, da er dies Kohlehydrat mit »Raffinose« bezeichnete. Es scheint mir nun ausser allem Zweifel zu stehen, dass die Raffinose ein normaler Bestandtheil aller Zuckerrüben ist, dass aber die Menge der Raffinose je nach der Rübenvarietät, vielleicht auch je nach sonstigen Wachstumsbedingungen, mehr oder weniger gross ist, was schon die nächste Zeit näher feststellen dürfte. Dass die Raffinose ein normaler Bestandtheil der Rüben ist, dafür scheinen mir folgende Thatsachen zu sprechen. Zunächst ist es der pflanzenphysiologisch gewiss sehr bemerkenswerthe Umstand, dass Böhm sowohl als Ritthausen und Weger<sup>1)</sup> in den Baumwollensamen-

<sup>1)</sup> Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie Bd. XIII, S. 105.

rückständen neben Raffinose ebenfalls noch Betaïn, welches ich 1866 in den Zuckerrüben entdeckte, aufgefunden haben, ein Vorkommen, welches jedenfalls nicht einem Zufall zuzuschreiben ist, sondern eine tiefere Beziehung beider Stoffe zu einander vermuthen lässt.

Eine weitere Stütze für meine Anschauung erblicke ich in den Veränderungen, welche die Rüben beim Aufbewahren in Mieten erleiden. Die Raffinose wird schon durch einfache Erwärmung bei einer Temperatur in der Höhe von 100° invertirt, oder so verändert, dass sie aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul abscheidet und sich mit Alkalien stark bräunt; sie ist also nicht so beständig wie der Rohzucker und wird viel früher eine Veränderung erleiden als dieser.

Mit dieser Veränderung nimmt die Polarisation ab, während sie zunehmen müsste, wenn sich die Raffinose erst aus dem Rohrzucker bildete. Nun weiss man aber, dass die Polarisation der Rüben beim Lagern im Winter abnimmt, dass deren Säfte Kupferlösung reduciren und sich bei der Scheidung mit Kalk dunkel färben. Die Dunkel-färbung einer invertirten Raffinoselösung ist eine ganz bemerkenswerthe und sie ist unter gleichen Umständen eine viel stärkere, als die von gewöhnlichem Invertzucker. Somit glaube ich, dass die Erscheinungen, welche sich bei alterirten Rüben zeigen und welche man bisher durch die Bildung von gewöhnlichem Invertzucker erklärt hat, sich fernerhin viel besser aus dem Verhalten der Raffinose werden erklären lassen. Rüben werden sich daher um so rascher und leichter in den Mieten verändern, je reicher an Raffinose sie sind. Ich zweifle nicht, dass gewisse Rübenvarietäten, namentlich die hochpolarisirenden, einen besonderen Reichthum an Raffinose besitzen; man weiss aber, dass gerade die hochpolarisirenden Rüben sich in den Mieten schlecht halten. Solche hochpolarisirenden Rüben pflegt man saftarm zu nennen, weil die Zuckerausbeute aus denselben nicht völlig ihrer hohen Polarisation entspricht; aber zukünftige Untersuchungen dürften lehren, dass nicht Saftarmuth, sondern Raffinosereichthum die hohe Polarisation solcher Rüben bedingt. (Hierher gehören vielleicht die Vilmorinrüben.) Wenn meine Ansicht richtig ist, so würden die Bestrebungen der Rübenzüchter, welche darauf abzielen, immer höher polarisirende Rüben zu cultiviren, von einem gewissen Punkte ab nicht ohne Bedenken sein und es wäre dann in der That, wenn ich mir hier ein Wortspiel erlauben darf, instinctiv das Richtige dadurch getroffen, dass man einen Rübenbestandtheil, den der Rübenzüchter mit eben so viel Ausdauer als grossem Raffinement in die Rübe hineingezüchtet hat, auch mit dem Namen »Raffinose« belegt hat.

Noch eine andere Erscheinung aus der Praxis der Rübenzuckerindustrie lässt sich jetzt aus dem Verhalten der Raffinose leicht erklären. Die Chemiker dieser Industrie, zumal die Handelschemiker, welche viele Zuckerproben untersucht haben, werden wissen, dass

manche Zucker (namentlich Nachproducte), welche alkalisch reagiren und keine oder nur eine geringe Reaction gegen Kupferlösung zeigen, bei der Wasserbestimmung durch Austrocknen bei 100° sich stark braun färben und dabei einen so hohen procentischen Gehalt an Wasser ergeben, wie man ihn nach dem äussern Ansehen oder nach dem Gefühl (Griff) nicht erwarten würde, sowie, dass die erhaltenen braunen Trockenrückstände darauf ganz erheblich Kupferoxydul aus der Kupferlösung fällen. Ich habe diese Erscheinung in den Jahren 1859 bis 1869, während welcher Zeit ich weit über 20000 Zuckerproben analysirte, sehr oft beobachtet und nicht erklären können. Aus dem Verhalten der Raffinose erklärt sie sich jetzt leicht, und ich bezweifle nicht, dass sich eine recht brauchbare qualitative Prüfung auf raffinosehaltige Zucker dadurch einbürgern wird, dass man dieselben vor und nach dem Erhitzen auf oder über 100° C. auf ihre Einwirkung gegen Kupferlösung untersucht, unter gleichzeitiger Beachtung, ob sie sich beim Erhitzen stark bräunen.

Ob die Raffinose mit der Melitose identisch ist, muss vorläufig noch dahingestellt bleiben, und bis dahin ist auch die Entscheidung darüber auszusetzen, welcher Name für diese Zuckerart in Zukunft zu gebrauchen ist.<sup>1)</sup> Auf jeden Fall ist es aber sehr erwünscht, dass die ebenso barbarische, als höchst unwissenschaftliche Bezeichnung »Pluszucker«, welche für Raffinose vorgeschlagen und schon hin und wieder gebraucht worden ist, sich nicht einbürgert.

Da der Raffinose, wie aus Vorstehendem hervorgeht, eine Formel zukommt, welche 18C enthält, so gehört dieser Zucker einer bis jetzt noch nicht vertretenen Classe an, welche man, entsprechend meinem früheren Vorschlage<sup>2)</sup> als »Triose«-Zuckerarten bezeichnen kann. Ich habe vorläufig den Namen Raffinotriose noch vermieden, weil es noch nicht feststeht, ob nicht etwa die Bezeichnung Melitriose als die ältere und berechtigtere zu wählen ist.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ich habe schon vor längerer Zeit durch Vermittelung des auswärtigen Amtes des deutschen Reiches und der betreffenden Consulate Schritte gethan, um in den Besitz von Melitosemanna aus Australien zu kommen und hoffe, bald in der Lage zu sein, die Frage wegen der Identität der Raffinose mit der Melitose zu entscheiden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 646.

<sup>3)</sup> In Betreff der Eintheilung der Zucker in eine »Ose-« und eine »Biose-« Gruppe, möchte ich übrigens noch bei diesem Anlass zur Ergänzung meines Vorschlages, als charakteristische Merkmale für letztere Gruppe darauf aufmerksam machen:

»dass zur Zeit noch kein Zucker der Biose-Gruppe bekannt ist, der links dreht, und dass die Zucker dieser Gruppe nicht befähigt sind, sich mit Phenylhydrazin zu verbinden.«

## 357. Alex. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

(Fünfte Mittheilung.)

[Aus dem unorgan. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

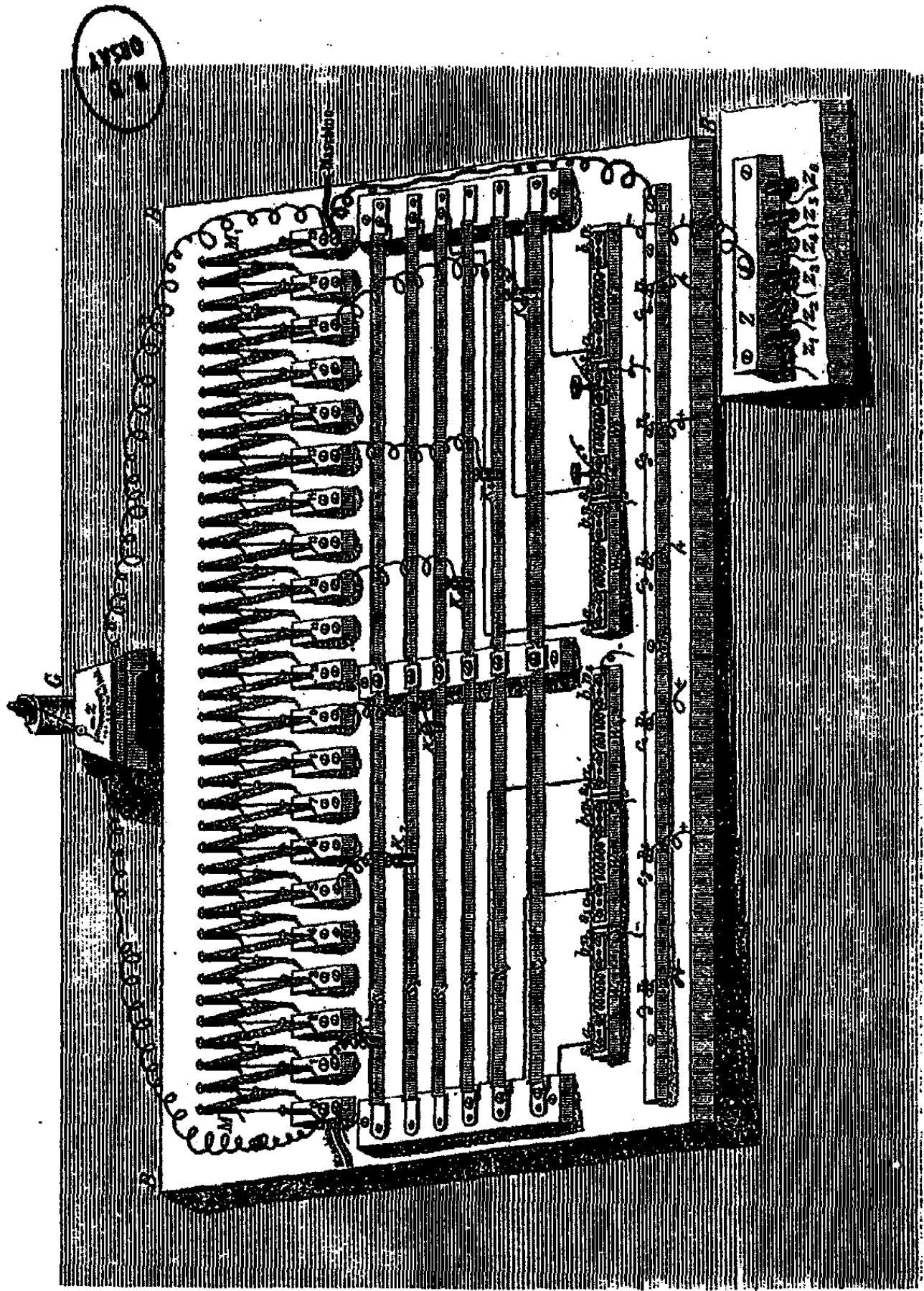
Die Ausführung von quantitativen Analysen durch Elektrolyse mit Hilfe von galvanischen Elementen hat für ein Laboratorium, in welchem täglich eine grössere Anzahl derartiger Arbeiten ausgeführt werden, viel missliches, da die Instandsetzung und Instandhaltung der Batterien den Laboratoriumsdiener stark in Anspruch nimmt. Auch sind die Ausgaben für Säuren und Zink nicht unbeträchtlich. Aus diesen Gründen benutze ich, wie ich bereits früher mittheilte<sup>1)</sup>, zu dem gedachten Zwecke schon seit mehreren Jahren eine kleine Siemens'sche magnet-elektrische Maschine. Mit Hilfe derselben und der früher beschriebenen Vorrichtung kann man eine grössere Anzahl gleichartiger Bestimmungen oder Trennungen, welche annähernd gleiche Stromstärken erfordern, neben einander ausführen. Hiernach ist die Maschine nicht anwendbar, wenn es sich beispielweise darum handelt, neben mehreren Eisen-, Nickel- oder Kobaltbestimmungen, auch Antimon-, Kupfer-, Cadmium- oder Platinbestimmungen auszuführen, da letztere eine bedeutend geringere Stromstärke verlangen, als die ersteren.

Es hat nun die Firma Siemens & Halske in Berlin für das hiesige chemische Laboratorium eine Einrichtung construirt, welche gestattet, eine grössere Anzahl von Versuchen verschiedenster Art gleichzeitig zu betreiben, ohne dass die Versuche sich gegenseitig stören. Die Wirkung der Einrichtung beruht im wesentlichen darauf, dass der Hauptstrom der Maschine durch einen künstlichen Widerstand von Messingsieb mit vielen Unterabtheilungen geschickt und die Polspannung der Maschine constant erhalten wird; es herrscht dann an jeder Unterabtheilung eine bestimmte constante Spannung, welche unverändert bleibt, wenn an derselben ein Zweigstrom von verhältnissmässig geringer Stärke angelegt wird, welcher einen Versuch speist.

Ehe ich die Einzelheiten der gedachten Einrichtungen erläutere, muss ich vorausschicken, dass der Strom mittelst einer Siemens'schen Dynamomaschine (Modell C<sub>6</sub>) erzeugt wird, welche bei 1000 Umdrehungen in der Minute bis 60 Ampère Stromstärke, bei 10 Volt Polspannung liefert. Der Arbeitsverbrauch der Maschine beträgt etwas mehr als 1 Pferdekraft.

Um die Polspannung während des Betriebs der Maschine kontrolliren zu können, dient ein Spannungsmesser oder ein anderes In-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2468.



strument, welches die Spannung unmittelbar anzeigt. In nebenstehender Figur ist der mit  $G$  bezeichnete Stromzeiger mit den beiden Enden des Messingwiderstandes  $MM_1$  verbunden.

Nach den Mittheilungen von Siemens & Halske, welche ich wörtlich wiedergebe, wird der gedachte Zweck der Einrichtung im Wesentlichen dadurch erreicht, dass weitaus der grösste Theil des Maschinenstroms durch einen constanten Messingsieb-Widerstand geschickt wird, und die einzelnen Versuchsbäder nur verhältnissmässig kleine Zweigströme erhalten, deren Intensität durch Verbindung mit verschiedenen Stellen des Messingsieb-Widerstandes in für jeden Versuch unabhängiger Weise variirt werden kann.

Die Dynamomaschine wird durch kurze, kräftige Leitungen mit den Enden des zickzackförmig ausgespannten Messingwiderstandes  $MM_1$  verbunden. Mit denselben Enden des Widerstandes ist mit dünneren Zuleitungen ein Instrument verbunden, welches die Spannung am Widerstand unmittelbar anzeigt. Der Maschinenwärter hat dafür zu sorgen, dass dieses Instrument stets dieselbe Spannung anzeigt, d. h. die Geschwindigkeit der Maschine constant bleibt. Beträgt die Spannung an den Enden des Widerstandes z. B. 6 Volt und besteht ferner der Widerstand aus 24 gleichen Theilen, deren Enden an Klemmen geführt sind, so beträgt die Spannungsdifferenz zwischen je 2 auf einander folgenden Klemmen  $\frac{6}{24} = \frac{1}{4}$  Volt; wird die Spannung an der ersten Klemme mit 0 bezeichnet, so betragen die Spannungen an den folgenden Klemmen  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{2}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ , 1,  $\frac{5}{4}$  u. s. w. Volt, das ganze Intervall von 6 Volt wird dadurch in Unterabtheilungen von je  $\frac{1}{4}$  Volt getheilt.

Wird nun zwischen irgend 2 Klemmen ein elektrolytischer Versuch eingeschaltet, dessen Stromstärke klein ist im Verhältniss zu dem im Messingwiderstand circulirenden Strom, so werden die Spannungen an den Klemmen durch diesen Versuch nicht wesentlich geändert; man kann also diesen Versuch zwischen beliebigen Klemmen einschalten, ohne im Hauptstromkreis etwas zu ändern; auch die Einschaltung von einer Anzahl verschiedener Versuche ändert die Klemmenspannung nicht beträchtlich und die Spannung an einem einzelnen Versuch lässt sich beliebig ändern, ohne dass die übrigen Versuche davon beeinflusst werden.

Bei der von mir benutzten Einrichtung ist der Messingsieb-Widerstand in 20 gleiche Theile, welche in nebenstehender Figur mit 1, 2, 3, 4 u. s. w. bezeichnet sind, getheilt. Wie ich bereits erwähnte, liefert meine Maschine bei 1000 Umdrehungen bis 60 Ampère Stromstärke bei 10 Volt Polspannung. Von den 60 Ampère Stromstärke werden circa 40 Ampère durch den Widerstand geleitet, so dass der Rest von 20 Ampère für die elektrolytischen Versuche übrig bleiben. Die Spannungsdifferenz zwischen je zwei aufeinander folgenden Klemmen

beträgt  $\frac{10}{20} = \frac{1}{2}$  Volt. Die Spannung an der mit 19 bezeichneten Klemme ist demnach gleich  $\frac{1}{2}$ , an der Klemme 18 = 1, an 17 =  $1\frac{1}{2}$ , an 16 = 2... , an 0 = 10 Volt.

Der Maschinenstrom tritt bei der mit 0 bezeichneten Klemme durch ein starkes Kupferseil ein und an der mit 20 bezeichneten Klemme aus. Auf dem Montagebrett *BBBB* sind sechs eiserne, verzinkte T-Schienen, mit  $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6$  bezeichnet, ferner 6 Neusilber-Widerstände von 0.1 Ohm (um die Stromstärke in jedem einzelnen Versuche bestimmen zu können), mit  $W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_6$  bezeichnet, und die Messingschiene  $M_2$  befestigt. Schiene  $S_1$  steht mit  $W_1$ ,  $S_2$  mit  $W_2$ ,  $S_3$  mit  $W_3$ ,  $S_4$  mit  $W_4$ ,  $S_5$  mit  $W_5$  und  $S_6$  mit  $W_6$  mit Hilfe eines dünneren Drahtes in leitender Verbindung. Man kann nun mittelst der auf den Schienen aufgeschraubten Messingköpfe  $K_1, K_2$  u. s. w. die Verbindung dieser mit den Klemmschrauben 1, 2, 3 u. s. w. bewirken. Wenn man die Einrichtung, wie die Abbildung zeigt, benutzt und in der Weise eintheilt, dass die Klemmen 1, 2 oder 3 mit Schiene  $S_1$ , 4, 5 oder 6 mit  $S_2$ , 7, 8 oder 9 mit  $S_3$ , 10, 11 oder 12 mit  $S_4$ , 13, 14, 15 oder 16 mit  $S_5$  und eine der übrigen mit der letzten Schiene in Verbindung gesetzt werden, so ist bei dieser Anordnung die grösste Stromintensität bei  $W_1$  und die geringste bei  $W_6$ . Selbstverständlich kann indess jede Schiene mit jeder Klemme verbunden werden.

Zur Ausführung von Elektrolysen werden nun die zu elektrolysirenden Flüssigkeiten bezw. die dieselben enthaltenden Platinschalen mit einem Pol (negativen)  $n_1$  oder  $n_2, n_3$  u. s. w. (an den Widerstand  $W_1$  oder  $W_2, W_3$  u. s. w.) und mit dem anderen (positiven) Pol,  $p_1$  oder  $p_2, p_3$  u. s. w. an die Messingschiene  $M_2$  gelegt, je nachdem also der betreffende Versuch eine grössere oder geringere Stromintensität erfordert.

Man kann nun, wie auch die weiter unten angeführten Belege zeigen, an  $W_1$  oder  $W_2$  u. s. w., bezw.  $p_1, p_2$  u. s. w., mehrere Versuche mit gleicher Stromintensität anlegen. Um die Verbindung mit den Platinschalen bequemer vermitteln zu können, setzt man z. B.  $n_1$  und  $p_1$  mit einem Messingstab  $Z$  (auf der Abbildung ist nur die Verbindung mit  $p_1$  ausgeführt), auf welchem eine Anzahl von Schraubenköpfen  $z_1, z_2, z_3$  u. s. w. befestigt sind, in Verbindung.

An jeder Schale kann Spannung und Stromstärke gemessen werden. Soll z. B. bei  $W_2$  die Spannung an der Schale gemessen werden, so sind die zum Galvanometer führenden Stöpsel bei  $b_2$  und  $c_2$  einzusetzen; durch Einstecken der Stöpsel bei  $a_2$  und  $b_2$  lässt sich die Spannung an dem Widerstand bestimmen, aus welcher durch Multiplication mit 10 die Stromstärke in Ampère sich ergibt, welche in dem Versuch  $W_2$  herrscht.



Um die Wirksamkeit der beschriebenen Einrichtung zu prüfen, wurde zunächst mittelst des Torsionsgalvanometers die Polspannung an den einzelnen Stellen des Messingwiderstandes gemessen. Ueber die erhaltenen Resultate giebt die folgende Tabelle Aufschluss.

Widerstand bezeichnet	verbunden mit:	Klemme bezeichnet
$W_1$	1	10.3
»	2	9.9
»	3	9.4
$W_2$	4	8.95
»	5	8.8
»	6	7.75
$W_3$	7	7.2
»	8	6.65
»	9	5.95
$W_4$	10	5.5
»	11	5.05
»	12	4.5
$W_5$	13	4.0
»	14	3.45
»	15	2.85
»	16	2.30
$W_6$	17	1.70
»	18	1.10
»	19	0.56
»	20	0.007

Zur Messung der Stromstärke an den Klemmen 1 bis 20 mit dem Torsionsgalvanometer wurde eine Zelle mit 150 cem 15procentiger Kupfersulfatlösung unter Anwendung einer Kupferelektrode benutzt<sup>1)</sup> und die Zelle an dem Widerstand  $W_6$  (zwischen  $n_6$  und  $p_6$ ) eingeschaltet. Es wurden nun mit der Schiene  $S_6$  successiv alle Klemmen (1 bis 20) verbunden und der Ausschlag am Galvanometer abgelesen, während die Stöpsel sich bei  $a_6$  und  $b_6$  befanden. Nach dieser Ablesung wurde noch bei jeder Klemme die Polspannung an der Zelle durch Stöpselung bei  $b_6$  und  $c_6$  gemessen. Um den Gang der Maschine während der Versuchsdauer zu controlliren<sup>2)</sup>, wurde  $p_1$  und  $n_1$  an dem Widerstand  $W_1$  durch einen Rheostaten geschlossen und durch Stöpselung bei  $b_1$  und  $c_1$  die Polspannung an Klemme 1 (durch Verbindung mit der Schiene  $S_1$ ) bestimmt.

<sup>1)</sup> Als Zelle diente eine Platinschale von 9 cm Durchmesser und als positive Elektrode ein rundes Kupferblech (von der Form der früher beschriebenen Platinelektroden) von 6 cm Durchmesser und 2 mm Dicke. Der Abstand der Elektroden betrug 2.5 cm.

<sup>2)</sup> Die Dynamomaschine soll in der Folge mit einem kleinen Gasmotor betrieben werden.



Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle unter der Rubrik I verzeichnet.

Eine zweite Versuchsreihe bezweckte die Stromstärken aus dem ausgeschiedenen Kupfer zu berechnen. In sechs möglichst gleiche Platinschalen wurden je 150 ccm 15 procentiger Kupfersulfatlösung gegeben und mit Hilfe von Kupferelektroden (vergl. Anmerkung 1, S. 1791) in gleichen Zeiträumen verschiedene Kupfermengen ausgeschieden. Diese Versuche wurden in drei Serien ausgeführt und zwar sind gleichzeitig angestellt: I, IV, VIII, XII, XVI, XIX, ferner II, V, IX, XIII, XVII, XX und III, VI, X, XI, XIV, XVIII.

Unter der Rubrik II bezeichnet A die aus den Kupfermengen berechneten Stromstärken, B einige am Torsionsgalvanometer gemessene Stromstärken und C die gleichzeitig gemessenen Polspannungen.

	Rubrik I			Rubrik II		
	Ampère	Volt (am Bade)	Volt Maschine	A Ampère	B Ampère	C Volt
Klemme I	18.018	7.90	10.9	15.97	—	9.2
» II	15.352	7.40	9.9	14.04	—	9.0
» III	13.231	7.10	10.1	10.86	10.8	7.9
» IV	11.615	6.65	10.1	8.87	—	7.4
» V	10.302	6.35	10.3	8.00	—	7.1
» VI	9.595	6.01	10.4	6.04	—	5.5
» VII	8.383	5.71	10.5	—	—	—
» VIII	6.565	5.30	10.6	4.97	—	5.0
» IX	5.757	5.10	10.6	4.21	3.8	4.5
» X	4.747	4.70	11.1	4.03	—	3.8
» XI	4.040	4.25	10.9	3.75	3.7	3.1
» XII	3.838	3.80	11.0	3.54	—	2.9
» XIII	3.535	3.40	10.9	3.47	—	2.5
» XIV	3.080	2.85	10.9	3.09	2.7	2.3
» XV	2.520	2.40	11.05	—	—	—
» XVI	2.120	1.90	11.0	1.85	—	1.2
» XVII	1.560	1.50	11.0	1.85	—	1.05
» XVIII	0.759	0.89	10.9	0.76	0.605	0.6
» XIX	0.396	0.29	11.0	0.54	—	0.36
» XX	0.000	0.007	11.1	0.00	—	0.007

Folgende 16 Versuche wurden gleichzeitig unter denselben Verhältnissen wie vorhin, angestellt. Die unter A aufgeführten Zahlen bezeichnen die in 6.5 Minuten ausgeschiedenen Kupfermengen, unter B sind die gemessenen Polspannungen verzeichnet. Die mit } umschlossenen Zellen waren neben einander verbunden.

	A	B
Klemme I	0.7616 g Kupfer	
an $W_1$	0.7415 » »	7.1
	0.8236 » »	

	A	B
Klemme IV an $W_2$	0.6021 g Kupfer 0.5716 » 0.4788 »	5.3
Klemme VIII an $W_3$	0.4155 » 0.3510 » 0.3535 »	3.3
Klemme XII an $W_4$	0.2648 » 0.2963 » 0.2652 »	1.8
Klemme XVI an $W_5$	0.1435 » 0.1470 »	0.9
Klemme XIX an $W_6$	0.0363 » 0.0260 »	0.23

Um ein Urtheil über den Werth der Einrichtung zu Zwecken der quantitativen Analyse zu ermöglichen, hat Hr. Rob. Ludwig, Assistent am hiesigen chemischen Laboratorium, auf meine Veranlassung wiederholt zwölf Versuche zu gleicher Zeit ausgeführt. Zu diesen Versuchen wurden Lösungen von Eisen, Kobalt, Zinn, Antimon und Kupfer, welche, wie ich früher bereits ausführte<sup>1)</sup>, wesentlich von einander verschiedene Stromintensitäten zu ihrer Ausscheidung bedürfen, an den entsprechenden Klemmen, der Elektrolyse unterworfen. Die von Hrn. Ludwig erhaltenen Resultate sprechen entschieden zu Gunsten des Apparates und liefern u. A. einen weiteren Beleg für die Genauigkeit der elektrolytischen Methoden überhaupt.

Angewendet:	Gefunden:
I. 0.3546 g $Fe_2O_3$	0.2479 g Fe = 0.3541 g $Fe_2O_3$
II. 0.3836 » »	0.2691 » » = 0.3844 » »
III. 0.2424 » Co	0.2419 » Co
IV. 0.2234 » »	0.2231 » »
V. 0.1145 » Sn	0.1142 » Sn
VI. 0.2290 » »	0.2290 » »
VII. 0.2025 » $Sb_2S_3$	0.1444 » Sb = 0.2019 g $Sb_2S_3$
VIII. 0.1890 » »	0.1348 » » = 0.1835 » »
IX. 0.1670 » »	0.1189 » » = 0.1663 » »
X. 0.8374 » $CuSO_4$	0.2133 » Cu = 25.47 pCt. (Theorie 25.39 pCt.)
XI. 0.8768 » »	0.2225 » » = 25.31 »
XII. 0.7905 » »	0.1991 » » = 25.29 »

#### Zur Scheidung des Eisens von Mangan.

Eine Lösung von Ammoniumoxalat zersetzt sich bekanntlich unter Einwirkung des galvanischen Stroms hauptsächlich in Wasserstoff und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1622 u. 2771. XVII, 2467. XVIII, 1104.

Ammoniumhydrocarbonat. Letzteres zerfällt wiederum partiell in Ammoniak, welches zum grössten Theile in der Flüssigkeit absorbirt bleibt, und in Kohlensäure. Bei der Elektrolyse einer heissen Lösung von oxalsaurem Ammonium wird infolge Dissociation des letzteren<sup>1)</sup> das durch den Strom erzeugte Ammoniumcarbonat zum Theil neutralisirt; es findet an der positiven Elektrode eine sehr lebhaft entwickelte Entwicklung von Kohlensäure statt.

Elektrolysiert man eine Lösung von Manganammoniumoxalat, welche einen grossen Ueberschuss von oxalsaurem Ammonium enthält, in der Kälte, so fällt, wie ich bereits früher mittheilte, erst dann eine grössere Menge eines Manganniederschlags aus, wenn die Hauptmenge des oxalsauren Ammoniums zersetzt ist. Bei der Elektrolyse von Mangan-Ammoniumoxalat ist in der ersten Zeit die Ausscheidung von Mangansuperoxyd überhaupt nur gering<sup>2)</sup>, erst bei reichlicher Bildung von Ammoniumcarbonat bzw. Ammoniak tritt, infolge Einwirkung der letzteren auf das Mangandoppelsalz, eine bedeutendere Menge Niederschlag (ein Gemenge von Superoxyd mit Oxyd) in der Flüssigkeit auf.

Die starke Dissociation des Ammoniumoxalats in der Wärme giebt demnach ein einfaches Mittel an die Hand, die Bildung eines Manganniederschlags bei der Elektrolyse zu vermeiden oder doch wesentlich zu beeinträchtigen. Wenn man eine mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung von Eisen (Nickel, Kobalt oder Zink) und Mangan in der Wärme mit einem Strom von 10—12 ccm Knallgas in der Minute der Elektrolyse unterwirft, so gelingt es in der That ohne weiteres eine scharfe Trennung von Mangan zu erzielen, da selbst bei hohem Mangangehalte nur ein geringer Theil desselben als Superoxyd auf der positiven Elektrode ausgeschieden und die elektrolysierte Flüssigkeit selbst kaum getrübt wird. Durch Erwärmung der Flüssigkeit auf etwa 70—80° C. (dieselbe darf in keinem Falle zum Sieden erhitzt werden, da sonst das reducirte Metall abblättert und alsdann nicht bestimmt werden kann)<sup>3)</sup> wird

<sup>1)</sup> Eine in der Wärme gesättigte Lösung von Ammoniumoxalat dissociirt sich beim Kochen so stark, dass es leicht gelingt verschiedene Mineralien, u.A. Pyrolusit, Manganit, Braunit, ohne Rückstand in Lösung zu bringen.

<sup>2)</sup> Die quantitative Abscheidung gelingt, nach früheren, in diesen Berichten veröffentlichten Versuchen nur aus der Lösung des Kaliumdoppelsalzes.

<sup>3)</sup> Zur Erwärmung der Flüssigkeit benutzt man Gasbrenner mit kurzen Metallhülsen. Man kann auch die Hülse des Bunsen'schen Brenners abschrauben und die aus dem zickzackförmigen Einschnitt brennende, leuchtende Flamme, welche bis auf etwa 5 mm Höhe zu reduciren ist, zur Erwärmung der Flüssigkeit benutzen. Um eine gleichmässige Ausscheidung des zu reducirten Metalls auf der Schale zu ermöglichen, muss gleichmässige Erwärmung

ausserdem die Ausfällung der auf der negativen Elektrode sich auscheidenden Metalle derart beschleunigt, dass die Elektrolyse kaum die Hälfte der Zeit in Anspruch nimmt, welche die Zersetzung einer Flüssigkeit von gewöhnlicher Temperatur erfordert.

Um den Werth der Methode zu prüfen, hat Hr. Ludwig eine Reihe von Analysen eines Gemenges von Eisenoxyd mit Manganoxyduloxyd ausgeführt, von welchen ich an dieser Stelle nur die folgenden mittheile.

Angewendet	Gefunden
0.2852 g = 28.81 pCt. $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.1990 g Fe = 0.2842 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ = 28.72 pCt.
0.7046 » = 71.19 » $\text{Mn}_2\text{O}_4$	
0.9898 100.00	
0.3086 g = 28.67 pCt. $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.2156 g Fe = 0.3079 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ = 28.60 pCt.
0.7679 » = 71.33 » $\text{Mn}_2\text{O}_4$	
1.0765 100.00	
0.2814 g = 24.17 pCt. $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.1615 g Fe = 0.2307 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ = 24.10 pCt.
0.7259 » = 75.83 » $\text{Mn}_2\text{O}_4$	
0.9573 100.00	
0.2258 g = 17.18 pCt. $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.1572 g Fe = 0.2245 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ = 17.01 pCt.
1.0921 » = 82.87 » $\text{Mn}_2\text{O}_4$	
1.3179 100.00	

Die Ausführung der Methode ist in der jetzigen Gestalt so einfach, dass selbst der Ungeübteste leicht scharfe Resultate erhält. Ich habe, um mich hiervon zu überzeugen, die Methode von einem Studirenden, Hrn. Neu, ausführen lassen, welcher bis dahin überhaupt noch nicht quantitativ gearbeitet hatte. Hr. Neu erhielt folgende Zahlen:

Angewendet	Gefunden
0.2265 g = 84.67 pCt. $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.2260 g = 84.62 pCt. $\text{Fe}_2\text{O}_3$
0.4268 » = 65.33 » $\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.4268 » = 65.33 » $\text{Mn}_2\text{O}_4$
0.6523 100.00	0.6528 100.00

#### Zur Scheidung des Eisens von Aluminium.

Bei der Elektrolyse eines Aluminiumsalzes mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat scheidet sich, wie ich bereits vor längerer Zeit untersuchte<sup>1)</sup>, erst dann Aluminiumhydroxyd aus der

der Platinschale bewirkt werden. Letzteres lässt sich am einfachsten mit Hilfe einer Unterlage von dünnem Asbestpapier erreichen, welches derart ausgeschnitten wird, dass die Platintactstiftchen des die Schale tragenden Gestelles frei bleiben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1632.

Flüssigkeit aus, wenn die Menge des durch den Strom gebildeten Ammoniumcarbonats grösser ist, als die des Ammoniumoxalats. Wenn es sich nun um Trennung des Aluminiums von denjenigen Metallen handelt, welche sich als solche auf der negativen Elektrode ausscheiden, so hat man, um eine gleichzeitige Fällung von Aluminiumhydroxyd<sup>1)</sup> zu umgehen, nur Sorge zu tragen, dass das Ammoniumoxalat nicht unnöthigerweise zersetzt wird. Letzteres erreicht man einfach dadurch, dass man die mit grossem Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung der Doppelsalze in der Kälte elektrolysiert und keine Ströme anwendet, welche die oxalsauren Doppelsalze mit stürmischer Heftigkeit unter Erhitzung der Flüssigkeit zersetzen. Bei Anwendung eines Stromes, welcher 10—12 ccm Knallgas in der Minute am Voltameter liefert, scheidet sich selbst bei hohem Aluminiumgehalte kein Hydroxyd aus der Flüssigkeit aus. Bei der Ausführung der Trennung hat man daher ebensowenig wie bei der vorigen nothwendig, einen etwa in der Flüssigkeit suspendirten geringen Niederschlag nochmals in Oxalsäure zu lösen und die Elektrolyse fortzusetzen.

Auch diese Methode ist ebenso einfach als exact, wie folgende von Hrn. Neu unter Controlle ausgeführte Analysen zeigen.

Angewendet	Gefunden
0.2097 g = 49.006 pCt. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14588 g Fe = 0.2084 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 48.85 pCt.
0.2182 » = 50.994 » Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.4279 100.000	
0.2040 g = 48.513 pCt. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14266 g Fe = 0.2038 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 48.489 pCt.
0.2165 » = 51.487 » Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.4205 100.000	
0.2296 g = 26.240 pCt. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16037 g Fe = 0.2291 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 26.197 pCt.
0.6454 » = 73.760 » Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.8750 100.000	

#### Zur Bestimmung des Kupfers.

Hierzu wurde seiner Zeit von Luckow die elektrolytische Ausfällung aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung empfohlen. Da bei den Reductionen aus sauren Flüssigkeiten überhaupt das Auswaschen des Metalls ohne Unterbrechung des Stroms geschehen muss und hierdurch bedeutende Flüssigkeitsmengen entstehen, so bewirkte

<sup>1)</sup> Aluminiummetall wird, wie seiner Zeit von anderer Seite behauptet wurde, unter keinen Umständen ausgeschieden. Trotz guter Uebereinstimmung der Analysen wurde eine grosse Anzahl von Eisenniederschlägen auf das sorgfältigste auf Aluminium ohne den geringsten Erfolg geprüft.

ich die Fällung des Kupfers aus der Lösung desselben in Ammoniumoxalat<sup>1)</sup>. Bekanntlich gelingt die Abscheidung eines dichten, wägbaren Kupferniederschlags in beiden Fällen nur unter Anwendung ganz schwacher Ströme, sodass die Ausführung derartiger Bestimmungen 10—14 Stunden in Anspruch nimmt.

Bei Anwendung der von mir vorgeschlagenen Methode lässt sich die Bestimmung des Kupfers innerhalb 4—5 Stunden bewirken, wenn man die zu elektrolysirende Flüssigkeit auf 70—80° C. erwärmt und diese Temperatur während der Zersetzung unterhält. Zur Reduction genügt ein einziges Bunsen'sches Element.

Die oben auf Seite 1793 mitgetheilten Analysen wurden in gedachter Art ausgeführt.

Aachen, 24. Juni 1885.

358. Ad. Claus und K. Elbs: Ueber alkylirte Diphenylketone und deren Fähigkeit, zu alkylirten Anthracenen zu anhydrisiren.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 3. Juli.)

Nachdem die vor Kurzem von K. Elbs und E. Larsen<sup>2)</sup> beschriebene Reaction des Paraxylylphenylketons, beim Erhitzen unter Wasseraustritt  $\beta$ -Methylanthracen zu liefern, uns bekannt geworden war, lag der Gedanke nahe, dass ganz allgemein aus alkylirten Diphenylketonen, welche eine Methylgruppe der Ketonverbindung gegenüber in Orthostellung enthalten, auf diese Weise die verschiedenen alkylirten Anthracene darzustellen sein möchten.

Wir haben in diesem Sinne eine Anzahl alkylirter Benzophenone darstellen und untersuchen lassen, dabei jedoch gefunden, dass diese Methode keine allgemein anwendbare zur Gewinnung von Alkylanthracenen ist.

Metaxylyl bildet nach den Untersuchungen von Larsen beim Behandeln mit Aluminiumchlorid und Benzoylchlorid zwei Xylylphenylketone, welche 2 Methylanthracene liefern: In diesem Falle also, in dem nur 2 Methylgruppen an dem einen Benzolkern angelagert sind, gelingt die Anhydrisirung zu Methylanthracen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1627.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2847.

Paracymylphenylketon:  $C_6H_5-CO-C_6H_4$   $\begin{matrix} \cdot OH \\ \cdot CH_3 \\ \cdot C_6H_7 \end{matrix}$ , hat Hr.

Hartmann erhalten als ein dickes, zähflüssiges, blaugelbes Oel, das auch unter  $0^\circ C.$  nicht erstarrt, und bei 35 mm Quecksilberdruck bei  $223-224^\circ C.$  (uncorr.) siedet. Die Analyse dieses Ketones, dessen Untersuchung in Betreff Oxydation, Reduction, Amidirung u. s. w. Hr. Hartmann fortsetzt, ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	85.7	85.7 pCt.
H	7.6	7.7 »

Das durch Reduction des Ketons gewonnene:

Paracymylphenylcarbinol:  $C_6H_5 \cdot C$   $\begin{matrix} \cdot OH \\ \cdot CH_3 \\ \cdot C_6H_7 \end{matrix}$   $\cdot C_6H_4$   $\begin{matrix} \cdot OH \\ \cdot CH_3 \\ \cdot C_6H_7 \end{matrix}$ , ist

gleichfalls ein dickes, fast farbloses Oel, welches unter gewöhnlichem Druck bei  $327^\circ C.$  (uncorr.) unzersetzt siedet. Seine Analyse liess finden:

	Berechnet	Gefunden
C	85.0	85.1 pCt.
H	8.8	8.4 »

Durch mehrtägiges Erhitzen im offenen Gefäss auf die Siedetemperatur verwandelt sich das Cymophenon in eine schwarzbraune, pechartige Masse, aus welcher nach dem Behandeln mit Alkohol durch Sublimation für sich oder besser mit Zinkstaub geringe Mengen (aus 40 g etwa 0.5 g) einer wie Anthracen aussehenden Substanz gewonnen wurden. Bei genauerer Untersuchung ergab sich dieselbe in der That als einfaches Anthracen, dessen Schmelzpunkt nach wiederholter Reinigung auf  $208^\circ C.$  stieg: Bei der Analyse erhielt Hr. Hartmann folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{10}$	Gefunden	
		I.	II.
C	94.4	93.9	94.3 pCt.
H	5.6	5.8	5.9 »

Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde daraus nahezu in berechneter Menge Anthrachinon mit dem Schmelzpunkt  $271^\circ C.$  erhalten.

Diese auf den ersten Blick vielleicht auffallend erscheinende Bildung von Anthracen findet ihre leichte und einfache Erklärung in der neuerdings von verschiedenen Seiten gemachten Beobachtung, dass unter Umständen bei der Aluminiumreaction eine regressive Umsetzung, eine mehr oder minder weitgehende Entalkylierung stattfinden kann: In unserm Fall ist evident durch Eliminirung des Propylrestes aus dem Cymol eine geringe Menge Orthotoluphenon entstanden, das sich, wie bekannt, sehr glatt zu Anthracen anhydriert.

Dass aus unserm Cymylphenylketon keine Umsetzung zu einem Propylanthracen zu erreichen war, könnte man nun dem Umstand zuschreiben, dass in dem ersteren die Ketonisierung nicht an einer der Methylgruppe des Cymols benachbarten Stelle, sondern in Orthostellung zum Propylrest stattgefunden habe. Allein so ohne Weiteres dürfte diese Schlussfolgerung doch wohl nicht gerechtfertigt sein, da, wie die im Folgenden zu beschreibenden Versuche zeigen werden, nicht immer, wenn eine Methylgruppe zur Ketonbindung in Orthostellung steht, die Anhydrisierung und Bildung eines Anthracens erfolgt.

Hr. Markstahler hat nämlich auf unsere Veranlassung das schon von Louise<sup>1)</sup> dargestellte Phenon des Mesitylens, in welchem doch unzweifelhaft die Ketonbindung eine benachbarte nicht nur zu einem, sondern sogar zu zwei Methylgruppen ist, untersucht und gefunden, dass auch dieses unter keinen Umständen — weder durch Erhitzen für sich, noch mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorzink, Phosphorpentoxyd u. s. w. — in Dimethylanthracen übergeführt werden kann.

Endlich hat Hr. Markstahler auch mit dem Pseudocumol die Ketonsynthese ausgeführt, und ohne vor der Hand weiter zu berücksichtigen, ob dabei nur ein oder mehrere Cumylphenylketone entstehen, die Anhydrisierung des Productes zu Dimethylanthracen versucht: Auch in diesem Fall mit entschieden negativem Resultat.

Natürlich lassen die im Vorstehenden nur eben angedeuteten Versuche noch nicht den entferntesten Schluss zur Beantwortung der Frage zu, unter welchen Umständen die Bildung von Alkylanthracenen möglich ist, und unter welchen nicht. — Doch hoffen wir durch Ausdehnung unserer Untersuchungen auf noch andere alkylirte Benzophenone mit der Zeit der Beantwortung dieser Frage näher zu treten.

Freiburg i/B., den 20. Juni 1885.

<sup>1)</sup> Compt. rend. XCVI, 499; ebend. XCVIII, 151 u. 1440.





359. Walther Hempel: Ueber den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft.

(Eingegangen am 8. Juli.)

Kürzlich ist im 14. Band der »Landwirthschaftlichen Jahrbücher« S. 305 von U. Kreusler in Poppelsdorf eine höchst interessante, eingehende Arbeit über den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft veröffentlicht worden. Kreusler hat während der Jahre 1883—84 eine grosse Anzahl von Sauerstoffbestimmungen mit einem verbesserten Jolly'schen Apparat ausgeführt, deren Resultate zwischen 20.88 und 20.94 pCt. hin- und herschwanken. Der Mittelwerth von 99 Beobachtungen während des Jahres 1883 ist 20.91.

Der Vergleich aller zur Zeit vorhandenen und Kreusler zugänglichen Sauerstoffbestimmungen auf ihre Zuverlässigkeit, wobei er mit Recht auf die Untersuchungen Regnault's einen besonderen Werth legt, führt ihn zu dem Schluss, dass die, lange Zeit herrschend gewesene, neuerdings aber mehrfach wieder in Zweifel gezogene Annahme einer innerhalb enger Grenzen constanten Zusammensetzung der atmosphärischen Luft thatsächlich noch zu Rechten bestehe.

Die von Jolly gefundenen grossen Schwankungen erklären sich dadurch, dass nach der Absorption des Sauerstoffs mit glühendem Kupfer im Recipienten des Münchener Apparates neben Stickstoff ein Gas auftritt, welches durch Aetzkali absorbirt werden kann. Kreusler vermuthet, dass dieses Gas, welches bedingt, dass ohne Zubringen von Aetzkali die Sauerstoffgehalte zu niedrig gefunden werden, Wasserdampf sei. Es scheint mir, dass dieser Wasserdampf aus den in festem Kupfer enthaltenen Gasen entsteht. Bedenkt man nämlich, dass nach den Untersuchungen von F. C. G. Müller<sup>1)</sup> die verschiedensten Stahlorten ganz erhebliche Quantitäten von Wasserstoff und Stickstoff enthalten, so ist es durchaus wahrscheinlich, dass auch alles Kupfer diese Gase enthält, zumal es eine wohlbekanntete Thatsache ist, dass mit Wasserstoff reducirtes Kupfer grosse Mengen davon zu absorbiren vermag.

In Bezug auf meine eigenen Untersuchungen bemerkt Kreusler, dass er das pyrogallussaure Kali nicht für ein geeignetes Absorptionsmittel hält. Hiergegen möchte ich anführen, dass ich gefunden habe, dass eine Lösung, welche auf 1 Volumtheil einer 25 procentigen Lösung von Pyrogallussäure 6 Volumtheile einer etwa 60 procentigen Lösung von Aetzkali enthält, unter den verschiedensten Verhältnissen keine messbaren Quantitäten von Kohlenoxydgas entwickelt. Abgesehen von der grossen Uebereinstimmung der vielen Controlbestimmungen, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 93.

ich früher veröffentlichte, führe ich ferner zunächst 4 Analysen einer und derselben Gasprobe an, welche folgende Werthe ergab:

20.936	Kohlensäure und Sauerstoff
20.938	» » »
20.938	» » »
20.938	» » »

Die Grenze für die Genauigkeit meiner Methode dürfte lediglich in der Ablesung liegen. Kreuzler macht hingegen mit vollem Rechte darauf aufmerksam, dass mit Vervollkommnung meines Verfahrens die Differenzen zwischen den täglichen Bestimmungen geringer geworden sind. Ich selbst habe meine Methode mit ihren Resultaten publicirt, um die Aufmerksamkeit weiterer Kreise darauf zu lenken, um womöglich eine erneute, umfassende Untersuchung der Luft von vielen Stellen der Erde zu veranlassen. Die beschriebenen Einrichtungen sind erst seit Januar 1885 im Gebrauch.

Die Resultate der seit dieser Zeit nach meiner Methode<sup>1)</sup> unter Einhaltung peinlichster Sorgfalt und bei vollkommen constanter Temperatur des Apparates ausgeführten Analysen sind folgende:

Datum	O + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O im Mittel	Datum	O + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O im Mittel
Febr.				Febr.			
3.	{ 20.960 20.955	0.085	20.920	16.	{ 20.968 20.983	0.088	20.942
6.	{ 20.970 20.980	0.085	20.939	17.	{ 20.966 20.971	0.082	20.937
7.	{ 20.945 20.960	0.085	20.917	18.	{ 20.954 20.968	0.083	20.928
8.	{ 21.001 20.991	0.084	20.962	19.	{ 20.982 20.990	0.083	20.953
9.	{ 20.969 20.979	0.084	20.940	20.	{ 20.980 20.986	0.082	20.951
10.	{ 20.961 20.958	0.084	20.926	21.	{ 20.982 20.990	0.085	20.951
11.	{ 20.950 20.944	0.087	20.910	22.	{ 20.933 20.950	0.086	20.905
12.	{ 20.965 20.968	0.085	20.932	23.	{ 20.990 20.981	0.083	20.953
13.	{ 20.958 20.974	0.086	20.930	24.	{ 20.940 20.951	?	
14.	{ 20.982 20.946	0.084	20.905	26.	{ 20.954 20.965	0.085	20.925
15.	{ 20.975 20.971	0.085	20.938	28.	{ 20.986 20.977	0.082	20.950

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 267.

Datum	O + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O im Mittel	Datum	O + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O im Mittel
März				März			
1.	{20.968 20.973	0.031	20.940	17.	{20.970 20.950	0.035	20.925
2.	{20.955 20.960	0.033	20.925	18.	{20.963 20.968	0.035	20.931
3.	{20.940 20.950	0.041	20.904	19.	{20.909 20.913	0.084	20.877
4.	{20.977 20.977	0.035	20.942	20.	20.933	0.036	20.897
5.	{20.969 20.972	0.035	20.935	21.	{20.975 20.972	0.034	20.940
6.	{20.970 20.970	0.033	20.937	22.	{21.004 21.008	0.032	20.971
7.	{20.974 20.974	0.036	20.938	23.	{20.969 20.970	0.035	20.935
8.	{20.974 20.979	0.033	20.943	24.	{20.953 20.950	0.039	20.913
9.	{20.979 20.979	0.037	20.942	25.	{20.954 20.950	0.036	20.916
10.	{20.978 20.976	0.034	20.941	27.	{20.959 20.956	0.035	20.923
11.	{20.966 20.970	0.039	20.929	28.	{20.944 20.962	0.036	20.917
12.	{20.917 20.936	0.034	20.892	Minimum 20.877 } Diff. = 0.094 pCt.			
16.	{20.944 20.950	0.035	20.912	Maximum 20.971 } Diff. = 0.094 pCt.			
				Mittel 20.92976 = 20.93 pCt. O.			

Die Untersuchungen wurden am 28. März zunächst eingestellt, da ich vor Ende dieses Jahres keine Aussicht hatte, die Luftproben zu erhalten, welche ich zu derselben Zeit in Dresden, in der Nähe des Aequators und im hohen Norden entnehmen zu lassen beabsichtige.

Ich werde die Untersuchungen fortsetzen und später darüber berichten.

Von höchstem Interesse dürfte es sein, dass die neuerdings von Morley, Kreuzler und mir nach ganz verschiedenen Methoden ausgeführten Analysen eine so grosse Uebereinstimmung zeigen.

Morley fand in Amerika mit seinem vervollkommenen Apparate (während 6 Monaten im Jahre 1880 fortlaufend täglich meistens doppelt ausgeführten Bestimmungen) im Mittel

20.949 pCt.

Kreuzler fand im Mittel 20.911.

Das Mittel der 46 von mir sämtlich doppelt ausgeführten Analysen mit den vervollkommenen Einrichtungen ist

20.93.

Der grosse Vorzug meiner Methode vor allen bisher angewendeten liegt darin, dass bei der grössten Genauigkeit die Durchführung zweier Controlbestimmungen in einer Luftprobe ungefähr den Zeitraum einer Stunde bedarf.

### 360. C. Liebermann: Ueber das Oxychinoterpen.

(Eingegangen am 3. Juli.)

In meiner letzten Abhandlung über die Chinovasäure<sup>1)</sup> hatte ich kurz eines noch ganz zuletzt von Dr. Giesel aufgefundenen Begleiters des Chinovins Erwähnung gethan, dem ich »bis zu näherer Aufklärung seiner Constitution« den Namen Oxychinoterpen und die mit einem Fragezeichen versehene Formel  $C_{30}H_{48}O_2$  beilegte. Die gleichzeitig von mir angegebenen Eigenschaften dieser Substanz — ihre Zusammensetzung, ihre Indifferenz gegen Alkali, ihr Schmelzpunkt ( $139^\circ$ ) und ihre Fähigkeit, über  $360^\circ$  fast unzersetzt zu destilliren — führten mich bei weiterer Beschäftigung mit derselben alsbald darauf, Beziehungen zwischen ihr und den Cholesterinen zu vermuthen, die sich auch bald durch gemeinsame Reactionen bestätigt fanden. Der Abschluss der Untersuchung hat sich indessen durch äussere Ursachen sowohl als besonders auch dadurch verzögert, dass die neue Verbindung zwar die grösste Aehnlichkeit, ja die unzweifelhafteste Zusammengehörigkeit mit den Verbindungen der Cholesteringruppe zeigte, sich aber dennoch mit keiner derselben vollständig identificiren lassen wollte. Trotzdem die Arbeit über diesen Standpunkt auch heute noch nicht hinausgelangt ist, sehe ich mich doch zur Veröffentlichung meiner noch unvollständigen Resultate genöthigt, da in dem mir soeben zugehenden Band 228 Heft 3 von Liebig's Annalen O. Hesse gelegentlich seiner interessanten Arbeiten über die Fette der Chinarinden die Vermuthung ausspricht, dass mein Oxychinoterpen mit seinem Cinchol identisch sei.

Zur Annahme dieser Identität kann ich mich allerdings vorläufig nicht entschliessen, ich hoffe aber, dass die folgenden Aufzeichnungen Vergleichsanhalte ergeben resp. den sehr wünschenswerthen directen Vergleich erleichtern werden, zu welchem letzteren ich bisher nur das Cholesterin selbst heranzuziehen in der Lage war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 871.

Schon jetzt halte ich es für erwünscht, den Namen Oxychinoterpen durch einen den Zusammenhang mit dem Cholesterin mehr hervorhebenden zu ersetzen, und werde daher im Folgenden an Stelle der früheren die Bezeichnung Cholestol benutzen.

Die zur Erkennung des Cholesterins benutzten Farbenreactionen fand ich fast durchgehends beim Cholestol wieder. Dies gilt namentlich auch von der Reaction der Chloroformlösung gegen concentrirte Schwefelsäure, welche alle Glieder der Cholesterinreihe (gewöhnliches, Iso- und Paracholesterin, Phytosterin, Quebrachol, Cinehol und Cupreol) zeigen, und namentlich gegen die von Hesse<sup>1)</sup> vorgeschlagene Säure von 1.76 specifischem Gewicht, mit der das Cholestol eine schöne Fuchsinfärbung zeigt. Uebrigens sind manche der für das Cholesterin angegebenen Farbreactionen, z. B. die gegen Salzsäure und Eisenchlorid nicht gerade durch besondere Schärfe und Schönheit ausgezeichnet; die Reaction gegen Jod und Schwefelsäure gelang es mir überhaupt nicht, in brauchbarer Weise zu erhalten. Daher dürfte die folgende sehr schöne und scharfe Reaction, welche ich in gleicher Weise an Cholesterin aus menschlichen Gallensteinen (für deren Ueberlassung ich Herrn Professor Liebreich zu Dank verpflichtet bin) und aus Ochaengalle und am Cholestol fand, vielleicht Manchem ein willkommener Zuwachs sein. Für dieselbe wird die Substanz in soviel Essigsäureanhydrid gelöst, dass sie in der Kälte eben gelöst bleibt, und dann unter Abkühlen tropfenweis wenig reine concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Zuerst wird die Lösung rosenroth, doch verschwindet diese Farbe schnell, namentlich auf Zusatz von einer neuen kleinen Menge Schwefelsäure, um einer schönen ziemlich beständigen Blaufärbung Platz zu machen.

Erinnert man sich, dass unter denselben Umständen Chinova-, Brenzchinova-, Pimar- und Sylvinsäure gleichfalls schöne, allerdings verschieden nuancirte Farbreactionen zeigen, so wird ein näherer Zusammenhang dieser Verbindungsgruppen mit dem Cholesterin nicht ganz unwahrscheinlich.

Der Schmelzpunkt des Cholestols wurde wieder bei 139° gefunden, und es gelang in keiner Weise, ihn durch Umkrystallisiren der Substanz zu erhöhen, während man für das Cholesterin sehr bald zu dem Schmelzpunkt 145—146° gelangt. Das Cholestol ist wasserhaltig; entfernt man das Wasser nicht ganz vollständig, so schäumt das Cholestol, wie auch wasserhaltiges Cholesterin, vor dem Schmelzen auf; trocknet man bei etwas zu hoher Temperatur (115—120°), wobei das Cholestol schwach gelblich wird, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt und wird leicht schon bei 137—138° gefunden.

Aus käuflichem absoluten Alkohol krystallisirt das Cholestol, wie ich es von Herrn Dr. Giesel erhielt, und wie ich früher angegeben

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen, Bd. 211, S. 273.

habe, in schönen langen Nadeln, welche nicht allzu leicht verwittern. Hierdurch unterscheidet es sich gänzlich vom Cholesterin, welches man stets in schönen perlmutterglänzenden Blättern erhält. Selbst völlig entwässertes Cholesterin, das durch sehr langsames Verdunsten seiner ätherischen Lösung in feinen seideglänzenden Nadeln krystallisirt ist, giebt beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol sofort wieder Blätter. Aus Eisessig krystallisirt Cholesterin in Nadeln, welche die auffallende Eigenschaft besitzen, bei Berührung mit Alkohol sich sogleich in Blätter zu verwandeln. Cholestol kommt dagegen aus Eisessig in Blättchen.

Der Umstand, dass Cholestol bei zu hohem Trocknen sich gelblich färbt, war bei der früher (l. c.) mitgetheilten Analyse Veranlassung gewesen, das Trocknen möglichst vorsichtig, bei 105°, vorzunehmen. Bei dieser Temperatur wird, wie sich jetzt herausgestellt hat, das Cholestol allerdings gewichtskonstant, enthält dann aber noch ca. 1—2 pCt. Wasser, die es erst bei 115° verliert. Hierdurch ist bei der früheren Analyse der Kohlenstoff um etwa 1 pCt. niedriger gefunden worden, als ihn die neuen, unten angeführten Analysen ergaben.

Bezüglich des Cholestols bin ich zu der Ansicht gelangt, dass möglicherweise die ursprünglich aus der Pflanze erhaltene Substanz, welche mir leider nicht mehr zur Verfügung steht, aber übrigens den Eindruck einer völlig reinen Verbindung machte, eine andere ist, als nach oft wiederholtem Umkrystallisiren aus gewöhnlichem absoluten Alkohol. Denn hiernach verlieren die Nadeln ihren Krystallwassergehalt viel leichter, als vorher, und verwittern schon nach ganz kurzer Zeit.

Uebrigens kann man die Nadeln des Cholestols — und dies Verhalten desselben ist sehr charakteristisch — mit der grössten Leichtigkeit in Blättchen verwandeln, indem man sie aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Wiederholt man dieses Verfahren zwei bis drei Mal, so erhält man grosse perlmutterglänzende Blätter, welche genau denen des Cholesterins gleichen. Sie besitzen denselben Wassergehalt, wie die Nadeln, verlieren ihn sehr leicht, zum Theil schon bei langem Liegen an der Luft, und schmelzen entwässert gleichfalls zwischen 137° und 139°.

Die entwässerten Cholestolblätter umgekehrt in Cholestolnadeln durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol überzuführen, ist mir bisher nicht mit Sicherheit gelungen. Die Krystalle schiessen allerdings unter diesen Verhältnissen bei vollkommener Ruhe von einem Centrum aus in äusserst dünnen Nadeln an, aber bei der geringsten Erschütterung zeigt sich unter der Lupe Alles wieder aus äusserst dünnen und langgestreckten Blättchen bestehend, was für die erst erwähnten Cholestolnadeln keineswegs der Fall ist.

Bei der Analyse ergab das Cholestol folgende Zahlen:

	Gefunden					Im Mittel
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	82.78	83.46	82.89	82.55	82.50	82.83 pCt.
H	12.23	11.94	12.07	11.99	12.06	12.05 »

- I. Nadeln bei 110–115° 2 Stunden getrocknet, gelblich.  
 II. Dieselben bei 115° 1/2 Tag länger, gelb.  
 III. Bei 135° geschmolzen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.  
 IV. Aus der Benzoylverbindung dargestellt; bei 125° getrocknet.  
 V. Aus Blättern bei 105° getrocknet, sehr wenig gelblich.

Da:

Cholesterin $C_{26}H_{44}O$		Cinchol $C_{20}H_{34}O$	
C	83.87		82.76 pCt.
H	11.83		11.72 »

erfordert, so ist etwas weniger Kohlenstoff vorhanden als die Cholesterinformel verlangt, und die gefundenen Zahlen stimmen ziemlich gut für Heise's Cincholformel. Dennoch möchte ich diese Formel für das Cholestol noch nicht adoptiren, theils weil weiter unten beschriebene Verbindungen weniger gut zu derselben stimmen, theils weil die Differenz mit mehreren ebensowohl möglichen Formeln, z. B. den höheren Homologen des Cinchols, welche:

	$C_{21}H_{36}O$	und	$C_{22}H_{38}O$
C	82.80		83.02 pCt.
H	11.84		11.95 »

erfordern, eine zu geringe ist, als dass bloss die Analysen dieser Substanzen zwischen denselben entscheiden könnten. Vielmehr wird die Entscheidung betreffs der Formeln aus anderen Derivaten (Substitutionsproducten etc.) und durch besondere Methoden (Dampfdichten) gesucht werden müssen, für welche mir die Daten heute zum Theil noch fehlen.

Der Wassergehalt beträgt bei den Cholestolblättchen wie bei den übrigen Gliedern der ganzen Cholesteringruppe, zu deren besonderem Kennzeichen man ihn rechnen kann, 1 Molekül. Die Cholestolnadeln geben, bis 110° getrocknet, dieselbe Wassermenge, darüber hinaus erhitzt unter Gelblichwerden aber noch weitere 1.9–2.2 pCt. Wasser. Etwas Wasser verlieren alle diese Krystalle bei längerem Liegen an der Luft.

	I.	II.	III.	IV.	V.
H <sub>2</sub> O	5.25	5.33	5.32	4.86	4.76 pCt.

- I. und II. Cholestolnadeln, durch 18 stündiges Liegen auf Fließpapier lufttrocken, bei 110° getrocknet.  
 III. Cholestolblättchen, bei 105° wasserfrei.  
 IV. Dieselben, vorher 2 Tage an der Luft liegend.  
 V. Cholesterin.

Bei noch längerem Liegen an trockener Sommerluft wurden in den Nadeln nur noch 3.5 pCt. Wasser gefunden.

Das Polarisationsvermögen wurde

für entwässerte Cholestolnadeln gefunden  $\alpha_D = -39.4$  pCt.

» » Cholestolblättchen »  $\alpha_D = -38.9$  »

also für beide gleich und im Mittel . .  $\alpha_D = -39.2$  »

gefunden. Entwässertes Cholesterin gab bei einer Vergleichsbestimmung  $-37.9$ , während sich für die angewendete Concentration aus Hesse's Formel  $-37.7$  berechnet.

Iso- und Paracholesterin sind hiernach von dem Vergleich mit Cholestol ganz ausgeschlossen.

Dasselbe ergibt sich auch aus den Benzoylverbindungen, die (s. nach Reinke und Rodewald<sup>1)</sup>) besonders charakteristisch, vergleichsweise neben der Cholesterinverbindung dargestellt wurden. Benzoylcholesterin und Benzoylcholestol sahen sich sehr ähnlich, zeigten dieselben Löslichkeitsverhältnisse und krystallisirten in silberglänzenden Blättchen; bei der Cholesterinverbindung wurde auch die von Schultze<sup>2)</sup> angegebene charakteristische Krystallform aus Aether erhalten. Benzoylcholesterin schmolz bei  $149-153^\circ$  (Schultze  $150-151^\circ$ ), Benzoylcholestol bei  $144^\circ$ ; wogegen der Schmelzpunkt der Isocholesterinverbindung bei  $190-191^\circ$ , der der Paracholesterinverbindung bei  $127-128^\circ$  angegeben wird.

Die Zahlen

	Gefunden	
C	82.82	82.86 pCt.
H	10.73	10.47 »

Stimmen mehr zur Cholesterin- als zur Cincholfornel, noch besser zu einer zwischenliegenden, z. B.  $C_{72}H_{137}(C_7H_5O)O$ ; die Unterschiede sind in allen Fällen gering.

Da Hesse die Acetylverbindungen des Cupreols und Cinchols beschrieben hat, wurde auch die des Cholestols dargestellt. Sie krystallisirte in silberglänzenden Blättchen, die bei  $124-126^\circ$  schmolzen, und gab bei der Analyse

C	80.62
H	11.54.

Ganz verschieden vom Cholesterin verhält sich das Cholestol in Brom in Schwefelkohlenstoff. Aus Cholesterin wurde das von Wislicenus beschriebene Cholesterindibromid ohne grosse Mühe in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelz- (resp. Zerfalls-) Punkt  $113-114$  erhalten, welche ergaben:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 207, 229.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. [2] 7, 171.



	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{44}O \cdot Br_2$
Br	29.79	30.07 pCt.

Das Cholestol entfärbte etwas weniger Brom, und war nur bei grösster Schnelligkeit des Arbeitens, — Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes in einem sehr raschen Luftstrom, — und des Umkrystallisirens aus wenig Aether-Alkohol, der sich dabei sehr dunkel färbte, allmählich rein in weissen Nadeln zu erhalten. Ihr Bromgehalt wurde stets für zwei Bromatome viel zu niedrig, etwa für 1 Bromatom stimmend gefunden, so dass also beim Umkrystallisiren eine Bromwasserstoffabspaltung stattgefunden hat.

Dagegen verhält sich das Cholestol in Benzollösung gegen Phosphorsuperchlorid wieder dem Cholesterin ganz gleich. Man erhält ein dem Cholesterychlorid sehr ähnliches aber leichter verharzendes Chlorid, welches ich erst noch reiner darstellen will, da ich aus ihm die definitive Formel des Cholestols ableiten zu können hoffe.

Stellt man die Eigenschaften der Cholesterine zusammen, so findet man, dass das Cholestol am meisten dem Cupreol gleicht. Die Entscheidung ist indessen deshalb noch unmöglich, weil auch zwischen den einzelnen als verschieden bezeichneten Verbindungen z. B. Cupreol und Cinchol die Unterschiede keine grösseren als vom Cholestol sind. Die Identificirung wird namentlich auch davon abhängen, ob es gelingt, die oben beschriebenen eigenthümlichen Krystallisations- und Krystallwasserverhältnisse des Cholestols bei einer der concurrirenden Verbindungen aufzufinden.

Da ich seinerzeit das Cholestol mit dem Namen Oxychinoterpen belegt hatte, weil ich durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor aus ihm einen Kohlenwasserstoff gewann, der mit dem in derselben Art aus Chinovasäure gewonnenen Chinoterpen die allgrösste Aehnlichkeit hatte, so schien es mir angezeigt, jetzt auch das Cholesterin nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Ausser den zahlreichen vom Cholesterin durch Wasserabspaltung entstehenden isomeren Kohlenwasserstoffen ( $C_{26}H_{42}$ ?) ist auch mittelst Jodwasserstoff von Walitzki<sup>1)</sup> bereits ein Kohlenwasserstoff dargestellt worden, der möglicherweise mit dem meinigen, den ich allerdings bei weit höherer Temperatur (im Rohr bei  $230^\circ$ ) und mit viel stärkerer Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gewicht) unter Phosphorzusatz darstellte, identisch ist. Ich erhielt aus dem Cholesterin auf diese Weise einen glasig erstarrenden Kohlenwasserstoff, welcher dem früher aus der Brenzchinovasäure gewonnenen vollkommen glich. Bei der Destillation ging er über dem Quecksilbersiedepunkt über, das Destillat blieb flüssig, während der Rückstand wieder erstarrte.

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. chem. Gesellschaft VIII, 235.

Der glasige Kohlenwasserstoff ergab bei der Analyse:

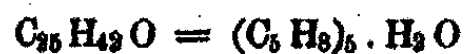
C	87.88 pCt.
H	11.69 »

welche Zusammensetzung mit der des Kohlenwasserstoffs aus Brenzchinovsäure und der für ein Polyterpen berechneten (88.23 pCt. C und 11.75 pCt. H) ganz leidlich stimmt. Die Zusammensetzung des Destillats:

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{44}$
C	87.31	87.63 pCt.
H	12.45	12.37 »

entsprach mehr einem Kohlenwasserstoff  $C_{26}H_{44}$ .

Zum Schluss möchte ich noch erwähnen, dass Walitzki (l. c.) auf einen möglichen Zusammenhang des Cholesterins mit den Terpenen hingewiesen hat, wobei er für Cholesterin die Formel:



zu Grunde legt, der auch mir nach dem oben Angeführten nicht unbeachtenswerth scheint.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Juli 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr, im Grossen Hörsale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

