

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1887 . Jan.-Mdrz.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 1

1887

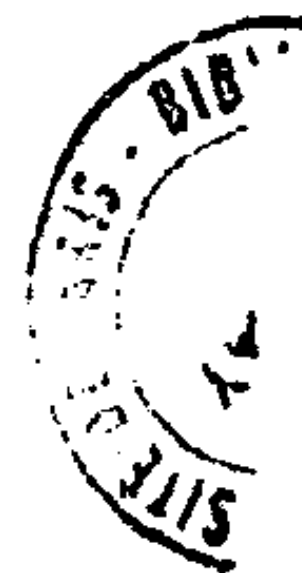
CPN

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT



REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

20/1

ZWANZIGSTER JAHRGANG.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1887.

v. 20/11



Sitzung vom 10. Januar 1887.

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

Der Vorsitzende begrüsst die in der ersten Sitzung des Jahres 1887 erschienenen Mitglieder und giebt dem Wunsche Ausdruck, dass das neu begonnene Jahr für die Gesellschaft sowohl wie für alle Mitglieder derselben ein gedeihliches werden möge.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. W. Will berichtet, dass sämtliche in der Generalversammlung vom 17. December 1886 gewählten Mitglieder des Vorstandes die auf sie gefallene Wahl angenommen haben, so dass der Vorstand für 1887 in folgender Weise zusammengesetzt sei:

Vorstand für das Jahr 1887.

Präsident:

A. W. Hofmann.

Vice-Präsidenten:

H. Landolt.

R. Fresenius.

C. A. Martius.

L. v. Barth.

Schriftführer:

A. Pinner.

F. Tiemann.

Stellvertretende Schriftführer:

W. Will.

Eug. Sell.

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

| Einheimische: | Answärtige: |
|----------------|-------------|
| A. Bannow. | L. Knorr. |
| A. Geyger. | V. Merz. |
| H. Wichelhaus. | R. Otto. |
| G. Krämer. | R. Nietzki. |
| C. Scheibler. | Th. Zincke. |
| H. Kunheim. | H. Brunck. |
| C. Liebermann. | H. Ost. |
| M. Dennstedt. | F. Krafft. |

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Schouvaloff, Graf, Oberst, Heidelberg;
 Croninger, Adolf, }
 Tietze, Hermann, } München;
 Müller, Rudolf, }
 Althauer, Max, }
 Stock, Robert, }
 Bruhns, Dr. W., } Leipzig;
 Lehmann, M., }
 Schoch, Karl, Marburg;
 Hagelberg, L., Berlin;
 Pfeiffer, Carl, London;
 Knoll, Dr. A., Ludwigshafen;
 Rapp, Dr. Martin, Griesheim;
 Emery, Wm. O., }
 Gildemeister, Ed., } Bonn a./Rh.;
 Jackson, L. L., Cambridge, Mass. }
 Smith, F. W., Boston, } U. S. A.;
 Horton, H. E. L., Riverside, }
 White, G. R., }
 Richards, J. W., } Cambridge, Mass. U. S. A.;
 Rolfe, G. W., }
 Lochner, F., } Berlin.
 Ney, E., }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Miller, John P., Berlin, Georgenstr. 35 (durch F. Tiemann und J. Biedermann);
 Buttles, Prof. E. K., Hobart College, Geneva, N. Y. (durch J. Remsen und E. Renouf);

- Hedrick, W. H., }
 Mindeleff, C., } Baltimore, Md. U. S. A. John
 Dohme, A. R. L., } Hopkins Univers. (durch J. Remsen
 Liengfeld, F., } und E. Renouf);
- Zeckendorf, Aloys, chem. Labor. d. Polytechn. Zürich
 (durch A. Hantzsch und H. Goldschmidt);
- Schulthees, Walter, Oberdorf 15, Zürich (durch K. Heu-
 mann und G. Lunge);
- Hobbs, Perry L., Potsdamerstr. 128, } Berlin (durch .
 Pulvermacher, Georg, Krausnickstr. 18, } S. Gabriel und
 Quincke, F., Ziegelstr. 24, } R. Otto);
- Marx, Dr. Hermann, Uerdingen a./Rh. (durch S. Gabriel
 und H. Steudemann);
- Haslam, A. R., } Bonn a./Rh. (durch A. Kekulé und
 Gerhardt, C., } R. Anschütz);
- Amphlett, Edward Greenhill, London, Exhibition Road
 (durch A. K. Miller und F. Tiemann);
- Ferguson, Hubert, Manchester, 78 Acanb. Str. (durch
 A. Liebmann und A. Studer);
- O'Neill, Edmond, Strassburg i./E. (durch H. F. Keller
 und Chr. Schiffer);
- Seyferth, Justus, physikalisches Institut, Erlangen (durch
 H. Landolt und H. Wichelhaus);
- Wolck, Frank X., 145 North 10th St. Philadelphia, Pa.
 U. S. A. (durch H. Trimble und P. Sadtler);
- Jaenke, Heinrich, }
 Grede, Heinrich, } Marburg, chem. Institut (durch
 Haselhoff, Emil, } Th. Zincke und W. Roser);
 Schnunk, Ludwig, }
 Küster, Fritz, }
 Oppenheim, Rudolf, }
 Paepcke, Victor, }
 Braun, Erich, }
 Wichmann, Georg, } Göttingen (durch V. Meyer und
 Süllwald, A., } L. Gattermann);
 Ruhnau, Otto, }
 Krekeler, K., }
 Knövenagel, E., }
 Kaiser, H., }
- Gebzer, Karl, chem. Labor. Zürich (durch K. Gasio-
 rowsky und V. Merz);
- Bennett, Prof. W. Z., University of Woosten, Ohio (durch
 R. B. Warder und F. Tiemann);

Zaloziecki, Roman, Assist. f. techn. Chemie, Lemberg
(durch A. Freund und B. Pawlewski);
Maquenne, Dr., 38rue Truffaut, Paris (durch A. Verneuil
und A. Etard);
Kolotow, Sergey, ehem. Univers.-Labor. St. Petersburg
(durch J. Bogomoletz und F. Tiemann);
Sartori, Dr., Marienstr. 27, Berlin (durch A. Beer und
J. Zimmermann);
Urban, Carl, Lindenstr. 4, Berlin S.W. (durch A. Bistrzycki
und S. Kleemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

402. Comité international. Travaux et mémoires du bureau international
des poids et mesures. Tome V. Paris 1886.
450. Graham-Otto's ausführl. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Neu
bearbeitet von A. Michaelis. In 4 Abthlg. Vierte Abthlg., I. Hälfte.
Braunschweig 1886.
456. Polis, Alfred. Grundzüge der theoretischen Chemie. Aachen 1887.
457. Friedländer, R. u. Sohn. Bibliotheca historico-naturalis et mathe-
matica. Berlin 1886.
458. Richards, Joseph W. Aluminium, its history, occurrence, properties,
metallurgy and applications, including its alloys. Philadelphia 1887.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

1. A. W. Hofmann. Ueber das Chinolinroth.

[In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser. Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I.
No. DCLXVIII.]

Unter obigem Namen ist schon seit einigen Jahren ein schöner
rother Farbstoff bekannt, welcher, von Hrn. Dr. Emil Jacobsen
entdeckt, in den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation in
Berlin technisch gewonnen wird. Aus diesen Werkstätten stammt
auch das Material, welches für die nachstehend beschriebenen Versuche
zur Verwendung gekommen ist. Ich verdanke dasselbe meinem
Freunde Hrn. Dr. Martius, welcher ebenso wie Hr. Jacobsen, der
Entdecker des interessanten Farbstoffes, schon vor längerer Zeit den
Wunsch ausgesprochen hat, dass ich die Zusammensetzung des Chino-
linroths feststellen möge.

Die Entdeckung des Chinolinroths lässt sich ungezwungen auf die schöne Arbeit O. Doebner's¹⁾ über das Malachitgrün zurückführen. Das Malachitgrün entsteht durch die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink. Indem E. Jacobsen²⁾ in dieser Reaction dem Dimethylanilin das Chinolin substituirt, erhielt er das Chinolinroth. In beiden Fällen ist es ein tertiäres aromatisches Monamin, welches mit Benzotrichlorid condensirt wird.

Die vortheilhafteste Darstellung des Chinolinroths ist Gegenstand zahlreicher Versuche gewesen, welche Hr. Dr. Georg Zierold in den oben genannten Werkstätten angestellt hat. Derselbe hat die Güte gehabt, mir die Methode mitzutheilen, bei welcher er schliesslich stehen geblieben ist, wofür ich demselben an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Darstellung des Chinolinroths. 100 g Steinkohlentheerchinolin, zwischen 235 und 240° siedend, werden mit 25 g möglichst trockenem Chlorzink gemischt. In die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung lässt man alsdann 40 g Benzotrichlorid aus einem Tropftrichter langsam einfließen, indem man überdies durch rasche Vertheilung desselben in der sich alsbald stark röthenden Flüssigkeit Sorge trägt, dass die Temperatur in Folge der ziemlich heftigen Reactionswärme nicht über 120 bis 130° steige. Bei Anwendung der erwähnten Gewichtsmengen nimmt die Arbeit etwa 3 bis 4 Stunden in Anspruch. Nach Verlauf dieser Zeit übergiesst man das harzige, an den Wänden des Gefässes haftende Reactionsproduct mit einer dünnen Kalkmilch (100 g reinen Kalks auf 1 Liter Wasser), welche durch einen Wasserdampfstrahl zum Sieden erhitzt wird. Der Farbstoff ist in salzsäurehaltigem Wasser viel weniger löslich als in reinem: der zugesetzte Kalk sättigt die in der Reaction entstandene Säure, zerlegt aber auch das vorhandene Chlorzink, mit welchem der Farbstoff eine unlösliche Verbindung eingeht. Gleichzeitig werden sehr beträchtliche Mengen von Chinolin, welche nicht in Reaction getreten sind, durch den Kalk in Freiheit gesetzt, mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und wieder gewonnen. Um den Farbstoff möglichst vollständig in Lösung zu bringen, wird die Flüssigkeit längere Zeit im Sieden erhalten und dann auf ein Heisswasserfilter geworfen. Das klare carmoisinrothe Filtrat mit Salzsäure vermischt, setzt nach dem Erkalten eine nicht unerhebliche Menge kleiner rother Krystalle von mehr oder weniger reiner Farbe ab. Diese Krystalle stellen den neuen Farbstoff dar. Zur weiteren Reinigung ist es zweckmässig, denselben noch mehrmals aus siedendem Wasser durch Salzsäure auszuscheiden; aber selbst auf diese Weise ge-

¹⁾ Doebner, diese Berichte XI, 2222.

²⁾ Jacobsen, D. P. Nr. 19306, 12. Februar 1882 und diese Berichte XV. [R] 2646.

reinigt, enthält die im Uebrigen den Eindruck der Reinheit machende Substanz immer noch Spuren von Kalk- und Zinksalzen, welche sich beim Veraschen unzweideutig zu erkennen geben. Nur durch mehrfaches Auskochen mit Salzsäure und schliessliches Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es, ein Product zu erhalten, welches bei dem Verbrennen keine Asche hinterliess.

Die Umständlichkeit dieses Reinigungsverfahrens hat mich veranlasst, den reinen Farbstoff ohne Mitwirkung von Chlorzink darzustellen. Dies gelingt in der That, wie schon Jacobsen gezeigt hat, ohne besondere Schwierigkeit, indem man im Uebrigen genau so verfährt, wie oben angegeben worden ist. Nur muss man etwas länger und stärker — bis auf etwa 150° — erhitzen. Für die Darstellung grösserer Mengen Farbstoff ist dieses Verfahren indessen nicht zu empfehlen, wohl aber für die Gewinnung einer reinen Substanz für die Analyse. Für einige weiter unten anzuführende Bestimmungen ist der Farbstoff in der That ohne Mitwirkung von Chlorzink gewonnen worden.

Die Ausbeute an Chinolinroth, welche man nach dem oben beschriebenen fabrikatorischen Verfahren erhält, ist eine in hohem Grade unbefriedigende. Bei seinen zahlreichen Versuchen hat Dr. Zierold im Mittel nicht mehr als 5 Procent des in Arbeit genommenen Chinolins in Farbstoff zu verwandeln vermocht: da man indessen beiläufig 50 Procent des Chinolins wiedergewinnt, so kann man sagen, dass die Ausbeute in runder Zahl 10 Procent des in Reaction tretenden Chinolins beträgt. Mit diesen Ergebnissen stimmen Versuche, die im hiesigen Laboratorium angestellt worden sind, im grossen Ganzen überein. Die geringe Ausbeute, mehr noch vielleicht als die Unbeständigkeit des Farbstoffs, ist wohl die Ursache gewesen, dass das Chinolinroth bisher nur wenig in Aufnahme gekommen ist.

Da man bei der Darstellung des Roths eine so grosse Menge Chinolin zurückerhält, so lag es nahe, dasselbe bei neuen Darstellungen wieder zu verwenden. Bei diesen Versuchen gelangte man alsbald zu dem bemerkenswerthen Ergebnisse, dass das wiedergewonnene Chinolin, die *échappées* des Processes, noch viel weniger Farbstoff lieferte als das direct aus dem Theer erhaltene. Das bei der zweiten Farbstoffbildung ausser Reaction bleibende Chinolin endlich gab bei der Behandlung mit Benzotrichlorid kein Chinolinroth mehr.

Im Hinblick auf diese Thatsache war der Schluss gerechtfertigt, dass der rothe Farbstoff entweder von einer in dem Rohchinolin vorhandenen anderen Base abstamme, oder dass, gerade so wie bei der Fuchsinbildung, zwei homologe Basen an der Farbstoffbildung theiligt seien.

Die hier angedeutete Frage sollte bald von E. Jacobsen selbst in Gemeinschaft mit C. L. Reimer¹⁾ der Lösung näher geführt werden, indem dieselben durch ihre schönen Versuche über das Chinalingelb die Anwesenheit des von Doebner und von Miller²⁾ aus Anilin und Acetaldehyd dargestellten Chinaldins in dem Rohchinolin nachwiesen. Diese Beobachtung hat die genannten Forscher denn auch begreiflicherweise veranlasst, alsbald einige Versuche über die Chinolinrothbildung anzustellen, über welche sie sich in folgenden Worten aussprechen: »In Nr. 5 dieser Berichte bemerkt O. Fischer³⁾, dass sorgfältig gereinigtes Theerchinolin den Farbstoff nicht mehr liefert. Diese Thatsache war uns schon lange bekannt, da Hr. Prof. Hofmann, welcher sich seit längerer Zeit mit der Untersuchung dieses Farbstoffes beschäftigt, uns bereits im vorigen Jahre dieselbe mittheilte. Wir haben uns alsdann ebenfalls überzeugt, dass das durch zweimalige Behandlung mit Phtalsäure oder durch Erhitzen mit überschüssigem Benzaldehyd und Zinkchlorid von Chinaldin völlig befreite Theerchinolin kein Chinolinroth mehr liefert. Andererseits giebt das reine Chinaldin mit Benzotrchlorid auch keinen Farbstoff, sondern eine farblose krystallisirende Verbindung. Da wir nun ausser Chinolin und Chinaldin keine anderen Basen in dem bei 235 bis 240° siedenden Theerchinolin nachzuweisen vermochten, so ergab sich der Schluss, dass zur Bildung des Chinolinroths die gleichzeitige Anwesenheit von Chinolin und Chinaldin erforderlich ist. In der That haben wir durch Behandlung eines Gemenges von künstlichem Chinolin und künstlichem Chinaldin mit Benzotrchlorid einen Farbstoff erhalten, der nach seinen Eigenschaften identisch mit dem aus Theerchinolin dargestellten Chinolinroth zu sein scheint.«

Die Frage nach den Componenten des Chinolinroths könnte man, angesichts dieser Ergebnisse, versucht sein, als gelöst zu betrachten. Eine gewisse Zurückhaltung in der Ausdrucksweise der genannten Forscher ist gleichwohl nicht zu verkennen. Andererseits aber tauchten auch bei Wiederholung der beschriebenen Versuche einige Zweifel auf, denn bei der Einwirkung von Benzotrchlorid auf eine Mischung von reinem Chinolin (nach der Methode von Skraup dargestellt und bei 238° siedend) und reinem Chinaldin (aus dem mehrfach umkrystallisirten Chromat gewonnen und den Siedepunkt 243° zeigend), wurde allerdings jedesmal ein rother Farbstoff, aber stets in äusserst minimaler Menge erhalten. Während aus dem Steinkohlentheeröl, wie oben bemerkt, im Durchschnitt 5 pCt. Farbstoff gewonnen werden, entstanden aus einer Mischung von 1 Mol. Chinolin und 1 Mol. Chinaldin,

¹⁾ Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 1086.

²⁾ Doebner und von Miller, ebendaselbst XVI, 2465.

³⁾ O. Fischer, ebendaselbst, XVI, 721.

unter im Uebrigen ganz gleichen Versuchsbedingungen, nicht mehr als 1—1.5, also durchschnittlich 1.25 pCt. Auch die Eigenschaften, ja selbst die Nuancen beider Farbstoffe, schienen, obschon einander sehr ähnlich, gleichwohl verschieden zu sein.

In diesem Stadium ist die Untersuchung über Jahr und Tag liegen geblieben. Erst neuerdings ist meine Aufmerksamkeit diesem Gegenstande wieder zugelenkt worden, einerseits durch die höchst interessanten Mittheilungen des Herrn Prof. H. W. Vogel¹⁾, über die Verwerthung des Chinolinroths zur Erzeugung farbenempfindlicher Platten, andererseits durch den Nachweis der Existenz eines isomeren Chinolins, welches Hoogewerff und van Dorp²⁾ in dem Steinkohlentheorchinolin aufgefunden haben.

Sollte am Ende, diese Frage schien nicht unberechtigt, das Isochinolin bei der Bildung des Chinolinroths betheiligt sein?

Die Beantwortung dieser Frage wurde durch den glücklichen Umstand erleichtert, dass Hr. Prof. Gabriel³⁾ eben die schöne Synthese des Isochinolins aus Phtalsäure gelungen war, wodurch Hoogewerff und van Dorp's äusserst präzise Angaben über Eigenschaften und Constitution der isomeren Base im vollsten Umfange Bestätigung fanden. Die Verarbeitung einer Probe von Isochinolin, welche von Hr. Stud. A. G. Manns nach Gabriel's Verfahren dargestellt worden war, hat denn auch in der That alsbald Ergebnisse geliefert, welche mich bestimmen mussten, in der angedeuteten Richtung weiter zu arbeiten. Die Reihenfolge von Reactionen, welche von der Phtalsäure zu dem Isochinolin führt, — Phtalsäure, Phtalid, Benzylcyanid-o-carbonsäure, Homo-o-phtalsäure, Homo-o-phtalimid, Dichlorisochinolin, Isochinolin — belehrend wie sie ist, eignet sich gleichwohl kaum zur Darstellung grösserer Mengen der Isobase. Ich war daher sehr froh, dass sich Hr. Dr. Gustav Krämer in dankenswerther Liebenswürdigkeit bereit finden liess, die Hilfsmittel des grossen Etablissements in Erkner für die Gewinnung erheblicher Mengen von Isochinolin zur Verfügung zu stellen. Das von ihm im Wesentlichen nach den Angaben der holländischen Chemiker dargestellte Isochinolin war nahezu chemisch rein; es schmolz bei 21° und siedete bei 235—236°; die von den Entdeckern angegebenen Zahlen sind 18—23° und 236—237°.5.

Man erkannte alsbald, dass das Isochinolin für sich mit Benzotrichlorid behandelt, ebenso wenig einen rothen Farbstoff liefert, wie

¹⁾ Vergl. H. W. Vogel, die Photographie farbiger Gegenstände in den richtigen Tonverhältnissen. Berlin 1885; und Sitzungsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften 1886, 1206.

²⁾ Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XVIII, [R.]384, XIX, [R.]27.

³⁾ Gabriel, diese Berichte XIX, 1653, 2354.

das gewöhnliche. Erhitzt man aber eine Mischung von 1 Mol. Isochinolin und 1 Mol. Chinaldin in Gegenwart von Chlorzink mit Benzotrichlorid, so erfolgt starke Farbstoffbildung schon bei einer Temperatur (120°), bei welcher eine ähnliche Mischung von gewöhnlichem Chinolin mit Chinaldin kaum eine Färbung zeigt. Das Isochinolin liefert aber den Farbstoff nicht nur wesentlich leichter, sondern auch in weit grösserer Menge als das Chinolin. In Versuchen, welche theilweise in den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation, theilweise im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, betrug die Ausbeute an Farbstoff 9—12, also im Durchschnitt 10½ pCt. der in Arbeit genommenen Mischung von Isochinolin und Chinaldin. Das Isochinolin liefert also im Durchschnitt 8½ mal so viel Farbstoff, als man aus einer Mischung von Chinolin und Chinaldin, und noch immer etwas mehr als doppelt so viel, als man aus dem Rohchinolin des Steinkohlentheeröls gewinnt.

Wenn es hiernach kaum zweifelhaft erscheint, dass das Isochinolin als ein wesentlicher Bestandtheil des Chinolinroths betrachtet werden muss, so ist doch die Ausbeute auch jetzt noch eine nichts weniger als befriedigende. Indessen darf hier daran erinnert werden, dass man in der Fuchsinerschmelze, welche seit mehr als zwanzig Jahren in der Technik ausgeführt wird, auch heute noch selten mehr als 30 pCt. Roth erhält. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass es angesichts der schlechten Ausbeute nicht an Versuchen gefehlt hat, das Chinolinroth auf anderem Wege zu gewinnen, doch haben dieselben bis jetzt nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Namentlich lag es nahe, den zweiten für die Erzeugung des Malachitgrüns üblichen Weg auch in diesem Falle einzuschlagen, d. h. statt des Benzotrichlorids Bittermandelöl in Anwendung zu bringen. Beim Erhitzen einer Mischung von Isochinolin, Chinaldin und Bittermandelöl in Gegenwart von Chlorzink wurde indessen nichts anderes als das bekannte Benzylidenchinolin erhalten.

Eigenschaften. Was die Eigenschaften des mit Hülfe des Isochinolins erzeugten Farbstoffes angeht, so stimmen dieselben mit denen des aus Rohchinolin bereiteten in jeder Beziehung überein. Derselbe ist ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit. Wie bereits bei der Beschreibung der Darstellungsweise bemerkt worden ist, wird er aus dem Kalkmilchsaug der Schmelze durch Salzsäure alsbald krystallinisch gefällt. Die Krystalle sind in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser viel leichter löslich. Eine siedend gesättigte Lösung setzt beim Erkalten ziemlich gut ausgebildete Krystalle ab. Am schönsten krystallisirt gewinnt man den Farbstoff, wenn man eine heisse, verdünnte, wässerige Lösung mit Salzsäure, bis höchstens zur beginnenden Trübung, vermischt und dann langsam erkalten lässt; auf diese Weise erhalten, krystallisirt der Farbstoff in zwar kleinen,

aber deutlichen, sehr dünnen quadratischen Blättchen, oder etwas dickeren vierseitigen Prismen. Aus Alkohol, welcher den Körper reichlich aufnimmt, scheidet er sich beim freiwilligen Verdunsten in wohlausgebildeten vierseitigen Prismen mit pyramidal zugespitzten Enden aus. Die Krystalle werden oft $\frac{1}{2}$ cm lang und erinnern dann an die Eupittonsäure.

Ueber die Krystallform des Farbstoffes macht mir Hr. Dr. Andreas Fock folgende Mittheilung:

Isochinolinroth.

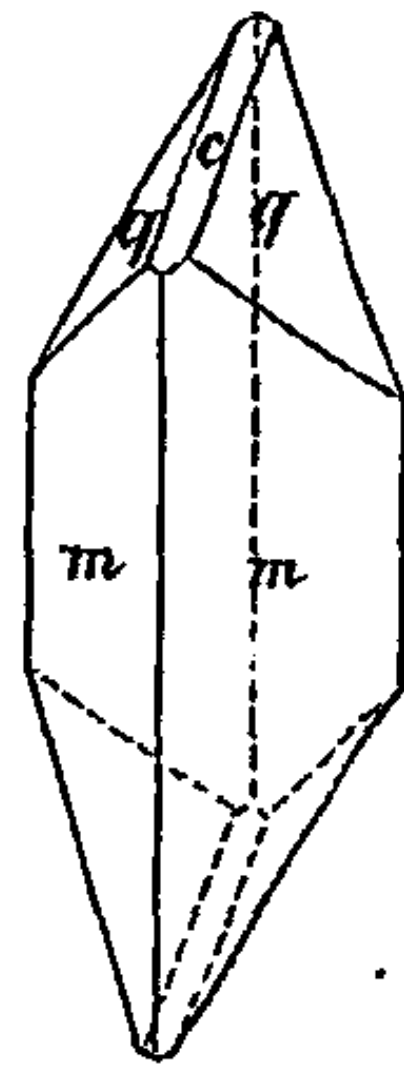
»Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0.9783 : 1 : 1.3651$$

$$\beta = 54^\circ 24'$$

Beobachtete Formen: $m = (110)$, $q = (001)$ und $c = (001)$.

Rothbraun gefärbte Krystalle, von sehr losem Gefüge und daher leicht zerbrechlich. Die meisten Individuen gleichen der nebenstehenden Figur; häufig zeigen die Krystalle indess nur eine unvollständige Ausbildung. Die Flächen sind sämtlich mehr oder minder gerundet und von geringem Glanz, so dass die erhaltenen Messungsergebnisse keine grosse Genauigkeit beanspruchen können. Bei einzelnen Winkeln wurden Differenzen bis zu 2 Grad beobachtet. Die Fläche c (001) tritt nur an einzelnen Krystallen auf und stets untergeordnet.



| | Beobachtet | Berechnet |
|--|------------|-----------|
| $m : m = 110 : \bar{1}\bar{1}0 = 77^\circ$ | —' | — — |
| $q : q = 011 : 0\bar{1}\bar{1} = 95^\circ 58'$ | — | — — |
| $q : m = 011 : \bar{1}\bar{1}0 = 80^\circ 56'$ | — | — — |
| $q : m = 011 : 110 = 39^\circ 22'$ | — | 39° 53' |
| $c : m = 001 : 110 = 62^\circ 32'$ | — | 62° 54' |

Nähere optische Untersuchung wegen der Zerbrechlichkeit und geringen Durchsichtigkeit des Materiales nicht durchführbar.«

Im durchfallenden Lichte zeigen die Krystalle, ob aus wässriger oder alkoholischer Lösung erhalten, je nach ihrer Dicke ein mehr oder weniger tiefes Carmoisin; im reflectirten Lichte erscheinen sie rothbraun mit grünlichgelber Metallspiegelung. Die wässrige sowohl wie die alkoholische Lösung des Farbstoffes ist im durchfallenden Lichte carmoisinroth und zeigt im reflectirten Lichte eine starke gelbrothe Fluorescenz. Die Lösungen färben Wolle und Seide leuchtend rosa mit einer bestimmten Andeutung von gelber Fluorescenz. Die Farbe ist leider nicht sehr dauerhaft.

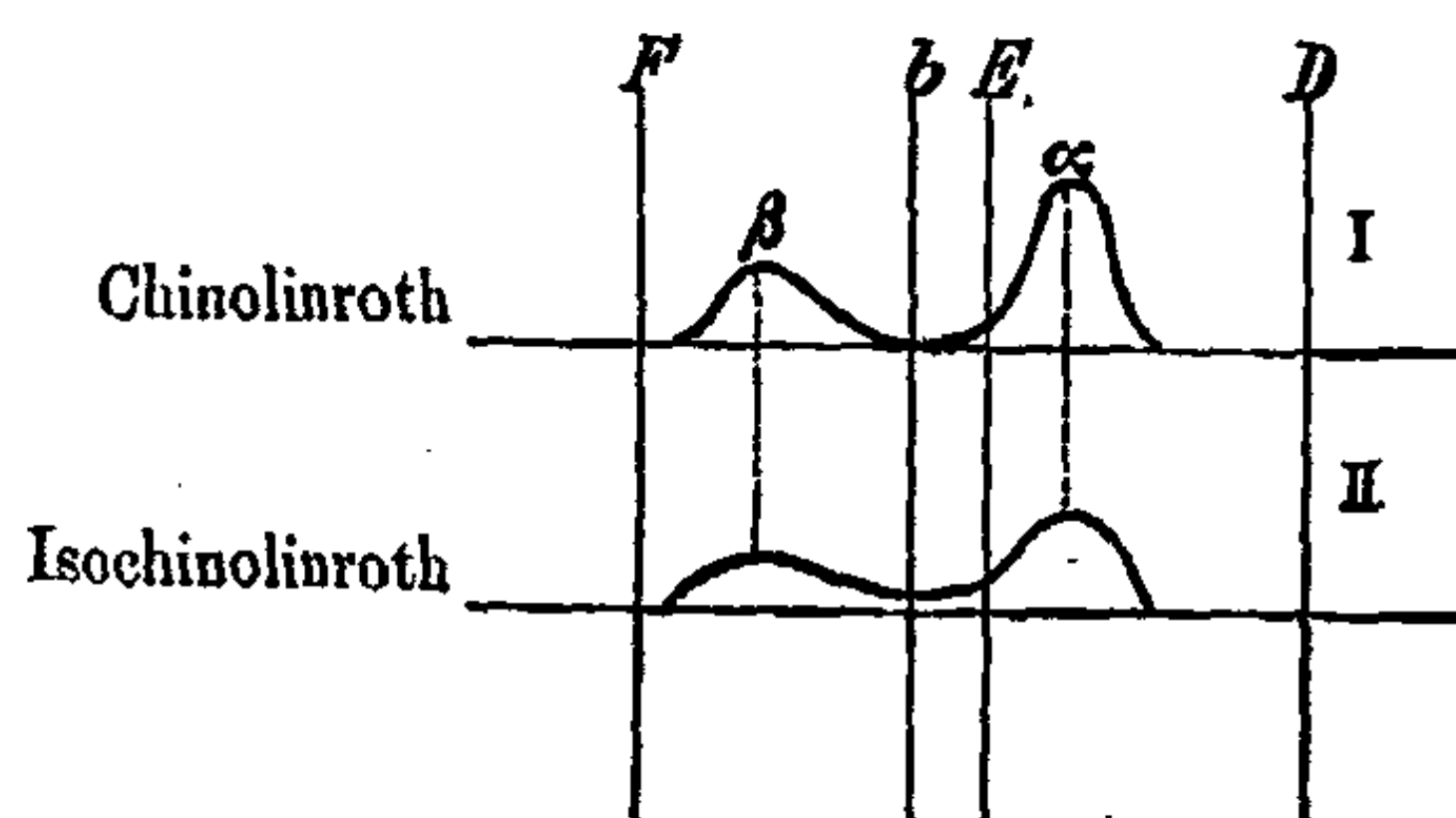
Ausser in Alkohol ist der Farbstoff auch in Eisessig und Phenol löslich; von Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol wird er nicht aufgenommen.

Der mit Hilfe von gewöhnlichem Chinolin gewonnene Farbstoff zeigt im grossen Ganzen dieselben Eigenschaften. Er besitzt aber entschieden geringere Krystallisationsfähigkeit. Der aus dem Kalkmilchsaug des Rohproducts durch Salzsäure gefällte Körper ist kaum krystallinisch zu nennen; durch Auflösen in heissem Wasser und Zusatz von etwas Salzsäure werden indessen ebenfalls Krystalle erhalten. Es sind aber stets feine Nadeln; die charakteristischen vierseitigen Tafeln und Prismen, in denen sich der aus Isochinolin gewonnene Farbstoff so leicht erhalten lässt, sind niemals beobachtet worden. Diese Modification unterscheidet sich von der vorher beschriebenen auch durch ihre Farbe, welche ein reines Roth, aber ohne jeden metallischen Reflex ist; die Lösungen sind carmoisinroth mit einem Stich in's Violette, und dieselbe violette Nuance zeigt sich auch, wenn der Farbstoff auf Wolle oder Seide fixirt wird. Gegen Lösungsmittel verhält sich die in Rede stehende Modification ähnlich wie die zuerst erwähnte; in Wasser löst sie sich indessen entschieden leichter auf.

Hr. Prof. H. W. Vogel hat die beiden Modificationen des Chinolinroths spectroscopisch untersucht, und dabei Folgendes beobachtet:

»Das Chinolinroth und das Isochinolinroth haben in alkoholischer Lösung ähnliche Absorptionsspectra.

Beide zeigen zwei dunkle verwaschene Banden in Grün und Blaugrün, deren Lage zu den Fraunhoferlinien und Intensität die Curven in beistehender Figur veranschaulichen. Die Bande α ist in beiden Spectren die stärkste; das Maximum ihrer Dunkelheit liegt bei Wellenlänge 540, das Maximum der Dunkelheit von β bei 500, die Lage der Maxima ist in beiden Spectren identisch. Doch unterscheiden sich



beide Spectren im Charakter erheblich von einander. Das Spectrum des Chinolinroths zeigt weniger verwaschene, intensivere Streifen mit deutlicher Trennung bei b , wenn die Concentration 1 : 7000 ist (Fig. I). Das Spectrum des Isochinolin-

roths ist dagegen weniger prägnant; die Streifen verwaschener und weniger intensiv. Beide Streifen sind bei der für I angegebenen Concentration durch einen Halbschatten verbunden (Fig. II).

Analoge Differenzen im Charakter der Spectren zeigen bei sonst vielfacher Aehnlichkeit mehrere Isomere,

z. B. *o*-Diazotoluol } combinirt mit β -Naphtholsulfosäure
 und *p*-Diazotoluol }
 ferner *o*-Diazotoluol } combinirt mit β -Naphtholdisulfosäure
 und *p*-Diazotoluol }

Photographisch wirkt das Isochinolinroth dem Chinolinroth sehr ähnlich, d. h. es ist ein ausgezeichnete Sensibilisator für Gelb, Gelbgrün und Gelborange.

Bromsilbergelatineplatten in Lösungen beider Farbstoffe 1:12500 gebadet, dann getrocknet zeigen, dem Sonnenspectrum exponirt, eine starke Empfindlichkeit für die Spectralregion E - D^{1/4}C, die bei längerer Expositionszeit sich weiter nach C hin erstreckt. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt bei Wellenlänge 578.

Dabei ist jedoch die durch Isochinolinroth hervorgerufene Gelbempfindlichkeit sehr merklich stärker als die durch Chinolinroth veranlasste: erstere kommt der Blauempfindlichkeit mindestens gleich, während letztere derselben nachsteht.¹⁾

Für die folgenden Bestimmungen ist, mit einer einzigen Ausnahme, der aus Theerchinolin oder aus reinem Isochinolin gewonnene Farbstoff in Anwendung gekommen.

Zusammensetzung des Farbstoffs. Das Chinolinroth ist, wie man alsbald aus der Darstellungsweise erschliessen durfte, und wie überdies die reichliche Salzsäureentwicklung beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure nachweist, ein Chlorid. Die Substanz ist äusserst schwer verbrennlich. Die Verbrennung gelingt indessen mit einer Mischung von Bleichromat und etwas Kaliumbichromat, auch selbst mit Bleichromat allein. Der Farbstoff zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an und hält es mit grosser Hartnäckigkeit zurück. Für die Analysen I, II, VII und VIII ist der aus Theerchinolin ohne Zusatz von Chlorzink dargestellte Farbstoff bei 150° getrocknet worden. Für die Analysen III, IV, V und VI wurde die vacuumtrockene Substanz zuerst mehrere Stunden auf 120° und endlich noch eine Stunde auf 130 bis 140° erwärmt. Die für III und IV verwendete Substanz war das, wie oben angegeben, mehrfach mit Salzsäure ausgekochte, ausgewaschene und schliesslich aus heisser wässriger Lösung durch Salzsäure niedergeschlagene Fabrikproduct. Für V und VI war die Substanz aus Chinaldin und Isochinolin gewonnen und nach der eben beschriebenen Behandlung schliesslich noch aus Alkohol umkrystallisirt worden. Die Verbrennungen I und II wurden im Sauerstoffstrom, III, IV und V mit Bleichromat, dem Kaliumbichromat zugesetzt worden war, VI mit Bleichromat allein ausgeführt. Für die Stickstoffbestimmung ist die Methode von Dumas, für die Chlorbestimmung die Methode von Carius in Anwendung gekommen.

¹⁾ Vergl. auch Sitzungsberichte der Berliner Akad. der Wissensch. 1886, 1206

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Kohlenstoff . | 78.22 | 78.07 | 79.04 | 79.20 | 78.89 | 79.05 | — | — |
| Wasserstoff . | 5.13 | 4.91 | 5.08 | 5.23 | 4.92 | 5.18 | — | — |
| Stickstoff . | — | — | — | — | — | — | 7.34 | — |
| Chlor . . . | — | — | — | — | — | — | — | 9.08 |

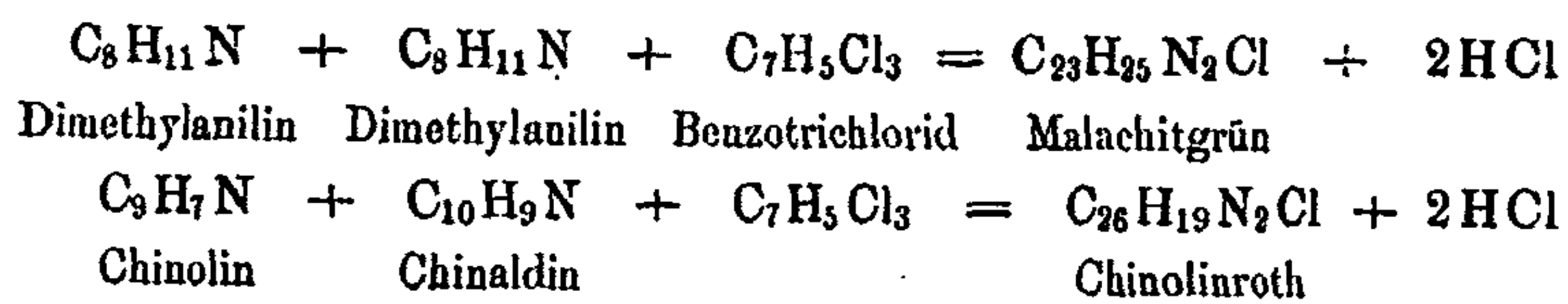
Das Mittel dieser Zahlen entspricht der Formel



wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

| | Theorie | | Mittel der Versuche |
|-----------------|---------|--------|---------------------|
| C_{26} | 312 | 79.09 | 78.75 |
| H_{19} | 19 | 4.81 | 5.07 |
| N_2 | 28 | 7.10 | 7.34 |
| Cl | 35.5 | 9.00 | 9.08 |
| | 394.5 | 100.00 | |

Es ist dies aber genau die Formel, welche man für das Chinolinroth unter der Voraussetzung erwarten durfte, dass sich bei seiner Bildung 1 Mol. Chinolin, 1 Mol. Chinaldin und 1 Mol. Benzotrichlorid unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure condensiren, dem Vorgange entsprechend, welchen man bei der Entstehung des Malachitgrüns beobachtet:



Die hier für das Chinolinroth entwickelte Formel findet in der Analyse des Platinsalzes unzweideutige Bestätigung. Versetzt man die heisse, wässrige oder alkoholische Lösung des Farbstoffs mit Platinchlorid, so fällt alsbald ein schön carminrother, kaum krystallinischer Niederschlag, welcher in Wasser, Alkohol und in Salzsäure ganz unlöslich ist. Er lässt sich, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden, mit Salzsäure kochen, und man kann daher zur Darstellung des Platinsalzes auch den noch nicht völlig aschefreien Farbstoff verwenden, da Spuren von Verunreinigungen in der Salzsäure bleiben. Die zu den folgenden Analysen verwendeten Salze, welche aus drei verschiedenen Darstellungen stammten, wurden bei 100° getrocknet.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch | | | | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | | | I | II | III | IV | V |
| C ₆₃ | 624 | 55.44 | 54.84 | 55.13 | 55.15 | — | — |
| H ₃₈ | 38 | 3.38 | 3.41 | 3.83 | 3.55 | — | — |
| N ₄ | 56 | 4.97 | — | — | — | — | — |
| Pt | 194.6 | 17.29 | — | — | — | 17.28 | 17.36 |
| Cl ₆ | 213 | 18.92 | — | — | — | — | — |
| | 1125.6 | 100.00 | | | | | |

Die charakteristischen Eigenschaften der hier beschriebenen Verbindung waren Veranlassung, dass auch das Platinsalz des aus gewöhnlichem Chinolin gewonnenen Farbstoffs untersucht wurde. Man erhält es auf dieselbe Weise, wie das erstere, als einen Niederschlag von ähnlichen Eigenschaften. Es zeigt indessen statt der reinen Carmin-eine violettrothe Farbe. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab einen Gehalt von 17.20 pCt. Platin, woraus erhellt, dass, wie nicht anders zu erwarten war, das Salz dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie dasjenige, dessen ausführliche Untersuchung oben mitgetheilt wurde. Man darf daher wohl auch schliessen, dass der aus dem gewöhnlichen Chinolin entstehende Farbstoff dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie der von dem Isochinolin abstammende.

Reduction des Farbstoffs. Weitere Anhaltspunkte für die Feststellung der Zusammensetzung des Chinolinroths sind bei Versuchen, dasselbe zu reduciren, erhalten worden. Die wässrige Lösung desselben wird in der That durch Behandlung mit Zink und Salzsäure schnell entfärbt; die Lösung enthält eine Leukobase, die jedoch noch nicht näher untersucht worden ist. Anders gestaltete sich die Reaction, als man einen Ueberschuss concentrirten alkoholischen Schwefelammoniums im Einschlussrohr 8 bis 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 200° auf den Farbstoff einwirken liess. Der erkaltete Röhreninhalt bestand aus einer reichlichen Krystallmasse und einer dunkelrothen Flüssigkeit. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen, in dem sie kaum löslich sind. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurde der Körper in schönen, goldglänzenden Blättchen erhalten, welche an das Chloranil erinnern. Die Ausbeute betrug etwa 15 pCt. Die Krystalle schmelzen constant bei 231°, bei stärkerem Erwärmen sublimiren sie ohne Zersetzung. Der neue Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in Schwefelkohlenstoff, leicht in Phenol. Er besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich daher in Säuren leicht auf. Die Lösung in verdünnter Salzsäure ist gelbroth, beim Eindampfen derselben scheidet sich das Chlorhydrat in farblosen Nadelchen ab, welche sich auf Wasserzusatz mit gelbrother Farbe wieder auflösen. Dieses Verhalten scheint auf die Existenz zweier Reihen von Salzen

hinzuweisen, wofür auch das Misslingen der Darstellung eines einheitlichen Platinsalzes spricht.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu Werthen welche der Formel



entsprechen, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

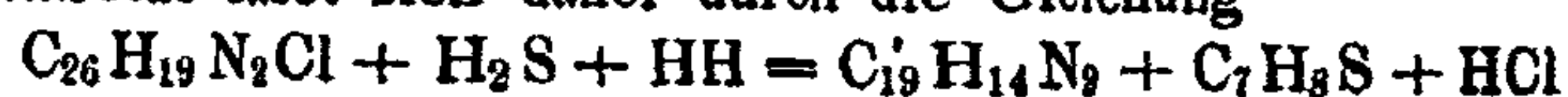
| | Theorie | | Versuch | | | | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | | | I | II | III | IV | V |
| C ₁₉ | 228 | 84.44 | 84.51 | 84.55 | 84.33 | 84.45 | — |
| H ₁₄ | 14 | 5.19 | 5.41 | 5.23 | 5.39 | 5.35 | — |
| N ₂ | 28 | 10.37 | — | — | — | — | 10.34 |
| | 270 | 100.00 | | | | | |

Behufs näheren Einblicks in die Bildungsweise der neuen Base wurde die rothe Flüssigkeit untersucht, welche von den Krystallen abgesaugt worden war. Nach dem Verdampfen des Schwefelammoniums blieb ein flüssiger Rückstand von höchst penetrantem Geruch, welcher alsbald an den des Phenylmercaptans erinnerte. Da das flüssige Phenylmercaptan nur sehr schwer zu fassen ist, so liess man die betreffende Flüssigkeit in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak an der Luft stehen, um etwa vorhandenes Mercaptan in der Form des charakteristischen krystallinischen Disulfids zu erhalten. Es entstand auch ein krystallinisches, schwefelhaltiges Product, welches aber bei 70°.5 schmolz, während das Phenyldisulfid den Schmelzpunkt 61° zeigt. Auch die für letzteres charakteristische, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auftretende violette Färbung, welche beim Erkalten in Blau übergeht, konnte mit dem entstandenen krystallinischen Producte nicht hervorgebracht werden.

Eine dem Phenylmercaptan nahe stehende Verbindung ist aber das Benzylmercaptan, dessen Bildung bei der gleichzeitigen Entstehung einer Base von der oben angegebenen Zusammensetzung aus dem Chinolinroth eigentlich noch näher lag. War das complementäre Product der genannten Base in der That Benzylmercaptan, so musste der durch Oxydation an der Luft entstandene Körper Benzylidysulfid sein. Allerdings giebt Märcker¹⁾ den Schmelzpunkt des von ihm zuerst dargestellten Benzylidysulfids etwas niedriger, nämlich bei 66 bis 67° an, indessen stimmte ein nach Märcker's Verfahren — Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf Benzylchlorid und subsequeute Oxydation des in erster Linie entstandenen Benzylmercaptans — dargestelltes Präparat nicht nur in Löslichkeit und Krystallform mit dem erhaltenen Schwefelkörper überein, sondern zeigte auch nahezu denselben Schmelzpunkt (71 bis 72°).

¹⁾ Märcker, Lieb. Ann. CXXXVI, 86 und CXL, 86.

Das Auftreten von Benzylmercaptan neben der mehrfach erwähnten Base kann hiernach wohl als erwiesen gelten, und die Umbildung des Chinolinroths lässt sich daher durch die Gleichung



veranschaulichen.

Wenn die vorstehend mitgetheilten analytischen Ergebnisse, sowie die Bildung des Chinolinroths und seine Spaltung unter dem Einflusse des Schwefelammoniums die Formel der Verbindung unzweifelhaft festgestellt haben, so muss die Frage nach der Anordnung der Elemente in dem Molecul des Farbstoffs vor der Hand noch eine offene bleiben. Es sind allerdings bereits mehrfache Versuche gemacht worden, einen Anhaltspunkt für die Beantwortung dieser Frage zu gewinnen, dieselben sind jedoch noch nicht zu einem befriedigenden Abschlusse gelangt, was theilweise wenigstens dem Umstande zuzuschreiben ist, dass, ob schon Hr. Dr. Martius mit einer Liberalität, für die ich ihm nicht dankbar genug sein kann, eine ganz erhebliche Menge des immer noch sehr kostbaren Materials gespendet hat, gleichwohl verschiedene Reactionen bis jetzt nicht weiter verfolgt worden sind, weil sie nicht in hinreichend grossem Maassstabe ausgeführt werden konnten. Obgleich nun die definitive Feststellung der Constitution des Farbstoffs einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben muss, so soll hier doch noch einiger Ergebnisse gedacht werden, welche Streiflichter auf die Natur des Chinolinroths zu werfen scheinen.

Mit Salzsäure auf 220° erhitzt, lieferte das Chinolinroth neben basischen Producten, welche theilweise aus chinolinartigen Flüssigkeiten, theilweise aus festen Körpern bestanden, Benzaldehyd, welcher in der Form von Benzoësäure identificirt wurde. Bei der Oxydation des Chinolinroths mittels Kaliumpermanganat oder einer Chromsäuremischung wurde ebenfalls das Auftreten von Bittermandelöl beobachtet; im ersteren Falle konnte als eines der Endproducte der Oxydation Benzoësäure nachgewiesen werden. Aus diesen Versuchen erhellt gerade so wie aus dem Verhalten des Farbstoffs bei Behandlung mit Schwefelammonium, dass die in der Form von Benzotrichlorid eingeführte Gruppe unter den angegebenen Bedingungen wieder aufgelöst wird.

Bei der Destillation des Farbstoffs für sich oder mit Kalk wurden flüssige basische Producte erhalten, aber in so geringer Menge, — die Ausbeute betrug im besten Falle 10 pCt. — dass die Untersuchung derselben nicht lohnend erschien.

Besseren Erfolg hatte die Destillation des Farbstoffs mit Zinkstaub. Als man den Farbstoff mit der sechsfachen Gewichtsmenge Zinkstaub destillirte, ging ein dickflüssiges gelbes Oel über, welches, wenn der Versuch mit nicht mehr als 15 g der Mischung angestellt wurde, etwa 40 pCt. des angewendeten Chinolinroths betrug. Dieses

Product löste sich nahezu vollständig in Salzsäure; aus der filtrirten Lösung wurden durch Aether nur noch minimale Quantitäten eines neutralen Oeles ausgezogen. Das durch Alkali aus der salzsauren Lösung wieder ausgeschiedene basische Oel wurde über Aetzkali getrocknet und destillirt. Man erkannte alsbald, dass hier eine complexe Mischung vorlag, denn die Flüssigkeit begann bei 240° zu sieden und war selbst bei einer Temperatur, welche jenseits des Siedepunktes des Quecksilbers lag, noch nicht vollständig übergegangen. Die über 300° gesondert aufgefangene Fraction setzte nach ein bis zwei Tagen schöne Krystalle ab, welche nach Absaugen, Waschen mit wenig Alkohol und einmaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol den constant bleibenden Schmelzpunkt 86 bis 86°.5 zeigten. Das salzsaure Salz der Base lieferte mit Platinchlorid ein schwer lösliches krystallinisches Platinsalz. Bei der Analyse der Base im Sauerstoffstrome wurden Werthe erhalten, welche zu der Formel



führten.

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₁₇ | 204 | 87.55 | 87.23 | 87.08 |
| H ₁₅ | 15 | 6.44 | 6.97 | 6.78 |
| N | 14 | 6.01 | — | — |
| | 233 | 100.00 | | |

Diese Formel fand willkommene Bestätigung in der Untersuchung des Platinsalzes. Der Formel

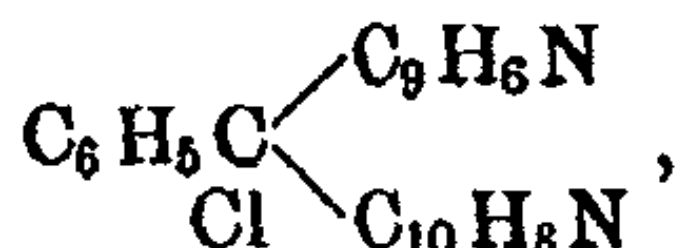


entsprechen 22.22 pCt. Platin, während 22.26 und 22.12 pCt. gefunden wurden.

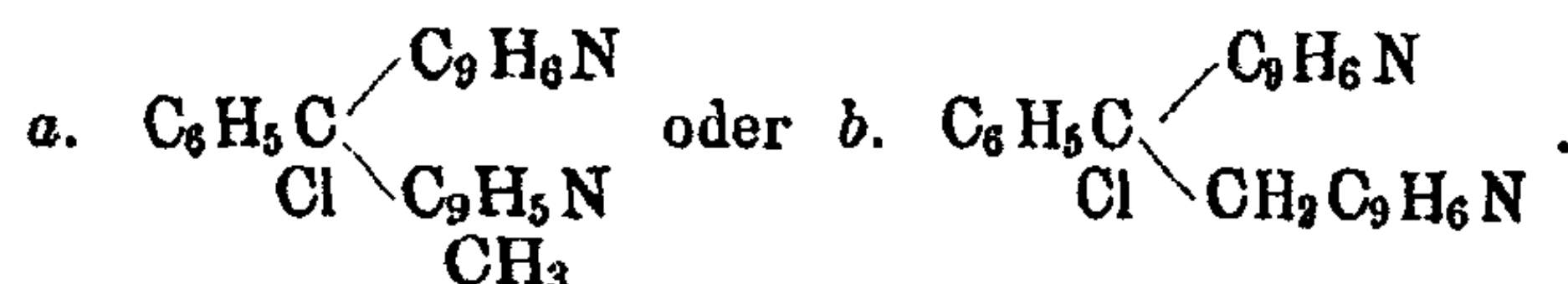
Versucht man ein Bild von der Constitution des Chinolinroths zu gewinnen, so könnte man angesichts seiner Bildungsweise versucht sein, in demselben ein Analogon des Malachitgrüns zu erblicken. Allein beide Substanzen zeigen doch sehr erhebliche Unterschiede. Zunächst werden die Salze der Malachitgrünbase durch Alkalien mit Leichtigkeit zerlegt, während das Chinolinrothchlorid aus alkalischen Flüssigkeiten unverändert auskrystallisirt. Aber auch in dem Verhalten gegen Reductionsmittel beobachtet man wesentliche Verschiedenheiten. Es ist nicht gelungen, aus dem Malachitgrün eine Base zu gewinnen, welche dem von dem Chinolinroth sich ableitenden goldglänzenden Reductionsproducte entspräche. Als man einerseits Malachitgrün, andererseits Chinolinroth mit alkoholischem Schwefelammonium in Einschlussröhren längere Zeit einer Temperatur von 200° ausgesetzt hatte, war ersteres einfach in den entsprechenden Leukokörper verwandelt, welcher durch Oxydationsmittel wieder in Grün überging, während aus letzterem die oben beschriebene Base entstanden war, aus

welcher sich durch Sauerstoffzufuhr kein Roth mehr zurückbilden liess. Auch darf hier daran erinnert werden, dass es in keiner Weise gelungen ist (vergl. S. 9), mit Hilfe des Bittermandelöls zu dem Chinolinroth zu gelangen.

Darf man sonach wohl davon absehen, dem Chinolinroth eine dem Malachitgrün ähnliche Constitution zuzuschreiben, so ergibt sich für ersteren Körper als einfachster Ausdruck der Versuche die Formel



welche die Thatsache veranschaulicht, dass bei der Rothbildung das Benzotrichlorid 2 At. Chlor, die basischen Componenten je 1 At. Wasserstoff verloren haben. Diese Formel gestattet — wenn man vor der Hand Stellungsisomerien unberücksichtigt lässt — wesentlich zwei Deutungen, je nachdem man die Benzenylgruppe mit dem Kern oder der Methylgruppe des Chinaldins verkettet annimmt, d. h. das Chinolinroth ist entweder



Von einer dritten möglichen Formel, in welcher zwei Methenylgruppen figuriren würden, soll, da man hier erhebliche Atomverschiebungen voraussetzen müsste, zunächst Abstand genommen werden.

Für die zweite Formel liesse sich die Thatsache geltend machen, dass das Benzotrichlorid weder mit dem gewöhnlichen Chinolin, noch mit dem Isochinolin allein einen Farbstoff hervorbringt, dass vielmehr für die Farbstoffbildung die Gegenwart von Chinaldin erforderlich ist. Auch darf hier daran erinnert werden, dass mehrfache Reactionen des Chinaldins, welche in letzterer Zeit studirt worden sind — wie die Bildung des Chinaldingelbs¹⁾ und des Benzylidenchinaldins²⁾, ferner die Condensation des Chinaldins mit Chinaldinaldehyd³⁾ und mit Chloral⁴⁾ — die Angreifbarkeit des Wasserstoffs in der Methylgruppe des Chinaldins dargethan haben.

Im Uebrigen lassen sich die Umbildungen des Chinolinroths, soweit dieselben studirt worden sind, mit Hilfe beider Formeln gleich gut veranschaulichen.

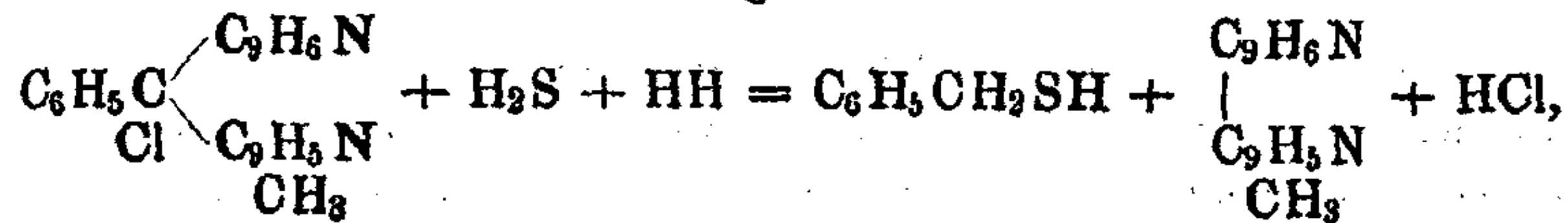
¹⁾ Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 2605.

²⁾ Wallach und Wüsten, diese Berichte XVI, 2008. Jacobsen und Reimer, a. a. O.

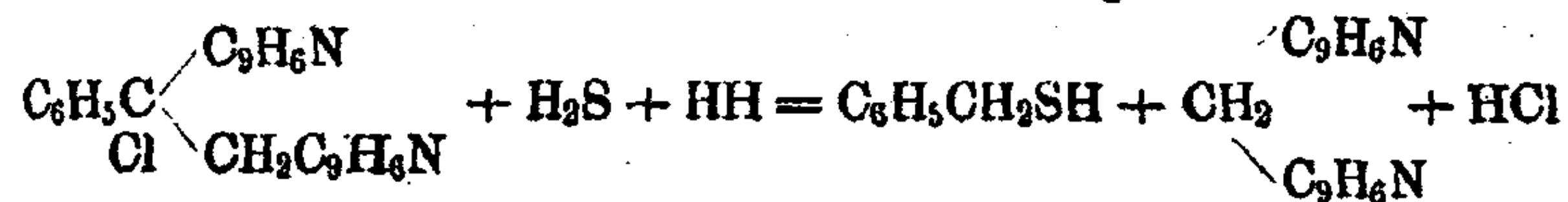
³⁾ von Miller und Kinkelin, diese Berichte XVIII, 3238.

⁴⁾ von Miller und Spady, diese Berichte XVIII, 3402, Einhorn, diese Berichte XVIII, 3465.

Was zunächst die Spaltung des Roths unter dem Einflusse des Schwefelammoniums anlangt, so würde sich dieselbe unter Annahme der Formel a nach der Gleichung

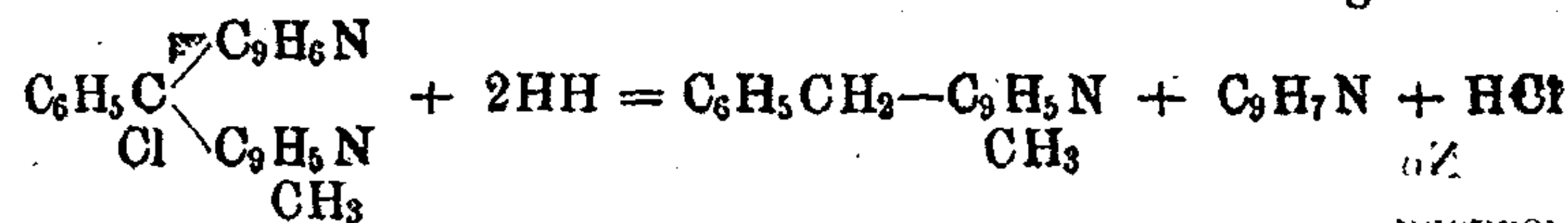


unter Annahme der Formel b nach der Gleichung

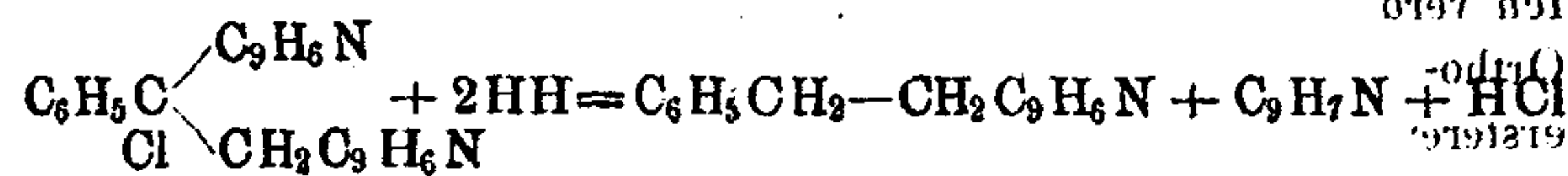


vollziehen.

In ähnlicher Weise würde, je nachdem man der einen oder der anderen Formel den Vorzug giebt, die Bildung der bei der Destillation des Roths mit Zinkstaub auftretenden Base in der Gleichung

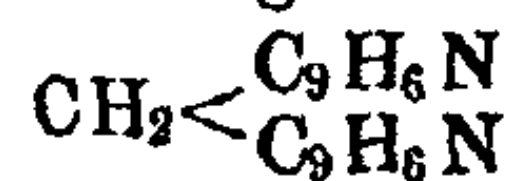


oder



ihren Ausdruck finden.

Man darf sich wohl der Hoffnung hingeben, dass eine genauere Untersuchung der beiden durch Reductionsmittel aus dem Chinolinroth entstandenen Basen, welche in Angriff genommen werden sollen, höhere Aufschlüsse über die Constitution des Farbstoffs liefern werde. Bis jetzt ist in dieser Richtung wenig geschehen. Es soll indessen nicht erwähnt bleiben, dass Versuche, die im Allgemeinen wahrscheinlichere Formel



durch eine Synthese zu stützen, fehlgeschlagen sind. Chinolin und Isochinolin mit Methylenjodid längere Zeit auf 180° erhitzt, haben die gesuchte Base nicht geliefert.

Einige Bemerkungen über fragmentarische Versuche bezüglich des Verhaltens des Farbstoffchlorids zu anderen Körpern mögen hier noch Platz finden. Die kaltgesättigte Lösung desselben wird von Natronlauge gefällt; der Niederschlag löst sich aber auf Zusatz von Wasser sofort wieder auf. Ganz ähnliche Erscheinungen werden durch Lösungen von Kochsalz und Salmiak hervorgebracht; aber auch Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und selbst Oxalsäure erzeugen solche in reinem Wasser sich wieder lösende Niederschläge. In den meisten Fällen dürfte es das unveränderte Chlorid sein, welches ausgeschieden wird. Ein anderes Verhalten zeigen die Fällungen, welche

durch die Chloride schwerer Metalle — Quecksilber-, Zinn-, Cadmium- und vor Allem Zinkchlorid — erzeugt werden, insofern sie sich in einem Ueberschusse von Wasser nicht wieder lösen.

Andere Salze als das Chlorid sind bis jetzt kaum dargestellt worden. Es ist bereits oben erwähnt worden, dass das Chlorid durch concentrirte Schwefelsäure unter Salzsäure-Entwicklung zerlegt wird. Die Schwefelsäurelösung ist farblos, röthet sich aber an der Luft durch Wasseranziehung. Wird die Lösung durch Wasser gefällt, so entsteht ein flockiger rother Niederschlag, der in siedendem Wasser gelöst, auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure krystallinisch gefällt wird. Derselbe löst sich in Alkohol mit derselben gelbrothen Fluorescenz, welche dem Chlorid eigen ist. Das Sulfat ist bis jetzt nicht analysirt worden; auch die Farbbase selber, welche man durch Digestion des Chlorids mit Silberoxyd als eine im Wasser mit rother Farbe lösliche Substanz erhält, sowie die Leukobase bedürfen noch einer näheren Untersuchung.

Noch will ich hier einige Versuche anführen, welche zur Erzeugung von Homologen des Chinolinroths angestellt worden sind. Ich verdanke der Güte des Hrn. Dr. Gustav Schultz Proben von Ortho- und Paratoluchinolin, sowie von Dimethylchinaldin. Die beiden ersteren Basen lieferten, mit Chlorzink, Benzotrithlorid und Isochinolin erhitzt, keine Farbstoffe; allein auch Ersatz des Isochinolins durch Chinaldin bewirkte keine Rothbildung. Ebenso sind Versuche, aus Gemengen von Dimethylchinaldin mit Isochinolin bezw. Chinaldin Farbstoffe zu gewinnen, erfolglos geblieben.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, der trefflichen Hülfe zu gedenken, welche mir schon früher von den Herren Dr. F. Mylius und Dr. E. A. Wülfig, neuerdings aber bei dem Abschlusse der Arbeit namentlich auch von Hrn. Dr. K. Auwers geleistet worden ist. Den genannten jungen Chemikern gehört mein bester Dank für ihre selbstlose Theilnahme an den hier beschriebenen Versuchen.

2. O. Hinsberg. Zur Nomenclatur in der Chinoxalinreihe.

(Eingegangen am 27. December.)

Mit dem Fortschritt unserer Kenntniss der Chinoxalinverbindungen hat sich ein Bedürfniss der Namensänderung in dieser Körperklasse kund gegeben¹⁾, welches ich wie folgt formuliren möchte. Es erscheint zweckmässig diejenigen Chinoxaline, welche den Ring:



zwischen zwei ringförmigen Gebilden, z. B. zwei Benzolkernen enthalten, durch einen besonderen Namen von den Chinoxalinen im engeren Sinne, denjenigen Basen, welche den Stickstoffring in Endstellung enthalten, abzusondern. Da der einfachste Vertreter jener ersteren Art von Körpern das Phenazin ist, ist es naheliegend, die ganze Klasse von Verbindungen Azine zu nennen.

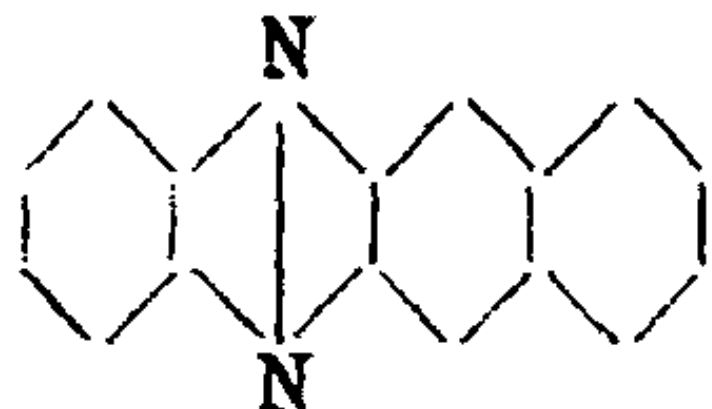
Die Gründe, welche für diese Aenderung sprechen, sind weniger theoretischer wie praktischer Natur. Zunächst ist es zweckmässig sich in der Namengebung an bestehende Verhältnisse anzuschliessen und da finden wir, dass in der Chinolinreihe die ganz analoge Unterscheidung zwischen Acridinbasen und Chinolinbasen gemacht wird.

Vor Allem aber spricht der Umstand mit, dass, wenn man alle Verbindungen, die den Ring:

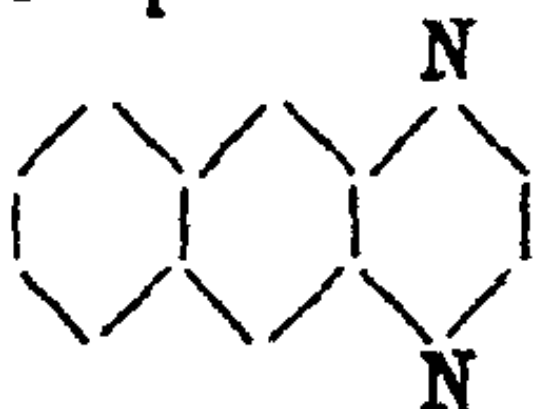


enthalten, durch die Endsilbe »Chinoxalin« charakterisiren wollte, die Namen zur Bezeichnung aller Körper kaum ausreichen würden.

Nach den bisher angewandten Principien müsste z. B. der Körper



Naphthylenchinoxalin, der Körper:

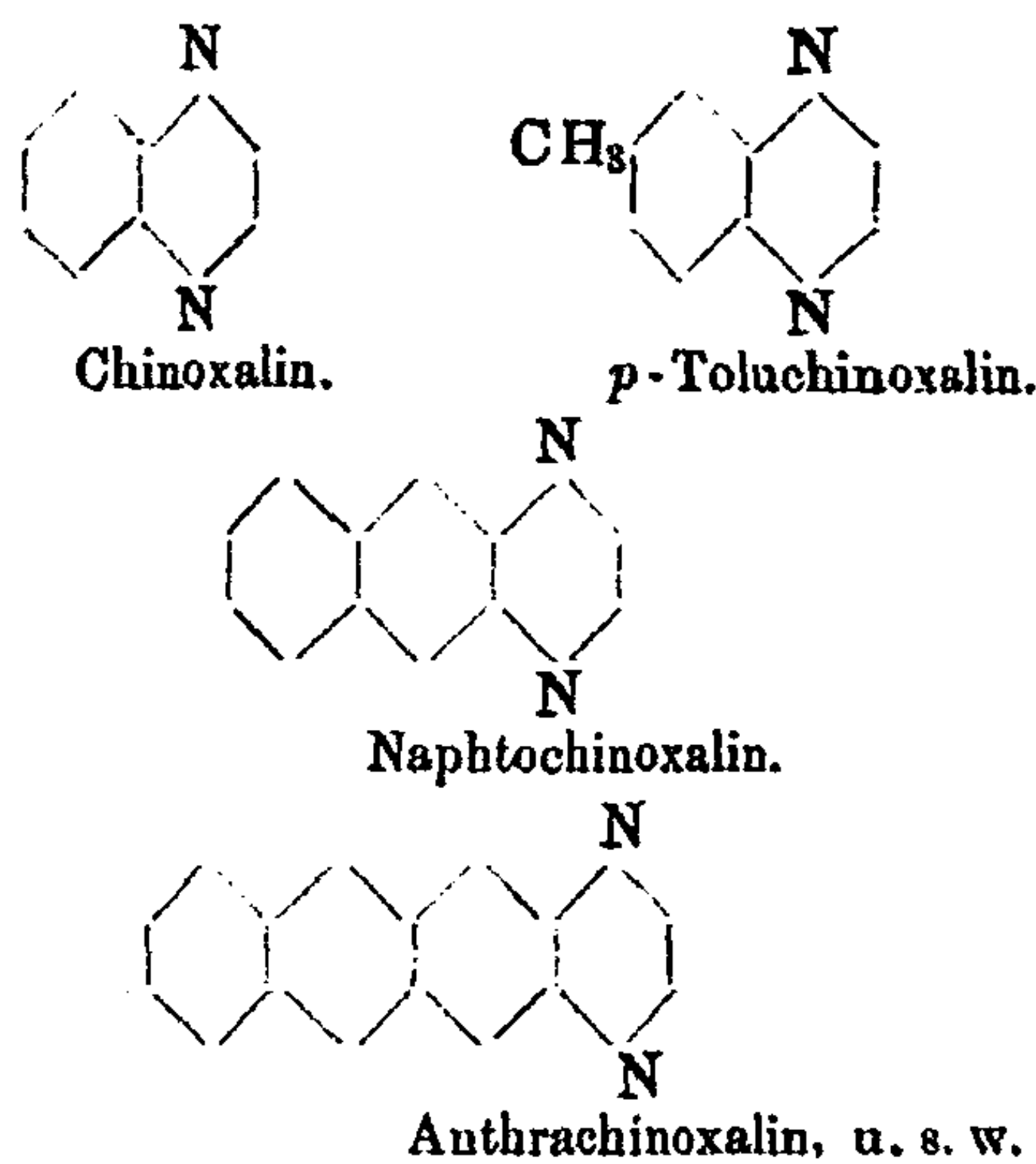


¹⁾ Vergl. Nietzki, B. XIX, 3017, und Witt, B. XIX, 2791. Das letzteren Vorschlag, sämtliche bisher Chinoxaline genannten Körper als Azine zu bezeichnen, ist schlecht begründet und geht jedenfalls zu weit.

Naphtochinoxalin heissen; zwei Namen, welche man wegen ihrer Aehnlichkeit nicht gut neben einander gebrauchen kann.

So lange wir nicht bestimmt wissen, ob die Constitution des Stickstoffringes in den Chinoxalinen (im engeren Sinne) mit derjenigen der Azine übereinstimmt oder nicht, sind, wie schon angedeutet, diese Erörterungen mehr praktischer Natur wohl die massgebenden, und ich glaube, dass sie mit Nothwendigkeit zu der Scheidung der Chinoxalinbasen in zwei Klassen von Verbindungen, die der Chinoxaline und Azine, führen.

Um die nähere Natur complicirterer Chinoxalinderivate anzugeben¹⁾, behält man zweckmässig wohl das bisher gebrauchte System, welches im wesentlichen auch bei den Chinolinderivaten Anwendung gefunden hat, bei, d. h. man vereinigt den Namen derjenigen ringförmigen Gruppe, welche mit dem Stickstoffringe verbunden ist, mit den Silben »Chinoxalin« und bildet auf diese Weise den Namen der Verbindung; die Bezeichnung für die Phenylengruppe im einfachsten Körper der ganzen Klasse wird der Kürze halber weggelassen. Z. B.:

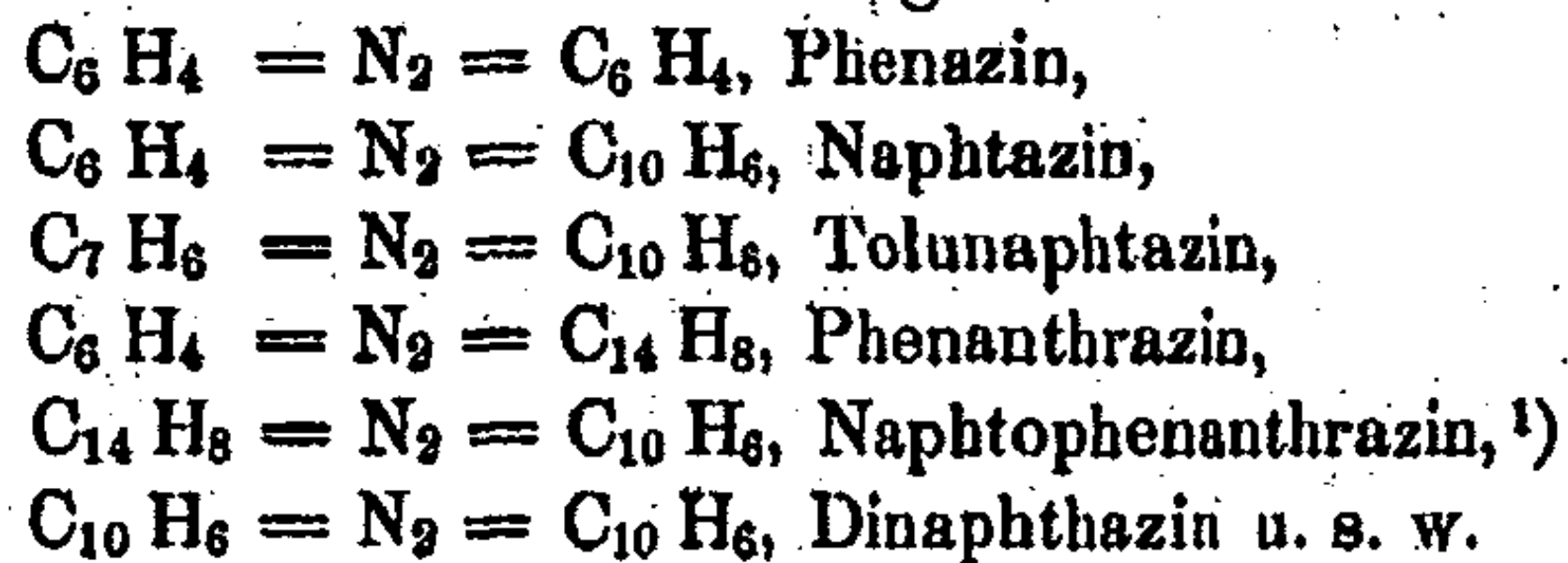


Bei der näheren Bezeichnung der Azine verfährt man ganz nach demselben Grundsätze. Auch hier werden die Namen für die zwei Gruppen, welche durch die »Azingruppe«



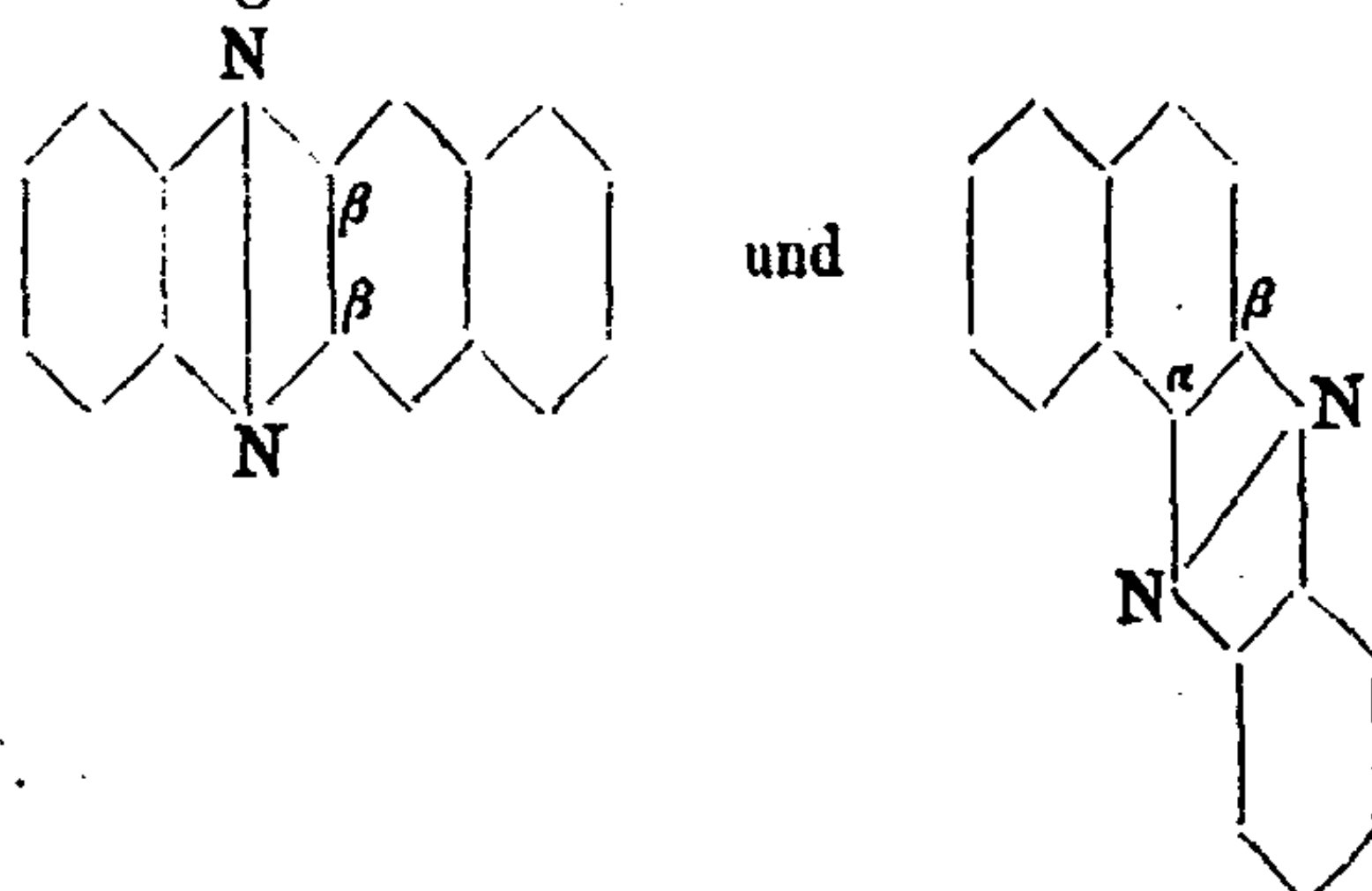
¹⁾ Ich kann nicht umhin, zu erwähnen, dass ich einen grossen Theil der hier angeführten Principien einer schriftlichen Unterhaltung mit Herrn Prof. Bernthsen verdanke.

zusammengehalten, mit der letzteren Bezeichnung vereinigt, um den Namen des Körpers zu bilden; auch hier lässt man der Einfachheit halber die Benennung für die Phenylengruppe weg. (Ausser im Phenazin selbst.) So heissen z. B. die Verbindungen:

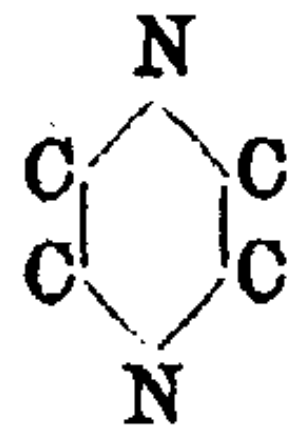


Der aus Retenchinon und *o*-Phenylendiamin entstehende Körper von der Formel $\text{C}_{18} \text{H}_{16} = \text{N}_2 = \text{C}_6 \text{H}_4$ ²⁾ muss nach denselben Prinzipien Retazin, die aus Isatin und *o*-Phenylendiamin darstellbare Substanz ³⁾ Indazin genannt werden.

Die Verbindungen:



lassen sich zweckmässig als $\alpha\beta$ - und $\beta\beta$ -Naphtazin unterscheiden. der Ring:



würde ebenfalls nach Analogieen in der Chinolinreihe als der »Ketinring« zu bezeichnen sein. Schliesslich ist es wohl angebracht, die allgemeine, zwischen Orthodiaminen und α -Diketonen verlaufende Reaction wie bisher als »Chinoxalinreaction« zu bezeichnen und ferner die Azine und Chinoxaline unter einem gemeinsamen Namen, dem der »Basen der Chinoxalinreihe« oder »Chinoxalinbasen« zusammenzufassen.

¹⁾ Die Bezeichnung der Gruppe mit weniger Kohlenstoffatomen wird zuerst gesetzt.

²⁾ Bamberger, B. XVIII, 1027 und 82.

³⁾ Hinsberg, B. XIX, 488.

Prof. Baumann's Laboratorium.

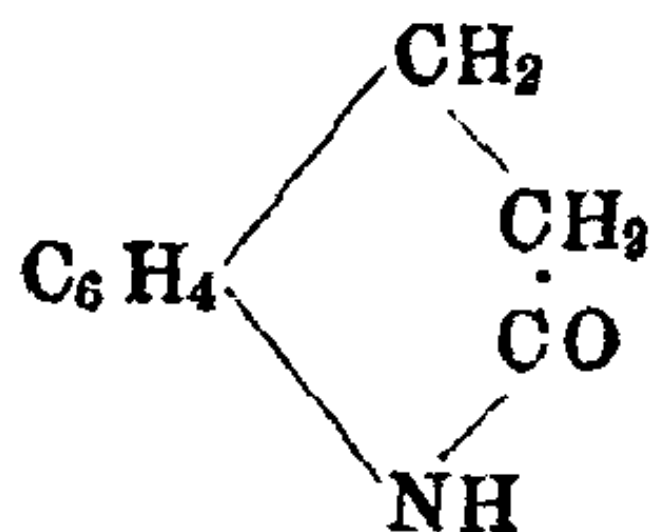
Freiburg i. B., December 1886.

**S. E. Leuckart und A. Hermann: Ueber Nitrotolylglycin
und Oxydihydrotoluochinoxalin.**

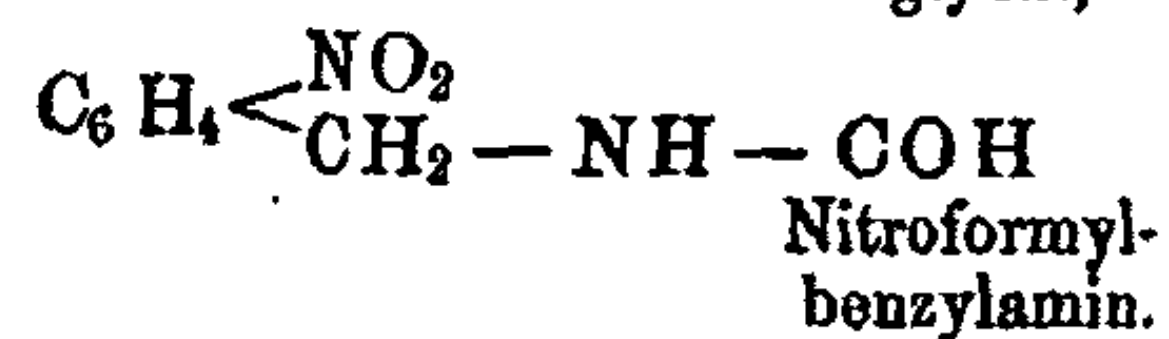
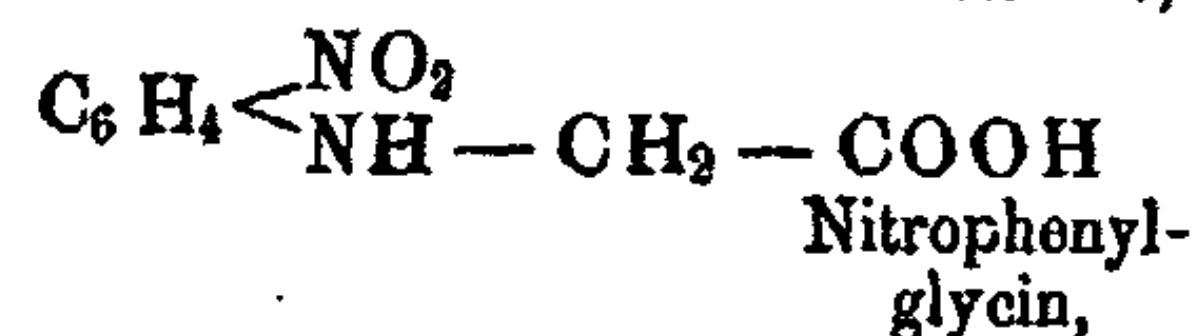
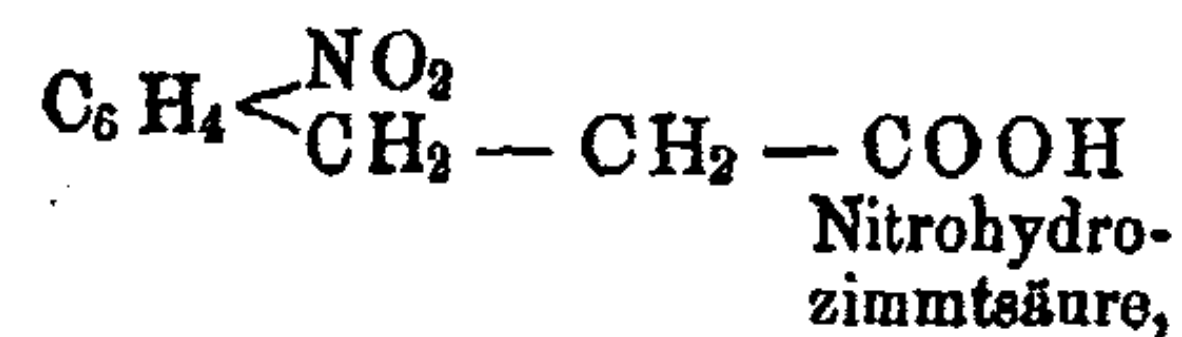
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 22. December.)

Nach den Beobachtungen von Glaser und Buchanan¹⁾ ist von den drei isomeren Nitrosubstitutionsderivaten der Hydrozimmtsäure das Orthoderivat den Isomeren gegenüber insofern durch ein abweichendes Verhalten charakterisirt, als dasselbe bei der Reduction nicht die entsprechende Amidoverbindung, vielmehr das um die Bestandtheile eines Moleküles Wasser ärmerere »Hydrocarbostyrl« liefert. A. von Baeyer²⁾ erkannte bekanntlich später dieses eigenthümliche Reductionsproduct als Derivat des Chinolins



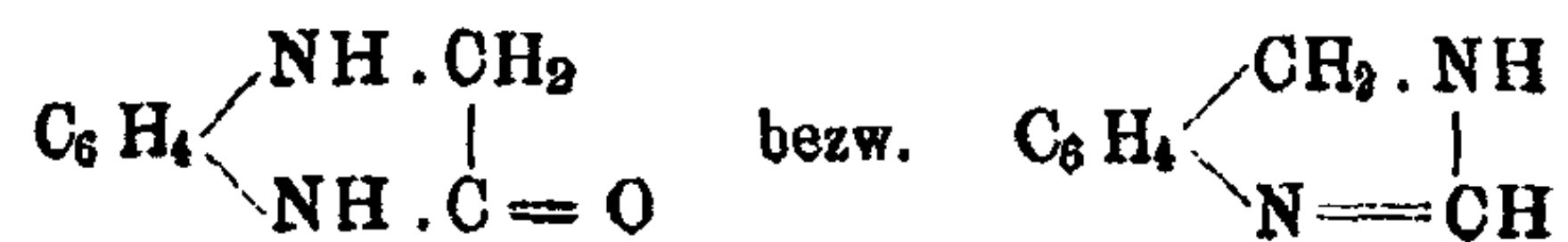
und lieferte somit auch den experimentellen Beweis für die jetzt wohl allgemein angenommene Formel dieser Verbindung selbst. Bei der allgemeinen Bedeutung des Chinolins bezw. chinolinartiger Körper schien es nicht ohne Interesse, anschliessend an diese Beobachtungen, der Orthonitrohydrozimmtsäure analog constituirte Verbindungen auf ihre Fähigkeit hydrocarbostyrlartige Verbindungen zu liefern, einer Prüfung zu unterziehen, welche wir zunächst auf Verbindungen auszudehnen gedachten, welche an Stelle einer der beiden Methylengruppen der Hydrozimmtsäure die gleichwerthige Imidgruppe substituirt enthalten, Verbindungen, wie sie durch orthonitrirte Derivate des Phenylglycines bez. orthonitrirte Derivate des Benzylamines repräsentirt werden.



¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1869, 194.

²⁾ Diese Berichte XII, 1320.

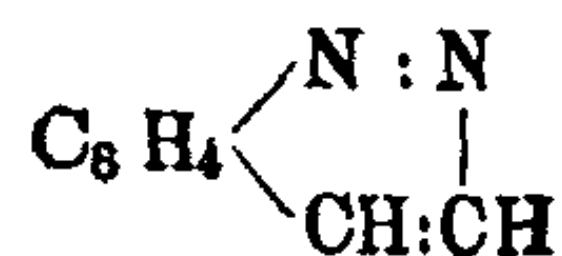
Diese Verbindungen konnten in Analogie mit der Hydrocarbostyryl-
bildung bei der Reduction



Derivate der chinolinartigen Körper



bilden, wie nach den Beobachtungen von E. Fischer und H. Kugel¹⁾
bezw. von V. von Richter²⁾ Derivate einer isomeren Verbindung
Cinnolin



bereits bekannt waren.

Während uns diese Versuche beschäftigten, veröffentlichten
W. Körner³⁾ ebenso wie O. Hinsberg⁴⁾ eine Methode, welche die
Synthese nicht nur der Muttersubstanz der aus den Glycinen zu er-
wartenden Körper »Chinoxalin«, sondern auch einer grossen Anzahl
analog constituirter Chinoxalinderivate ermöglicht, und auch die
Existenz der zweiten Art von Verbindungen ist unterdessen von
Weddige⁵⁾ nachgewiesen.

Wir haben trotzdem unsere Versuche weitergeführt und halten
auch nicht für überflüssig, über dieselben zu berichten, da einer-
seits unsere Beobachtungen nicht völlig mit denen von Hinsberg
übereinstimmen, wir andererseits aber auch durch eine ausführliche
Untersuchung des Nitrotolylglycines dessen völlig analoges Verhalten
mit der Hydrozimmtsäure und somit die Unabhängigkeit des chemischen
Verhaltens beider Verbindungen von der Art der componirenden Be-
standtheile nachgewiesen haben; Resultate, über welche wir bereits
früher⁶⁾ kurz berichteten, nachdem fast gleichzeitig mit uns Herr
J. Plöchl⁷⁾ ebenfalls zu denselben gelangt war.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 352.

²⁾ Diese Berichte XIV, 682.

³⁾ Diese Berichte XVII, Ref. 572.

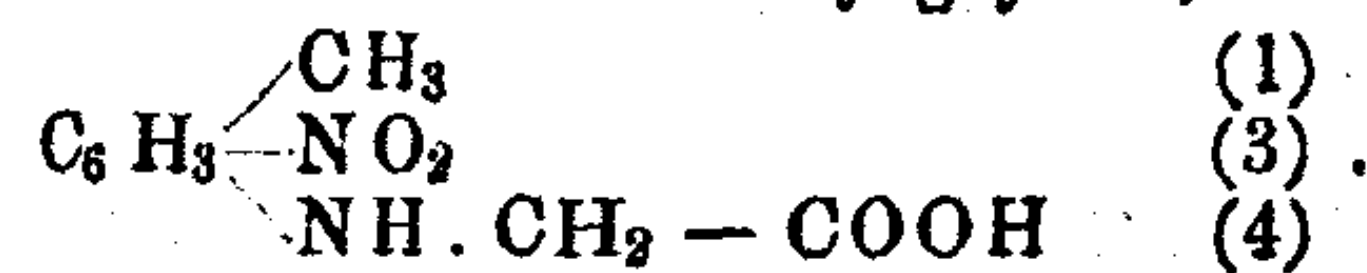
⁴⁾ Diese Berichte XVII, 318; XVIII, 1228, 2870; XIX, 483, 1253.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. XXXI, 124.

⁶⁾ Diese Berichte XIX, 174.

⁷⁾ Diese Berichte XIX, 6.

Orthonitrotolylglycin,

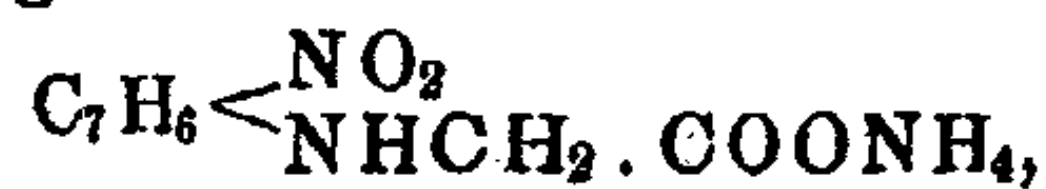


Den Angaben, welche Hr. Plöchl über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung macht, haben wir nichts hinzuzufügen, ihre Zusammensetzung erhellt aus der Analyse, indem

0.5425 g bei der Verbrennung 1.0310 g CO₂ entsprechend 0.2811 C = 51.81 pCt. und 0.2510 g H₂O entsprechend 0.0277 g H = 5.1 pCt. lieferten, 0.2870 g ergaben ferner 32 ccm Stickstoff, bei 10° und 754 mm = 0.0379 g N = 13,25 pCt. für C₉H₁₀N₂O₄.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 51.42 | 51.81 pCt. |
| H | 4.76 | 5.1 » |
| N | 13.33 | 13.25 » |

Wie ebenfalls Hr. Plöchl bereits hervorhebt, hat das Glycin den Charakter einer starken einbasischen Säure, löst sich in kaustischen und kohlsauren Alkalien und bildet beständige, schön krystallisirende, meist roth gefärbte Salze. Das Ammoniumsalz

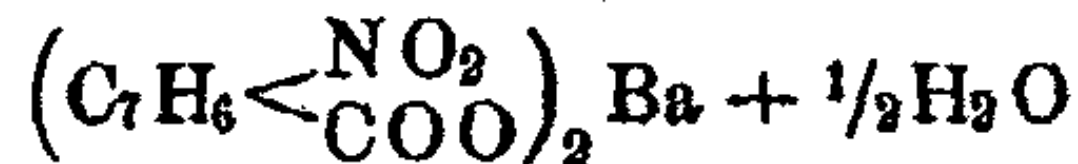


welches wir zur Darstellung des freien Glycines benutzten, krystallisirt wasserfrei in schönen rothen Nadeln, welche leicht löslich sind.

0.1538 g ergaben bei 20° und 752 mm 25.4 ccm Stickstoff entsprechend 0.0287 g Stickstoff = 18.68 pCt.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 18.5 | 18.68 pCt. |

Das Baryumsalz durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat erhalten, bildet cochenillerothe Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, die Zusammensetzung



besitzen,

indem 0.3045 g lufttrockener Substanz bei 100° 0.0060 g Wasser = 1.97 pCt. verloren, 0.2980 g wasserfreies Salz 0.1230 g BaSO₄ lieferten, entsprechend 0.0723 g Ba = 24.26 pCt.

| | Berechnet | Gefunden |
|----------------------------------|-----------|-----------|
| $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | 1.59 | 1.97 pCt. |
| Ba | 24.68 | 24.26 » |

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes liefert mit neutralen Lösungen der meisten Metallsalze unlösliche gelbbraun bis roth gefärbte Fällungen. So resultirt beim Versetzen mit Bleiacetat das Bleisalz



in purpurrothen Nadelchen, welche in kaltem Wasser unlöslich, sich beim Erhitzen leichter lösen.

0.7200 g des Salzes verloren bei 100° 0.115 g Wasser = 1.59 pCt. und 0.2560 g dieses wasserfreien Salzes lieferten 0.1225 g PbSO₄ = 0.0836 g Blei = 32.66 pCt.

| | Berechnet | Gefunden |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| $\frac{1}{2}$ H ₂ O | 1.42 | 1.59 pCt. |
| Pb | 33.12 | 32.67 » |

Der Aethyläther wurde bei der Aetherification mit Salzsäuregas erhalten und bildet aus Alkohol krystallisirt, breite gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 65°, leicht löslich in Benzol, Ligroin u. s. w. Gemäss der Formel



lieferten 0.1468 g 15.4 ccm Stickstoff, gemessen bei 21° und 752 mm, entsprechend 0.0173 g Stickstoff = 11.81 pCt.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 11.76 | 11.81 pCt. |

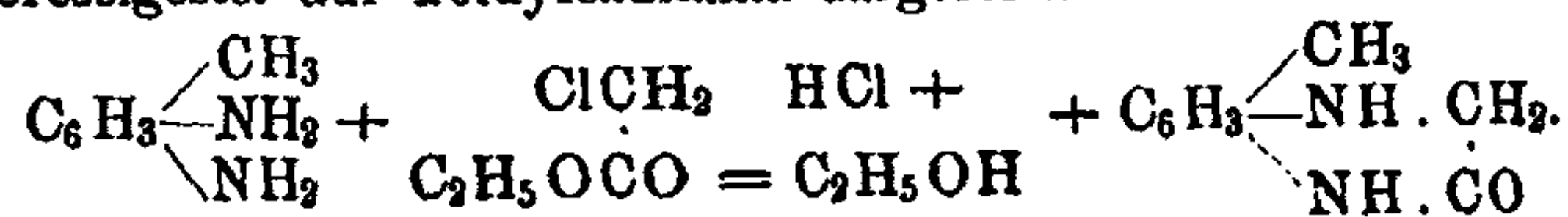
Oxydihydrotoluchinoxalin.

Orthonitrotolylglycin ebenso wie sein Aethyläther, letzterer unter gleichzeitiger Verseifung, liefern bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure eine Verbindung, welche in reinem Zustande bei 265 bis 266° schmilzt. Sie wird leicht durch Krystallisation aus heissem Wasser oder Alkohol in kleinen farblosen Blättchen erhalten, eventuell ist sie durch ihre Fähigkeit, unzersetzt zu sublimiren, zu reinigen. Gemäss der Analyse hat dieses Reductionsproduct die Zusammensetzung: C₉H₁₀N₂O,

indem 0.2525 g derselben 0.6160 g Kohlensäure = 0.1680 Kohlenstoff = 66.53 pCt. und 0.1878 g Wasser = 0.0154 Wasserstoff = 6.17 pCt., ferner 0.1417 g bei 10° und 737 mm 20.9 ccm Stickstoff = 0.0246 g = 17.12 pCt. lieferten.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|--|---|------------|
| | für C ₉ H ₈ N ₂ O | für C ₉ H ₁₀ N ₂ O | |
| C | 67.5 | 66.66 | 66.53 pCt. |
| H | 5.0 | 6.17 | 6.17 » |
| N | 17.5 | 17.28 | 17.12 » |

Orthonitrotolylglycin verhält sich demnach entsprechend der analog constituirten Nitrohydrozimmtsäure, indem es bei der Reduction unter spontaner Wasserabspaltung die Anhydroverbindung, nach der Nomenclatur Hinsberg's Oxydihydrotoluchinoxalin liefert. Dieselbe Verbindung ist bereits früher von Hinsberg¹⁾ durch Einwirkung von Chloressigester auf Toluyldiamin dargestellt worden.



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1228; XIX, 483.

Der Schmelzpunkt dieser so erhaltenen Verbindung soll jedoch bei 124° bez. 95° liegen, dieselbe ferner durch die Eigenthümlichkeit ausgezeichnet sein, beim Liegen an der Luft durch Oxydation das um zwei Wasserstoffatome ärmere Oxytoluchinoxalin vom Schmelzpunkt 263° zu liefern, welches demnach mit der von uns erhaltenen Verbindung zu identificiren wäre. Dem gegenüber können wir indess entsprechend den Beobachtungen von Plöchl¹⁾ mittheilen, dass die von uns erhaltene Substanz absolut luftbeständig ist, eine völlig einheitliche Substanz darstellt und gemäss der Analyse der freien Substanz sowohl als mehrerer Derivate wirklich das Dihydrotoluchinoxalin darstellt. Ob die Wasserabspaltung im Sinne der Laktam- oder Laktimbildung indess vor sich gegangen ist, lässt sich nicht endgültig entscheiden; wenn uns auch einige Beobachtungen dafür zu sprechen scheinen, dass der Verbindung in Analogie mit der Constitution der Hydrocarbostyrils

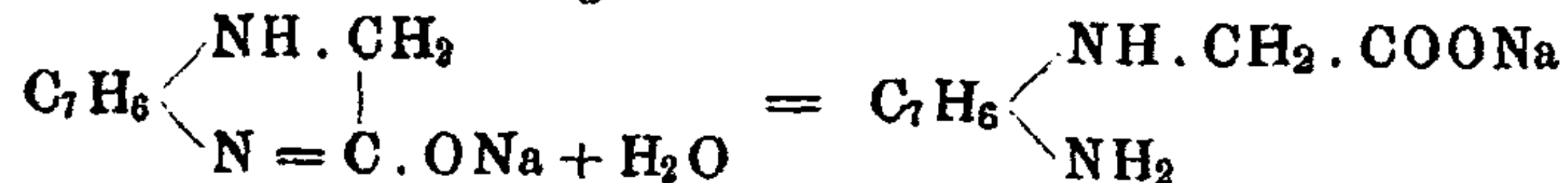


zukommen dürfte.

Oxydihydrotoluchinoxalin hat schwach basische ebenso auch schwach saure Eigenschaften. Die Salze, welche mit concentrirten Mineralsäuren entstehen, dissociiren bei Zusatz von Wasser, bei höherer Temperatur bildeten sich rothviolett gefärbte Substanzen.

Mit concentrirten kaustischen Alkalien entstehen wohl charakterisirte Alkalisalze, welche durch Kohlensäure bereits unter Bildung der freien Verbindung zersetzt werden, kohlensaure Alkalien lösen dem entsprechend die Base nicht.

Die Natriumverbindung



erhält man beim Behandeln der Base mit überschüssigem Natriumhydroxyd in kleinen Blättchen, welche in Wasser und Alkohol löslich sind; aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt,

verloren: 0.2140 g des Salzes auf 180° erhitzt 0.1930 g H₂O = 9.01 pCt., während 0.3722 g wasserfreier Substanz 0.1490 g Na₂S O₄ lieferten, entsprechend 0.0482 g Na = 12.96 pCt.

| | Berechnet | Gefunden |
|------------------|-----------|----------|
| H ₂ O | 8.86 | 9.01 pCt |
| Na | 12.5 | 12.96 » |

Es erscheint uns bemerkenswerth, dass die Alkalisalze dieses Chinnoxalinderivates, ebenso wie diejenigen einiger analoger Verbin-

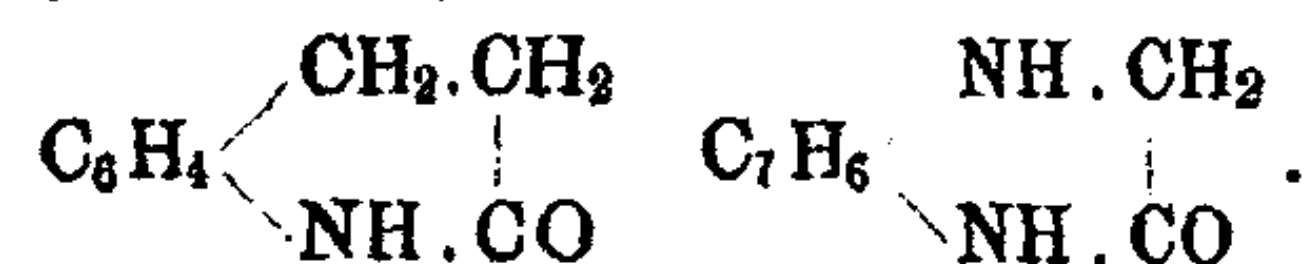
¹⁾ Diese. Berichte XIX, 6, 895.

dungen (vergl. Plöchl, bezw. Hinsberg loc. cit.) mit Wasser krystallisiren, andererseits aber auch, dass dieses Krystallwasser in unserem Falle wenigstens bei relativ hoher Temperatur erst völlig abgegeben wird.

Hiernach scheint uns die Annahme nicht ausgeschlossen, dass bei der Bildung dieser Salze eine Sprengung des Chinoxalinringes, ebenso, wie dies für den Laktoring bestimmt nachgewiesen, stattgefunden hat, unter Bildung der Alkalisalze des Amidoglycines. Bei Gegenwart freier Säuren oder bei höherer Temperatur sind jedoch derartige Glycinderivate unbeständig und die Chinoxalinbindung tritt wieder ein. Das wasserfreie Salz muss dann ein Derivat der Lactimverbindung

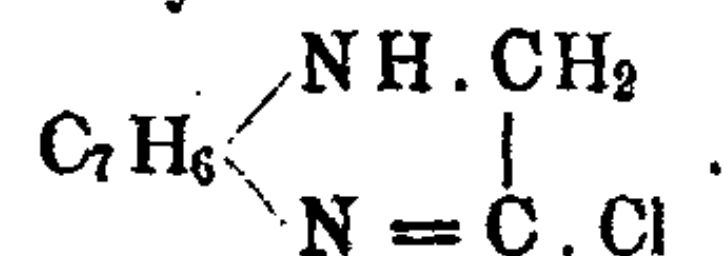


darstellen, während im freien Zustande dem Oxydihydrochinoxalin entsprechend dem Hydrocarbostyryl die Lactimformel zukommt.



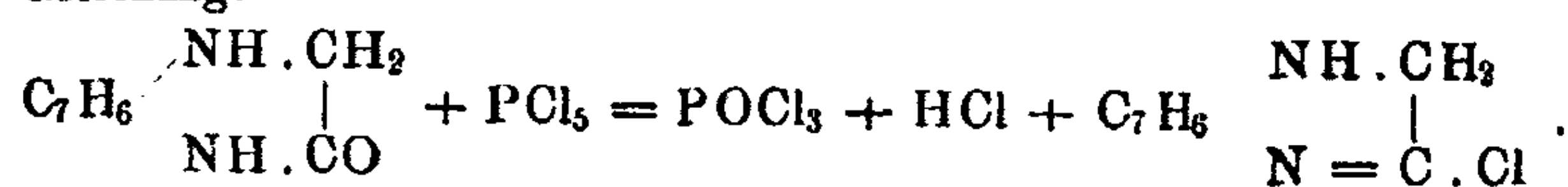
In dieser Annahme werden wir durch den Umstand bestärkt, dass es uns nicht gelang, auch, ausgehend von diesen Alkaliverbindungen, alkylierte, bezw. acetylierte Derivate der Verbindung darzustellen; das Lactam lässt entsprechend dem Verhalten der Säureamide das Imidwasserstoffatom nur schwierig substituieren, und aus den Alkalisalzen wird bei höherer Temperatur sowohl als auch bei Gegenwart von Essigsäure bezw. Essigsäureanhydrid freies Lactam abgeschieden. Selbst eine Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat erwies sich als nutzlos. Andererseits gelang es uns leicht, die Alkylverbindungen der pseudomeren Lactimmodification darzustellen und zwar ausgehend von einem

Chlordihydrotoluchinoxalin,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid innig verrieben und einige Stunden im Oelbade auf 140—150° erhitzt. Es tritt allmählich Lösung unter Salzsäureentwicklung auf; ist diese beendigt, so giesst man das Gemisch auf Eis und destillirt mit Wasserdampf. Hierbei geht ein farbloses, bald zu Krystallen erstarrendes Oel über; durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol werden dieselben völlig rein erhalten, der Schmelzpunkt liegt dann bei 77°. Die Verbindung besitzt einen charakteristischen, an Chinolin erinnernden

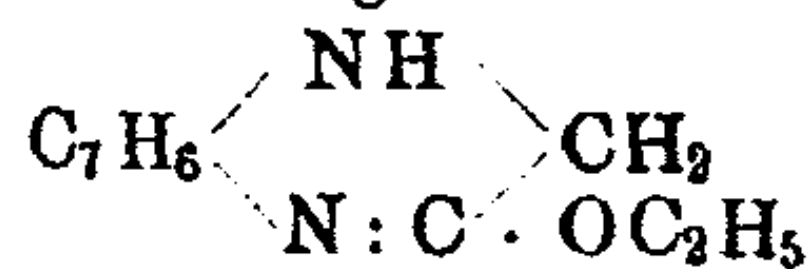
den Geruch, ist in Wasser unlöslich, äusserst leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin und wird in langen Nadeln krystallisirt erhalten. Sie besitzt ferner schwach basische Eigenschaften, indem sie mit concentrirten Säuren Salze bildet, welche durch Wasser wieder zersetzt werden. Die Analyse charakterisirte sie als Monochlordihydrotoluchinoxalin, entstanden gemäss der Gleichung:



0.2139 g der Substanz lieferten nämlich 0.1687 g AgCl = 0.0417 g Cl = 19.51 pCt.; ferner 0.2193 g bei 27° und 751 mm Druck 31 ccm N entsprechend 0.0109 g = 15.41 pCt. N.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Cl | 19.68 | 19.51 pCt. |
| N | 16.51 | 15.41 » |

Das Halogenatom dieser Verbindung zeigt nun ähnliche Function, wie sie ihm in dem α -Chlorchinolin, entstanden aus Carbostyryl, resp. anderen α -Halogenderivaten der Chinolinkörper, zukommt; beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge tritt leicht ein Austausch gegen die Aethoxylgruppe, unter Bildung des Lactimäthers, ein.

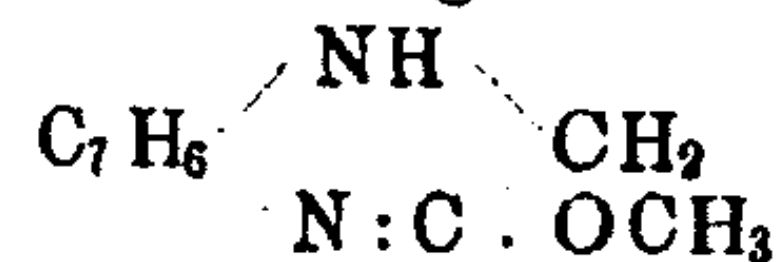


Derselbe ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol oder Ligroin, krystallisirt in zarten, seideglänzenden Nadeln, welche bei 67° schmelzen. In concentrirten Säuren löst sich auch diese Verbindung, indess werden die Salze beim Verdünnen mit Wasser wieder zersetzt. Die Analyse bestätigt die Formel.

0.2110 g gaben 0.5355 g CO₂ = 0.1460 g C = 69.22 pCt. und 0.1495 g H₂O = 0.0166 g H = 7.87 pCt.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 69.47 | 69.22 pCt. |
| H | 7.37 | 7.87 » |

Entsprechend dieser Verbindung liess sich der Methyläther



aus der Chlorverbindung beim Erhitzen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung gewinnen; er ist völlig entsprechend in seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften der Aethylverbindung; der Schmelzpunkt liegt bei 71°.

0.2074 g der Substanz lieferten bei 20° und 742 mm Druck 29.3 ccm N = 0.0111 g N = 15.77 pCt.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 15.90 | 15.77 pCt. |

Schliesslich bemerken wir, dass wir einige Versuche angestellt haben, die erhaltene Chlorverbindung in Dihydrotoluchinoxalin überzuführen. Nach der Angabe von A. von Baeyer haben wir dieselbe mit einer Eisessiglösung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf 240° erhitzt; nach dem Erkalten entfärbten wir mit schwefliger Säure und erhielten beim Destilliren der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf einige Tropfen eines nach Chinolin riechenden Oeles, dessen Menge indess nicht mehr zu einer weiteren Untersuchung genügte; höchst wahrscheinlich stellt das Oel Dihydrotoluchinoxalin dar, und somit zeigt sich auch hierin die Uebereinstimmung mit dem Hydrocarbostyryl.

Die Darstellung der zweiten Art chinolinartiger Substanzen hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Holzborn, wie in der kurzen Mittheilung¹⁾ erwähnt, ausgehend vom Nitrotolylsäurenitril

$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{CN} \end{array}$ versucht. Es ist uns indess nicht gelungen, dasselbe in

Benzylaminderivate überzuführen; bei der Reduction entstehen zunächst in saurer Lösung Salze des Amidocyanides, welche sich nicht weiter reduciren lassen; in alkalischer Lösung tritt sehr bald Verharzen der Substanz ein, da das freie Amidocyanid äusserst leicht zersetzlich ist. Ebensowenig gelang es uns, aus dem Nitril ein entsprechendes Thiamid mittelst Schwefelwasserstoff zu erhalten, indem sich bei dieser Reaction Amidotolylsäureamid bzw. Nitrotolylsäureamid

$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{CONH}_2 \end{array}$ resp. $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{CONH}_2 \end{array}$ nebeneinander bilden; das

Verhalten dieser Verbindungen gegen Säurechloride haben wir jedoch nicht weiter untersucht, um nicht in das Arbeitsgebiet des Herrn Weddige einzugreifen. Wir haben daher diese Versuche vorläufig aufgegeben, zumal auch von anderer Seite die Bearbeitung dieses Gebietes in Angriff genommen ist²⁾, werden indess über die hier angedeuteten Verbindungen demnächst im Zusammenhange berichten.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 174.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1604.

Göttingen, den 20. December 1886.

4. Georg Panajotow: Ueber *o-p*-Dimethylchinaldin und dessen Umwandlungsproducte.

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

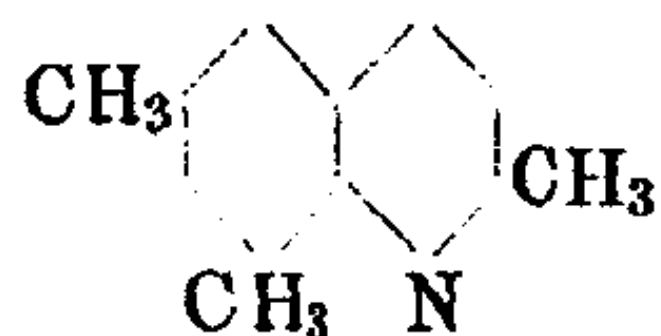
Unter den Aminen, welche mit Aldehyden condensirt zu Chinaldin-derivaten führen können, sind die Xylidine bisher noch kaum nach dieser Richtung hin studirt worden.

Berend¹⁾ hat zwar das Orthoxylidin in ein Dimethylchinaldin vom Schmelzpunkte 69—70° C. übergeführt, aber die Base nicht weiter untersucht.

Ich habe auf Veranlassung des Prof. v. Miller diese Lücke auszufüllen gesucht und bin zu diesem Behufe vom *as*-Metaxylidin ausgegangen.

Die experimentellen Resultate, welche bei dieser Arbeit in einer selten glatten Weise und mit vorzüglicher Ausbeute erhalten wurden, scheinen mir interessant genug, um sie im Nachfolgenden der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Ich hatte ein Dimethylchinaldin zu erwarten von folgender Constitution:



Condensation des *as-m*-Xylidins mit Paraldehyd und conc. Salzsäure.

Es wurden 50 g *m*-Xylidin mit 125 g conc. Salzsäure gemischt und zu dem erkalteten Gemenge 75 g Paraldehyd zugesetzt, darauf auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa 2 Stunden erhitzt.

Das flüssige Reactionsproduct wurde mit 2 Liter Wasser verdünnt und vom Harz abfiltrirt, das Filtrat mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf überdestillirt. Das in die Vorlage übergegangene und zu einer krystallinischen Masse erstarrte Oel wurde getrocknet und fractionirt. Zwischen 260—270° C. ging alles über. Das Destillat, welches bald erstarrte, erwies sich als reines Ortho-para-dimethylchinaldin. Die Ausbeute betrug 30 g reiner Base von 50 g Xylidin.

Ortho-para-Dimethylchinaldin

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen, aus Petroleumäther in schönen, fast farblosen monoklinen Prismen.²⁾ Es schmilzt bei 46° und siedet unverändert bei 260° (Barometerstand 719 mm).

¹⁾ Diese Berichte XVII, 653.

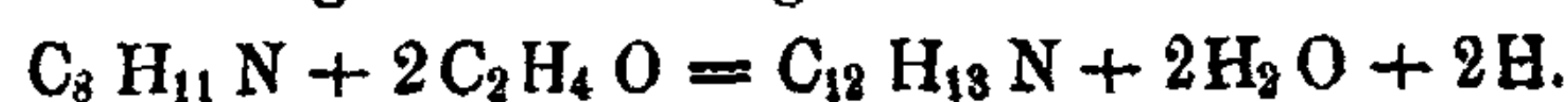
²⁾ Die genauen krystallographischen Angaben, welche Hr. Prof. Haus-
hofer ausgeführt hat, werden in Groth's Zeitschrift für Krystallographie
beschrieben.

Der charakteristische Geruch des Chinaldins zeigt sich auch hier. Die Base, welche mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig ist, löst sich in Wasser nicht, jedoch sehr leicht in Alkohol, Aether und Petroläther. Mit Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, giebt sie krystallinische Salze, die in Wasser leicht löslich sind, wogegen sich die Salze der Pikrinsäure, Chromsäure, sowie das Platindoppelsalz als schwer löslich erwiesen. Die Analyse der aus Petroläther umkrystallisirten Base ergab folgende Resultate:

- 1) 0.1815 g Substanz gaben 0.56 g Kohlensäure und 0.133 g Wasser.
- 2) 0.2445 g Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei 21°C. 715 mm Barometerstand.

| | Ber. für $C_{12}H_{13}N$ | Gefunden | |
|---|--------------------------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 84.21 | 84.13 | — pCt. |
| H | 7.61 | 8.09 | — „ |
| N | 8.18 | — | 8.01 „ |

Da der Process offenbar analog der Chinaldinreaction verläuft, so ergibt sich folgende Gleichung:



Als Constitution dürfen wir der Base aus Analogiegründen die im Titel angeführte geben; sie wurde indess, wie sich aus Folgendem ergeben wird, experimentell bestätigt.

Das schwefelsaure Salz, $C_{12}H_{13}NH_2SO_4 + H_2O$, bildet kleine weisse Nadeln. Es ist in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich und enthält ein Molekül Krystallwasser.

| | Berechnet für $C_{12}H_{13}NH_2SO_4 + H_2O$ | Gefunden |
|-----------|--|------------|
| SO_4H_2 | 34.14 | 33.63 pCt. |
| H_2O | 6.27 | 6.38 „ |

Das salzsaure Salz, $C_{12}H_{13}NHCl$, bildet weisse Nadeln; die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

| | Ber. für $C_{12}H_{13}NHCl$ | Gefunden |
|----|-----------------------------|------------|
| Cl | 17.76 | 17.68 pCt. |

Salpetersaures Salz, $C_{12}H_{13}NHNO_3$.

Schöne trikline durchsichtige Prismen, welche in reinem Wasser leicht, in salpetersäurehaltigem dagegen schwer löslich sind.

Die Stickstoffbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

| | Ber. für $C_{12}H_{13}NHNO_3$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|------------|
| N | 11.96 | 12.35 pCt. |

Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4 + 2aq$,

wurde durch Zusatz von heissem Platinchlorid zur erhitzten salzsauren Lösung der Base in Form von orangegelben Krystallnadeln erhalten. In Wasser und verdünnter Salzsäure wenig löslich, krystallisirt es aus Alkohol mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|--|-----------|-----------|
| für $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ | | |
| H ₂ O | 4.99 | 4.90 pCt. |
| Pt | 26.09 | 26.38 » |

Pikrinsaures Salz, $C_{12}H_{13}NC_6H_2(NO_2)_3OH$.

Aus verdünntem Alkohol ohne Krystallwasser in schönen, langen gelben Nadeln zu erhalten, welche bei 185° (720 mm Barometerstand) schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 15.90 | 15.20 pCt. |

Das Pikrat verbrennt sehr schwer.

Chromsaures Salz, $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$.

Schöne orangefarbige Nadeln.

Die Analyse ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|--------------------------------|-----------|------------|
| Cr ₂ O ₃ | 26.91 | 26.76 pCt. |

Das Jodmethylat des *o-p*-Dimethylchinaldins bildet sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade sehr schwer. Leichter jedoch beim Erhitzen mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf 150°.

Nach 4stündigem Erhitzen erstarrte beim Erkalten der Röhreninhalt zu einer krystallinischen Masse. Das in Alkohol gelöste Product wurde mit viel Aether ausgefällt.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich und krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in schönen kleinen gelben Nadeln, welche beim Stehen an der Luft braun werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|------------------|-----------|------------|
| H ₂ O | 10.31 | 10.54 pCt. |
| J | 36.38 | 36.31 » |

Reduction des *o-p*-Dimethylchinaldins.

10 g der Base wurden mit Zinn und concentrirter Salzsäure im grossen Ueberschusse 15 Stunden lang erhitzt, die Lösung mit viel Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt; das

Filtrat auf dem Wasserbade eingeeengt, die Base mit Natronlauge freige-
 macht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des
 Aethers wurde der Rückstand mit Salzsäure versetzt und so das
 salzsaure Salz der Hydrobase erhalten, das sich durch seine Schwer-
 löslichkeit in Salzsäure leicht von dem Salze der noch unverändert
 gebliebenen Base trennen liess.

Die freie Base ist ein Oel, welches bei ungefähr 200—250°
 siedet. Wegen geringer Menge konnte ich keine genaue Siedepunkts-
 bestimmung vornehmen. Die Analyse ergab folgende, auf die Tetra-
 hydrobase stimmenden Zahlen:

| | Ber. für $C_{12}H_{17}N$ | Gefunden |
|---|--------------------------|------------|
| C | 82.22 | 82.24 pCt. |
| H | 9.72 | 10.20 » |
| N | 8.00 | 7.80 » |

Die charakteristische Reaction für die Tetrahydrochinaldine von
 O. Doebner und W. v. Miller¹⁾, mit verdünnter Salpetersäure im
 Ueberschusse versetzt eine rothe Färbung zu geben, wird auch bei
 dieser Base beobachtet.

Das Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{17}NClH)_2PtCl_4$, zersetzt sich in
 heisser Lösung, bringt man jedoch das Platinchlorid und die salzsaure
 Lösung der Base nur mässig erwärmt zusammen, so fällt es in orange-
 farbigen Blättchen aus, die kein Krystallwasser besitzen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Pt | 25.60 | 25.44 pCt. |

Nitrirung des *o-p*-Dimethylchinaldins.

5 g der Base wurde in einem Gemisch von 50 g rauchender
 Salpetersäure und 30 g concentrirter Schwefelsäure gelöst unter steter
 Abkühlung mit kaltem Wasser. Nach 15 Minuten goss ich die Lösung
 in Wasser und versetzte sie mit Soda. Der dabei entstandene Nieder-
 schlag wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und ge-
 trocknet. Durch Umkrystallisiren dieses Nitroproductes erhielt ich
 lange weisse Nadeln, welche bei 92° C. (717 Baromet.) schmelzen
 und in Aether und Chloroform leicht löslich sind.

Diese Krystalle erwiesen sich bei der Analyse als Mononitropro-
 duct der Base. Nach meinen Beobachtungen entstand nur ein Mono-
 nitroproduct.

| | Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_2$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|------------|
| C | 66.66 | 66.60 pCt. |
| H | 5.55 | 6.07 » |
| N | 13.42 | 13.66 » |

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2467.

Platindoppelsalz des Nitrodimethylchinaldins,
 $(C_{12}H_{12}N \cdot NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$,

bildet sich leicht beim Zusatz von Platinchlorid zu einer heissen Salzsäurelösung der Base. Die sich bildenden Krystalle enthalten 3 Moleküle Krystallwasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|------------------|-----------|-----------|
| H ₂ O | 6.03 | 6.15 pCt. |
| Pt | 24.15 | 24.19 » |

Amidokörper, $C_{12}H_{12}N \cdot NH_2$, wurde dargestellt, indem (das Nitroproduct in eine saure Zinnchlorürlösung eingetragen wurde. Die Flüssigkeit färbt sich roth, es tritt Erwärmung ein, ein Oel scheidet sich aus, welches bald erstarrt. Der Kolbeninhalt, am Wasserbade drei Stunden lang gekocht, bis sich die ganze Masse wieder gelöst hat, wird mit Wasser stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entzint. Aus dem braunen Filtrat fällt Soda das Amidoproduct. Es krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Blättchen, welche sich an der Luft etwas zersetzen.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Werthe:

| | Ber. für $C_{12}H_{12}N \cdot NH_2$ | Gefunden |
|---|-------------------------------------|------------|
| N | 15.05 | 15.00 pCt. |

Die Sulfosäure, $C_{12}H_{12}NSO_3H$, wurde erhalten durch Auflösen von 5g der Base in 30g Pyroschwefelsäure und einstündiges Erhitzen auf 120—130° C. Aus der in Wasser gegossenen Lösung krystallisirte ein Theil der gebildeten Sulfosäure aus. Der noch gelöste Theil wurde durch genaues Ausfällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum und durch Verdampfen des Filtrats gewonnen.

Die Sulfosäure ist im kaltem Wasser und in kalter Salzsäure unlöslich. Aus siedender verdünnter Salzsäure krystallisirt sie in einheitlichen kleinen gelben Nadeln, welche bei 260° noch nicht schmelzen. Bei der Sulfurirung, wie auch bei der Nitrirung konnte ich nur ein Substitutionsproduct finden.

Die Schwefelbestimmung gab Zahlen, welche auf die Monosulfosäure stimmen.

0.24 g Substanz gaben mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geschmolzen 0.1943 g Baryumsulfat.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| S | 12.75 | 13.03 pCt. |

Die Sulfosäure bildet mit Baryum und Kalium schöne krystallinische, in kaltem Wasser schwer lösliche Salze.

Barytsalz, $(C_{12}H_{12}NSO_3)_2Ba + 3H_2O$.

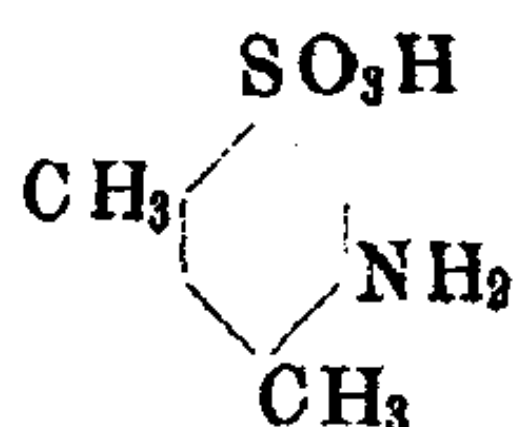
Seidenglänzende Nadeln, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, analysenrein zu erhalten sind.

Die Zahlen der Analyse:

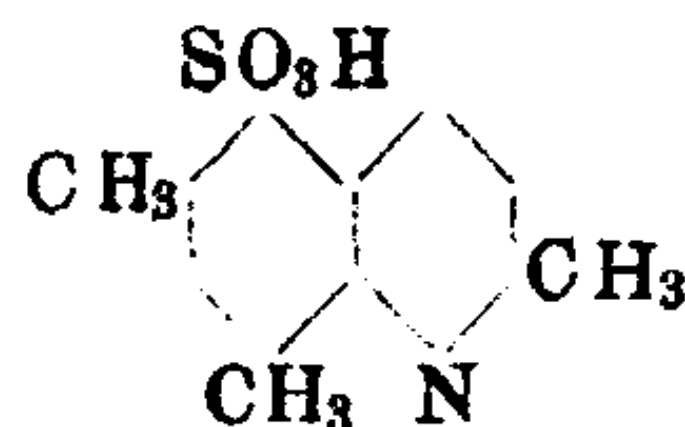
| | Berechnet | Gefunden | |
|------------------|-----------|----------|--------|
| Ba | 19.80 | 19.80 | — pCt. |
| H ₂ O | 7.81 | — | 7.89 » |

Versuch die *m*-Xylidinsulfosäure von Jacobsen und Ledderboge¹⁾ mit Aldehyd in das betreffende Chinaldin überzuführen.

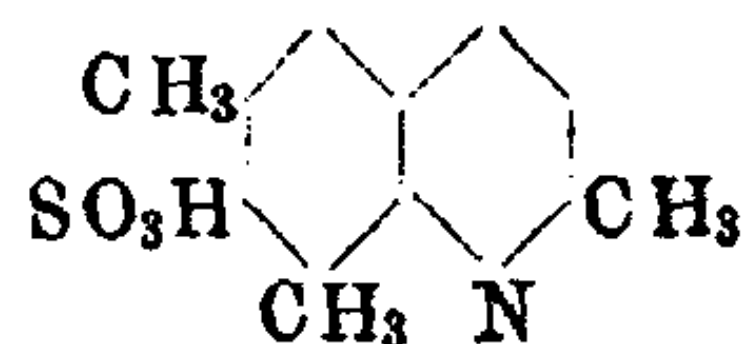
Die Sulfosäure, welche ich durch Sulfurirung des Dimethylchinaldins dargestellt habe, lässt die Frage offen, wo sich das Sulfoxyl angelagert hat. Die Beantwortung konnte geschehen, wenn ich die von Jacobsen und Ledderboge dargestellte *m*-Xylidinsulfosäure von der Constitution



mit Aldehyd in Reaction brachte. Entweder war die daraus entstehende Dimethylchinaldinsulfosäure identisch mit der von mir früher dargestellten; in diesem Falle musste man ihr die Formel



zuschreiben. Oder sie war davon verschieden, und für diesen Fall musste ihr die Zusammensetzung:



zukommen.

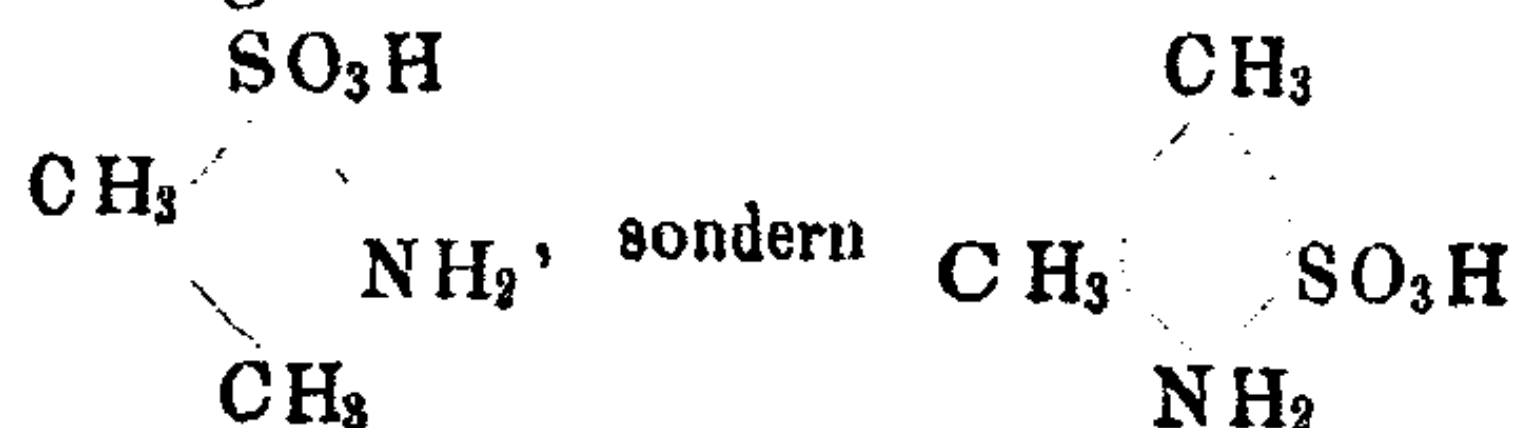
Ich stellte demnach die Xylidinsulfosäure nach den Angaben von Jacobsen und Ledderboge dar und führte die Condensation mit Paraldehyd mit grosser Vorsicht aus. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade hat sich hierbei sehr viel Harz gebildet, von welchem nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat abgedampft wurde. Der erhaltene Rückstand wurde nun aus kochender Salzsäure umkrystallisirt, wobei weisse Nadeln ausfielen, welche sich nach der Schwefelbestimmung als unverändertes Sulfoxylidin erwiesen:

0.173 g Substanz gaben 0.2063 g Baryumsulfat.

| | Ber. für C ₈ H ₁₀ NSO ₃ H | Gefunden |
|---|--|------------|
| S | 15.92 | 16.36 pCt. |

¹⁾ Diese Berichte XVI, 193.

Dieses Resultat war höchst unerwartet und legt die Vermuthung nahe, dass der Metaxylidinsulfosäure von Jacobsen und Ledderboge nicht die ihr von diesen Forschern zugeschriebene Constitution zukomme, sondern dass bei ihr das Sulfoxylradical zum Amidoradical in der Orthostellung steht. Also nicht



In diesem Falle ist leicht einzusehen, warum ein Chinaldinderivat nicht entstehen konnte, da ja das Kohlenstoffatom, welches in den Benzolkern zur Schliessung des Pyridinringes eingreifen sollte, beide Orthostellen besetzt fand.

Corrigirt man auf Grund dieser Versuche¹⁾ die Zusammensetzung der Xylidinsulfosäure in oben angedeuteter Weise, so beseitigt man zugleich den Ausnahmefall einer allseits bestätigten Regel, dass das Sulfoxyl, wenn man es in ein aromatisches Amidoderivat einführt, nie in die Metastellung tritt²⁾. Bekanntlich ist aber die fragliche Sulfosäure durch Sulfuriren von *as*-Metaxylidin entstanden.

Oxydation des *o-p*-Dimethylchinaldins mit Chromsäure.

Die Frage, welche der drei Methylgruppen in der von mir dargestellten Base dem Sauerstoff am geringsten widerstehen würde, schien mir höchst interessant.

Das Verfahren, welches zur Oxydation des Chinaldins O. Doebner und W. v. Miller³⁾, des α -Aethyl- β -Methylchinolins Kugler⁴⁾, des α -Aethyl- β -Methyl-*p*-Toluchinolins⁵⁾ in Anwendung brachten, wurde auch zur Oxydation des *o-p*-Dimethylchinaldins angewendet.

10 g der Base wurden in einem Gemische von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 150 g Wasser gelöst und zu dieser Lösung 12 g Chromsäure zugefügt, worauf auf dem Wasserbade 15 Stunden lang erhitzt wurde, bis alle Chromsäure reducirt war. Hierauf verdünnte ich die grüne Lösung mit 2 L Wasser und fällte in der Kälte die Chromsäure als Chromoxyd mit Ammoniak aus. Das Filtrat von dem Niederschlag wurde so lange abgedampft, bis an der Oberfläche sich eine Haut gebildet hatte. Die freie Säure schied sich beim Erkalten in Flocken aus. Durch Kochen hatte sich jedenfalls das Am-

¹⁾ Die Bildung eines Chinolinderivates ist auch kürzlich von Nölting und Kohn zur Erledigung einerstellungsfrage in einer Xylidinsulfosäure benutzt worden (Diese Berichte XIX, 143.)

²⁾ Vergleiche auch Widman, Diese Berichte XIX, 246.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2472.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 1715.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 3392.

moniumsalz zersetzt. Die Säure wurde abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Im Filtrat wurden noch Spuren der Säure vorgefunden.

Auf diese Weise erhält man eine Monocarbonsäure von der Formel $C_{11}H_{11}NCO_2H$, welche aus heissem Alkohol in weissen, kleinen Nadeln krystallisirt.

In Wasser und kaltem Alkohol ist sie schwer löslich. Sie schmilzt nicht ohne sich zu zersetzen, sublimirt jedoch in geringer Menge in sehr schönen, langen, glänzenden Nadeln. Aus dem abfiltrirten Chromoxyd bekam ich durch Auskochen mit Wasser 6 g unveränderte Base wieder zurück. Die Ausbeute an Säure betrug 1 g.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 71.28 | 71.42 | — pCt. |
| H | 5.94 | 6.3 | — » |
| N | 6.94 | 7.6 | 7.1 » |

Das Silbersalz, $C_{11}H_{11}NCO_2Ag + H_2O$, wird als weisser, amorpher Niederschlag erhalten beim Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer alkalischen Lösung der Säure. Beim Stehen wird das Salz krystallinisch und nimmt Krystallwasser auf.

Die Analyse ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|------------------|-----------|-----------|
| H ₂ O | 5.5 | 6.06 pCt. |
| Ag | 34.84 | 34.52 » |

Das Barymsalz, $(C_{11}H_{11}NCO_2)_2Ba$, erhält man durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure. Beim Abdampfen des Filtrats erhält man es in weissen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Die Analyse gab folgende Werthe:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|-----------|
| Ba | 25.39 | 25.9 pCt. |

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NCO_2H \cdot HCl)_2Pt \cdot Cl_4 + 4H_2O$, wird erhalten, wenn man zur Salzsäurelösung der Säure Platinchlorid zusetzt. Das Salz krystallisirt mit 4 Molekülen Krystallwasser in schönen orangegelben Nadeln.

| | Berechnet | Gefunden |
|------------------|-----------|-----------|
| H ₂ O | 8.44 | 8.62 pCt. |
| Pt | 24.8 | 24.3 » |

Das Pikrinsäuresalz, $C_{11}H_{11}NCO_2H \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$, wurde durch Zusatz von Pikrinsäurelösung zur salzsauren Lösung der Säure erhalten. In Wasser und Salzsäure ist es schwer löslich, in Alkohol jedoch leicht. Zur Reinigung des Salzes wurde die alkoholische Lösung durch Zusatz von Wasser ausgefüllt; das Pikrat

krystallisirt in schönen gelben Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser. Schmelzpunkt 221° C.

Die Analyse ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|------------------|-----------|------------|
| N | 12.99 | 12.55 pCt. |
| H ₂ O | 4.0 | 4.22 » |

Destillation der Säure mit Aetzkalk.

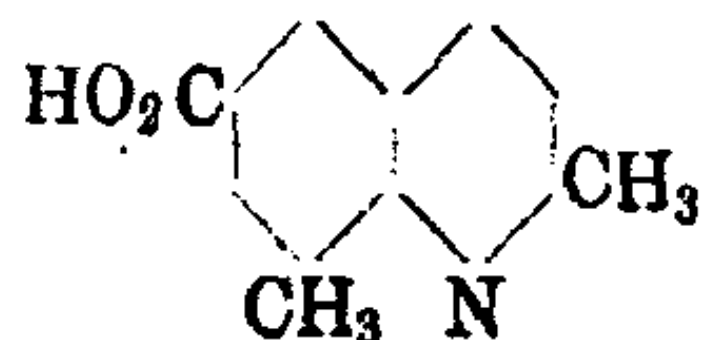
Die Constitution dieser Säure liess sich durch Herausnehmen des Carboxyls beim Destilliren mit Aetzkalk erkennen.

Entweder musste dabei Dimethylchinolin entstehen, dann war das Methyl im Pyridinkerne oxydirt worden. Oder es musste Ortho- oder Paramethylchinaldin entstehen, je nachdem das Methyl in der Para- oder Orthostellung oxydirt worden war.

Die Identificirung des Destillationsproductes mit einer dieser drei Basen war leicht, da alle drei schon dargestellt und in ihren Eigenschaften beschrieben sind.¹⁾

6 g der Säure werden mit der 3fachen Menge Aetzkalk innig gemischt und das Gemisch in einer Retorte anfangs schwach, dann stark erhitzt, wobei eine ölige Flüssigkeit überging. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Es destillirte eine ölige Flüssigkeit von chinaldinartigem Geruche, welche bei 250°—251° (Barom. 710) siedete. Wie der Schmelzpunkt zeigt, ist die gewonnene Base identisch mit *o*-Methylchinaldin, welches von O. Doebner und W. v. Miller²⁾ dargestellt wurde.

Demnach kommt der Carbonsäure die folgende Constitution zu:



Es ist demnach ein Methyl im Benzolkern und zwar das in der Parastellung zu Carboxyl oxydirt worden.

Die Analyse gab folgende Werthe:

| | Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ N | Gefunden |
|---|---|-----------|
| C | 84.1 | 84.1 pCt. |
| H | 7.0 | 7.4 » |
| N | 8.8 | 8.34 » |

Die Intactheit des Methyls im Pyridinkerne liess sich auch durch die Reimer-Jacobsen'sche³⁾ Phtalsäurereaction nachweisen. Ich bekam alsbald einen gelben Farbstoff.

¹⁾ Berend, Diese Berichte XVII, 2716. — Doebner und v. Miller, Diese Berichte XVI, 2469 und 2470.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2469.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1087.

Das Platindoppelsalz bildet dunkelgelbe Krystalle, welche beim Trocknen hellgelb werden. Die Krystalle enthalten zwei Moleküle Wasser.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

| | Berechnet | Gefunden |
|------------------|-----------|-----------|
| H ₂ O | 4.6 | 5.07 pCt. |
| Pt | 26.79 | 26.6 » |

Ueber *o-p*-Dimethylchinolin- α -acrylsäure.

W. v. Miller und J. Spady¹⁾ sind durch Einwirkung von Chloral auf Chinaldin und durch Kochen des Condensations-Chlorproductes mit kohlen-saurem Kali zur Chinolin- α -acrylsäure gelangt und haben durch Oxydation dieser Säure mit übermangansau-rem Kali einen Chinolin- α -aldehyd bekommen. Ich habe diese Reaction auf das *o-p*-Dimethylchinaldin angewendet, um möglicherweise zu obiger Säure zu gelangen.

Einwirkung von Chloral auf *o-p*-Dimethylchinaldin.

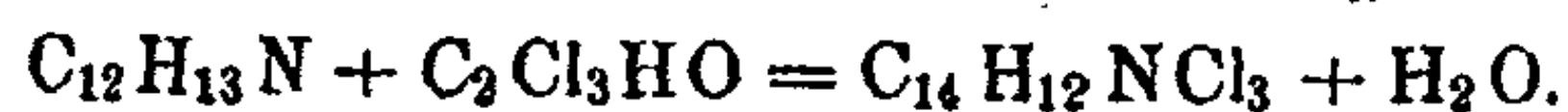
Die Base wurde in einem Kolben mit trockenem Chloral im molecularen Verhältnisse zusammengebracht. Es löst sich die Base gleich anfangs unter schwacher Erwärmung im Chloral mit brauner Farbe auf.

Das Gemisch wurde dann auf dem Wasserbade 8 Stunden lang erhitzt, bis der Kolbeninhalt zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Das Product, mit Aether aufgenommen, gab nach dem Abdestilliren des Aethers, Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther schöne, kleine gelbliche Nadeln, welche bei 108° C. schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

| | Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ NCl ₃ + H ₂ O | Gefunden |
|----|--|-----------|
| C | 52.77 | 53.1 pCt. |
| H | 4.42 | 4.8 » |
| N | 4.42 | 4.7 » |
| Cl | 33.35 | 33.73 » |
| O | 5.04 | — |

Diese Verbindung entstand demnach nach folgender Gleichung:



So wenig es von Miller und Spady gelang, aus ihrem Einwirkungsproducte durch Erhitzen Wasser abzuscheiden und so zur Chloräthylidenverbindung zu gelangen, so wenig glückte es mir. Wir haben es hier offenbar auch mit chemisch gebundenem Wasser, mit

¹⁾ Diese Bericht XVIII, 3402.

einer Hydroxyverbindung zu thun. Das Product löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und in heissem Petroleumäther, schwer in kaltem.

o-p-Dimethylchinolin- α -acrylsäure.

Kocht man die beschriebene Chlorverbindung mit kohlensaurem Kali, so geht der Kohlenstoff, an welchem die Chloratome angelagert sind, in Carboxyl über.

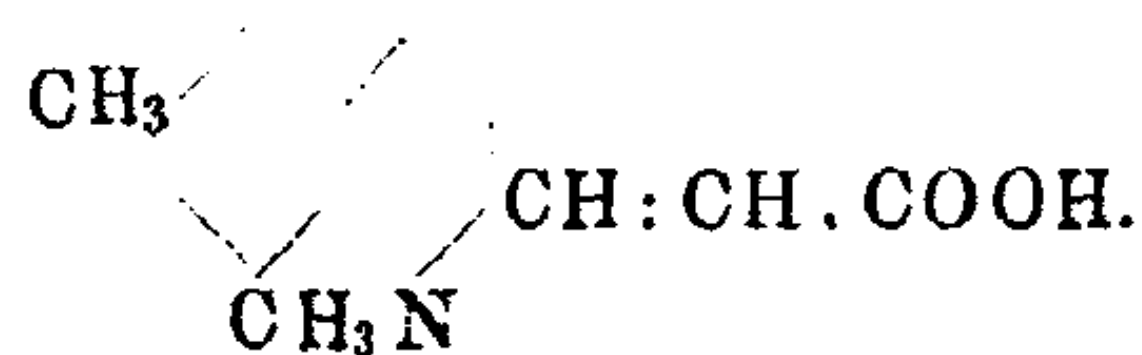
Ich habe auch die Verseifung mit kohlensaurem Natron versucht, jedoch ohne Erfolg.

10 g des Chlorproductes wurden etwa 15 Stunden auf freier Flamme in einem Kolben am aufsteigenden Kühler mit 15 g in 150 g Wasser gelöstem kohlensaurem Kali gekocht. Hierbei färbte sich das Chlorproduct gelbbraun und löste sich dann langsam auf. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von etwas Harz abfiltrirt und mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt. Die gebildete Acrylsäure scheidet sich sofort in gelben Flocken aus. Nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Säure wurde aus der schwach ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum noch ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, welcher jedoch nicht näher untersucht wurde. Die in gelben Flocken gewonnene, noch rohe Dimethylchinolinacrylsäure krystallisirte aus verdünntem heissem Alkohol in kleinen gelblichen Nadelchen. Die Verbindung ist wasserfrei und zersetzt sich bei 180°. Das Zersetzungsproduct schmilzt dann bei 210°.

Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel $C_{13}H_{12}NCO_2H$ stimmen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| C | 74.02 | 74.5 pCt. |
| H | 5.73 | 5.8 » |
| N | 6.16 | 6.15 » |

Die Constitution, welche dieser Verbindung zukommt, ist offenbar:



München, Laboratorium der Königl. technischen Hochschule.

5. **A. Michaelis und Frz. Schmidt: Ueber isomere Monobenzoyl- und Dibenzoylphenylhydrazine.**

(Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

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

In einer früheren Mittheilung hat der Eine von uns gezeigt, dass durch Einwirkung von Natrium auf Phenylhydrazin ein Natriumphenylhydrazin von der Constitution $C_6H_5NNa \cdot NH_2$ erhalten wird. Wir haben mit dieser sehr reactionsfähigen Substanz zunächst das unsymmetrische Acetyl- und Benzoylphenylhydrazin darzustellen gesucht und sind bezüglich der letzteren Verbindung, wenn auch erst nach Ueberwindung mancher Schwierigkeiten zu dem gewünschten Resultate gelangt. Die Acetylverbindung haben wir ebenfalls, wenn auch noch nicht in reinem Zustande erhalten.

Das Natriumphenylhydrazin wurde im Allgemeinen nach der früher von dem Einen von uns¹⁾ angegebenen Methode dargestellt, nur dass wir einen geringeren Ueberschuss von Phenylhydrazin anwandten. 8 g blankes Natrium, unter Petroleumäther in Stücke geschnitten, lösen sich leicht in 60 g Phenylhydrazin auf; beim Abdestilliren im Vacuum bleibt das Natriumphenylhydrazin dann als gelbrothe, durchsichtige Masse zurück, die nach dem Erkalten mit etwas trockenem Benzol übergossen und unter diesem gepulvert wird. Benzol eignet sich hierzu sehr viel besser als der früher angewandte Aether; beim Pulvern der reinen Verbindung ohne eine solche Flüssigkeit verbrennt die Substanz stets vollständig. Versuche, das gebildete Anilin und überschüssige Phenylhydrazin durch Auswaschen mit Aether, Benzol u. s. w. von der Natriumverbindung zu trennen, ergaben nicht das gewünschte Resultat.

Auch Kaliumphenylhydrazin lässt sich ganz in derselben Weise wie die Natriumverbindung erhalten. Das Kalium wirkt noch energischer und bei niedrigerer Temperatur, anfangs unter Feuererscheinung auf das Hydrazin ein. Es bot jedoch das Kaliumphenylhydrazin bei den folgenden Versuchen keine besondere Vortheile vor der billigeren Natriumverbindung.

Versetzt man das unter Aether oder Benzol befindliche fein gepulverte Natriumphenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, die ebenfalls mit Aether verdünnt sind, so erfolgt sogleich unter lebhafter Wärmeentwicklung Einwirkung, es entstehen jedoch nur die symmetrischen von Emil Fischer²⁾ dar-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2448.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 125.

gestellten Monoverbindungen, neben etwas der Diverbindungen; führt man den Versuch unter starker Abkühlung mittelst einer Kältemischung aus, so ist Acetylchlorid ganz, Benzoylchlorid fast ohne Einwirkung. Durch Abkühlen mit Eis unter zeitweiligem Herausnehmen des Kolbens gelang es uns jedoch, neben den ebengenannten Verbindungen auch das gesuchte unsymmetrische Monacetyl resp. Monobenzoylphenylhydrazin zu erhalten, die als in Aether leicht löslich von dem Gemisch der symmetrischen Mono- und Diverbindungen leicht zu trennen sind und in Form ihres salzsauren Salzes isolirt werden können. Die Bildung der unsymmetrischen Verbindungen wird durch die einfache Gleichung ausgedrückt:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Na} \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2 + \text{NaCl}$$

während die Entstehung der symmetrischen Verbindungen in zwei Phasen erfolgen muss:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Na} \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Na} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Na} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{NaCl}$$

Wir haben zunächst die am leichtesten rein zu erhaltende unsymmetrische Benzoylverbindung untersucht.

Unsymmetrisches Monobenzoylphenylhydrazin,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$.

Unter Anwendung von 8 g Natrium hergestelltes Natriumphenylhydrazin wird unter Benzol möglichst fein gepulvert, mit so viel der genannten Flüssigkeit, dass die Gesamtmenge derselben 500 ccm beträgt in einen geräumigen Kolben gespült und das Ganze mit Eiswasser gut gekühlt. Dann fügt man langsam und in kleinen Antheilen 48 g Benzoylchlorid hinzu, die mit 40 ccm Benzol verdünnt sind, wobei der Kolben stets umgeschüttelt und von Zeit zu Zeit aus dem Eiswasser herausgenommen werden muss, so dass das Benzol nicht erstarret. Es scheidet sich dann eine bedeutende Menge des Gemisches von symmetrischem Monobenzoylphenylhydrazin und Dibenzoylphenylhydrazin neben Chlornatrium aus, während die unsymmetrische Verbindung in Lösung bleibt. Im Anfang färbt sich dabei das Ganze hellroth, zuletzt, wenn alles Benzoylchlorid hinzugefügt ist, lebhaft grün, eine Farbe die jedoch bei den weiteren Operationen wieder völlig verschwindet. Sobald die Reaction beendet ist und der Inhalt des Kolbens nicht mehr nach Benzoylchlorid riecht, destillirt man aus dem Dampfbade das Benzol möglichst vollständig ab und zieht den fast farblosen Rückstand mit trockenem Aether wiederholt aus. Es hinterbleibt dann ein weisser Rückstand, der neben Chlornatrium das Gemisch der oben genannten in Aether noch schwerer als in Benzol löslichen Substanzen enthält. Dieses schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 152°, während die Einzelverbindungen bei 168° und 178° schmelzen und lässt sich durch Umkrystallisiren nicht zerlegen. Der ätherische röh-

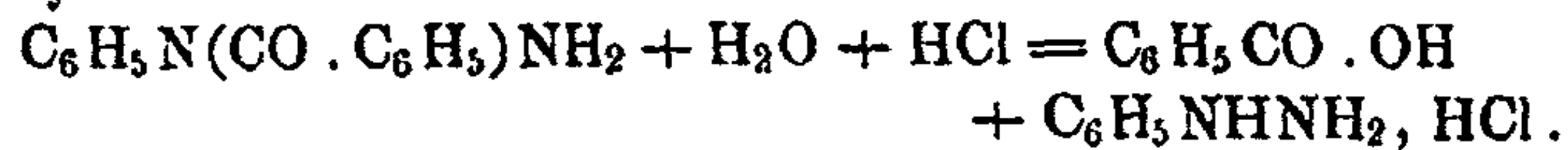
lich gefärbte Auszug hinterlässt beim Abdestilliren ein rothes, dickes Oel, das die neue Verbindung enthält und aus welcher dieselbe, wie schon gesagt in Form ihres salzsauren Salzes isolirt wird. Das Oel wird zu diesem Zweck, mit etwas Wasser übergossen und dann allmählig ein Ueberschuss von concentrirter Salzsäure hinzugefügt, wobei unter Wärmeentwicklung die ganze Masse fast fest wird. Das abgeschiedene salzsaure Salz wird mit der Pumpe abgesogen, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und dann aus eben solchem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Es lieferte dann bei der Analyse folgende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 62.77 | 62.49 pCt. |
| H | 5.23 | 5.40 » |
| N | 14.28 | 14.36 » |

Die Verbindung entspricht also der Formel $C_6H_5N(CO.C_6H_5)NH_2$, HCl. Sie bildet farblose Nadeln, die bei 202° schmelzen und in Wasser, namentlich in salzsäurehaltigem ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Versetzt man die warme wässrige Lösung mit kohlsaurem Natrium, so scheidet sich die freie Base als Oel aus, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; alsdann krystallisirt auch eine reichliche Menge feiner Nadeln derselben Verbindung aus, da diese in heissem Wasser löslich ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Verbindung leicht rein, in Form dünner farbloser Nadeln. Die Analyse derselben ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 73.58 | 73.50 pCt. |
| H | 5.66 | 5.33 » |
| N | 13.21 | 13.46 » |

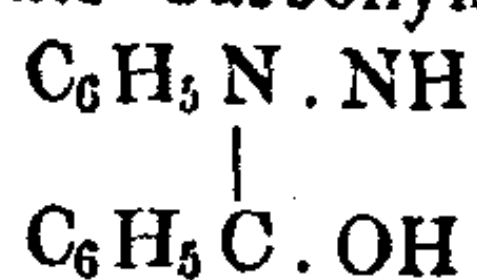
Das unsymmetrische Monobenzoylphenylhydrazin, $C_6H_5N(CO.C_6H_5).NH_2$, schmilzt bei 70° , ist in Aether, Alkohol, Chloroform sehr leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Es ist eine schwache Base, das beschriebene salzsaure Salz wird schon durch Wasser unter Abscheidung von freier Base theilweise zersetzt. Fehling's Lösung wird von der Verbindung in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich leicht reducirt; aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet sie auch beim Erwärmen kein Silber ab. Von gelbem Quecksilberoxyd wird dieselbe in Chloroformlösung ebenfalls weder in der Kälte noch in der Wärme verändert. Mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, zerfällt die Verbindung in Benzoësäure und Phenylhydrazin:



Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge, so entsteht ein dicker, weisser Niederschlag, der abgeseigt und mit Wasser gewaschen sich als ein Natriumsalz von der Zusammensetzung $C_6H_5N_2CO \cdot C_6H_5NaH$ ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Na | 9.8 | 10.27 pCt. |

Dasselbe lässt sich aus viel Wasser nicht unzersetzt umkrystallisieren, indem es dabei in verdünnte Natronlauge und die freie Base zerfällt und wird auch schon durch Kohlensäure zersetzt. Die Bildung dieses in Wasser sehr schwer löslichen Natriumsalzes ist auffallend und giebt zu der Frage Veranlassung, ob sich in der fraglichen Verbindung überhaupt eine Amidogruppe befindet oder ob nicht eine Umlagerung eingetreten ist, so dass ein Wasserstoffatom der Amidogruppe mit dem Sauerstoff des Carbonyls Hydroxyl gebildet hat:



In diesem Fall enthielte die als unsymmetrisch Monobenzoylphenylhydrazin bezeichnete Verbindung die von Fischer und Besthorn¹⁾ im Phenylsulfocarbizin und von Knorr im Antipyrin²⁾ ange-

genommene Atomgruppe $\begin{array}{c} -N-N- \\ | \\ C- \end{array}$ und würde als Diphenyloxycar-

bizin zu bezeichnen sein. Wir hoffen durch Einwirkung von Jodmethyl resp. von salpetriger Säure auf die Verbindung diese Frage in Kürze entscheiden zu können.

Die Ausbeute an der beschriebenen Verbindung, bleibt weit hinter der berechneten zurück, ist jedoch nicht unbedeutend; 200 g Phenylhydrazin liefern etwa 50 g der aus dem salzsauren Salz abgeschiedenen, noch nicht umkrystallisierten Base.

Dibenzoylphenylhydrazin, $C_6H_5N_2H(COC_6H_5)_2$.

Beim Umkrystallisieren des rohen salzsauren Salzes des unsymmetrischen Monobenzoylphenylhydrazins aus salzsäurehaltigem Wasser bleibt eine hierin nichtlösliche harzige Masse zurück, die sich in Alkohol leicht löst und aus diesem umkrystallisiert farblose Nadeln liefert, die sich bei der Analyse als Dibenzoylphenylhydrazin erwiesen. Dieses schmilzt bei 178° , zeigt also denselben Schmelzpunkt wie das von Emil Fischer durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylhydrazin und phenylhydrazinsulfosaures Kali dargestellte Dibenzoylphenylhydrazin. Dennoch ist die Verbindung von diesem voll-

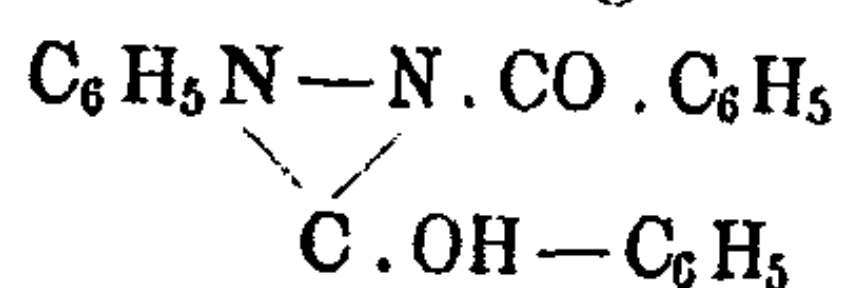
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 326.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2032.

ständig verschieden, da sie in alkoholischer Lösung eine ammoniakalische Silberlösung nicht reducirt, während dies nach Emil Fischer¹⁾ durch die in der angegebenen Weise dargestellte Verbindung sogleich geschieht. Auch in dem oben erwähnten, in Aether unlöslichen Einwirkungsproduct von Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin ist die von uns erhaltene Dibenzoylverbindung enthalten. Dieses schmilzt wie schon oben gesagt, bei 152° und liefert bei der Analyse Zahlen, die in der Mitte zwischen den sich aus einem Mono- und Dibenzoylphenylhydrazin berechnenden stehen. Mischt man das symmetrische bei 168° schmelzende Monobenzoylphenylhydrazin mit der von uns erhaltenen Diverbindung, so erhält man ebenfalls eine bei 152° schmelzende Substanz, die alle Eigenschaften des obigen Productes zeigt.

Dasselbe nicht reducirende Dibenzoylphenylhydrazin wird auch erhalten, wenn man zu einer ätherischen Lösung des unsymmetrischen Monobenzoylphenylhydrazins Benzoylchlorid hinzufügt und entsteht daher offenbar bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin durch Wechselwirkung der erstgenannten Substanz mit unsymmetrischem Monobenzoylphenylhydrazin. Nimmt man für

letzteres die Constitution
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 an, so ist die Isomerie mit dem Dibenzoylphenylhydrazin Fischer's leicht verständlich; letzteres hat wahrscheinlich die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, während das von uns dargestellte der Formel



entsprechen kann.

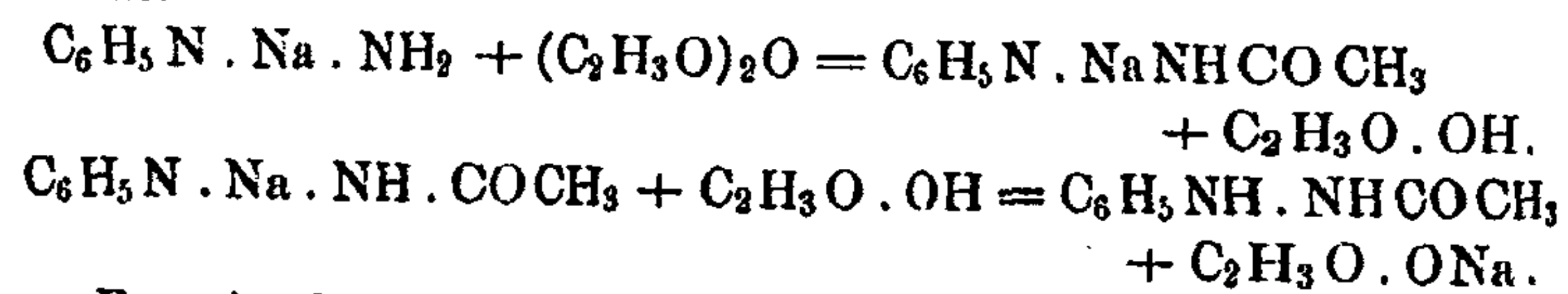
Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natrium- oder besser Kaliumphenylhydrazin, das mit Aether übergossen und mässig abgekühlt war, haben wir ebenfalls die Bildung einer in Aether leicht löslichen basischen Substanz beobachtet, die sich als salzsaures Salz abscheiden lässt, dieselbe jedoch wie schon oben angegeben noch nicht im reinen Zustand erhalten. Daneben bildet sich ein Diacetylphenylhydrazin, das zuerst ölig ist, beim Uebergiessen mit Aether [und Reiben jedoch leicht erstarrt und aus einem Gemisch von Aether und Chloroform bei sehr niedriger Temperatur in weissen, warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Aus anderen Lösungsmitteln wird es stets als erst allmählig erstarrendes Oel abgetrennt. Die Analyse ergab:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 129.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 62.50 | 62.50 pCt. |
| H | 5.25 | 5.56 » |

Das Diacetylphenylhydrazin schmilzt bei 106° ist in Wasser, Alkohol, Chloroform sehr leicht, in Aether ist es sehr schwer löslich, reducirt Fehling's Lösung und wird von Quecksilberoxyd in Chloroformlösung nicht verändert.

Ein Diacetylphenylhydrazin ist früher noch nicht erhalten worden. Emil Fischer vermuthete dasselbe in dem öligen Product, welches man durch Kochen von Monocetylphenylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhält, isolirte dasselbe jedoch nicht. Es bildet sich auch in der That hierbei eine der beschriebenen sehr ähnliche Verbindung, wenn man das Kochen nicht zu lange andauern lässt, darauf mit Wasser versetzt, eindampft und den Rückstand mit Aether behandelt; bei langem Kochen entstehen ölige Producte, die auch auf diese Weise nicht fest werden. Lässt man Essigsäureanhydrid auf Natriumphylhydrazin, das mit Aether übergossen und durch Eis und Kochsalz abgekühlt ist, einwirken, so entsteht neben essigsaurem Natrium nur das bei 128° schmelzende symmetrische Monocetylphenylhydrazin, wahrscheinlich indem die Reaction in den zwei Phasen verläuft:



Es geht daraus hervor, dass die Säurereste ausserordentlich leicht in die Amidogruppe des Hydrazins eintreten.

Aachen, im December 1886.

6. A. Michaelis und L. Weitz: Ueber Trianisylarsin und einige Derivate desselben.

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

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

Nachdem von Reese, Paetow, Polis und dem Einen von uns gezeigt war, dass sich durch Wechselwirkung der Chloride der Metalloide mit denjenigen aromatischer Kohlenwasserstoffe und Natrium leicht vollständig substituirt aromatische Verbindungen dieser Metalloide erhalten lassen, schien es uns nicht uninteressant zu sein, zu

untersuchen, ob auch solche aromatische Chloride oder Bromide, die neben dem Halogen eine Seitenkette enthalten, bei der genaunten Reaction in gleicher Weise reagiren. Wir haben zunächst mit *p*-Bromanisol gearbeitet und gefunden, dass dies besonders leicht mit Arsenchlorür reagirt unter Bildung von schön krystallisirendem Trianisylarsin, $(C_6H_4OCH_3)_3As$.

Das *p*-Bromanisol wurde durch Bromiren von Anisol, das stark mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war, erhalten. Dazu wurden 200 g Anisol in etwa 500 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung mit Wasser übergossen, um die sich bildende Bromwasserstoffsäure aufzunehmen und unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Durch fractionirte Destillation der gewaschenen und getrockneten Schwefelkohlenstofflösung erhält man dann leicht das reine Monobromanisol, das constant bei 217° siedet. Der corrigirte Siedepunkt der reinen Para-Verbindung ist nach Körner 223° .

Trianisylarsin, $(C_6H_4OCH_3)_3As$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 50 g Bromanisol mit 30 g Arsenchlorür gemischt (fast das Doppelte der theoretischen Menge) mit dem vierfachen Volum Aether verdünnt und 20 g in feine Scheiben geschnittenen Natriums hinzugefügt. Nach Zusatz von etwas Essigester beginnt nach kurzer Zeit eine lebhafte Reaction, die den Aether über eine Stunde lang in lebhaftem Sieden erhält. Das gebildete Trianisylarsin ist in Aether schwer löslich und scheidet sich daher zum grössten Theil neben dem Chlornatrium und neben metallischem Arsen meistens in schönen, glänzenden Krystallen aus. Nach beendeter Reaction wird filtrirt, der Rückstand einmal mit trockenem Aether gewaschen und darauf auf ein Sieb gebracht, auf welchem der anhängende Aether rasch verdunstet. Man trennt nun durch Zerreiben des Rückstandes mit dem Pistill und Absieben alles Pulvrige von nicht angegriffenem Natrium, das auf dem Siebe zurückbleibt und trägt das Pulver in kleinen Antheilen in Wasser ein. Das Ungelöste wird abfiltrirt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen, getrocknet und darauf mit heissem Benzol ausgezogen. Dieses löst das Trianisylarsin leicht, während das abgeschiedene Arsen zurückbleibt. Aus der Benzollösung krystallisirt das Arsin beim Verdampfen in schönen, harten Krystallen aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol völlig weiss und rein erhalten werden. Das oben angeführte ätherische Filtrat liefert beim Abdestilliren noch etwas Arsin, neben viel eines dickflüssigen harzartigen Körpers. Dieser lässt sich, wenn man den Destillationsrückstand einige Zeit stehen lässt, von dem in harten

Krusten ausgeschiedenen Arsin durch Abgiessen trennen. Letzteres wird durch Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren, wie oben angegeben, gereinigt. Die Ausbeute an reinem Arsin lässt viel zu wünschen übrig; 50 g Bromanisol liefern höchstens 15 g reines Arsin.

Die Analyse desselben ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| C | 68.63 | 63.68 pCt. |
| H | 5.30 | 5.48 » |
| As | 18.93 | 18.83 » |

Die Arsenbestimmung kann hier durch Erhitzen des Arsins mit Brom und Wasser auf 150° ausgeführt werden. Alles Arsen wird dadurch in Arsensäure übergeführt, die in bekannter Weise bestimmt wird. Eine solche Abspaltung des Arsens ist bei Triphenylarsin nicht ausführbar.

Das Trianisylarsin bildet farblose, durchsichtige, würfelförmliche, jedoch nicht reguläre Krystalle, die bei 156° schmelzen und in Alkohol und in Aether schwer, in Benzol leicht löslich sind. Es nimmt viel schwerer als Triphenylarsin Chlor und Brom auf und auch das Oxyd $(C_6H_4OCH_3)_3AsO$ lässt sich nur schwer rein erhalten. Dagegen führte der Abbau desselben zu wohl charakterisirten Verbindungen.

Dianisylarsenchlorür, $(C_6H_4OCH_3)_2AsCl$.

Erwärmt man Trianisylarsin mit Jodwasserstoffsäure von 1.56 spec. Gew., so zerfließt dasselbe in kurzer Zeit zu einem rothen Oel, das anfangs oben schwimmt, bei weiterem Erhitzen aber untersinkt. Unterbricht man nun die Einwirkung, übersättigt mit Natronlauge und erwärmt mit dieser so lange bis das Oel farblos geworden, so erhält man beim Ausschütteln mit Benzol und Abdestilliren desselben neben Anisol einen festen Körper, der aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt sich als Dianisylarsenoxyd $[(C_6H_4OCH_3)_2As]_2O$ erwies. Beim Uebergiessen desselben mit concentrirter Salzsäure zerfließt diese Verbindung zu einem Oel, das nach kurzer Zeit erstarrt und aus Dianisylarsenchlorür $(C_6H_4OCH_3)_2AsCl$ besteht. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether ergab dasselbe bei der Analyse:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Cl | 10.94 | 10.73 pCt. |

Die Verbindung schmilzt bei 79–80°, ist in Aether sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich und krystallisirt am besten aus ersteren Lösungsmitteln in langen, dünnen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Durch Behandeln mit Natronlauge geht es wieder in das oben genannte Dianisylarsenoxyd über, das bei 130° schmilzt.

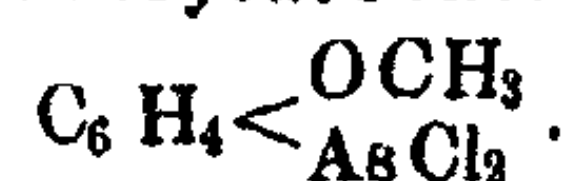
Die Jodwasserstoffsäure führt das Trianisylarsin also nicht, wie wir anfangs erwarteten, in die entsprechende Phenolverbindung über,

sondern spaltet unter Bildung von Dianisylarsenjodür einen Anisylrest ab:

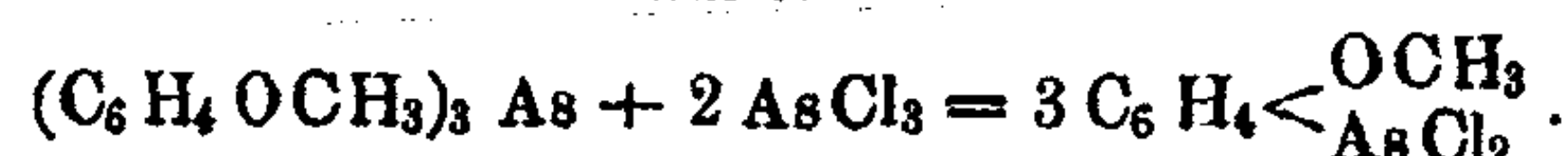


Bei längerem und höherem Erhitzen des Trianisylarsins mit Jodwasserstoffsäure schreitet diese Abspaltung noch weiter fort, so dass als Endproduct Anisol und Arsenjodür erhalten werden.

Monoanisylarsenchlorür,



Diese Verbindung wird durch 24stündiges Erhitzen von Trianisylarsin mit einem grossen Ueberschuss von Arsenchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhalten:



Man destillirt alsdann das überschüssige Arsenchlorür ab, das bis etwa 200° fast vollständig übergeht und fractionirt den Rückstand im luftverdünnten Raum. Das Anisylarsenchlorür geht dann unter einem Druck von 117 mm bei 230° constant über. Unter gewöhnlichem Druck erleidet die Verbindung bei der Destillation unter Abscheidung von Arsen theilweise Zersetzung. Die Analyse desselben ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Cl | 28.06 | 28.30 pCt. |

Es bildet eine farblose, auch beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit, die von kohlenurem Natron oder von Natronlauge leicht in Monoanisylarsenoxyd $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{<} \\ \text{AsO} \end{array}$ übergeführt wird. Letzteres bildet eine farblose krystallinische Masse, die sich dem Monophenylarsenoxyd ganz ähnlich verhält.

Leitet man zu dem Monoanisylarsenchlorür unter Abkühlen mit Eiswasser Chlorgas, so entsteht leicht das Monoanisylarsentetrachlorid $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{<} \\ \text{AsCl}_4 \end{array}$ als dicke gelbe Flüssigkeit. Diese löst sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser, aus dem sich nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von Monoanisylarsinsäure $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{<} \\ \text{AsO(OH)}_2 \end{array}$ ausscheidet. Abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, lieferte diese bei der Analyse folgende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 36.2 | 36.02 pCt. |
| H | 3.7 | 3.82 » |

Die Monoanisylarsinsäure bildet farblose harte Krystallkrusten, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Sie schmilzt rasch erhitzt bei 159—160°, langsam

erhitzt verliert sie Wasser, indem sie in unschmelzbares Anhydrid übergeht. Letzteres, das Arsinoanisol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ \text{AsO}_2 \end{smallmatrix}$ wird dargestellt, indem man die Säure einige Stunden auf 190–200° erhitzt, wobei sie die berechnete Menge von Wasser verliert:

| | Berechnet | Gefunden |
|------------------|-----------|-----------|
| H ₂ O | 7.76 | 8.00 pCt. |

Dasselbe nimmt beim Kochen mit Wasser von diesem auf und geht wieder in die Säure über. Das monoanisylarsinsäure Silber $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ \text{AsO}(\text{OAg})_2 \end{smallmatrix}$ wird als weisser Niederschlag aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt.

In gleicher Weise wie das Trianisylarsin lässt sich auch das Triphenetylarsin $(C_6H_4OC_2H_5)_3As$ aus Bromphenetol, Arsenchlorür und Natrium erhalten. Es ist jedoch in Aether leicht löslich, so dass es in der ätherischen Flüssigkeit enthalten ist. Der Schmelzpunkt desselben liegt viel niedriger als der der Anisylverbindung, nämlich bei 88–89°. Die Analyse ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 65.75 | 65.89 pCt. |
| H | 6.16 | 6.02 » |

Da die Ausbeute sehr gering ist, so wurde diese Verbindung nicht näher untersucht.

Auch Phosphorchlorür und Antimonchlorür reagiren mit Bromanisol und Natrium, wir haben auch die Triverbindungen im krystallisirten Zustande erhalten, doch war die Ausbeute so gering, dass wir von einer Analyse und näheren Charakterisirung derselben vorläufig Abstand genommen haben.

Aachen, im December 1886.

7. A. Michaelis: Ueber organische Wismuthverbindungen und über die Valenz des Wismuths.

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

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

Bei den Untersuchungen der organischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe hat sich im Allgemeinen herausgestellt, dass bei denjenigen dieser Verbindungen, in denen diese Elemente dreiwertig erscheinen, die Intensität der beiden noch freien Valenzen verstärkt wird. Das Arsenchlorür z. B. nimmt kein Chlor mehr auf,

das Methylarsenchlorür CH_3AsCl_2 dagegen bildet ein Arsenmonomethyltetrachlorid CH_3AsCl_4 , das jedoch nur in der Kälte beständig ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlormethyl und Arsenchlorür zerfällt, offenbar desswegen, weil das Methyl nicht sehr fest am Arsen gebunden ist. Das Phenylarsenchlorür $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$ bildet ebenfalls ein Tetrachlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_4$, das, da die Phenylgruppe sehr fest an das Arsenatom gebunden ist, bei gewöhnlicher Temperatur und darüber hinaus beständig ist und erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei hoher Temperatur in entsprechender Weise zerfällt. Das Antimonchlorür ferner vermag sich nicht mehr mit Brom und Jod zu dem Antimonpentachlorid analogen Verbindungen zu vereinigen, Antimontriphenyl dagegen verbindet sich mit allen drei Halogenen sehr leicht zu Verbindungen, in denen alle Valenzen des Antimons befriedigt sind. In ähnlicher Weise tritt noch in vielen organischen Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen die Pentavalenz dieser Elemente schärfer hervor. Aus diesem Grunde schien mir eine genaue Untersuchung der organischen Wismuthverbindungen von besonderem Interesse zu sein, da, obgleich theoretisch die Pentavalenz des Wismuths sehr wahrscheinlich ist, dennoch keine Verbindung desselben existirt, in der mit 1 Atom Wismuth 5 einwerthige Atome resp. Radicale verbunden sind. Nur in der nicht zum Besten charakterisirten Wismuthsäure und dem Wismuthpentoxyd liegen Verbindungen vor, in denen man dies Element fünfwerthig annehmen kann. Auf meine Veranlassung hat es Herr L. Marquardt übernommen die Wismuthalkyle, von denen bis jetzt nur das Wismuthäthyl bekannt ist, näher zu untersuchen und wird darüber in einem der nächsten Hefte dieser Berichte Mittheilung machen, während Herr Dr. Polis und ich die aromatischen Wismuthverbindungen in Angriff genommen haben, über die in der folgenden Mittheilung vorläufig berichtet wird.

Im Allgemeinen hat sich bei diesen Untersuchungen bis jetzt ergeben, dass bei dem Wismuthmethyl und Wismuthäthyl die Pentavalenz des Wismuths nicht hervortritt, da die Alkyle nicht fest genug an das Wismuthatom gebunden sind. Durch Hinzufügen von Brom zu einer vermittelst Eis und Kochsalz abgekühlten Lösung von Wismuthmethyl in Ligroin, wird kein Wismuthtrimethylbromid $(\text{CH}_3)_3\text{BiBr}_2$ gebildet, sondern es entstehen nur die Zersetzungsproducte desselben Dimethylwismuthbromid $(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$ und Brommethyl $[(\text{CH}_3)_3\text{BiBr}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{BiBr} + \text{CH}_3\text{Br}]$. Auch addiren die Wismuthalkyle nicht mehr Jodäthyl; in der Kälte sind sie dagegen indifferent, in der Hitze bilden sie damit Kohlenwasserstoff und Alkylwismuthjodid:



Beim Wismuthphenyl $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$ tritt jedoch die Pentavalenz des Wismuths deutlich hervor, hier ist das Phenyl fest genug gebunden, um eine Beständigkeit des Triphenylwismuthdibromides, resp. Chlorides

zu ermöglichen. Wismuthtriphenyl addirt ganz wie Antimontriphenyl 1 Molekül Chlor oder Brom zu sehr beständigen wohlcharakterisirten Verbindungen von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3BiCl_2$ und $(C_6H_5)_3BiBr_2$. In diesen Additionsproducten liegen zum ersten Mal Verbindungen vor, in denen mit 1 Atom Wismuth 5 einwerthige Radicale resp. Atome verbunden sind; durch dieselben ist die Pentavalenz des Wismuths ebenso sicher bewiesen wie die des Antimons. Mit den Alkyljodiden vermag sich dagegen Wismuthtriphenyl nicht mehr zu vereinigen; es war dies vorauszusehen, da auch Arsen- und Antimontriphenyl diese Eigenschaft nicht besitzen.

Wenn diese Untersuchungen einerseits die Pentavalenz des Wismuths sehr wahrscheinlich gemacht haben, so haben sie andererseits auch wiederum gezeigt, wie wichtig das Studium der organischen Verbindungen für die anorganische Chemie ist und dass manches Problem der letzteren nur unter Zuhülfenahme organischer Verbindungen zu lösen ist.

8. A. Michaelis und A. Polts: Ueber Wismuthtriphenyl und einige Derivate desselben.

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

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

Nach der Reaction von Michaelis und Réese lässt sich ein Wismuthtriphenyl nicht mehr erhalten. Wismuthchlorid ist bei dieser Reaction schon deshalb nicht anwendbar, weil es sich weder in Aether noch in Benzol oder anderen gegen Natrium indifferenten Flüssigkeiten löst; Wismuthbromid ist zwar in Aether leicht löslich, allein auf Zusatz von Brombenzol und Natrium tritt auch bei Gegenwart von Essigäther, durch den die Ausscheidung einer schleimigen Substanz erfolgt, keine Reaction ein. Bei sehr langem Stehen bildet sich zwar Bromnatrium und es scheidet sich auch etwas einer organischen Wismuthverbindung in feinen gelben Nadeln aus, die sich jedoch nicht zur Darstellung von Wismuthtriphenyl verwerthen lässt und wahrscheinlich mit dem weiter unten erwähnten Umsetzungsproduct von ersterem und Bromwismuth identisch ist. Dagegen führt eine andere Methode, die

derjenigen ähnlich ist, welche Breed¹⁾ zur Darstellung des Wismuth-äthyls anwandte, leicht zum Ziel: Erhitzen von Brombenzol mit Wismuthnatrium, dessen Gehalt an Natrium jedoch ein ziemlich hoher sein muss. Am besten wendet man eine etwa 10 pCt. des letztgenannten Metalles enthaltende Legirung an, die leicht durch Hinzubringen von Natrium in kleinen Stücken zu geschmolzenem Wismuth erhalten wird. Nach jedesmaligem Einwerfen von Natrium muss der das Wismuth enthaltende Tiegel sogleich bedeckt werden, da nach kurzer Zeit eine lebhaft mit Feuerscheinung verbundene Reaction eintritt, die stets abzuwarten ist, bis man eine neue Menge von Natrium hinzufügt. 500 g der so erhaltenen harten, mässig fein gepulverten Legirung werden in einen Kolben gebracht, der mit Rückflusskühler verbunden ist, dieselbe Menge Brombenzol und etwas Essigäther hinzugefügt und das Ganze etwa 50 Stunden lang bis zum Sieden des Brombenzols erhitzt. Dann wird abfiltrirt, der Rückstand mehrmals mit Benzol ausgezogen und von den vereinigten Flüssigkeiten zuerst das Benzol, dann das überschüssige Brombenzol im luftverdünntem Raum im Oelbad abdestillirt, wobei das Wismuthtriphenyl geschmolzen zurückbleibt. In eine Schale ausgegossen erstarrt dasselbe beim Erkalten und Umrühren allmähig und wird dann durch öfteres Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol gereinigt. — Die Ausbeute an Wismuthtriphenyl ist nicht unbedeutend; die oben genannte Menge an Wismuthnatrium liefert 60 bis 70 g Rohproduct, wobei das überschüssige Brombenzol fast ganz wieder gewonnen wird.

Die Analyse des Wismuthphenyls ergab:

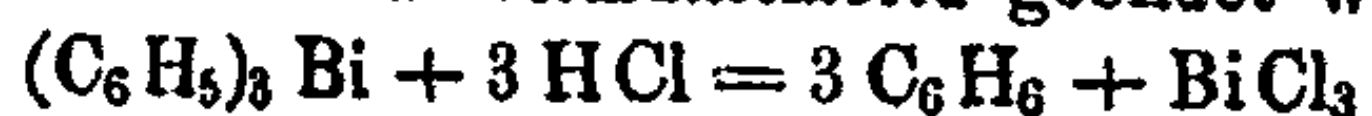
| | Berechnet | Gefunden | | |
|----|-----------|----------|-------|------------|
| | | I | II | III |
| C | 49.22 | 49.16 | — | — |
| H | 3.40 | 3.61 | — | — |
| Bi | 47.36 | — | 47.12 | 47.24 pCt. |

Das Wismuthtriphenyl oder Triphenylbismuthin $(C_6H_5)_3Bi$ schmilzt bei 82° ,²⁾ ist in Aether und Ligroin sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt aus letzterem entweder in farblosen Nadeln oder in ebensolchen Täfelchen von spitzrhombischen Durchschnitt, die denjenigen des Triphenylstibins und -arsins sehr ähnlich sehn und wahrscheinlich dem triklinen System angehören. In diesen Täfelchen scheint es besonders leicht zu krystallisiren, wenn in der Lösung noch etwas Brombenzol enthalten ist. Das spec. Gewicht der Verbindung ist 1.5851 bei 20° .

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 82, 106.

²⁾ Dieser Schmelzpunkt ist auffallend; da das Triphenylarsin bei 59° , das Triphenylstibin bei 48° schmilzt, so wäre zu erwarten gewesen, dass das Triphenylbismuthin unterhalb 48° schmelzen würde. (Vgl. Ann. Chem. 233, 57.)

Das Triphenylbismuthin ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Triphenylstibin sehr ähnlich; jedoch sind die Phenyle viel weniger fest an das Wismuth gebunden. Schon beim gelinden Erwärmen der Verbindung mit concentrirter Salzsäure wird dieselbe vollkommen zersetzt, indem Benzol und Wismuthchlorid gebildet werden:



Diese Reaction verläuft so glatt, dass man vermittelt derselben in dem Bismuthin das Wismuth am bequemsten quantitativ bestimmen kann. Man hat nur nöthig die gewogene Menge der Substanz mit concentrirter Salzsäure zu kochen, diese durch Eindampfen der Lösung für sich und dann mit Salpetersäure vollständig zu entfernen und nun in der Wismuthnitratlösung das Wismuth in bekannter Weise als Oxyd zu bestimmen. Nach dieser Methode wurden die obenangeführten Zahlen erhalten.

Versetzt man eine ätherische Lösung von Wismuthtriphenyl mit einer ebensolchen von Bromwismuth, so entsteht ein gelber Niederschlag, der wahrscheinlich aus Wismuthphenylbromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{BiBr}_2$ besteht. Von besonderem Interesse ist, dass das Wismuthphenyl ganz wie das Antimonphenyl sehr leicht 2 Atome Chlor oder Brom aufnimmt. Jod dagegen wird unter denselben Bedingungen nicht mehr addirt. —

Wismuthtriphenylchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiCl}_2$. Leitet man auf die Oberfläche einer Lösung von Wismuthtriphenyl in Ligroin, die durch Eis abgekühlt ist, trocknes Chlorgas, so scheidet sich sofort ein weisser Niederschlag aus. Sobald die Menge desselben nicht mehr zunimmt, unterbricht man das Zuleiten des Gases, filtrirt und krystallisirt den getrockneten Niederschlag aus heissem Alkohol um. Beim Erkalten erhält man dann das Wismuthtriphenylchlorid in schön ausgebildeten dicken Prismen. Die Analyse desselben ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cl | 13.95 | 13.80 |

Eine Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiCl}$ würde dagegen 8.94, eine Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_2$ 19.74 pCt. Chlor verlangen.

Das Wismuthtriphenylchlorid schmilzt bei 140° , ist in Aether und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leichter, sehr leicht in Benzol löslich und wird nicht von concentrirter Salzsäure zersetzt. Es ist also beständiger gegen diese als das Wismuthtriphenyl selbst.

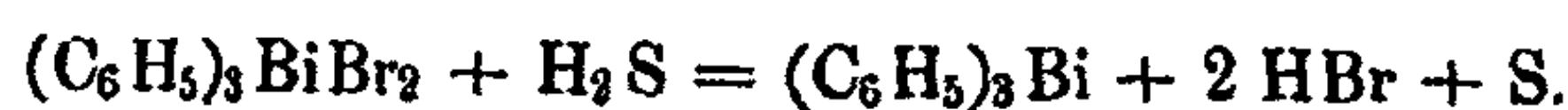
Wismuthtriphenylbromid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiBr}_2$. Diese Verbindung scheidet sich sofort und quantitativ aus, wenn man zu einer Lösung von Wismuthtriphenyl in Ligroin in derselben Flüssigkeit gelöstes Brom hinzufügt. Der krystallinische Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet und aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisirt.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Br | 26.73 | 26.52 |

Eine Verbindung $(C_6H_5)_2BiBr$ würde 18.12, eine Verbindung $C_6H_5BiBr_2$ 35.99 pCt. Brom verlangen.

Das Wismuthtriphenylbromid bildet lange, schwach gelb gefärbte Prismen und ist durch ein grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Es schmilzt bei 119° , ist in Aether und Alkohol auch in heissem schwer, in Benzol sehr leicht löslich. Auch in diesen Löslichkeitsverhältnissen gleichen die beschriebenen Wismuthverbindungen durchaus denen des Antimons. Gegen Salzsäure verhält es sich wie des Chlorid.

Leitet man in eine Lösung des Wismuthchlorides oder -bromides in alkoholischem Ammoniak Schwefelwasserstoffgas, so wird das Wismuthtriphenyl unter Abscheidung von Schwefel regenerirt, unter gleichzeitiger Bildung von etwas Schwefelwismuth:



Auch bei dieser Reaction sind sich also die Halogenverbindungen des Wismuthtriphenyls und des Antimontriphenyls zum Verwechseln ähnlich, nur dass die Phenyle nicht so fest am Wismuth als am Antimon gebunden sind, in Folge dessen die Wismuthverbindung auch zur Bildung von Schwefelwismuth und Benzol Veranlassung giebt.

Das Wismuthtriphenyl ist das letzte Glied in der Reihe der tertiären Phenylverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe. Durch die Entdeckung desselben ist ein gewisser Abschluss in den Untersuchungen des Einen von uns: Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe eingetreten, die jetzt nur noch in einigen Einzelheiten der näheren Ausführung bedürfen. Die Antimon- und Wismuthverbindungen haben dabei eine relativ geringe Anzahl von Derivaten ergeben, während die Phosphor- und Arsenverbindungen so zahlreich sind, dass, wenn man sich die Zeit und die Mühe nehmen will, dieselben eingehend zu untersuchen, sie ein ebenso ausgedehntes Kapitel der organischen Chemie bilden werden wie die Stickstoffverbindungen.

Aachen, im December 1886.

9. O. Loew: Berichtigung.

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

In einem in Diesen Berichten (XIX, S. 842 R.) kürzlich erschienenen Referat, betreffend eine Arbeit C. J. Lintner's über Diastase findet sich folgender Satz: »Die Reinigung der Rohdiastase mit Bleiessig nach Loew ist durchaus nicht zu empfehlen, indem das durch Bleiessig nicht Gefällte nur noch ein viertel der vorherigen Wirksamkeit besitzt und daher nicht als reinere oder gar reine Diastase anzusprechen ist«. Hiergegen habe ich zu erwiedern, dass die Reindarstellung von Fermenten durch Fällen der unreinen Lösungen mit Bleisalzen nicht von mir herrührt, sondern zuerst von Würtz bei dem Fermente der Carica Papaya mit vielem Erfolge versucht wurde. Meine Erfahrung hat mir ebenfalls gezeigt, dass bei Anwendung der nöthigen Cautelen diese Methode ein vorzügliches Resultat liefert, und Lintner's Misserfolg muss auf einem nicht genügend beachteten schädlichen Neben-umstand beruhen.¹⁾

Uebrigens gedenke ich meine früheren Versuche über Enzyme bald weiter fortzusetzen, wobei ich auch manche Punkte in Lintner's Abhandlung näher berühren werde. Hier sei nur erwähnt, dass Lintner, um die Uebereinstimmung der Zusammensetzung seiner Diastase mit der anderer Fermente zu zeigen, auch die Analyse des Invertins anführt, von welchem indessen Kiliani gezeigt hat,²⁾ dass es, nach der bis jetzt bekannten Methode bereitet, einen beträchtlichen Gehalt von Hefegummi besitzt.

Dass die Fermente des Pancreas in Zusammensetzung wie Eigenschaften den Peptonen nahe stehende Eiweisskörper sind und sich in vollster Uebereinstimmung in dieser Beziehung mit dem Papayotin von Würtz befinden, halte ich in jeder Hinsicht aufrecht, und sind hierauf Lintner's Betrachtungen nicht anwendbar. Die Malzdiastase habe ich zwar nicht analysirt, aber doch die wichtigsten Eiweissreactionen damit erhalten.

¹⁾ Die Diastase büsst bei Berührung mit verdünnten Säuren z. B. bald an Wirksamkeit ein.

²⁾ Ueber Inulin, Preisschrift, S. 13. Siehe auch meine Abhandlung in Pflüger's »Archiv«, Bd. 27, S. 205.

10. Carl Friedheim: Ueber die volumetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in durch Salz- oder Schwefelsäure zerlegbaren Sulfiden nach Fr. Weil.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

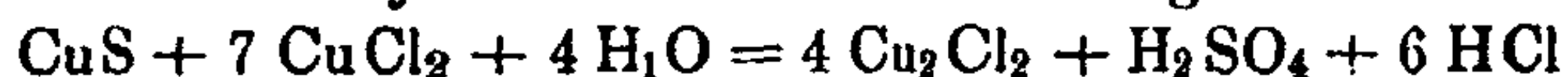
Die grosse Anzahl der Methoden, welche zur Bestimmung des bei der Zersetzung von Schwefelverbindungen durch Säuren entweichenden Schwefelwasserstoffs angegeben sind, ist kürzlich durch eine neue, von Fr. Weil vorgeschlagene¹⁾, vermehrt worden:

Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in eine überschüssige titrirte ammoniakalische Kupferlösung geleitet und der Rest des Kupfers nach dem von demselben Autor angegebenen Verfahren²⁾ durch Titration mit Zinnchlorür bestimmt.

Abgesehen davon, dass dieses letztere keine einfache und bequeme Operation zu nennen ist — Veränderlichkeit des Titrers der Zinnchlorürlösung, Titriren einer zum Sieden erhitzten stark salzsauren Lösung — und schon aus diesem Grunde die vorgeschlagene Methode der so exacten, viel einfacheren jodometrischen wesentlich nachstehen würde, verläuft jedoch die Reaction wesentlich anders, als dies von Weil angenommen wird.

Schon Pelouze³⁾ fand, dass Kupfersulfid beim Digeriren mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung Kupferoxyd aufnehme, und dass bei 70—80° eine Verbindung von der Zusammensetzung $5 \text{ CuS}, \text{ CuO}$ entstehe⁴⁾, dass dann bei weiterem Erhitzen, vollends bei 100° noch mehr Kupferoxyd in den Niederschlag eingehe und die Lösung unter Bildung von Kupferoxydulsalz entfärbt werde.

Raschig⁵⁾ bestätigte diese Angaben und zeigte, dass beim Kochen je nach der Dauer des Versuches verschiedene Mengen Kupferoxyd in den Niederschlag eingeht, und dass neben Oxydulsalz in der Lösung auch Schwefelsäure jedenfalls nach der Gleichung:



gebildet werde.

Schon beim Fällen einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung durch Schwefelwasserstoff in der Kälte erhält man, sobald ein Theil der Kupferlösung unzersetzt bleibt, je nach der Dauer der Einwirkung

¹⁾ Compt. rend. 102, 1487—1489. S. a. Diese Berichte XIX, Ref. S. 709.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, 297; später modificirtes Verfahren: ibid. 17, 438.

³⁾ Ann. chim. phys. 1846, 393.

⁴⁾ Er gründete hierauf eine titrimetrische Kupferbestimmungsmethode. S. a. Mohr, Titriranalyse VI. Aufl. S. 491.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 228, 1.

der überschüssigen Lösung auf das Fällungsproduct ein mit mehr oder weniger Kupferoxyd verbundenes Schwefelkupfer.

Die Analyse von so erhaltenen Niederschlägen, die sofort nach dem Einleiten durch Decantiren mit luftfreiem Wasser von der überschüssigen Kupferlösung befreit worden waren, ergab das Atomverhältniss von $\text{Cu}:\text{S} = 1:0.96 - 1:0.9 - 1:0.89$. Wurde die auf 80° erwärmte Lösung gefällt, so ergab sich $1:0.86$ (Pelouze $1:0.83$), und lässt man das Fällungsproduct längere Zeit mit der heissen Flüssigkeit in Berührung, so wird noch mehr Kupferoxyd aufgenommen, z. B. ist bei 90° nach $\frac{1}{4}$ Stunde $\text{Cu}:\text{S} = 1:0.65$. Im letzteren Falle ist Schwefelsäure und Kupferchlorür ohne Schwierigkeiten in der angesäuerten Lösung nachzuweisen.

Bei der Ausführung der Weil'schen Methode sind nun vollständig die hier erörterten Versuchsbedingungen vorhanden. Der Inhalt des Absorptionsgefässes erwärmt sich bei dem Uebertreiben des Schwefelwasserstoffs, welches bekanntlich ziemlich geraume Zeit in Anspruch nimmt, beträchtlich, und es war daher zu erwarten, dass nicht, wie angegeben, reines »sulfure de cuivre«, sondern unter Bildung von Schwefelsäure und Kupferoxydul ein Gemenge von Oxysulfiden entstehen müsse.

Demgemäss musste entweder weniger überschüssiges Kupfer zurückbleiben, der Schwefelgehalt also zu hoch ausfallen, — welcher Fehler sich noch dadurch vergrössern musste, dass ein Theil des Kupfers sich infolge der Bildung von Oxydul der Titration mit Zinnchlorür entzog, — oder zu niedrig, falls durch die Oxydationswirkung mehr Kupfer in die Lösung als Oxydul eingeht als derselben durch die Bildung von Oxysulfid entzogen wird.

Beide entgegengesetzt wirkende Reactionen können sich durch Zufall compensiren; nur in diesem Falle wäre ein richtiges Resultat zu erwarten.

Der Schwefelgehalt wurde, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, stets zu niedrig gefunden, weil das Schwefelkupfer im Momente der Bildung jedenfalls besonders leicht oxydirt wird.

Als Analysenmaterial diente der vorzüglich reine krystallisirte Antimonglanz von Japan, dessen Schwefelgehalt gefunden wurde zu 28.49 pCt. durch Titration mit Jod, 28.64 pCt. durch Einleiten des Schwefelwasserstoffs in ammoniakalische Silberlösung, und Ueberführung des gebildeten Schwefelsilbers in Silber. (Berechnet 28.58).

Als Zersetzungsapparat wurde der von Finkener empfohlene angewendet. Der Inhalt der Vorlage wurde nach Beendigung der Destillation in einen Messkolben gespült, zur Marke aufgefüllt und nach dem Abgiessen durch ein trockenes Filter, in einem aliquoten

Theile der Lösung das Kupfer elektrolytisch bestimmt, was jedenfalls der Titration mit Zinnchlorür vorzuziehen war¹⁾).

| | Angewendete Substanzmenge g | b. Angewendete Kupfermenge g | c. Rest des Kupfers in Lösung g | b-c gebund. Kupfer g | Schwefelgehalt = $(b-c) \times 0.5047$ g | in pCt. statt Theorie 28.58 |
|----|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------|--|--------------------------------|
| 1. | 0.0536 | 0.1377 | 0.1170 | 0.0207 | 0.0104 | 19.46 |
| 2. | 0.1062 | 0.1314 | 0.0852 | 0.0462 | 0.0232 | 21.86 |
| 3. | 0.1088 | 0.1659 | 0.1190 | 0.0469 | 0.0237 | 21.74 |
| 4. | 0.1543 | 0.2325 | 0.1570 | 0.0755 | 0.0381 | 24.69 |
| 5. | 0.2196 | 0.2620 | 0.1480 | 0.1140 | 0.0575 | 26.19 |
| 6. | 0.3509 | 0.4410 | 0.2492 | 0.1918 | 0.0968 | 27.48 |

Die gefundenen Werthe beweisen, dass die Resultate je nach der angewendeten Substanzmenge von dem berechneten Gehalte abweichen und zwar ist die Menge der gebildeten Schwefelsäure relativ grösser, je geringer die der verwendeten Substanz.

Bei Versuch 3, wo das Absorptionsgefäss stark gekühlt wurde, war das Ergebniss gleich ungünstig.

Als unter Anwendung ammoniakalischer Kupferchloridlösungen die gebildete Schwefelsäure bestimmt wurde ergaben sich die folgenden Werthe:

| Angewendete Substanz | Gef. Schwefelgehalt im Niederschlag | als H ₂ SO ₄ | Summe statt 28.58 pCt. |
|----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| 0.1238 | 23.60 pCt. | 4.43 pCt. | 28.03 pCt. |
| 0.2381 | 25.88 » | 1.73 » | 27.61 » |
| 0.2460 | 25.38 » | 1.43 » | 26.81 » |

Hier stimmte also wider Erwarten die Summe ebenfalls nicht mit der berechneten Schwefelsäure überein, ein Theil des Schwefels musste sich also in irgend einer Weise der Bestimmung entziehen.

In der That erhält man, wenn nach dem Kochen der ammoniakalischen Kupferlösung mit Schwefelkupfer die filtrirte Flüssigkeit mit Silbernitrat versetzt wird, einen dunklen Niederschlag, der neben Silber — Kupferoxydul — Schwefelsilber enthält; es geht also etwas Schwefelkupfer als solches in die Lösung ein und ein Theil des Schwefels geht dadurch für die Bestimmung verloren.

¹⁾ Den Niederschlag abzufiltriren, wie Weil dies vorschlägt, ist undurchführbar, denn die Lösung zieht sich derartig in das Filter hinein, dass ein vollständiges Auswaschen ohne gleichzeitige Oxydation des Niederschlages unmöglich ist.

Kocht man frisch gefälltes Schwefelkupfer mit starkem Ammoniak, so erhält man nach dem Absetzen und Filtriren des Niederschlages eine schwarzgrün gefärbte Lösung, aus welcher verdünnte Säuren und Salzlösungen Schwefelkupfer, Silbernitrat Schwefelsilber, metallisches Quecksilber Schwefelquecksilber fällen und die sich beim Stehen an der Luft unter Abscheidung eines Theiles des Schwefelkupfers und Blaufärbung oxydirt.

Ob hier eine Lösung oder ein colloidalen Zustand¹⁾ vorliegt, bleibe dahingestellt.

Die bei der Prüfung der Methode erhaltenen Resultate — für die Beleganalysen übrigens nicht gegeben werden — erweisen jedenfalls deren gänzliche Unbrauchbarkeit für den gedachten Zweck.

Berlin, im December 1886.

II. Chemisches Institut der Universität.

11. A. Ladenburg: Ueber die Constitution des Benzols.

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

Nur ungern komme ich auf dieses so häufig behandelte Thema zurück. Da aber neuerdings mein Standpunkt in dieser Frage theils angegriffen, theils ignorirt wurde und mein Schweigen als Zustimmung gedeutet werden dürfte, so sehe ich mich zu den folgenden Bemerkungen genöthigt. Dabei beschränke ich mich auf die wesentlichen Punkte.

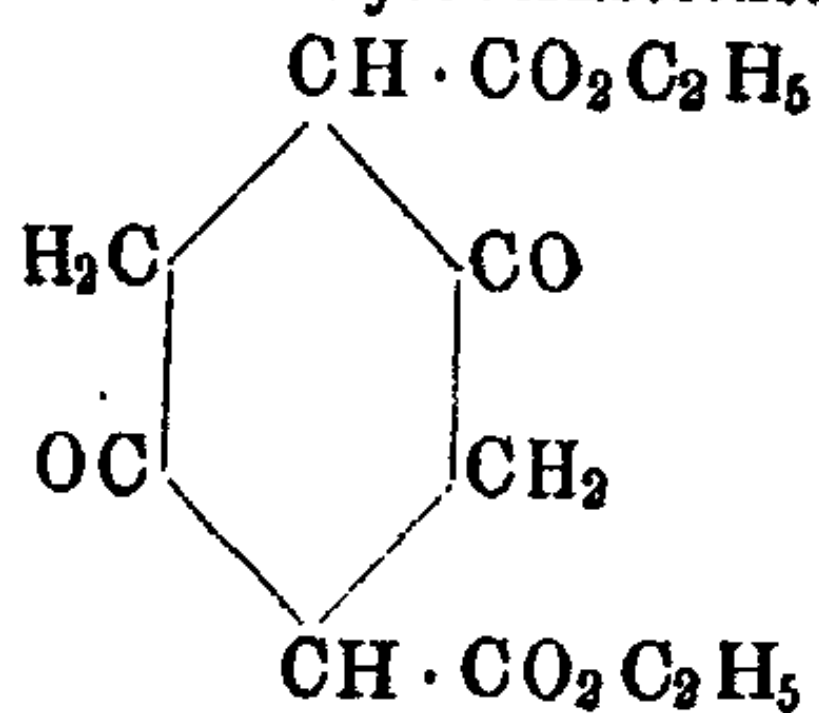
1) Baeyer nennt die seit Kekulé ausgeführten, die Constitution des Benzols betr. Untersuchungen Misserfolge (Diese Berichte XIX, 1797), da sie »die Auswahl lassen zwischen einer ganzen Reihe ziemlich gleich wahrscheinlicher Formeln«. Dies kann ich weder als thatsächlich richtig noch als kritisch gerechtfertigt anerkennen. Nach meinen Untersuchungen (vergl. Theorie der arom. Verbind.) giebt es nur 2 Formeln, die für das Benzol in Betracht kommen können. Diese Untersuchungen aber deshalb Misserfolge zu nennen wäre erst dann berechtigt, wenn erwiesen wäre, dass das Gesamtverhalten jedes Körpers stets nur durch eine Formel ausgedrückt werden kann. Nicht nur ist dieses nicht der Fall, sondern gerade Baeyer ist ein Anhänger der sogen. »Theorie

¹⁾ S. Spring, Diese Berichte XVI, 1142.

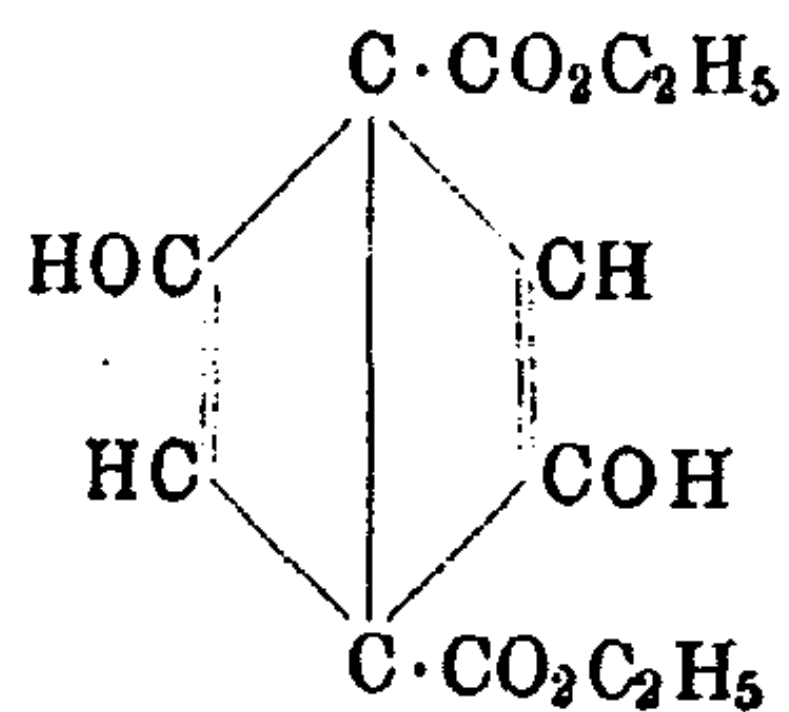
der labilen Formen«, welche jedenfalls die Möglichkeit zweier Formeln für einen Körper im Prinzip zugiebt. — Wollte man sich aber auf jenen anderen Baeyer'schen Standpunkt stellen, so müsste man auch Baeyer's interessante Arbeit über das Benzol einen Misserfolg nennen, denn sie bringt wohl neue Gründe gegen die Prismenformel und experimentelle Thatsachen für das Sechseck, ohne die früheren entgegenstehenden Gründe und Thatsachen zu widerlegen. Es bleiben also auch nach Baeyer's Arbeit beide Formeln möglich.

2) Der Nachweis von der Unhaltbarkeit der Prismenformel ist nicht stichhaltig, weil Baeyer diesen Nachweis auf die Formeln des Succinylobernsteinsäureäthers und Dioxyterephthalsäureäthers gründet, diese selbst aber unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel« (Diese Berichte XIX, 1799) ableitet.

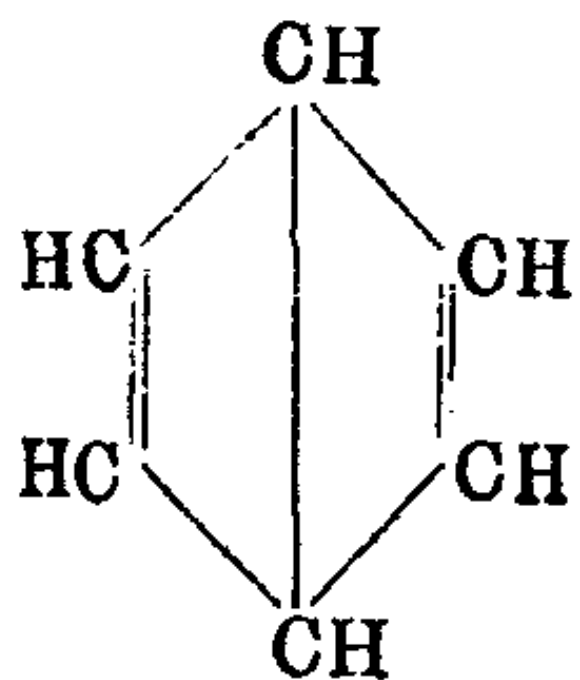
Geht man aus von der sehr wahrscheinlichen, wenn auch nicht einzig möglichen Formel des Succinylobernsteinsäureäthers:



so gelangt man zunächst, wie Baeyer in seiner ersten Mittheilung zeigt (Diese Berichte XIX, 433), für den Dioxyterephthalsäureäther zu der Formel:

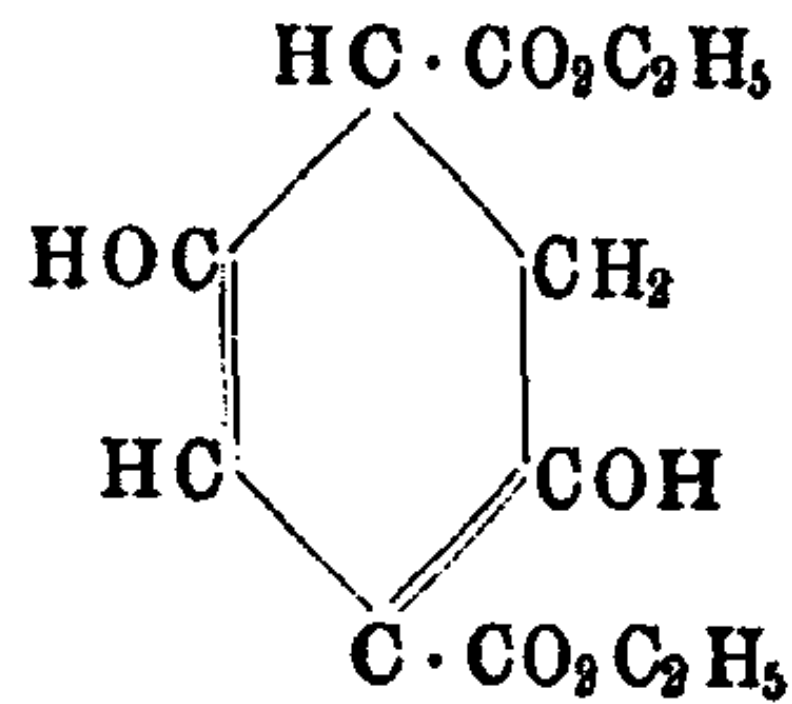


Diese aber führt, worauf ich bereits hingewiesen habe (diese Berichte XIX, 973) zu einer unbrauchbaren Benzolformel:

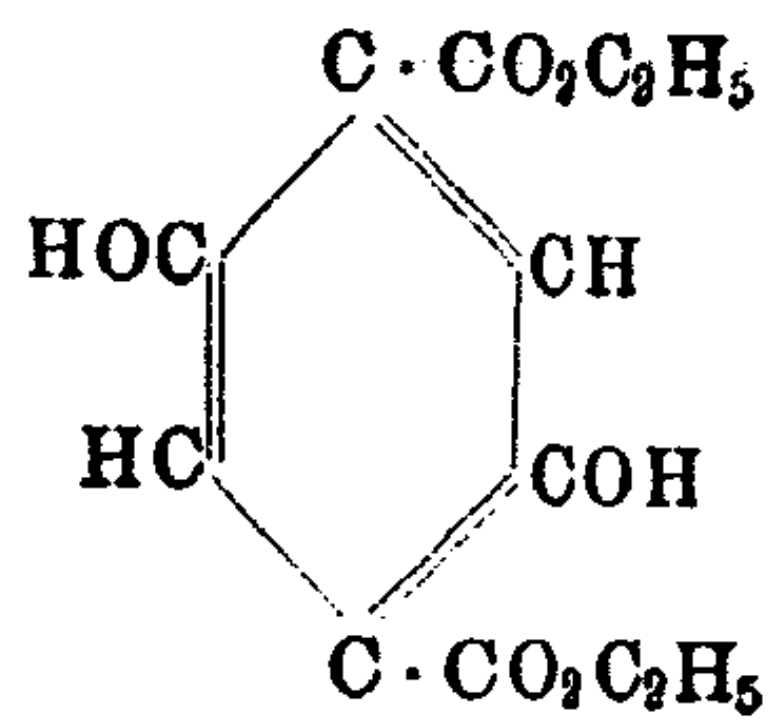


da hier die Kohlenstoffatome nicht in gleicher Weise gebunden sind und die Möglichkeit zweier isomerer Monosubstitutionsproducte vorhanden ist.

Man kann aber zweitens, wenn man sich an der unsymmetrischen Formel des Zwischenproductes, Dioxydihydroterephthalsäureäther (vergl. diese Berichte XIX, 973), nicht stösst:

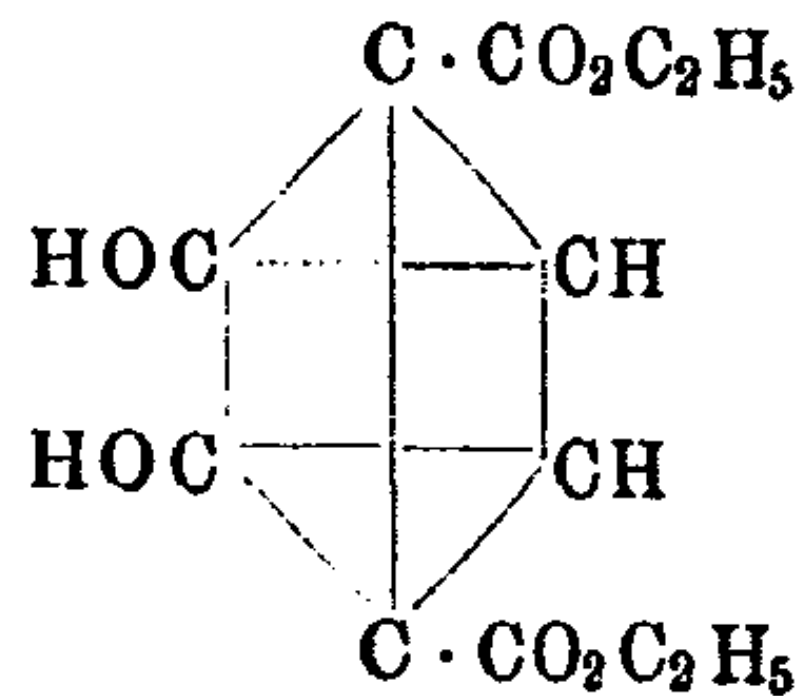


zu der neuerdings von Baeyer befürworteten Formel des Dioxyterephthalsäureäthers:



und daraus zur Sechseckformel für das Benzol gelangen.

Man kann aber auch drittens, wenn man die Wanderung eines Sauerstoffatoms zugiebt,¹⁾ für den Dioxyterephthalsäureäther folgende Formel aufstellen:



und gelangt dann zu der Prismenformel für das Benzol.

Ich gebe freilich zu, dass die letzte Auffassung die wenigst einfache ist. Wenn man aber bedenkt, dass bei der Reduction des Dioxyterephthalsäureäther in Succinylbernsteinsäureäther durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung die C(OH)Gruppe zu CO oxydirt werden soll, so kann ich in dieser Annahme ein gewichtiges Bedenken gegen die Prismenformel nicht finden.

3) Der interessanteste und wichtigste Theil der Baeyer'schen Abhandlung liegt in dem experimentellen Material, das freilich nur

¹⁾ Eine solche Annahme ist nicht nur zur Erklärung dieser Thatsache geeignet, sondern wird überall da nothwendig, wo Orthocubstitutionsproducte des Phenols (Phenolsulfosäure, Salicylsäure) in Paraverbindungen übergehen.

unvollendet vorliegt. Doch lässt sich jetzt schon beurtheilen, dass aus demselben wichtige Argumente für Kekulé's Formel abgeleitet werden können. Doch werden auch diese nur zu Wahrscheinlichkeitsbeweisen für diese Formel führen können, denn auch diese That-sachen lassen verschiedene Deutungen zu.

Namentlich möchte ich hier erinnern an die von Demole auf-gefundene Reaction ¹⁾, wonach Dibromäthylen $\text{CH}_2 = \text{CBr}_2$ durch Sauerstoff leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Bromacetyl-bromid $\text{CH}_2\text{Br} - \text{COBr}$ übergeht. Daraus folgt, dass selbst bei durchaus glatt verlaufenden Additionen Umlagerungen nicht ausge-schlossen sind, und dass daher aus der Constitution des Additions-productes nicht mit voller Sicherheit auf die Structur des Ausgangs-materials geschlossen werden kann.

Meiner Meinung nach ist daher durch Baeyer's Arbeit die Sachlage, die Constitution des Benzols betreffend, nicht wesentlich ge-ändert. Nach wie vor bleibt die Prismenformel die einzige, welche ein klares und vollständiges Bild der Isomerieverhältnisse der Benzol-substitutionsproducte zu geben vermag, während die Kekulé'sche Formel geeigneter ist, die Bildung der Orthocondensationsproducte zu erklären.²⁾

4) Hier sei mir weiter gestattet, mit einigen Worten auf die jüngste Veröffentlichung von Thomsen, denselben Gegenstand betr. einzugehen. Dieser befürwortet eine von Claus vorgeschlagene, von mir auch bereits discutirte Formel.³⁾

Thomsen glaubt, einen von mir gegen diese Formel erhobenen Einwand beseitigen zu können, aber er bemerkt nicht, dass die von ihm zu diesem Zweck ausgedachte geometrische Vorstellung die An-sicht der Verschiedenheit einer Kohlenstoffvalenz von den drei übrigen implicirt. Er hat also die Aufgabe, wie sie jetzt vorliegt, verrückt, ohne sie zu lösen.

Schliesslich will ich nochmals auf einen schon kürzlich von mir angedeuteten Gedanken zurückkommen: die Ansicht, wonach das Benzol in einer labilen Form (Sechseckformel) und in einer stabilen (Prismenformel) existirt, scheint mir jetzt den Thatsachen am besten zu entsprechen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 316 u. 1307; vergl. auch Anschütz, ibid. 12, 2075.

²⁾ Vergl. Ann. Chem. Pharm. 179, 163; Theorie der arom. Verb.; ferner Diese Berichte XIX, 972 u. s. w.

³⁾ Vergl. u. A. Diese Berichte XV, 1782.

12. Th. Liweh: Bemerkungen über das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin-platindoppelsalz.

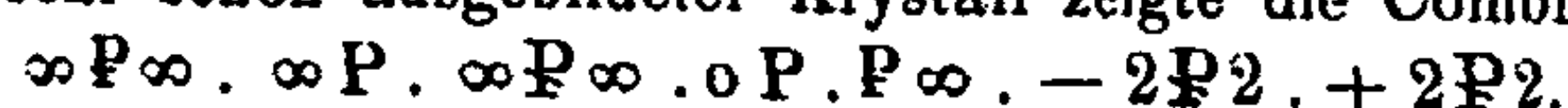
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

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

In einer früheren Arbeit von Roth und Lange über $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin (diese Berichte XIX, 789) wurde auf Grund krystallographischer Untersuchungen von Hrn. Prof. Groth auf die Merkwürdigkeit der Isomorphie des Platindoppelsalzes von $\alpha\alpha'$ -Lutidin mit dem Platindoppelsalz des von Baeyer aus Acrolein hergestellten synthetischen Picolins hingewiesen.

Wegen dieses sonderbaren Verhaltens und da Hr. Prof. Ladenburg grössere Mengen des $\alpha\alpha'$ -Lutidins zu Gebote standen, so wurden neue Krystalle gezüchtet. Letztere wurden von mir krystallographisch untersucht und mit den von Groth gemessenen identisch befunden.

Ein sehr schön ausgebildeter Krystall zeigte die Combination:



a. m. b. c. d. x. y.

In der folgenden Tabelle sind die von mir gemessenen (I.) und von Groth berechneten Winkel (II.) des Platindoppelsalzes von Lutidin mit den von Groth am Platindoppelsalz des synthetischen Picolins (III.) von Baeyer (Ann. 155, 286) und den von Hjordahl am Platindoppelsalz (IV.) des β -Picolins (vergl. Hesekei; die Pyridinbasen in der chemischen Literatur, Inaugural-Dissertation, Kiel 1886) beobachteten Winkel zusammengestellt:

| | I. | II. | III. | IV. |
|-----------|------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|
| $b : m =$ | $48^{\circ} 31'$ | $48^{\circ} 33'$ | $48^{\circ} 5'$ | $48^{\circ} 7'$ |
| $a : c =$ | $81^{\circ} 57'$ | $81^{\circ} 54\frac{1}{2}'$ | $81^{\circ} 7'$ | $81^{\circ} -'$ |
| $a : x =$ | $61^{\circ} 45'$ | $61^{\circ} 45\frac{1}{2}'$ | — | — |
| $y : x =$ | $48^{\circ} 18'$ | $48^{\circ} 19'$ | — | — |
| $y : d =$ | $48^{\circ} 26'$ | $48^{\circ} 28'$ | — | — |

Bei der Verbrennung eines gemessenen Krystalls des $\alpha\alpha'$ -Lutidin-platindoppelsalzes ergaben 0.1670 g Substanz 0.1616 g Kohlensäure und 0.0500 g Wasser; das entspricht für die Formel $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 26.40 | 26.97 pCt. |
| H | 3.33 | 3.21 „ |

Aus den angeführten Daten geht zur Genüge hervor, dass die von Groth und die von mir gemessenen Krystalle vollständig identisch sind; und demnach ist die Isomorphie derselben mit dem Picolin- von Baeyer, resp. β -Picoitnplatindoppelsalz von Hesekei aufrecht zu erhalten.

Kiel, im December 1886.

13. W. Ramsay und S. Young: Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn G. W. Kahlbaum: Die Kochpunkte der Fettsäuren $C_2H_4O_2$ bis $C_5H_{10}O_2$.

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

Wir beabsichtigen nicht die Discussion über die Dampfspannungsmessung nach der statischen und der dynamischen Methode mit Herrn Kahlbaum fortzusetzen, halten uns jedoch für verpflichtet, darauf aufmerksam zu machen, dass die auf Seite 2864 von Herrn G. Kahlbaum angeführten, von uns ermittelten Werthe sowohl nach der statischen als auch dynamischen Methode bestimmt worden sind.

14. Th. Liweh: Conyriplatin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Das Platinsalz des aus natürlichem Coniïn dargestellten Conyrius wurde von Hrn. Prof. Hjordahl und das Platinsalz des synthetisch gewonnenen Conyrius von Hrn. Prof. Laspeyres krystallographisch untersucht (Diese Berichte XIX, 2581). Letzterem stand kein besonderes Material zur Verfügung; und da Winkeldifferenzen von $\frac{1}{2}$ Grad und darüber constatirt wurden, so erhielt ich von Hrn. Prof. Ladenburg neue, bessere Krystalle behufs Vergleichs mit den von Hjordahl gemessenen.

Die beiden in Frage kommenden Salze zeigen gleiche Krystallform und dieselbe Combination. Sie sind monosymmetrisch und nehmen bald tafelförmige Gestalt durch Vorwalten der Basis (Fig. 1), bald mehr cubische durch gleiche Ausbildung von (001) und (100) an. Es wurde die Combination

$$0P(001) \cdot \infty P \infty (100) \cdot + P(11\bar{1}) \cdot - P(111) \cdot P \infty (011)$$

beobachtet. Das Klinodoma $P \infty (011)$ fehlt zuweilen. Durch die Basis $0P(001)$ sind die optischen Axen sichtbar. Die Verbindungslinie beider verläuft parallel der Combinationsecke (100)(001).

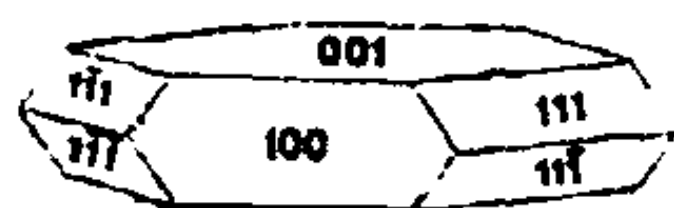
Unter Annahme der von Hjordahl¹⁾ berechneten Krystall-
elemente

$$a : b : c = 1.0614 : 1 : 1.5374$$

$$\text{und } \beta = 87^\circ 8'$$

sind die von Hjordahl berechneten mit den von mir gemessenen
Winkeln zusammengestellt:

| | Gemessen | Berechnet |
|--|---|-------------|
| | 001 : 100 = 87° 1' | 87° 8' |
| | 001 : 111 = 63° 1' | 63° 3' |
| | 001 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ = 66° 54' | * 66° 15' |
| | 100 : 111 = 50° 48' | 50° 43' |
| | 100 : $1\bar{1}\bar{1}$ = 52° 40' | 52° 39' |
| | 111 : $1\bar{1}\bar{1}$ = 50° 36' | ** 50° 42' |
| | 111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ = 76° 37' | 76° 38' |
| | 111 : $1\bar{1}\bar{1}$ = 80° 50' | 80° 54' |
| | $1\bar{1}\bar{1}$: $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ = 83° 45' | *** 83° 32' |



Aus dem Angeführten geht die Identität der beiden Conyrynplatin-
salze vollkommen hervor.

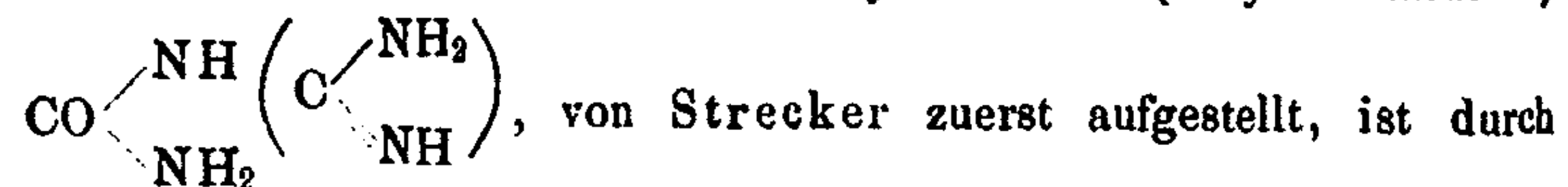
Kiel, im December 1886.

15. Eug. Bamberger: Neue Synthesen des Guanylharnstoffs.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. Januar ; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die übliche Formel des Guanylharnstoffs (Dicyandiamidins²⁾)



Baumann's Synthese³⁾ dieser Base aus Harnstoff und Kohlensäurem
Guanidin bewiesen worden. Ist in ihr in der That der richtige Aus-

¹⁾ Die Messungen sind eigentlich nicht von Hjordahl, sondern von dessen
Assistenten, Hrn. Wlengel, gemacht. Hr. Hjordahl theilte nur die Re-
sultate derselben Hrn. Prof. Ladenburg schriftlich mit.

* Hjordahl berechnet 65° 33' }
** » » 51° 24' } Diese Angaben beruhen aber auf
*** » » 83° — } einem Irrthum.

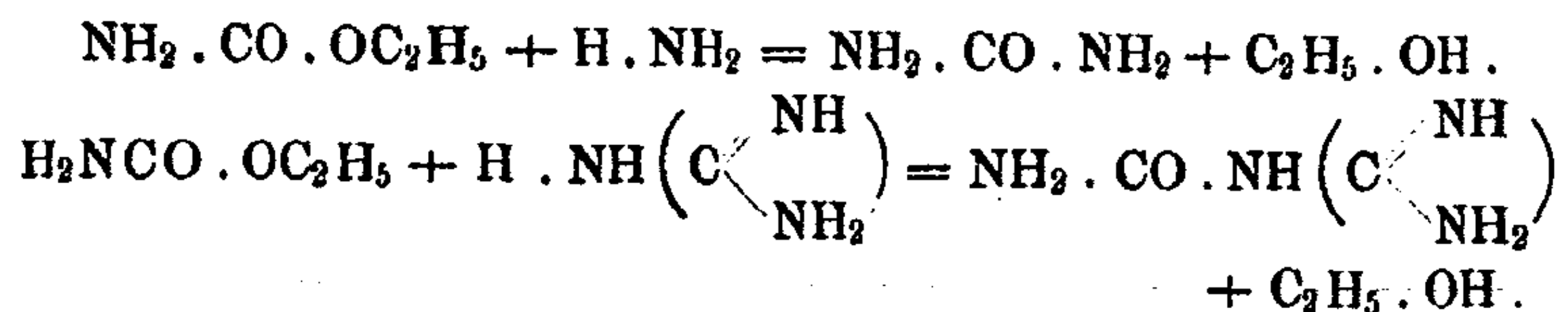
²⁾ Bamberger, diese Berichte XIII, 1581.

³⁾ Diese Berichte VII, 446.

druck seines chemischen Charakters gefunden, so durfte man hoffen, ihn nach einer der gewöhnlichen Harnstoffsynthese nachgebildeten Methode gewinnen zu können.

Der Versuch zeigte, dass sich verschiedene der bekannten Harnstoffsynthesen auf den Guanylarnstoff übertragen lassen, wenn man das Ammoniak durch guanylirtes Ammoniak d. i. Guanidin ersetzt.

Der Darstellung des Harnstoffs aus Urethan und Ammoniak entspricht diejenige des Guanylarnstoffs aus Urethan und Guanidin:



Die Reaction zwischen Urethan und Guanidin verläuft nicht genau im Sinne der angegebenen Gleichung; in Folge secundärer Prozesse, die auf einer von der Anwesenheit des Urethans unabhängigen und durch die hohe Temperatur bedingten Zersetzung des kohlen-sauren Guanidins beruhen, entweicht Ammoniak und mischen sich dem gebildeten Guanylarnstoff in Wasser schwer lösliche Producte von gleichzeitig basischem und saurem Charakter bei, welche stets bei stärkerem Erhitzen von Guanidincarbonat¹⁾ beobachtet werden — Körper, die ihrem Verhalten und physikalischen Eigenschaften nach in enger Beziehung zu Ammelin, Ammelid und Melanurensäure stehen; ihre Bildung lässt sich jedoch durch genaue Einhaltung der unten folgenden Vorschrift auf ein Minimum einschränken.

Zur Ausführung der Synthese erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Theil kohlen-saurem Guanidin und 2 Theilen Urethan in einem Destillirkölbchen; sobald die Temperatur auf etwa 160° gestiegen ist, beginnt lebhaft Gasentwicklung; es destillirt Aethylalkohol über und im Abzugsrohr sowohl wie in der Vorlage bemerkt man weisse Nadeln, welche aus kohlen-saurem Ammoniak bestehen; sobald die Reaction einmal eingeleitet ist, dauert sie auch bei niederer Temperatur fort. Man erhitzt so lange auf 145—150°, bis kein Alkohol mehr übergeht, (bei Anwendung von 2 g Guanidincarbonat etwa 25 Minuten; längeres Erhitzen beeinträchtigt die Ausbeute) löst die Schmelze in Wasser, filtrirt von den oben erwähnten schwerlöslichen Zersetzungs-producten des Guanidins ab und fällt durch Zusatz von Kupfervitriol und Natronlauge den Kupferguanylarnstoff als voluminöse Flocken, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser die Form zarter, rosarother Nadelchen annehmen. Dieselben sind in Wasser ganz unlöslich; denn die Anfangs zwiebelrothe Mutterlauge

¹⁾ Bamberger, diese Berichte XVI, 1462.

wird bei längerem Stehen unter Abscheidung der geringen, in Lösung
gewesenen Substanzmenge vollkommen farblos.

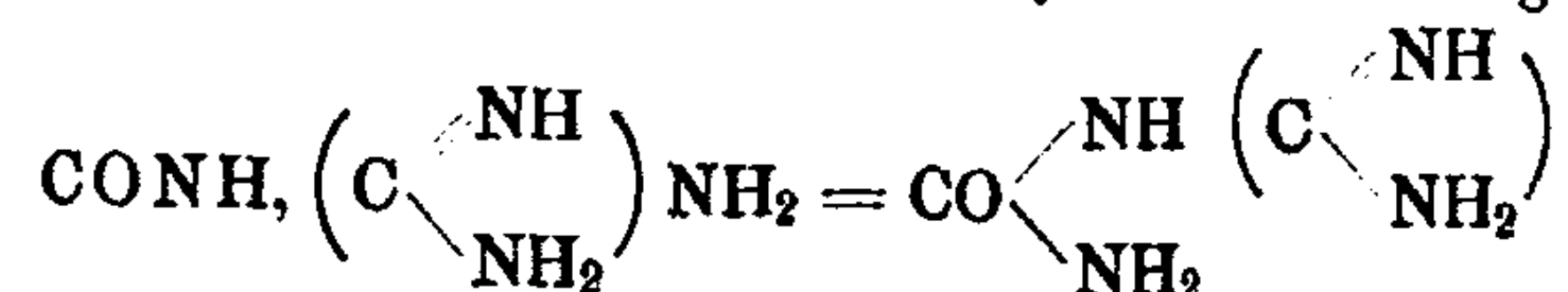
Zur Identificirung wurde eine Metall- und Stickstoffbestimmung
mit der bei 120° bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz
ausgeführt:

| | |
|---|-----------|
| 0.1021 g gaben 38.1 ccm Stickstoff bei b = 700 mm und t = 4°. | |
| 0.2545 g gaben 0.05962 Kupfer entsprechend 0.0746 Kupferoxyd. | |
| Ber. für C ₂ N ₄ H ₅ Ocu | Gefunden |
| N 42.15 | 42.2 pCt. |
| Cu 23.97 | 23.4 » |

Die Synthese ist ganz ähnlich derjenigen von Baumann, welche
am Eingang erwähnt wurde. Vergleichende Versuche ergaben auch
hier — Baumann hat bei seiner Methode ähnliche Erfahrungen ge-
macht — dass das kohlen-saure Salz des Guanidins nicht mit gleichem
Erfolg durch andere Salze derselben Basis ersetzbar ist. —

Noch einfacher ist die folgende Synthese, welche ein Analogon
zur Umlagerung von cyansaurem Ammoniak in Harnstoff darstellt.

Cyansaures Guanidin in Substanz darzustellen, wollte mir eben-
sowenig gelingen wie früheren Forschern, die sich mit dem gleichen
Problem beschäftigt haben; dagegen gelang der Nachweis, dass sich
dasselbe bei höherer Temperatur in Guanylharnstoff umlagert:



Baumann hat vergebens versucht, denselben durch Umsetzung
von cyansaurem Kalium und schwefelsaurem Guanidin in wässriger
Lösung zu erhalten; auch ich habe ihn unter diesen Bedingungen
nicht in Substanz abscheiden können, obwohl ich glaube, dass er da-
bei — wenn auch nur spurenweis — entsteht; denn bei vorsichtigem
Vermischen wässriger Lösungen von 1 Mol. Kaliumcyanat, 1 Mol.
Guanidinsalz und 1 Mol. Salzsäure unter Eiskühlung liess sich bis-
weilen die Entstehung einer Substanz nachweisen, welcher die Kupfer-
reaction des Guanylharnstoffs eigenthümlich ist; allein die Bildung
derselben scheint von so schwierig einzuhaltenden Bedingungen ab-
hängig, dass die Reaction oft ausblieb, obwohl man unter den gleichen
Verhältnissen zu arbeiten schien.

Wohl aber gelingt der Nachweis, dass sich Guanidincyanat in
Guanylharnstoff umlagert, wenn man cyansaures Kalium und salzsaures
Guanidin in festem Zustand und innig gemischt zur Reaction bringt;
werden beide, scharf getrocknet und fein gepulvert, erhitzt, so be-
obachtet man plötzlich — die Temperatur ist dabei ungefähr 180° —
eine unter lebhafter Gasentwicklung verlaufende Einwirkung; in diesem
Augenblick unterbricht man die Wärmezufuhr; die erkaltete Schmelze

wird in Wasser gelöst und die Base mit Hilfe der Kupferverbindung zur Abscheidung gebracht.

Auch bei dieser Reaction spielen sich secundäre, unter Ammoniakentwicklung verlaufende Prozesse ab.

Als Darstellungsmethode ist die letztgenannte Synthese schon deshalb nicht empfehlenswerth, weil ihr Gelingen von der subtilen Beobachtung der oben genannten Versuchsbedingungen abhängig ist; erhitzt man zu niedrig oder zu hoch oder unterbricht man die Operation nicht zur rechten Zeit, so erhält man wenig oder gar keine Ausbeute.

Was den

Nachweis des Guanidins

betrifft, so eignet sich am besten dazu die schon von Baumann empfohlene Ueberführung desselben in Form des Carbonats in Guanylharnstoff — mittels Harnstoff oder auch mittels Urethan; diese Methode ist jedenfalls empfindlicher und charakteristischer als die Abscheidung des Guanidins in Form des Nitrats oder Chloraurats; abgesehen davon, dass dieselbe den Besitz grösserer Substanzmengen voraussetzt, sind die entsprechenden Salze des Guanylharnstoffs — sie scheinen bisher nicht dargestellt zu sein — denen des Guanidins in Bezug auf Löslichkeit und Aussehen so ähnlich, dass Verwechslungen nicht ausgeschlossen sind. Das Nitrat des Guanylharnstoffs scheidet sich auf Zusatz von Salpeter zur concentrirten Lösung seiner Salze in weissen Nadeln aus und ist entsprechend der Formel $C_3N_4H_6O \cdot HNO_3$ zusammengesetzt:

0.1078 g gaben 40.6 ccm Stickstoff bei $b = 710$ mm und $t = 7.5^\circ$.

| Ber. für $C_3N_5H_7O_4$ | | Gefunden |
|-------------------------|-------|------------|
| N | 42.42 | 42.55 pCt. |

Das Goldsalz bildet lange, schwerlösliche, goldgelbe Nadeln.

Ein charakteristisches Salz des Guanidins, das wohl auch gelegentlich zum Nachweis der Base verwendet werden kann wenn grössere Substanzmengen zur Verfügung stehen, ist das Cyanurat, welches durch Eintragen von Guanidincarbonat in kochende Cyanursäurelösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhalten wird; beim Erkalten scheidet es sich in seideglänzenden Nadeln ab, welche bei ungestörter Krystallisation die Länge mehrerer Centimeter erreichen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(CNOH)_3$, CN_3H_5 ; die Substanz wurde bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet:

0.2465 g gaben 0.2322 g Kohlensäure und 0.0965 g Wasser.

0.1988 g gaben 0.1853 g Kohlensäure und 0.0735 g Wasser.

| Ber. für $C_4N_6O_3H_8$ | | Gefunden | |
|-------------------------|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 25.53 | 25.69 | 25.42 pCt. |
| H | 4.26 | 4.35 | 4.12 „ |

16. P. T. Cleve: Ueber einige Chlornaphtalinsulfonsäuren.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Durch die Untersuchungen von Arnell¹⁾ kennt man eine α -Chlornaphtalinsulfonsäure und zwei β -Chlornaphtalinsulfonsäuren, welche durch Einwirken von Schwefelsäure auf α - und β -Chlornaphtalin dargestellt sind. Ich habe noch zwei neue Chlornaphtalinsulfonsäuren aus α - und β -Nitro- resp. Amidonaphtalinsulfonsäuren mittelst der Diazoreaction dargestellt und auch die α_1 - α_2 -Säure aus der Naphtionsäure erhalten.

I. $\alpha_1 = \alpha_2$ Chlornaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6ClSO_3H$,

wurde durch Einwirken von Salzsäure auf Diazo- α -naphtalinsulfosäure erhalten. Die Lösung wurde mit kohlen-saurem Kali gesättigt und so ein schwerlösliches Salz erhalten. Das unreine Salz wurde durch Lösung in Wasser gereinigt, wobei ein unlösliches, amorphes Product ungelöst blieb. Es scheint das Kaliumsalz einer Chlorsulfonsulfonsäure zu sein, $C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6SO_3K$.

Das gereinigte Salz der Chlornaphtalinsulfonsäure wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt und das Chlorid durch Krystallisiren aus Aether gereinigt. Durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser bei 130° erhält man die Säure, welche beim freiwilligen Verdampfen in tafelförmigen, farblosen, leichtlöslichen Krystallen anschießt. Diese Krystalle verloren binnen einigen Stunden über Schwefelsäure 12.6 pCt. Krystallwasser, entsprechend 2 Molekülen. Beim Erhitzen im Luftbad auf 100—110° zersetzt sich die Säure langsam und entlässt Schwefelsäure.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3K$, bildet silberglänzende Nadeln, welche bei 100° getrocknet, wasserfrei sind.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3Na$, ist auch, bei 100° getrocknet, wasserfrei, und bildet dünne Schuppen.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6ClSO_3Ag$, schießt aus einer heissen Lösung beim Erhalten in dünnen, wasserfreien Tafelchen an und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + H_2O$ bei 100° getrocknet, ist ein schwerlösliches, undeutlich krystallinisches Pulver.

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, wurde durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz erhalten. Er krystallisirt aus Chloroform in grossen Prismen vom Schmelzpunkt 46°. Hr. H. Bachström hat über die krystallographischen Verhältnisse Folgendes vorläufig mitgetheilt:

¹⁾ Diese Berichte XVII, 47 Ref. und XIX, 214 Ref

Monosymmetrische nach der Orthoaxe ausgezogene Krystalle.

Die auftretenden Formen sind: o.P.(001); $\infty P \infty$ (100); ∞P (110).

$$100 : 001 = 68^\circ 58'$$

$$100 : 110 = 57^\circ 27'$$

$$110 : \bar{1}10 = 65^\circ 7'$$

Axenverhältniss: $a : b : c = 1.67850 : 1 : ?$; $\beta = 68^\circ 58'$.

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, auf der Basis tritt eine Axe und auf dem Orthopinakoïd eine Bisectrix, beide, soweit man sehen kann, senkrecht aus. Hieraus folgt der Axenwinkel um diese Bisectrix ca. $= 2\beta 138^\circ$, der spitze Axenwinkel $2V_a$ also etwa 42° . Deutlicher Pleochroismus, die parallel der b-Axe schwingenden Strahlen zeigen gelbe Farbe und sind stärker absorbirt als die parallel den a- und c-Axen schwingenden, welche nur schwach hellgelb gefärbt sind.

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, schießt aus Chloroform in grossen Krystallen vom Schmelzpunkt 95° an.

Hr. H. Bachström hat die Krystalle untersucht und darüber Folgendes vorläufig mitgetheilt:

Hexaëderähnliche, asymmetrische Krystalle.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Hauptwinkel: } a : b = 84^\circ 3' \\ a : c = 88^\circ 7\frac{1}{2}' \\ b : c = 81^\circ 5\frac{1}{2}' \end{array} \right\} \text{ nicht sehr genau.}$$

Auf der Fläche a tritt eine optische Axe dicht ausserhalb des Gesichtsfeldes aus; auf der Fläche c tritt die zweite optische Axe fast senkrecht aus. Die Auslöschung verläuft auf a der Kante gegen c fast parallel.

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$, krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden, schwerlöslichen Schuppen vom Schmelzpunkt 226° .

II. α_1 - α_2 Chlornaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6ClSO_3H$,

wurde von K. Arnell durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Chlornaphtalin erhalten. Sie gab durch die Phosphorpentachloridreaction α_1 - α_2 Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt $68-69^\circ$. — Um die Zuverlässigkeit der genannten Reaction zu prüfen, habe ich diese Säure durch die Diazoreaction aus der Naphtionsäure dargestellt. Die Naphtionsäure ist durch die übereinstimmenden Untersuchungen von mir und O. N. Witt unzweifelhaft ein α_1 - α_2 -Derivat.

Die von mir erhaltene Säure krystallisirte, wie die Arnell'sche Säure, in silberglänzenden Blättern.

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, schmolz bei 95° und hatte somit denselben Schmelzpunkt wie das $\alpha_1 = \alpha_2$ Chlorid. Hr. Bachström hat die Krystalle dieses Chlorids mit den Krystallen des Arnell'schen

Chlorids verglichen und die Identität constatirt. Krystallsystem asymmetrisch. Er wird darüber später ausführlich berichten.

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, bildet grosse, dünne, bei 104° schmelzende Tafeln. Hr. H. Bachström hat die Krystallform untersucht und darüber vorläufig mitgetheilt:

Krystallisirt aus Alkohol beim Erkalten in wohl ausgebildeten, monosymmetrischen, nach der Orthoaxe lang ausgezogenen, tafelförmigen Krystallen.

Auftretende Flächen sind: $\infty P \infty (100)$; $oP (001)$ — $P \infty (101)$; $\infty P (110)$; $\infty P 2(120)$; $P \infty (011)$.

$$\begin{aligned} 100 : 001 &= 80^\circ 59' \\ &: 101 = 44^\circ 30\frac{1}{2}' \\ &: 110 = 52^\circ 41' \\ &: 120 = 69^\circ 8' \\ 001 : 011 &= 48^\circ 1\frac{1}{2}' \end{aligned}$$

Axenverhältniss: $a : b : c = 1.32807 : 1 : 1.12623$; $\beta = 80^\circ 59'$.

Auf die Tafelfläche $\infty P \infty$ tritt eine Bisectrix senkrecht aus, die Auslöschung geht hier den Kanten parallel.

Das Amid schmolz bei 187° wie das Amid, dargestellt aus dem Arnell'schen Chlorid.

Es ergibt sich somit eine vollständige Uebereinstimmung zwischen der Arnell'schen und meiner Säure.

III. α -Chornaphtalin- β -sulfonsäure (wahrscheinlich $\alpha_1 = \beta_1$).

Beim Nitriren der Naphtalin- β -sulfonsäure erhält man wenigstens drei isomere Nitronaphtalin- β -sulfonsäuren, von welchen eine ein sehr schwerlösliches Baryumsalz giebt. Ich habe diese Säure als β -Nitronaphtalinsulfonsäure früher beschrieben¹⁾. Diese Säure wurde mit Eisenvitriol reducirt und die somit gewonnene Amidonaphtalinsulfonsäure nach der Sandmeyer'schen Methode in Chlorsulfonsäure übergeführt.

Die freie Säure ist sehr leichtlöslich und bildet eine honigdicke Masse oder farblose rhombische Tafeln.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3Ag$, ist leichtlöslich in kochendem Wasser, aber schwerlöslich in kaltem Wasser. Es schießt in sehr dünnen glänzenden Tafeln an.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + H_2O$, bildet ein schwerlösliches krystallinisches Pulver.

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, krystallisirt aus Chloroform in wohlausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 111° . Er ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. XXVI, 444, 1876.

Hr. H. Bachström hat die Krystalle untersucht und darüber Folgendes mitgetheilt:

Mono-symmetrisches Krystallsystem.

Formen: o. P. (001); $\infty P \infty$ (010); ∞P (110).

010 : 110 = $66^{\circ} 44'$

110 : $\bar{1}\bar{1}0$ = $46^{\circ} 32'$

001 : 110 = $87^{\circ} 1'$

Axenverhältniss: a : b : c = 0.43067 : 1 : ? ; $\beta = 86^{\circ} 45'$.

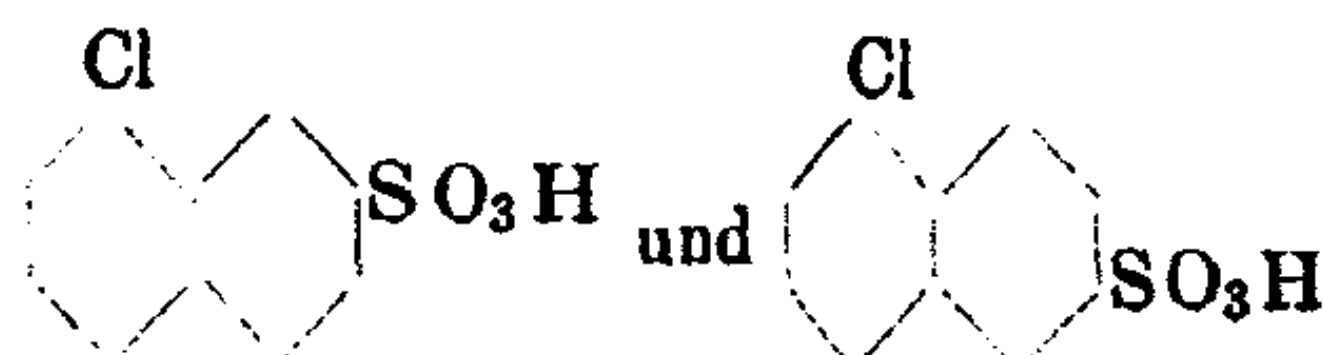
Die Krystalle sind nach der Klinaxe ausgezogen und bilden oft ziemlich lange Prismen mit fast quadratischem Durchschnitt, theils dicke Tafeln durch Vorherrschen des Klinopinakoïds.

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, auf der Basis tritt eine Axe ausserhalb des Gesichtsfeldes, in dem stumpfen Winkel β aus. Die Auslöschungsrichtungen auf der Symmetrieebene machen mit der Verticalaxe einen, in dem spitzen β -Winkel belegenen, Winkel von c : a 21° .

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, bildet kleine Schuppen vom Schmelzpunkt 114° — 115° .

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$, krystallisirt aus Alkohol in dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 216° .

Einwirkung von heissem Wasserdampf auf die freie Säure. Durch Erhitzen der freien Säure in einem Strom von heissem Wasserdampf erhält man ein Destillat, — Oeltröpfchen von α -Monochlor-naphtalin enthaltend. Es ist somit bewiesen, dass die Säure das Chloratom in der α -Stellung enthält. Weil die Säure von der Naphtalin- β -sulfonsäure derivirt enthält sie die Sulfongruppe in der β -Stellung. Ich habe früher gefunden, dass die correspondirende Nitrosulfonsäure durch Phosphorpentachlorid ein Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 48° giebt, und dass dieses Dichlornaphtalin mit Salpetersäure oxydirt Monochlorphtalsäure giebt. Man hat somit zwischen den Formeln



zu wählen. In Anbetracht des niedrigen Schmelzpunktes des entsprechenden Dichlornaphtalins scheint die erste Formel mehr wahrscheinlich.

Upsala, im December 1886. Universitätslaboratorium.

17. P. T. Cleve: Ueber eine Verbindung von Chinaldin mit Formamid.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Vermischt man äquivalente Mengen von Chinaldin und Formamid, so erhält man fast augenblicklich eine feste, weisse Krystallmasse, die in Alkohol sehr löslich ist.

Die Lösung setzt bei freiwilligem Verdampfen strahlenförmig verbundene Nadeln ab, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte: $C_9H_6NCH_3 \cdot CHONH_2$

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|---------------|------------|
| C | 70.44 | 70.21 pCt. |
| H | 6.54 | 6.38 » |
| N | 14.77 | 14.89 » |
| (O | 8.25) | 8.52 » |

Die Substanz scheint von Wasser zersetzt zu werden und giebt damit ein Oel, welches Chinaldin zu sein scheint. In Alkohol, Aether und Chloroform löst sie sich leicht und schießt beim Verdunsten des Lösungsmittels in Nadeln an. Schmelzpunkt 76° . Beim Erhitzen im Sublimationsapparate setzt sie ölige Tropfen ab, die bald krystallinisch werden. Die Verbindung riecht stets nach Chinaldin und scheint bei gewöhnlicher Temperatur zu verdampfen. Wenn man diese Verbindung nicht als »molekular« auffassen will, kann man vielleicht die Formel $C_9H_6CH_3\overset{\vee}{N} = C \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$ als wahrscheinlich annehmen.

Diese Formel ist die eines Aldehydammoniaks. Die Untersuchung dieser Verbindung wird fortgesetzt.

Upsala, im December. Universitätslaboratorium.

18. S. Forsling: Ueber die Brönner'sche Amidonaphtalin-sulfosäure.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die Firma Brönner in Frankfurt a. M. hat sich ein Verfahren patentiren lassen¹⁾, eine β -Naphtylaminsulfosäure durch Einwirkung von Ammoniak bei 180° auf β -Naphtolsulfosäure darzustellen. Diese Säure ist noch nicht ausführlich untersucht und ich wünschte sie kennen zu lernen, weil ich mich mit dem Studium der isomeren β -Naphtylaminsulfosäuren

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1517.

beschäftige. Das Material der nachfolgenden Untersuchung ist mir mit grösster Liberalität durch Vermittlung der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin von der Brönner'schen Fabrik in Frankfurt zur Verfügung gestellt worden und sage ich dafür meinen besten Dank.

Die mir zugesandte Säure war fast rein. Es wurde davon das Baryumsalz, das sehr schwer löslich ist, dargestellt und dieses nachher durch Salzsäure zersetzt.

β-Amidonaphtalin-β-Sulfosäure,



Die Säure ist in Wasser äusserst schwer löslich. Bei dem Ansäuern der Lösungen ihrer Salze fällt die Säure als farblose, seidglänzende Blätter oder Schuppen aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Diese β-Amidonaphtalinsulfosäure unterscheidet sich in ihren Eigenschaften wesentlich von der aus β-Naphtylamin dargestellten, schwer löslichen Sulfosäure. Ihre Löslichkeit in Wasser ist viel geringer, und sowohl die Säure selbst als auch die meisten ihrer Salze zeichnen sich durch prachtvollen Seideglanz aus, der den Verbindungen der Säure aus β-Naphtylamin abgeht. Die wässrige Lösung der Säure ist blau fluorescirend.

Analyse der wasserfreien Säure:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 53.78 | 53.81 pCt. |
| H | 4.88 | 4.04 » |
| N | 6.45 | 6.28 » |
| S | 14.38 | 14.37 » |

Die krystallisirte Säure verlor beim Trocknen 7.63 pCt. Wasser, berechnet 7.47 pCt.

Salze der β-Amidonaphtalinsulfosäure.

Die meisten Salze, welche ich hergestellt habe, besonders die Alkalisalze und die Salze der alkalischen Erden krystallisiren in prachtvollen, seidglänzenden Nadeln oder Blättern. Die Salze sind überhaupt in Wasser schwer löslich. Ihre wässrigen Lösungen sind wie diejenige der Säure blau fluorescirend. Sie sind alle mit Ausnahme des Ammonsalzes sehr beständig und können ohne Zersetzung auf 180° C. erhitzt werden. Bei starkem Erhitzen liefern sie β-Naphtylamin.

Die Alkalisalze und die Salze der alkalischen Erden, sowie das Zinksalz sind aus der freien Sulfosäure mit den entsprechenden Carbonaten, die übrigen aus dem Natriumsalze der Sulfosäure mit einem in Wasser leicht löslichen Salze des entsprechenden Metalls hergestellt worden.

Kaliumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3K + H_2O$. Es krystallisirt in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, indem 1 Theil Kaliumsalz gegen 40—45 Theile kalten Wassers erfordert. Im Exsiccator verliert das Salz sein gesamntes Krystallwasser.

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|------------|
| K | 13.96 | 14.01 pCt. |
| H ₂ O | 6.66 | 6.45 » |

Ammoniumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3NH_4 + H_2O$. Das Salz krystallisirt in breiten, weissen, seideglänzenden Nadeln. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Im Exsiccator verliert es wie das Kaliumsalz leicht seinen gesamnten Krystallwassergehalt. Auf 180° erhitzt giebt es Ammoniak ab, und freie Sulfosäure bleibt zurück.

Auf 110° C. getrocknetes Salz gab bei der Analyse:

| | Gefunden | Ber. (für wasserfreies Salz) |
|---|----------|------------------------------|
| N | 11.90 | 11.66 pCt. |

Die Analyse des Krystallwassers:

| | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|-----------|
| H ₂ O | 7.09 | 6.97 pCt. |

Natriumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3Na + 2H_2O$. Es krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln. Seine Löslichkeit in Wasser ist beinahe die nämliche, wie diejenige des Kaliumsalzes. So löst sich 1 Theil Salz in etwa 40 Theilen kalten Wassers.

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|-----------|
| Na | 8.16 | 8.18 pCt. |
| H ₂ O | 12.99 | 12.81 » |

Silbersalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3Ag + H_2O$. Das Salz ist durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd aus der Lösung des Natriumsalzes der Sulfosäure hergestellt. Es fällt aus der Lösung als ein kaum krystallinisches Pulver. Das Salz ist rein weiss.

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|------------|
| Ag | 30.57 | 41.03 pCt. |
| H ₂ O | 5.50 | 5.14 » |

Baryumsalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba + 6H_2O$. Das Salz krystallisirt in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, indem 1 Theil Salz sich erst in etwa 450 Theilen kalten Wassers löst. Das Krystallwasser geht im Exsiccator langsam und unvollständig weg.

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|------------|
| Ba | 19.16 | 19.88 pCt. |
| H ₂ O | 15.67 | 15.67 » |

Calciumsalz, $(C_{10}H_8NH_2SO_3)_2Ca + 6H_2O$. Das Salz krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Blättern. Um 1 Theil Salz zu lösen werden gegen 225 Theilen kalten Wassers erfordert. Das Salz verliert im Exsiccator erst nach längerem Stehen sein gesamtes Krystallwasser.

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|-----------|
| Ca | 6.98 | 6.75 pCt. |
| H ₂ O | 18.30 | 18.24 » |

Magnesiumsalz, $(C_{10}H_8NH_2SO_3)_2Mg + 6H_2O$. Das Salz krystallisirt in seideglänzenden Blättern oder breiten Nadelchen. Seine Löslichkeit in kaltem Wasser ist ziemlich gering.

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|-----------|
| Mg | 4.18 | 4.16 pCt. |
| H ₂ O | 18.63 | 18.75 » |

Bleisalz, $(C_{10}H_8NH_2SO_3)_2Pb + 2H_2O$. Das Salz ist durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd aus der Lösung des Natriumsalzes der Sulfosäure hergestellt. Das Salz ist weiss und in Wasser äusserst schwerlöslich. Unter dem Mikroskope krystallisirt es in undeutlich ausgebildeten Täfelchen.

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|------------|
| Pb | 29.73 | 30.13 pCt. |
| H ₂ O | 5.37 | 5.24 » |

Zinksalz, $(C_{10}H_8NH_2SO_3)_2Zn + 4H_2O$. Das Salz krystallisirt in wohl ausgebildeten, mikroskopischen Krystallen. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|------------|
| Zn | 11.06 | 11.19 pCt. |
| H ₂ O | 12.46 | 12.39 » |

Kupfersalz, $(C_{10}H_8NH_2SO_3)_2Cu + 4H_2O$. Das Salz ist durch Fällung mit schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt. Es fällt in undeutlich ausgebildeten, mikroskopischen Nadelchen. Das Salz zeichnet sich durch eine musivgoldähnliche Farbe aus. Nach dem Verlust des Krystallwassers nimmt der Rückstand eine rothe Farbe an. Es ist in Wasser äusserst schwer löslich.

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|------------|
| Cu | 10.51 | 10.95 pCt. |
| H ₂ O | 12.15 | 12.42 » |

Diazonaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_6 \begin{matrix} N = N \\ \diagdown \\ SO_3H \end{matrix}$.

Wenn man die freie Sulfosäure in Alkohol aufschlämmt und in die Mischung einen Strom salpetriger Säure einleitet, bildet sich bald ein mikrokristallinisches, gelbes Pulver, das die obenerwähnte Diazoverbindung ist. Nach der Einleitung einer hinreichenden Menge salpetriger Säure war die Mischung in eine dicke Masse verwandelt, die Diazoverbindung und unveränderte Naphtylaminsulfosäure enthaltend. Nach mehrtägigem Stehen war die unveränderte Sulfosäure in ihre Diazoverbindung verwandelt. Diese Diazoverbindung ist in getrocknetem Zustande leicht zersetzlich. Beim Reiben verpufft sie ohne zu explodiren.

Die Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab bei der Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| N | 11.67 | 11.95 pCt. |

Chlorid der β -Chlornaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$.

β -Naphtylaminsulfosäure wurde nach der von Sandmeyer angegebenen Methode behandelt. Nach vollendeter Reaction wurde kohlsaures Kali zur Neutralisation der Lösung zugesetzt. Nach dem Erkalten krystallisirte das Kaliumsalz der Chlornaphtalinsulfosäure aus, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich war. Das wohlgetrocknete Kaliumsalz wurde mit beinahe der gleichen Menge Phosphorpentachlorid znsammengerieben. Bei dem Erwärmen schmolz die Mischung ruhig, und erstarrte nach dem Erkalten. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser wurde das so erhaltene Sulfochlorid mit Eisessig gereinigt. Darauf wurde es in Chloroform gelöst, woraus es in breiten Nadeln krystallisirte, welche bei $110^{\circ} C.$ schmolzen.

Dieses Chlorid der β -Chlornaphtalinsulfosäure ist von K. Arnell¹⁾ erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz einer β -Chlornaphtalinsulfosäure, welche er durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf β -Chlornaphtalin erhalten hatte. Das so erhaltene Chlorid schmolz bei $108.5 - 109.5^{\circ} C.$

Die Chlorbestimmung gab bei der Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| Cl | 27.26 | 27.21 pCt. |

Amid der β -Chlornaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$.

Das Chlorid der β -Chlornaphtalinsulfosäure wurde mit einer Mischung gleicher Mengen Alkohol und Ammoniak gekocht, worin es sich leicht löste. Bei dem Erkalten der Lösung krystallisirte das Amid

¹⁾ Bull. soc. chim. 45, 148.

der β -Chlornaphtalinsulfosäure in Nadeln aus. Es wurde darauf aus schwachem Weingeist, worin es ziemlich schwer löslich war, umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei $183-184^{\circ}\text{C}$.

Die Stickstoffbestimmung gab bei der Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| N | 5.72 | 5.80 pCt. |

Dichlornaphtalin, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2$.

Das Chlorid der β -Chlornaphtalinsulfosäure wurde in einer Retorte mit etwa gleicher Menge Phosphorpentachlorid gemischt. Bei dem Erhitzen schmolz die Masse und Dichlornaphtalin destillirte über, während sich im Retortenhalse lange, weisse Nadeln des Dichlornaphtalins absetzten. Das Destillat wurde mit kaltem Wasser behandelt, worauf es in Alkohol gelöst wurde. Aus Alkohol krystallisirte es in langen weissen Nadeln. Sein Schmelzpunkt lag bei 136° . Dieses Dichlornaphtalin ist α -Dichlornaphtalin, welches ein β - β -Derivat (wahrscheinlich β_1 - β_2) ist.

Die Chlorbestimmung gab bei der Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| Cl | 35.98 | 36.04 pCt. |

Die Untersuchungen über die β -Naphtalinsulfosäuren werden fortgesetzt.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, im Dec. 1886.

19. Eduard Hotter: Die Synthese der Phenacetursäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie Münster i./W.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die Phenacetursäure wurde von den Herren Prof. E. und H. Salkowski¹⁾ im Harne von Hunden, welche phenyllessigsaures Natron mit ihrem Futter erhalten hatten, aufgefunden, und später wurde das Vorkommen dieser Säure auch im Pferdeharne²⁾ und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge (aus 5 Liter Harn wurden 4 g Säure gewonnen) festgestellt. Herr Prof. H. Salkowski überwies mir nun die Aufgabe,

¹⁾ Diese Berichte XII, 653.

²⁾ E. Salkowski, Diese Berichte XVII, 3010.

diese Säure synthetisch darzustellen. Die Methoden zur Gewinnung der Phenacetursäure waren schon vorgezeichnet durch die Synthesen der Hippursäure, welche nur zweckentsprechend abgeändert werden mussten. Phenylacetylglycocoll konnte also erhalten werden:

I. Durch die von Dessaignes¹⁾ angewandte Reaction des Säurechlorids gegen Glycocoll-Zink oder -Silber. Curtius²⁾, welcher diese Synthese der Hippursäure wiederholte, fand, dass hierbei neben Hippursäure noch eine Reihe von Säuren entsteht, in welcher jedes folgende Glied die Atomgruppe $-\text{NHCH}_2\text{CO}-$ mehr enthält, als das vorhergehende.

II. Durch die von Baum³⁾ in Vorschlag gebrachte Darstellungsart: Säurechlorid gegen Glycocoll bei Gegenwart von Aetzkalkalien,

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl} + \text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH} + \text{NaOH}$$

$$= \text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO})\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$$

III. Bei der Einwirkung von Säureanhydrid auf Glycocoll. Curtius⁴⁾.

IV. Durch die von Jazukowitsch⁵⁾ mitgetheilte Bildungsweise: Säureamid gegen Monochloressigsäure und zuletzt

V. konnte noch die Bildung durch Zusammenschmelzen von Glycocoll mit Phenyllessigsäure in Betracht kommen.

Die vier letzten Methoden habe ich in den Kreis meiner Versuche gezogen, von der ersten dagegen wegen der gleichzeitig auftretenden Nebenproducte Abstand genommen. Die erforderliche Phenyllessigsäure wurde nach dem Mann'schen⁶⁾ Verfahren bereitet und darnach aus 300 g Benzylchlorid 245 g (88.3 pCt.) bei 200 bis 250° übergehendes Benzylcyanid und daraus 180 g (56 pCt.) reine Phenyllessigsäure gewonnen. Es ist nothwendig zur Darstellung der Phenyllessigsäure reines Cyankalium zu nehmen, da bei Anwendung des Liebig'schen Cyankaliums die Ausbeute eine bedeutend schlechtere wird und stets Tribenzylamin⁷⁾ als Nebenproduct sich bildet. Die gewonnene Phenyllessigsäure wurde dann zunächst in ihr Chlorid übergeführt. Das Phenyllessigsäurechlorid ist zuerst von Möller und Strecker⁸⁾ erhalten und als schwere, farblose, rauchende Flüssigkeit beschrieben worden. Nach ihren Angaben zeigte sich gegen Ende der Destillation das Destillat röthlich gefärbt und hinterließ zuletzt ein kohliges Rückstand.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 87, 325.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie [2] 26, 145.

³⁾ Zeitschr. für physiol. Chemie 1885, 465.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 1662.

⁵⁾ Zeitschr. für Chemie 1867, 466.

⁶⁾ Diese Berichte XIV, 1645.

⁷⁾ Radziszewski, Diese Berichte II, 207. — Frankland und Tompkins, Journ. chem. soc. 1880, 566.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 113, 68.

Popoff¹⁾ fand, dass bei Anwendung des gebräuchlichen Verfahrens, das Chlorid zu destilliren, höchstens 10 pCt Ausbeute erhalten werden. Graebe und Bungener²⁾ umgingen daher die Destillation, indem sie das Reactionsproduct von Phenyllessigsäure und Phosphorchlorid solange auf 110 bis 120° erwärmten bis kein Phosphoroxychlorid mehr überdestillirte. Bei Wiederholung dieser Versuche wurden 27.2 g Säure mit 41.7 g Phosphorchlorid in einem Siedekolben gemischt, derselbe sofort mit dem eingeschliffenen Siederohr verbunden und sodann destillirt. Nachdem das Phosphoroxychlorid übergegangen ist, steigt das Thermometer rasch auf 160° und schon hier beginnt die Zersetzung, was sich durch die zunehmende dunklere Färbung der siedenden Flüssigkeit kund giebt. Zwischen 170 bis 180° geht die grösste Menge des Chlorids (9.5 g = 27.5 pCt.) über; bei 190° ist die Zersetzung vollendet und im Kolben hinterbleibt ein pechartiger Rückstand (16 g). Das für die weiteren Versuche nothwendige Säurechlorid wurde nach der von Graebe und Bungener angegebenen Weise dargestellt, jedoch enthält dasselbe stets Phosphoroxychlorid beigemischt.

Phenyllessigsäureanhydrid. Um diesen Körper zu erhalten, wurden sämtliche zur Gewinnung der Anhydride einbasischer, organischer Säuren gebräuchlichen Methoden angewandt, welche jedoch alle zu einem negativen Resultate führten. Die Versuche nach zwei erst in jüngster Zeit aufgefundenen Methoden mögen hier kurze Erwähnung finden. Nach Anschütz³⁾ lässt man Säurechlorid auf entwässerte Oxalsäure einwirken, wobei Salzsäuregas Kohlenoxyd und Kohlensäure auftreten, und destillirt das entstandene Anhydrid über. Da das zur Verwendung kommende Phenyllessigsäurechlorid, wie schon bemerkt, immer eine mehr oder minder grössere Beimengung von Phosphoroxychlorid enthält, so musste auch die durch diese Verbindung auftretende Nebenreaction: $2\text{POCl}_3 + 3(\text{COOH})_2 = \text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{HCl} + 3\text{CO} + 3\text{CO}_2$ in Rechnung gezogen werden und die zur Vollziehung der Haupt- und Nebenreaction nöthige Menge Oxalsäure vorhanden sein. Es erfordern: 1 g Phenyllessigsäurechlorid 0.29 g, 1 g Phosphoroxychlorid 0.87 g Oxalsäure. 15.5 g Säurechlorid bestehend aus 14 g Phenyllessigsäurechlorid und 1.5 g Phosphoroxychlorid wurden mit 5.5 g sublimirter Oxalsäure zusammengebracht. Schon bei gelindem Erwärmen beginnt eine lebhaft entwickelte Entwicklung von Salzsäure-, Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas und bei 260 bis 270° destillirt eine in der Vorlage rasch erstarrende Masse über, welche schon nach ihrem Siedepunkt, zum Husten reizenden Dampf u. s. w. Phenyllessigsäure zu sein schien. Eine Elementaranalyse

¹⁾ Diese Berichte V, 500.

²⁾ Diese Berichte XII, 1079.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 13.

bestätigte diese Vermuthung. Als nach den Angaben von Lachowicz¹⁾ gearbeitet wurde, sah man den Uebelstand eintreten, dass die sich entwickelnden Oxyde des Stickstoffs nitrirend einwirken. Das Ergebniss gestaltete sich auch nicht günstiger, als mit Benzol verdünntes Säurechlorid — 15 g Säurechlorid in 45 g Benzol gelöst — zur Verwendung kam. Da es sonach nicht gelungen war, das Phenyllessigsäureanhydrid zu isoliren, so konnte der von Curtius vorgeschriebene Weg nicht eingeschlagen werden, wohl aber gelang die Synthese nach der Methode II. 7.5 g Glycocoll wurden in der gerade zur Lösung hinreichenden Menge Wasser gelöst, ebenso 32 g Natronhydrat in wenig Wasser aufgelöst, hierauf die Glycocoll-Lösung stark alkalisch gemacht und das Säurechlorid zufließen gelassen, die Flüssigkeit, nachdem sie mit dem Rest der Natronlauge versetzt wurde, von harzigen Theilen abfiltrirt und dann mit Salzsäure zersetzt. Das herausgefällte Säuregemenge wurde getrocknet, zerrieben und sodann mit reinem Aether ausgezogen, wodurch die in Aether leicht lösliche Phenyllessigsäure entfernt wurde. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Aether wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung verdunsten gelassen; es hinterbleiben dann würfelförmige Krystalle, welche bei 142° schmelzen, auf 190 bis 200 erhitzt vollständig zersetzt werden. Bei späteren Versuchen wurde der nach der Aetherextraction erhaltene Rückstand in heissem Wasser gelöst, die Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und dann eingedampft. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt die Phenacetursäure in den charakteristischen, weissen, zusammengelegten Blättern heraus.

| Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$ | Gefunden |
|-----------------------------|------------|
| C 62.18 | 61.80 pCt. |
| H 5.70 | 6.03 » |
| N 7.25 | 7.35 » |

Die Ausbeute ist jedoch eine geringe. Zur weiteren Identificirung wurde durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat das Kupfersalz $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu, H_2O$ ²⁾ dargestellt.

0.203 g Kupfersalz gaben bei 105° getrocknet 0.008 g Wasser und geglüht 0.0345 g Kupferoxyd = 0.0276 g Kupfer.

| Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2CuH_2O$ | Gefunden |
|---------------------------------------|-----------|
| H_2O 3.87 | 3.94 pCt. |
| Cu 13.55 | 13.61 » |

Zum Vergleich damit wurde das Kupfersalz der Phenyllessigsäure $(C_8H_7O_2)_2Cu$ dargestellt. Dasselbe wird beim Vermischen der

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1285.

²⁾ Diese Berichte XII, 653.

Lösungen von Kupfersulfat und phenyllessigsaurem Alkali als blaugrauer, amorpher Niederschlag erhalten, welcher getrocknet in heissem Alkohol in ziemlich beträchtlicher Menge sich löst; nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleiben Würzchen, bestehend aus radialgruppirten, tiefgrünen, kleinen Nadeln.

0.2795 g Salz bei 110° getrocknet gaben 0.064 g Kupferoxyd = 0.05130 g Kupfer.

| Ber. für $(C_8H_7O_2)_2Cu$ | | Gefunden |
|----------------------------|-------|------------|
| Cu | 18.92 | 18.62 pCt. |

Der Phenacetursäureäthyläther, $C_{10}H_{10}NO_3 \cdot C_2H_5$, aus Jodäthyl und dem Silbersalze erhalten, krystallisirt aus Alkohol in langen breiten Prismen, welche bei 79° schmelzen. Er ist leicht löslich in heissem Alkohol, weniger leicht in warmem Aether und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

| Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3$ | | Gefunden |
|-----------------------------|-------|------------|
| C | 65.16 | 64.88 pCt. |
| H | 6.79 | 7.02 » |
| N | 6.33 | 6.53 » |

Das bei der Synthese der Phenacetursäure nach Methode IV zur Anwendung kommende Phenylacetamid wurde nach der Angabe von Th. Maxwell¹⁾ bereitet. Die Versuche wurden sowohl mit äquivalenten Mengen von Amid und Monochloressigsäure, als auch mit einem Ueberschusse von Amid vorgenommen. 4.5 g Amid und 3.2 g Monochloressigsäure wurden in einem Rundkölbchen mit aufgesetztem Glasrohr im Paraffinbade auf 160° erhitzt. Das Amid löst sich in der Säure auf, und das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten; wird dasselbe in diesem Stadium mit Wasser versetzt, so scheidet sich eine ölige Schicht aus, wahrscheinlich eine Verbindung von Amid mit Monochloressigsäure, da beim Zusatz von Alkali aus der Flüssigkeit Phenylacetamid herausfällt, während das Filtrat aus monochloressigsaurem Alkali besteht. Erst beim Erhitzen auf 190—200° beginnt die Reaction, Salzsäuregas entweicht und der Inhalt des Kölbchens färbt sich braunschwarz, indem die sich bildende Phenacetursäure bei dieser Temperatur vollständige Zersetzung erleidet. Durch Zusammenschmelzen von Phenyllessigsäure und Glycocoll konnte ich keine Bildung von Phenacetursäure wahrnehmen, wohl aber entstehen geringe Mengen dieser Säure, wie Prof. H. Salkowski gefunden hatte, beim Stehen der vermischten wässrigen Lösungen der genannten Substanzen.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1764.

Münster i. W., den 12. Januar 1887.

20. Rud. Weber: Ueber Verbindungen von Schwefelsäure-Anhydrit mit Phosphorsäure und Jodsäure-Anhydrit.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Verbindung von Schwefelsäure- und Phosphorsäure-Anhydrit.

Diese beiden Anhydrite, denen eine so grosse Verwandtschaft zu anderen Sauerstoff-Verbindungen inne wohnt, haben nur eine geringe Affinität zu einander. Sie verbinden sich indessen zu einem sehr leicht zersetzbaren, krystallinischen Körper, welcher sich, wie bereits in dem letzten Hefte dieser Berichte angezeigt, bei der Herstellung des reinen flüssigen Schwefelsäure-Anhydrits (unter Anwendung von Phosphorsäureanhydrit) erzeugt.

Um jene Verbindung darzustellen, schliesst man möglichst reines Schwefelsäureanhydrit vermengt mit Phosphorsäureanhydrit in eine knieförmige Glasröhre ein und erhitzt dieselbe in kochendem Wasser. Wenn die Röhre die Temperatur angenommen, die Verbindung dabei sich gebildet hat, so wird durch vorsichtiges Neigen (im heissen Wasserbade) die Flüssigkeit in den leeren Schenkel übergossen, wobei ein fester Rückstand zurückbleibt. Grosse Vorsicht ist dabei anzurathen.

Nach dem langsamen Erkalten krystallisirt die gebildete Verbindung aus dem flüssigen Schwefelsäureanhydrit in zarten Blättchen aus. Nun wird durch Abgiessen des überschüssigen Schwefelsäureanhydrits schon ein nahezu reines Präparat erhalten, das man durch höchst vorsichtiges Erwärmen auf 25 bis 30° von dem ungebundenen Schwefelsäureanhydrit befreien kann.

Die Eigenschaften dieser Substanz betreffend, so ist sie, wie aus Vorstehendem hervorgeht, in Schwefelsäureanhydrit und zwar in der Wärme wesentlich mehr als in der Kälte löslich. Sie ist sehr leicht zersetzlich, ihre zarten, durchsichtigen Krystallblättchen werden schon bei einer 30° übersteigenden Temperatur, indem Anhydrit sich abzutrennen beginnt, trübe und bei dem Siedepunkte des Schwefelsäureanhydrits geht letzteres bis auf einen geringen Antheil fort. Eine gewisse Menge des Schwefelsäureanhydrit haftet indessen noch bei höherer Temperatur.

Behufs der Analyse wurde wie folgt verfahren:

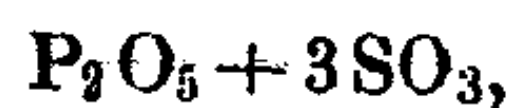
Die, wie oben beschrieben, gebildete Lösung der Verbindung in heissem Schwefelsäureanhydrits wurde in den anderen leeren Glaschenkel übergossen, dabei sorgsam das ungelöste zurückgehalten. Nach dem Auskrystallisiren und dem Abschütten der Mutterlauge wurde der letztere enthaltende Rohrschenkel in seiner etwa halben Länge abgeschnitten. Nun wurde durch Erwärmen der Verbindung auf ca.

30° das anhaftende Schwefelsäureanhydrit verdunstet und so die Verbindung isolirt. Jetzt wurde das Glasrohr mit derselben gewogen, sodann auf 100° gebracht, wobei Schwefelsäureanhydrit sich abtrennt, darauf wieder gewogen und schliesslich nach Entfernung des festen Rückstandes, welcher neben Phosphorsäureanhydrit noch etwas Schwefelsäureanhydrit einschliesst, die Rohrtara festgestellt. Das geringe Residuum von Schwefelsäureanhydrit wurde durch Baryt bestimmt.

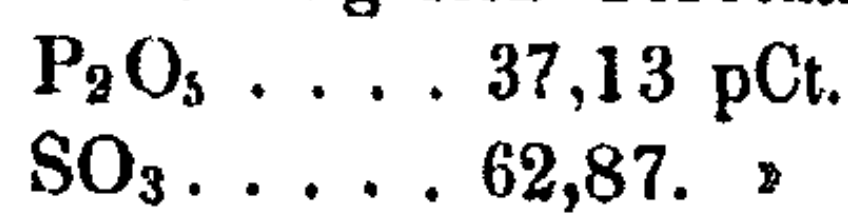
Folgendes sind die analytischen Data :

| Gewicht der Verbindung | Phosphorsäure ¹⁾ | Phosphorsäure in Procenten |
|------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 0.8605 | 0.3185 | 37.02 |
| 1.776 | 0.645 | 36.32 |

Diese Zahlen führen zu der Formel



nach welcher die Zusammensetzung sich berechnet auf



Schwefelsäureanhydrit und Jodsäureanhydrit.

Die Jodsäure, welche bekanntlich als Hydrat mit verschiedenen Säuren, auch mit Schwefelsäure sich vereinigt, äussert als Anhydrit eine intensivere Affinität zum Schwefelsäureanhydrit als das Phosphorsäureanhydrit und bildet damit eine stabilere Verbindung als letzteres.

Dieselbe entsteht in der Art, dass auf sorgfältig im Luftbade entwässerte Jodsäure völlig reines Schwefelsäureanhydrit gegossen wird.

Zweckmässig dient hierbei eine knieförmig gebogene, nicht unter 10 mm weite Glasröhre bei ca. 12—15 cm. Schenkellänge. In den einen, durch Abschmelzung geschlossenen Schenkel bringt man die Jodsäure und das Schwefelsäureanhydrit, letzteres in überschüssiger Menge, und schmilzt nun auch den zweiten Schenkel ab. Durch Eintauchen des ganzen Rohres in kochendes Wasser bewirkt man die Vereinigung. Durch vorsichtiges Erwärmen trennt man das ungebundene Schwefelsäureanhydrit ab und fängt es im zweiten Schenkel auf.

Hat man die Glasröhre vorher tarirt und die trockene Jodsäure gewogen, so lässt sich aus der Gewichtszunahme der letzteren unmittelbar die Zusammensetzung der Verbindung ermitteln. Man operirt derart, dass man den Schenkel, worin das überschüssige Schwefelsäureanhydrit zum grossen Theil übergegangen, absprengt, darauf den die Verbindung enthaltenden geschlossenen Schenkel gradatim bis zum Siedepunkte des Schwefelsäureanhydrits und schliesslich darübergehend bis zu nahe 60° erwärmt.

¹⁾ Nach Abzug des kleinen Schwefelsäureanhydrit-Residuums.

Die Verbindung wird dadurch vollständig vom Ueberschuss des Anhydrits getrennt. Sie bläht sich dabei etwas auf und bildet schliesslich glänzende, gelbliche Blättchen.

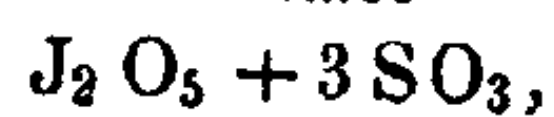
Die Eigenschaften der Verbindung betreffend, so verträgt sie noch eine Temperatur von ca. 60°, entlässt bei höherem Wärmegrade Schwefelsäureanhydrit, hält aber einen gewissen Theil so hartnäckig zurück, dass davon noch bei 100° ein Residuum verbleibt. Sie ist nicht unzersetzt schmelzbar, löst sich nur sehr wenig in heissem Anhydrit, was bei der analogen Phosphorsäureverbindung mehr der Fall war.

Die Zusammensetzung der Verbindung lässt sich durch den oben beschriebenen synthetischen Weg ermitteln, und hat derselbe den grossen Vorzug, dass er die Herausnahme der höchst zersetzlichen Substanz aus den Röhren vermeidet.

Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

| Jodsäure | Verbindung | Jodsäure in Procenten |
|----------|------------|-----------------------|
| 0.7815 | 13.42 | 58.23 |
| 0.6945 | 11.90 | 58.36 |

Diese Data führen zu der Formel



welche erfordert

| | |
|-----------|--------|
| $J_2 O_5$ | 58.03 |
| SO_3 | 41.97. |

21. M. Freund und W. Will: Zur Kenntniss des Hydrastins.

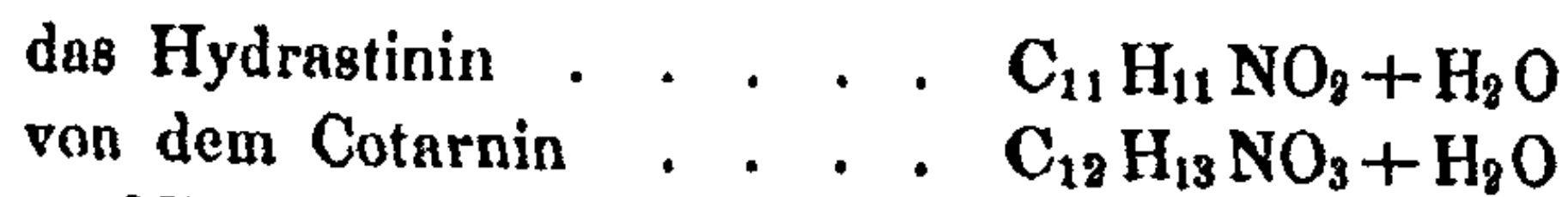
(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 22. November 1886.)

In unserer letzten Notiz¹⁾ hatten wir auf die nahe Verwandtschaft zwischen Narcotin und Hydrastin hingewiesen und mitgetheilt, dass ebenso wie dass erstere in Opiansäure und Cotarnin gespalten wird, sich das letztere unter dem Einflusse der verdünnten Salpetersäure in Opiansäure und einen neuen, stickstoffhaltigen, dem Cotarnin sehr ähnlichen Körper zerlegt.

Derselbe ist inzwischen eingehend untersucht worden, und es soll hier gleich vorausgeschickt werden, dass durch genaue Analysen für diese Base, welche wir mit dem Namen »Hydrastinin« bezeichnen

¹⁾ M. Freund und W. Will, diese Berichte XIX, 2707.

wollen, die Formel $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$ ermittelt worden ist. Es unterscheidet sich demnach

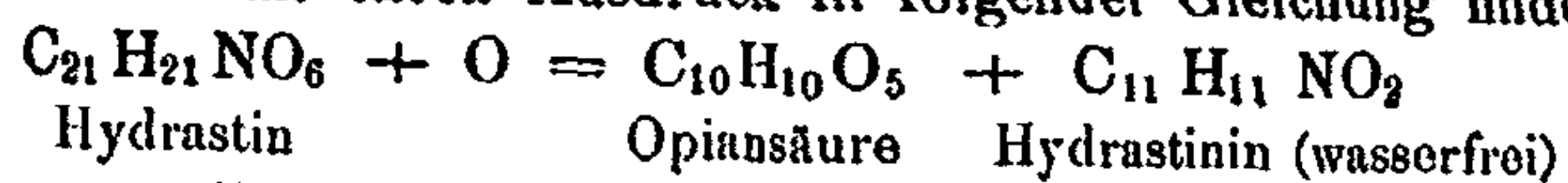


durch einen Mindergehalt von CH_2O .

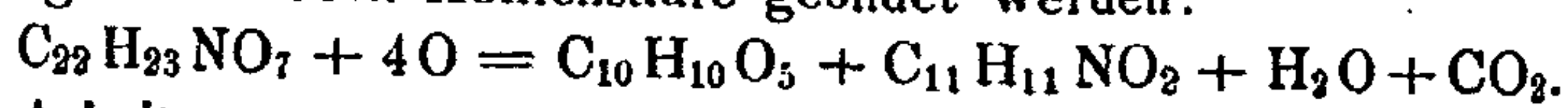
Bekanntlich entsteht dieser letzt erwähnte Körper beim Behandeln des Narcotins mit oxydirenden Agentien nach folgender einfacher Gleichung



Wenn nun die Spaltung der beiden Alkaloide in ganz analoger Weise von statten geht, dann muss auch das Hydrastin in seiner Zusammensetzung vom Narcotin um $\text{»}CH_2O\text{«}$ differiren; es käme dem ersteren alsdann nicht mehr die von Mahla¹⁾ ermittelte Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ zu, dasselbe müsste vielmehr die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_6$ besitzen, und die bei der Zerlegung sich vollziehende Reaction würde somit ihren Ausdruck in folgender Gleichung finden:



Ist hingegen die alte Formel die richtige, so musste bei der Zersetzung noch 1 Mol. Kohlensäure gebildet werden:



Arbeitet man nun mit hinreichend verdünnter Salpetersäure und steigert man die Temperatur nicht über 50—60°, so entwickelt sich keine Spur von Kohlensäure und aus der erkalteten Flüssigkeit lässt sich durch Uebersättigen mit Kalihydrat fast die theoretische Menge der Base abscheiden.

Spricht nun auch dieses Verhalten gegen die alte Formel, so war doch hierdurch die Frage nach der Zusammensetzung des Hydrastins noch nicht entschieden und nur auf Grund genauer Elementaranalysen liess sich ein endgültiges Urtheil fällen.

Das Hydrastin ist zuerst von Mahla²⁾ analysirt worden, welcher auf Grund der gefundenen Werthe die Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ für dasselbe aufgestellt hat.

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|----------|-------|--------------------|
| | I. | II. | $C_{22}H_{23}NO_6$ |
| C | 66.69 | 66.38 | 66.5 pCt. |
| H | 6.01 | 5.69 | 5.8 „ |

Später hat Power³⁾ das Hydrastin sowie einige seiner Verbindungen untersucht und für die freie Base folgende Zahlen ermittelt:

¹⁾ Sill. Amer. Journ. (2) XXXVI, 57.

²⁾ Sill. Amer. Journ. (2) XXXVI, 57.

³⁾ Arch. d. Pharm. 1884, pag. 910.

| | | |
|---|----------|----------------------------------|
| | Gefunden | Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_6$ |
| C | 66.69 | 66.5 pCt. |
| H | 5.61 | 5.8 » |

Als wir bei der Extraction der Wurzel von *Hydrastis canadensis* einen Körper erhalten hatten, der, seinen äusseren Eigenschaften nach zu urtheilen, das schon bekannte Hydrastin sein musste, haben auch wir, um ihn zu identifiziren, eine Analyse ausgeführt. Die angewandte Substanz, welche schön krystallisirt, aber nicht weiss, sondern gelbbraun gefärbt war, enthielt:

| | | |
|---|----------|-----------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_{22}H_{23}NO_6$ |
| C | 66.21 | 66.5 pCt. |
| H | 6.01 | 5.8 » |

Schon damals hegten wir einige Zweifel an der Richtigkeit der alten Formel und bemerkten deshalb nur, dass die Ergebnisse unserer Analyse dieselbe zu bestätigen »scheine«.

Wir haben nunmehr eine grössere Quantität von Hydrastin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol sorgfältig gereinigt, und mit der bei 100° getrockneten, beinahe rein weissen Substanz eine Reihe von Analysen gemacht.

| | | | | | | | |
|---|----------|-------|-------|-------|-------|------------------------|------------------------|
| | Gefunden | | | | | Berechnet | |
| | I. | II. | III. | IV. | V. | für $C_{21}H_{21}NO_6$ | für $C_{22}H_{23}NO_6$ |
| C | 65.87 | 65.64 | 65.75 | 65.82 | 65.23 | 65.80 | 66.5 pCt. |
| H | 5.86 | 5.79 | 6.12 | 5.94 | 5.92 | 5.48 | 5.8 » |

Es ist fernerhin das Platindoppelsalz einer Elementaranalyse unterzogen worden, die zu folgenden Ergebnissen führte:

| | | | |
|---|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | Gefunden | Berechnet | |
| | | für $(C_{21}H_{21}NO_6.HCl)_2PtCl_4$ | für $(C_{22}H_{23}NO_6.HCl)_2PtCl_4$ |
| C | 43.02 | 42.87 | 43.86 pCt. |
| H | 3.72 | 3.74 | 3.98 » |

Aus diesen Zahlen ergibt es sich, dass dem Hydrastin in der That die Formel



anstatt der von Mahla aufgestellten $C_{22}H_{23}NO_6$ zukommt. Die detaillirte Untersuchung der Base und ihrer Salze hat, laut brieflicher Mittheilung Prof. Schmidt in Marburg in Arbeit genommen, weshalb wir darauf nicht weiter eingegangen sind.

Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$.

Die Darstellungsweise dieser Base ist bereits näher beschrieben worden; hat man ein nicht ganz reines Hydrastin in Anwendung gebracht oder die Temperatur zu hoch gesteigert, so ist der beim Uebersättigen mit Kalihydrat entstehende Niederschlag etwas bräunlich gefärbt. Durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Kochen mit Thierkohle und Wiederfällen des Filtrats wird aber ein rein weisses Pro-

duct erhalten. Aus Benzol sowohl wie aus Essigäther scheiden sich gut ausgebildete, grosse Krystalle ab; jedoch wird stets ein Theil der Base beim Auflösen in diesen Lösungsmitteln zersetzt. Petroleumäther, aus welchem die Verbindung in Nadeln anschießt, sowie absoluter, siedender Aether, der beim Erkalten die Base in kleinen, glänzenden Krystallen absetzt, rufen eine derartige Zersetzung nicht hervor.

In ganz reinem Zustande ist der Körper vollkommen weiss und schmilzt im Röhrchen bei $116-117^{\circ}$; erhitzt man ihn aber einige Zeit in einem Schälchen auf 100° , so erweicht er bald und schmilzt zu einer zähen, braungefärbten Flüssigkeit.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Werthe:

| | Gefunden | | | Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$ |
|---|----------|------|-------|------------------------------------|
| | I. | II. | III. | |
| C | 63.99 | — | 63.82 | 63.77 pCt. |
| H | 6.73 | — | 6.53 | 6.28 > |
| N | — | 6.92 | — | 6.76 > |

Die Base enthält ähnlich wie das Cotarnin 1 Mol. Wasser so fest gebunden, dass sie es beim Umkrystallisiren aus wasserfreien Lösungsmitteln nicht abgibt; die Salze enthalten jedoch dasselbe nicht.

Aus der Lösung in verdünnter Säure wird die Base durch Kali- und Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak oder Natriumcarbonat gefällt. Aus kaltem Wasser, in welchem dieselbe etwas löslich ist, scheidet sie sich nach längerem Stehen in kleinen, weissen Krystallen ab; Kalilauge bringt in einer solchen, wässrigen Lösung, die einen intensiv bitteren Geschmack besitzt und stark alkalisch reagirt, sofort einen weissen Niederschlag hervor.

Mit den Halogenwasserstoffsäuren sowohl, wie mit Schwefel-, Phosphor- und Oxalsäure bildet die Base leicht lösliche Salze; etwas schwerer löslich hingegen sind die Verbindungen mit Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, welche beim Vermischen der Blutlaugensalze mit der salzsauren Lösung sich in Krystallen abscheiden. Das Kaliumferricyanid liefert hierbei feine rothbraune Nadeln, die aus heissem Wasser in prachtvollen, zolllangen Krystallen sich absondern und, über Schwefelsäure getrocknet, unter Wasserabgabe gelbbraun werden. Charakteristisch für das Hydrastinin ist besonders das doppelt-chromsaure Salz, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und auch aus unreinen Lösungen der Base sich bald abscheidet.

Platinchlorid, sowie Goldchlorid bringen in concentrirten, chlorwasserstoffsäuren Lösungen dichte, gelbe Niederschläge hervor, in verdünnten entstehen die Doppelsalze in schön krystallisirtem Zustande.

Salzsaures Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2HCl$.

Uebergiesst man etwas Hydrastinin mit concentrirter Salzsäure, so löst sich dasselbe unter starker Wärmeentwicklung darin auf. Man engt die entstandene Lösung hierauf so weit ein, dass beim Erkalten sich eine feste Krystallmasse bildet. Löst man dieselbe nun in wenig Alkohol, welchem man Aether bis zur Trübung hinzusetzt, so geseht die Flüssigkeit in kurzer Zeit zu einem Brei schwach gefärbter Nadeln, die, in vacuo getrocknet, bei 100° kein Wasser verlieren und gegen 212° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; die Lösung zeigt schwache Fluorescenz, besitzt, wie die freie Base, einen sehr bitteren Geschmack und ist optisch inactiv. Bei der Analyse wurde folgender Chlorgehalt ermittelt:

| | | |
|----|----------|------------------------------------|
| | Gefunden | Berechnet f. $C_{11}H_{11}NO_2HCl$ |
| Cl | 15.2 | 15.73 pCt. |

Saures schwefelsaures Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot H_2SO_4$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man die Base in verdünnter Schwefelsäure, dampft beinahe bis zur Trockne ein und löst den Rückstand in absolutem Alkohol. Beim Erkalten desselben scheiden sich prachtvolle, gelbgefärbte Krystalle ab, die eine schöne, grüne Fluorescenz zeigen und bei etwa 216° sich zersetzen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

| | | | |
|-----------|------|------|--|
| Gefunden | I. | II. | Ber. f. $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot H_2SO_4$ |
| H_2SO_4 | 34.8 | 34.2 | 34.11 pCt. |

Zweifach chromsaures Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2H_2Cr_2O_7$.

Versetzt man eine Lösung der salzsauren Base mit Kaliumbichromat, so entsteht sofort ein gelber, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt aus feinen goldgelben Nadeln besteht. Dieselben färben sich beim Erhitzen dunkel und zersetzen sich bei 175° unter heftiger Gasentwicklung. Das Salz ist wasserfrei; sein Chromgehalt wurde durch Verglühen bestimmt, wobei trotz aller Vorsicht durch die plötzliche Zersetzung der Substanz ein kleiner Verlust entstand. Es wurde

| | | |
|-----------|----------|--|
| | Gefunden | Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ |
| Cr_2O_3 | 25.05 | 25.60 pCt. |

Jodmethylat des Hydrastinins, $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot CH_3J$.

Digerirt man die Base einige Zeit mit Jodmethyl, so liefert der beim Verdunsten des Ueberschusses erhaltene Rückstand, aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, feine, gelbliche glasglänzende Nadeln. Eine Jodbestimmung führte zu folgendem Ergebnisse.

| | | |
|---|----------|-----------------------------|
| | Gefunden | Ber. f. $C_{11}H_{11}NO_2J$ |
| J | 38.1 | 38.4 pCt. |

Platindoppelsalz des Hydrastinins, $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$.

In unserer ersten Mittheilung ist durch ein Versehen der Platingehalt zu 28.88 pCt. angegeben, während wir einen solchen von 24.88 pCt. gefunden hatten. Wir haben unterdessen ein vollkommen reines Präparat der Base in die Platinverbindung verwandelt und dieselbe analysirt.

| | | | | |
|----|-------|------|----------------------------|--|
| | I. | II. | Schmidt fand ¹⁾ | Ber. f. $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ |
| Pt | 24.88 | 24.6 | 24.55 | 24.7 pCt. |

Hydrohydrastinin.

Das Hydrastinin lässt sich mit grosser Leichtigkeit hydriren. Trägt man in die überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung desselben Zinkgranalien ein, so bemerkt man schon nach wenigen Stunden weisse Flocken, welche das chlorwasserstoffsäure Salz der neuen Base vorstellen. Nach 20 bis 30 Stunden ist die Reaction vollendet; man erwärmt das Produkt zur Lösung jener Flocken, trägt das Filtrat in einen Ueberschuss von Kalilauge ein, welche das Zink löst, und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein Oel, welches sehr bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Zur Reinigung des erhaltenen Körpers benützt man seine Eigenschaft mit den Halogenwasserstoffsäuren schwer lösliche Salze zu bilden. Man behandelt die Base am besten mit heisser, verdünnter Bromwasserstoffsäure, krystallisirt das aus dem Filtrat beim Erkalten sich abscheidende Salz wenn nötig noch einmal um, und erhält durch Zersetzen desselben mit Alkali und Ausschütteln mit Aether nun die Verbindung als völlig weisse Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 66° liegt.

| | | |
|---|----------|---|
| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ |
| C | 68.41 | 69.0 pCt. |
| H | 7.10 | 6.8 » |

Die hydrierte Base ist in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Aceton so leicht löslich, dass diese Solventien zur Reinigung nicht verwendet werden können. In alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure behandelt giebt sie ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz; Ihre Lösung in Salzsäure wird durch Platinchlorid gefällt.

Analysirt wurde:

1. Salzsäures Hydrohydrastinin. Eine Lösung der hydrierten Base in Salzsäure scheidet nach einigem Stehen das Chlorhydrat als feines, weisses Krystallpulver ab. Dasselbe enthält:

| | | |
|----|----------|---|
| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{HCl}$ |
| Cl | 15.47 | 15.6 |

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1886.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt auf Zusatz von Brom- und Jodammonium nach kurzer Zeit Krystalle der entsprechenden Verbindungen.

2. Bromwasserstoffsäures Hydrohydrastinin; dasselbe wird am einfachsten erhalten durch Digestion der Base mit verdünnter Bromwasserstoffsäure. Aus heissem Wasser krystallisirt es in kleinen, zu Rosetten vereinigten, weissen Nadeln. Dieselben enthalten:

| | Gefunden | | Berechnet |
|----|----------|-------|----------------------------------|
| | I. | II. | für $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HBr$ |
| Br | 28.9 | 29.08 | 29.4 |
| C | — | 48.03 | 48.5 pCt. |
| H | — | 5.05 | 5.14 » |

Hydrastinsäure, $C_8H_7NO_4$.

Wird Hydrastin mit verdünnter Salpetersäure so lange am Rückflusskühler gekocht, bis das Product auf Zusatz von Kalilauge keine Fällung, sondern nur eine braune Färbung giebt — was nach 3 bis 4 Stunden gewöhnlich der Fall ist, — so scheiden sich, wenn man die erhaltene Flüssigkeit mit Alkohol versetzt und Aether bis zur Trübung hinzufügt, Krystalle ab. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie schmelzen constant bei 232° und zersetzen sich bei dieser Temperatur unter Gasentwicklung. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche zu folgenden Werthen führten:

| | I. | II. | III. | Ber. für $C_8H_7NO_4$ |
|---|-------|-------|-------|-----------------------|
| C | 53.05 | 53.26 | 52.89 | 53.04 pCt. |
| H | 3.9 | 4.13 | 4.27 | 3.86 » |

Der Körper besitzt demnach dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Apophyllensäure und zeigt auch in seinem Verhalten gewisse Aehnlichkeit mit derselben. Die Apophyllensäure schmilzt jedoch nach den Angaben von Gerichten¹⁾ 10° höher. Ob hier Identität oder Isomerie vorliegt, müssen weitere Versuche entscheiden.

Das Silbersalz erhält man aus der Säure indem man dieselbe mit Ammoniak genau neutralisirt und Silbernitrat hinzufügt. Es krystallisirt in gut ausgebildeten Nadeln, deren Silbergehalt durch Verglühen bestimmt wurde.

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_7NO_4 Ag$ |
|----|----------|-------------------------------|
| Ag | 37.6 | 37.5 pCt. |

Wir gedenken die durch Spaltung des Hydrastins entstehende Base — das Hydrastinin — auch weiterhin zu studiren, um vielleicht die Beziehungen, in welchen dieselbe zum Cotarnin steht, zu ermitteln.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1635.

Nachschrift.

Während des Durchlesens der Correctur dieser Zeilen kommt uns mit dem Decemberheft des »Recueil des trav. chim. V, 290« eine Arbeit von Hrn. Prof. Eykman zu Händen, in welcher der Verfasser sehr sorgfältige mit ganz reinem Material ausgeführte Analysen veröffentlicht und auf Grund derselben, sowie einiger an unsere letzte Mittheilung über diesen Gegenstand anknüpfenden Betrachtungen dem Hydrastin ebenfalls die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_6$ zuerkennt. Seine Resultate stimmen also mit den von uns schon im November mitgetheilten und in vorliegender Arbeit abgedruckten Ansichten überein.

22. W. La Coste und Fr. Valeur: Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben.

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

Ehe ich zur Mittheilung der erhaltenen Resultate über die Untersuchung der Chinolindisulfonsäuren schreite, möchte ich Einiges betreffend die Gewinnung des Ausgangsmaterials, der Chinolinmonosulfonsäuren, vorausschicken.

Nach dem von Ljubawin¹⁾ angegebenen Verfahren zur Darstellung dieser Säuren giesst man vorsichtig 10 Theile rauchende Schwefelsäure zu 1 Theil Chinolin und erhitzt das Gemisch einige Tage lang auf dem Wasserbade. Noch nach 40stündigem Erhitzen konnte der genannte Chemiker unverändertes Chinolin nachweisen.

Diese sehr zeitraubende Methode ist später von La Coste bedeutend vereinfacht worden; derselbe machte die Erfahrung, dass wenn man 1 Theil Chinolin mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure in einem Kolben auf dem Sandbade bei 170° C. erhitzt, die Reaction nach wenigen Stunden schon beendet ist. Nach einigen weiteren Versuchen in diesem Sinne kam ich zu dem Resultate, dass man das Verhältniss der auf 1 Theil Chinolin anzuwendenden rauchenden Schwefelsäure von 3 Theilen nur auf 3¹/₂ Theile zu erhöhen braucht, um die Zeitdauer der Einwirkung bei 170° C. auf 1 Stunde herabzumindern.

Die Ausbeute ist in allen Fällen die nämliche; man muss jedoch dafür Sorge tragen, dass die Temperatur nicht über 170° C. steigt,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 313—316.

weil oberhalb derselben das gebildete Product theilweise verkohlt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in kaltes Wasser gegossen und nach 12 Stunden die ausgeschiedene Krystallmasse abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen.

Da, wie O. Fischer und Bedall¹⁾ gezeigt haben, beim Sulfuriren des Chinolins 2 isomere Säuren, *o*- und *m*-Säure, entstehen, so kam es für die vorliegende Arbeit zunächst darauf an, zu constatiren, ob aus jeder dieser Säuren oder nur einem Gemische derselben zwei Chinolindisulfonsäuren²⁾ entstehen, und zu diesem Zwecke war eine vollständige Trennung der Monosäuren erforderlich.

Eine solche gelingt nach O. Fischer und Bedall schwer durch blosses Umkrystallisiren der freien Säuren, da sie ähnlich in Krystallisation und Löslichkeitsverhältniss seien, dagegen lassen sie sich nach denselben Verfassern³⁾ zweckmässig in Form der Calciumsalze trennen.

Aus meinen Versuchen hierüber muss ich jedoch den Schluss ziehen, dass die letztere Methode durchaus keine scharfe ist; denn ich fand, dass gerade die Calciumsalze ein sehr ähnliches Löslichkeitsverhältniss zu Wasser zeigen und dass das Auskrystallisiren des einen dieser Salze aus einer Lösung, die beide, jedoch in verschiedener Menge enthält, nur durch den Ueberschuss desselben bedingt wird, daher, wenn das Quantum der beiden Salze ein nahezu gleiches geworden ist, stets beide zusammen sich ausscheiden.

Dahingegen gelang die Trennung vollständig in Form der Quecksilbersalze, von denen dasjenige der *m*-Säure in kaltem Wasser unlöslich, während das der *o*-Säure darin sehr leicht löslich ist. — Die Quecksilbersalze wurden mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, das Schwefelquecksilber wurde entfernt und die Lösung zur Trockne verdampft. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Neutralisiren der Lösung mit Kalkwasser krystallisirten die Calciumsalze rein aus. Durch Zersetzen einer wässerigen Auflösung dieser Salze mit Salzsäure, liessen sich die freien Monosäuren zweckmässig erhalten. — Die

o-Chinolinmonosulfonsäure

scheidet sich beim langsamen Krystallisiren in farblosen, anscheinend monoklinen Säulen, ohne Krystallwasser aus und ist in Wasser sehr schwer löslich.

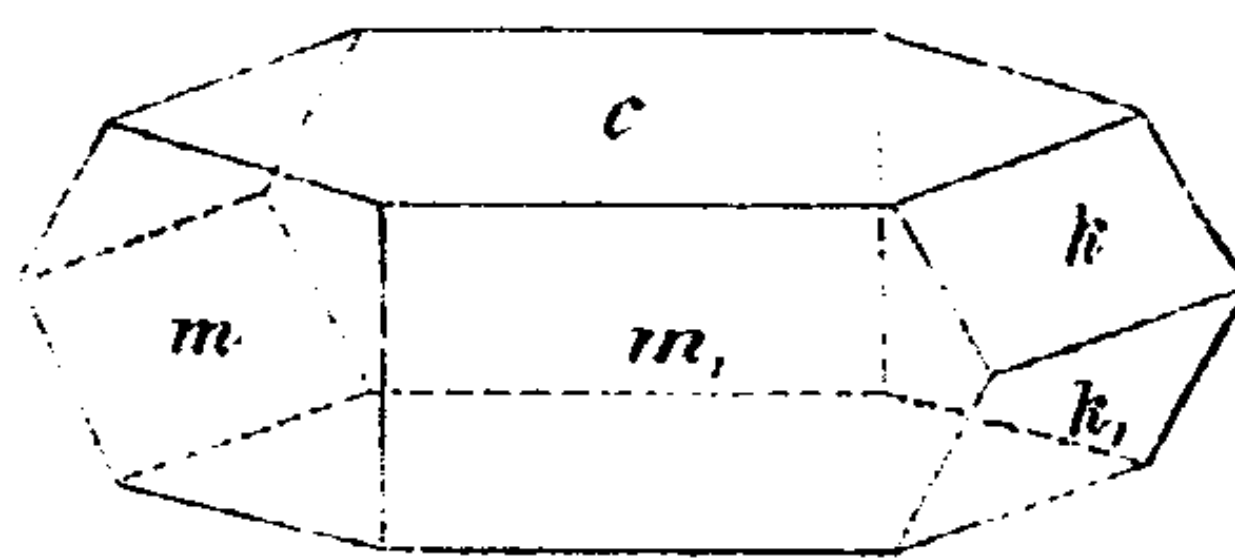
¹⁾ Diese Berichte XV, 683.

²⁾ W. La Coste und F. Valeur: Diese Berichte XIX, 996; sowie F. Valeur: Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben, Inaug.-Dis. Tübingen (Aachen) 1886.

³⁾ Diese Berichte XV, 1927.

o-Chinolinsulfonsaures Calcium, $(C_9H_6N.SO_3)_2Ca + 9H_2O$, krystallisirt in grossen, farblosen bis weissen, stark lichtbrechenden Krystallen des monoklinen Systems, welche meistens nach der Basis $C = oP$ tafelförmig ausgebildet sind. Es wurden ferner beobachtet $\infty P = m$ und $P \infty = k$.

Nach den Untersuchungen des Hrn. Dr. J. Bodewig wurden folgende Winkelwerthe gefunden.



Die mit * bezeichneten sind der Rechnung zu Grunde gelegt.

| Gemessen | Berechnet |
|-----------------------------------|------------------|
| $k : k_1 = 51^\circ 7'$ | $51^\circ 8'$ |
| $c : k = 64^\circ 26' *$ | — |
| $m : m_1 = 94^\circ 40' *$ | — |
| $c : m_1 = 89^\circ 25' *$ | — |
| $m_1 : k_1 = 48^\circ 5'$ | $48^\circ 6.5'$ |
| $m_1 : k = 48^\circ 45'$ | $48^\circ 46.5'$ |
| $a : b : c = 1.0851 : 1 : 2.0912$ | |
| $\beta = 90^\circ 51.5'$ | |

Die optische Axenebene steht normal zur Symmetrieebene. In Luft sind keine Axenaustritte sichtbar in Platten, welche parallel der Symmetrieebene geschliffen sind; somit ist die Symmetrieaxe zweite Mittellinie.

Analyse:

3.1465 g Substanz verloren bei $100^\circ C$. 0.824 g = 26.18 pCt. Wasser; berechnet 26.21 pCt.

0.5038 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.1103 g Calciumsulfat = 6.45 pCt. Calcium; berechnet 6.47 pCt.

0.3585 g wasserfreie Substanz gaben 0.107 g Calciumsulfat = 8.78 pCt. Calcium; berechnet 8.77 pCt.

m-Chinolinmonosulfonsäure

krystallisirt in stark perlmutterglänzenden, tafelförmigen monoklinen Kryställchen, durch Vorherrschen einer Querfläche (Basis). — Entgegen den Angaben von O. Fischer und Bedall¹⁾, wonach die freien Monosäuren ähnliches Löslichkeitsverhältniss besitzen, habe ich gefunden, dass diese Säure in Wasser leicht löslich ist und sich dadurch von der *o*-Verbindung hauptsächlich unterscheidet.

¹⁾ Diese Berichte XV, 683.

m-Chinolinsulfonsaures Calcium, $(C_9H_6N \cdot SO_3)_2Ca + 5H_2O$.

Dieses Salz krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln.

Analyse:

1.1348 g verloren bei 130° C. 0.1883 g = 16.58 pCt. Wasser; berechnet 16.48 pCt.

0.3138 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.0796 g Calciumsulfat = 7.46 pCt. Calcium; berechnet 7.32 pCt.

0.3075 g wasserfreie Substanz gaben 0.0947 g Calciumsulfat = 9.05 pCt. Calcium; berechnet 8.77 pCt.

Chinolindisulfonsäuren.

Die Darstellung der Chinolindisulfonsäuren nach der von La Coste angegebenen Methode wurde schon früher¹⁾ kurz besprochen, so dass heute nur noch einige Ergänzungen zu machen übrig bleibt.

Es wurden zunächst Versuche mit reiner *o*-Chinolinsulfonsäure angestellt, welche zwei, α - und β -, Chinolindisulfonsäuren lieferte. Diese zwei Säuren waren von La Coste aus einem Gemische der *o*- und *m*-Monosäure erhalten worden, woraus hervorgeht, dass auch die *m*-Säure eine Disulfonsäure liefert, welche mit einer der besprochenen identisch ist, während eine andere davon verschiedene, wenn eine solche überhaupt entsteht, bis jetzt nicht aufgefunden werden konnte.

Für die weiteren Versuche wurden die Chinolindisulfonsäuren immer aus einem Gemisch der Monosäuren dargestellt.

Bezüglich der Trennung der Disulfonsäuren muss bemerkt werden, dass selbige in Form der Baryumsalze, deren Löslichkeit in Wasser sehr verschieden, am zweckmässigsten zu bewerkstelligen ist, da die Calciumsalze, sowie auch die Kaliumsalze der isomeren Säuren ein ähnliches Löslichkeitsverhältniss zu Wasser zeigen.

Eine Beschreibung sowie die Analyse der α -Chinolindisulfonsäure, $C_9H_5N(SO_3H)_2 + 3H_2O$, und deren Baryumsalz, $C_9H_5N \begin{matrix} SO_3 \\ \langle \\ SO_3 \end{matrix} Ba + 3H_2O$, wurde früher gegeben. Bezüglich des letzteren habe ich heute hinzuzufügen

die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15° C.

Das Gesamtgewicht der Lösung betrug 18.8848 g

Rückstand, bei 170° C. getrocknet 0.6578 g

entsprechend wasserhaltiges Salz 0.7416 g

Wasser = 18.1432 g

Mithin das Löslichkeitsverhältniss von

α -chinolindisulfonsaurem Baryum: Wasser = 1:24.46.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 996.



α -Chinolindisulfonsaures Kalium, $C_9H_5N(SO_3K)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Behandelt man in der Siedehitze eine concentrirte Lösung des α -Baryumdisulfonats mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat, bis ein Tropfen des letzteren keinen Niederschlag mehr erzeugt, filtrirt das Baryumcarbonat ab, wäscht dasselbe mit heissem Wasser gut aus und engt das Filtrat etwas ein, so krystallisirt beim Erkalten desselben das Kaliumdisulfonat zum grössten Theile aus und bildet weisse, seideglänzende Blättchen. Man filtrirt es über der Luftpumpe ab und entfernt die anhaftende Mutterlauge möglichst gut durch starkes Absaugen. Behufs weiterer Reinigung wird der auskrystallisirte Theil wieder gelöst, mit Essigsäure neutralisirt, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol digerirt, der nur das Kaliumacetat löst. — Genau in derselben Weise verfährt man auch mit der Mutterlauge des zuerst auskrystallisirten Kaliumsalzes, um zweckmässig den übrigen darin enthaltenen Theil zu gewinnen. — Den vom Alkohol befreiten Rückstand löst man zunächst wieder und lässt krystallisiren, der auskrystallisirte Theil wird abfiltrirt und nun portionenweise in kaltem Wasser gelöst und die Lösung möglichst rasch durch ein Filter gegossen, wodurch es gelingt, die geringen Quantitäten des dem α -Kaliumsalze zuweilen beigemengten β -Salzes zurückzuhalten, da dies in kaltem Wasser schwerer löslich ist als jenes. Das α -Kaliumdisulfonat ist in kaltem sowohl als in heissem Wasser sehr leicht löslich.

Analyse:

1.0328 g verloren bei 150° C. 0.1502 g = 14.54 pCt. Wasser; berechnet 14.71 pCt.

2.1102 g verloren bei 150° C. 0.3112 g = 14.75 pCt. Wasser; berechnet 14.71 pCt.

0.6662 g getrocknete Substanz lieferten 0.2672 g Kaliumsulfat = 21.27 pCt. Kalium; berechnet 21.41 pCt.

0.3062 g getrocknete Substanz gaben 0.3970 g Baryumsulfat = 17.80 pCt. Schwefel; berechnet 17.52 pCt.

0.4234 g getrocknete Substanz gaben 0.5364 g Baryumsulfat = 17.40 pCt. Schwefel; berechnet 17.52 pCt.

0.2176 g getrocknete Substanz lieferten 0.0278 g Wasser und 0.2347 g Kohlensäure = 1.42 pCt. Wasserstoff und 29.42 pCt. Kohlenstoff; berechnet 1.37 pCt. Wasserstoff und 29.57 pCt. Kohlenstoff.

α -Chinolindicyanid, $C_9H_5N(CN)_2$.

Gut getrocknetes α -chinolindisulfonsaures Kalium wird mit der berechneten Menge reinen, trockenen Cyankaliums innig verrieben und das Gemenge der Destillation unterworfen. Das Destillat wird in wenig starkem Alkohol gelöst, woraus das Cyanid in kurzen grau gefärbten Nadeln krystallisirt, die in Wasser unlöslich, ferner in Aether, Benzol und Chloroform schwer, in Säuren und Alkalien leicht

löslich sind und bei 220—222° C. schmelzen. Bei der Verbrennung lieferten 0.1522 g Substanz 0.0416 g Wasser und 0.4105 g Kohlensäure = 3.04 pCt. Wasserstoff und 73.56 pCt. Kohlenstoff; berechnet 2.80 pCt. Wasserstoff und 73.68 pCt. Kohlenstoff.

α -Chinolindicarbonsäure, $C_9H_5N(COOH)_2 + H_2O$.

Man erhält diese Verbindung durch Kochen des Dicyanids mit Natronlauge in einem Kolben, bis die entweichenden Dämpfe eine Reaction auf Ammoniak nicht mehr geben. Der Kolbeninhalt wird dann mit Salzsäure neutralisirt und bis auf ein kleines Volum eingedampft. Die Carbonsäure krystallisirt zugleich mit etwas Kochsalz aus, von dem man sie durch kaltes Wasser trennt; man reinigt sie durch Wiederauflösen in heissem Wasser und Kochen mit Thierkohle und erhält sie dann als feine Nadeln, die in feuchtem Zustande weiss aussehen, getrocknet jedoch eine graue Farbe annehmen. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist die Säure schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 268—270° C.

Analyse:

0.1165 g verloren bei 100° C. 0.009 g = 7.73 pCt. Wasser; berechnet 7.66 pCt.

0.1832 g getrocknete Substanz lieferten 0.0564 g Wasser und 0.4077 g Kohlensäure = 3.42 pCt. Wasserstoff und 60.69 pCt. Kohlenstoff; berechnet 3.23 pCt. Wasserstoff und 60.81 pCt. Kohlenstoff.

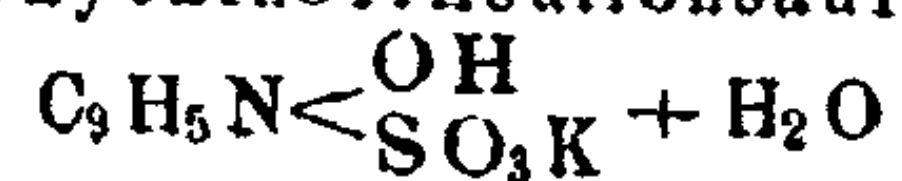
α -Oxychinolinsulfonsäure, $C_9H_5N \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ SO_3H \end{matrix} + H_2O$.

In einer silbernen Schale wurden jedesmal 30 g α -chinolindisulfonsaures Kalium in 250 ccm Wasser gelöst, mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Aetzkali (oder Aetznatron) versetzt und im Luftbade erhitzt. Ueber 100° C. nimmt die Schmelze eine gelbe Farbe an, die allmählich kräftiger wird, und bei 150° C. tritt eine durchgreifende Reaction ein, indem die Schmelze durch die ganze Masse verdickt. Man erhält sie auf dieser Temperatur, bis sie ganz gleichmässig geworden ist, lässt dann etwas erkalten und löst sie in verdünnter Schwefelsäure. Die α -Oxychinolinsulfonsäure ist ausser in Wasser auch in Alkohol löslich. Analyse siehe Diese Berichte XIX, 997.

Aus der Zusammensetzung dieser Säure ist ersichtlich, dass sie zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome besitzt und daher zwei Reihen von Salzen, sogen. saure und basische, zu bilden im Stande sein müsste, je nachdem man eins oder die beiden dieser Atome durch Metall ersetzt. Es gelang auch, die beiden Arten von Salzen darzustellen. Davon sind diejenigen der Alkalien und alkalischen Erden am Besten charakterisirt; mit den Schwermetallen lassen sich nicht gut Salze dieser Säure darstellen, da sie ein starkes Re-

ductionsvermögen besitzt, welches sich hauptsächlich beim Erwärmen kundgibt. So werden Kupfer-, Nickel- und Kobaltlösungen glatt reducirt; mit saurer sowohl als neutraler Silberlösung erzeugt sie in der Kälte eine Gallerte, die selbst nach längerem Stehen nicht krystallinisch wird und beim Erwärmen einen Silberspiegel giebt.

Saures α -oxychinolinsulfonsaures Kalium,



entsteht durch Neutralisiren einer wässrigen Lösung der α -Oxychinolinsulfonsäure mit Kaliumcarbonat und scheidet sich in der Regel in rosa gefärbten krystallinischen Krusten aus; nur selten erhält man gut ausgebildete Krystalle, diese sind dann anscheinend monokline Prismen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

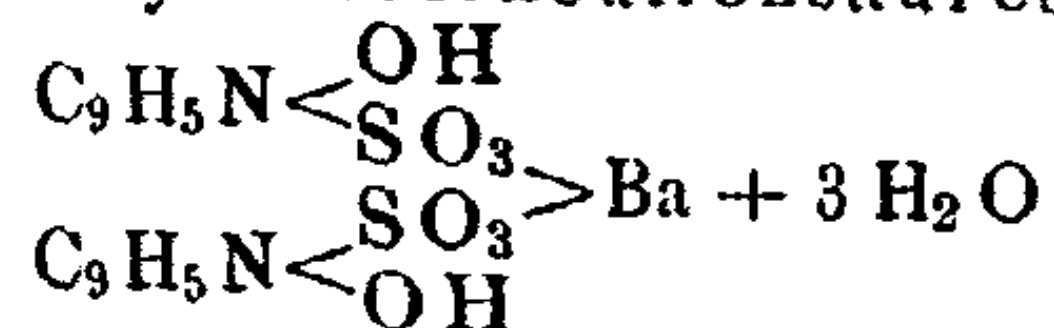
Analyse:

0.331 g verloren bei 150° C. 0.021 g = 6.34 pCt. Wasser; berechnet: 6.40 pCt.

0.331 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.1022 g Kaliumsulfat = 13.86 pCt. Kalium; berechnet: 13.91 pCt.

0.5955 g getrocknete Substanz gaben 0.1985 g Kaliumsulfat = 14.96 pCt. Kalium; berechnet 14.86 pCt.

Saures α -oxychinolinsulfonsaures Baryum,



wird erhalten durch Behandeln einer Lösung von α -Oxychinolinsulfonsäure mit Baryumcarbonat in der Siedehitze; beim Erkalten scheidet sich das Salz als rosa gefärbter, in kurzen feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirender Körper aus; derselbe ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

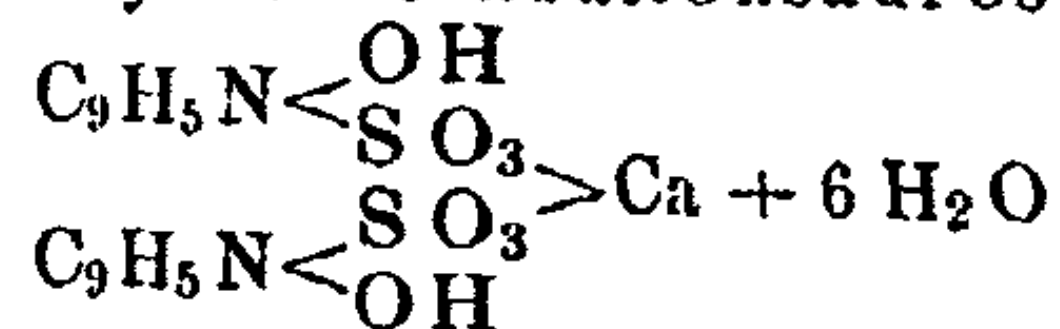
Analyse:

0.8903 g verloren bei 120° C. 0.0758 g = 8.51 pCt. Wasser; berechnet: 8.45. pCt.

0.4885 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.1752 g Barymsulfat = 21.09 pCt Baryum; berechnet: 21.11 pCt.

0.241 g getrocknete Substanz gaben 0.0951 g Baryumsulfat = 23.20 pCt. Baryum; berechnet 23.42 pCt.

Saures α -oxychinolinsulfonsaures Calcium,



bildet sich, ähnlich den vorhergehenden Salzen, durch Neutralisiren einer Lösung von α -Oxychinolinsulfonsäure mittelst Calciumcarbonats

und krystallisirt in kurzen, zu farrenkrautähnlichen Gebilden vereinigten Nadeln, die in feuchtem Zustande gelblichroth aussehen, im trocknen aber eine graue Farbe besitzen. Das Salz ist in Wasser leichter löslich als das Baryumsalz, in Alkohol wie dieses unlöslich.

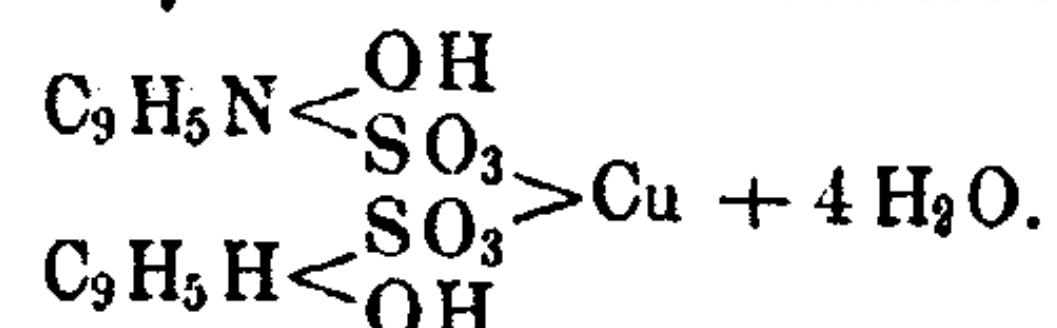
Analyse:

0.7335 g verloren bei 130° C. 0.131 g = 17.79 pCt. Wasser; berechnet: 18.12 pCt.

0.243 g wasserhaltige Substanz gaben 0.0579 g Calciumsulfat = 7.06 pCt. Calcium; berechnet; 6.71 pCt.

0.2685 g getrocknete Substanz lieferten 0.074 g Calciumsulfat = 8.10 pCt. Baryum; berechnet 8.19 pCt.

Saures α -oxychinolinsulfonsaures Kupfer,



Wird eine sehr verdünnte Lösung von α -oxychinolinsulfonsaurem Kalium in der Kälte mit einer ebenfalls verdünnten Lösung eines Kupfersalzes versetzt, so findet nach einiger Zeit eine Umsetzung statt. Erst scheidet sich eine geringe Menge eines gelblich gefärbten krystallinischen Körpers aus und dann folgt das Auskrystallisiren einer anderen grün gefärbten Verbindung in Form von kurzen Nadeln. Es gelang nicht, diese zwei Körper zu trennen, da sie gegen Lösungsmittel gleiches Verhalten zeigten, und ich musste mich aus diesem Grunde darauf beschränken, mechanisch so gut als möglich eine Trennung zu bewerkstelligen. Trotz dieses Uebelstandes gab die Analyse des grünen Salzes Zahlen, die wohl keinen Zweifel darüber aufkommen lassen, dass demselben die obige Formel zukommt.

Analyse:

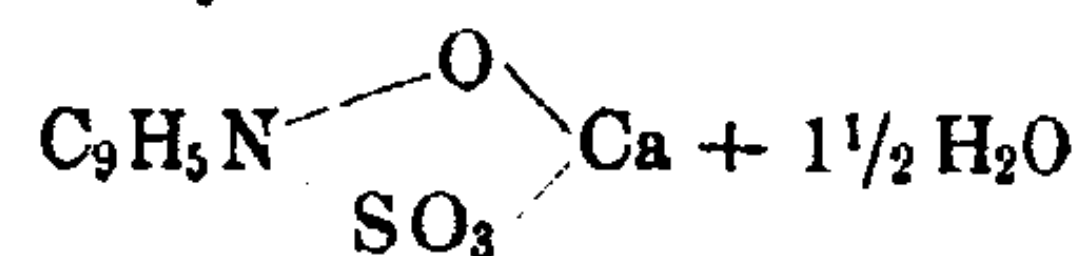
0.6982 g verloren bei 100° C. 0.0842 g = 12.20 pCt. Wasser; berechnet: 12.29 pCt.

0.301 g wasserhaltige Substanz gaben 0.0425 g Kupferoxyd = 11.28 pCt. Kupfer; berechnet: 10.86 pCt.

0.21 g getrocknete Substanz lieferten 0.0335 g Kupferoxyd = 12.74 pCt. Kupfer; berechnet: 12.38 pCt.

Alle bisher besprochenen Salze der α -Oxychinolinsulfonsäure verhalten sich gegen Lakmus neutral; die Folgenden reagiren schwach alkalisch.

Basisch- α -oxychinolinsulfonsaures Calcium,



wird erhalten durch Auflösen von α -Oxychinolinsulfonsäure in kochendem Kalkwasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in kurzen

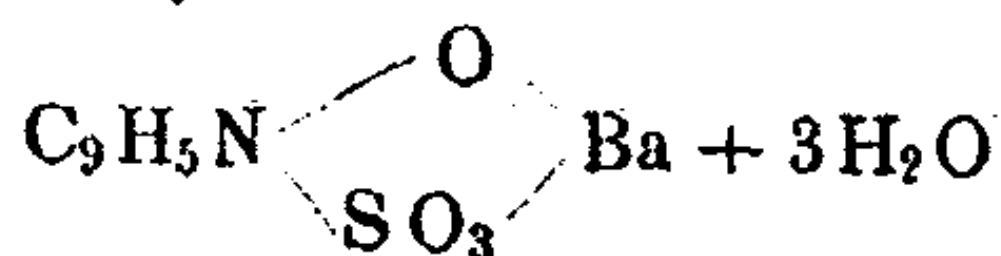
Nadeln, die in feuchtem Zustande hellgelb, in trockenem hellgrau gefärbt sind. In Wasser ist das Salz leicht löslich. An der Luft ist es unbeständig und verliert allmählich sein Krystallwasser. Die über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0.4813 g verloren bei 100° C. 0.0468 g = 9.72 pCt. Wasser; berechnet: 9.31 pCt.

0.4813 g wasserhaltige Substanz gaben 0.2205 g Calciumsulfat = 13.47 pCt. Calcium; berechnet: 13.79 pCt.

0.413 g getrocknete Substanz lieferten 0.209 g Calciumsulfat = 15.06 pCt. Calcium; berechnet 15.21 pCt.

Basisch- α -oxychinolinsulfonsaures Baryum,



stellt man dar durch portionenweises Eintragen von α -Oxychinolinsulfonsäure in kochendes Barytwasser, wobei man darauf zu achten hat, dass die Lösung immer stark alkalisch bleibt. Beim Erkalten geseht dieselbe zu einer Gallerte, aus welcher sich allmählich kurze Nadeln mit gelber Farbe in blumenkohlartigen Gebilden ausscheiden; die Krystallisation schreitet fort durch die ganze Masse bis diese vollständig umgewandelt ist. Das Salz ist in Wasser schwer löslich, an der Luft verändert es sich rasch.

Analyse:

0.4932 g verloren bei 180° C. 0.0617 g = 12.51 pCt. Wasser; berechnet: 13.04 pCt.

0.4932 g wasserhaltige Substanz gaben 0.2814 g Baryumsulfat = 33.56 pCt. Baryum; berechnet: 33.11 pCt.

0.8665 g getrocknete Substanz lieferten 0.5555 g Baryumsulfat = 37.81 pCt. Baryum; berechnet: 38.08 pCt.

Oxydationsproduct der α -Oxychinolinsulfonsäure.

Die α -Oxychinolinsulfonsäure wird von Kaliumpermanganat meist vollständig verbrannt, und andere Oxydationsmittel wie Chromsäure in Eisessig, Chromsäuregemisch u. s. w. scheinen genau so darauf einzuwirken. Einmal jedoch wurde bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, — nach dem Entfernen des Mangansuperoxyds, Neutralisiren des Filtrats mit Essigsäure und Ausfällen der bei der Oxydation entstandenen Schwefelsäure —, eine ganz geringe Menge eines Körpers in Form von kurzen weissen Nadeln erhalten.

Die wenigen Reactionen, welche mit dieser Menge vorgenommen werden konnten, machten es dennoch wahrscheinlich, dass hier eine Pyridindicarbonsäure vorliegt: Die Verbindung enthält Stickstoff,

schmilzt bei 226°–228° C., ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen: 0.143 g lieferten 0.0433 g Wasser und 0.262 g Kohlensäure = 3.37 g Wasserstoff und 49.96 pCt. Kohlenstoff; berechnet 3.00 pCt. Wasserstoff und 50.28 pCt. Kohlenstoff.

Ihrem ganzen Verhalten nach scheint die Verbindung mit der von Hoogewerff und Dorp¹⁾ durch Oxydation von Chinolin aus Steinkohlentheer erhaltenen Chinolinsäure, ($N:CO_2H:CO_2H = 1:2:3$) identisch zu sein. Dies würde zugleich ein Beweis dafür sein, dass die Atomgruppen der hier besprochenen Chinolinderivate sich im Benzolkern befinden.

Aachen, im December 1886.

23. R. Leuckart und E. Bach: Ueber Bornylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Vor einiger Zeit theilten wir²⁾ einige Beobachtungen mit, nach welchen es uns gelungen war, einige aldehyd- und ketonartige Substanzen der aromatischen Reihe in basische Verbindungen, Benzaldehyd in Benzylamin, Benzophenon in Benzhydrylamin überzuführen. Schon damals bemerkten wir, dass auch Campher nach der angegebenen Methode sich zu einem basischen Körper reduciren lässt, dessen Untersuchung uns zur Zeit beschäftigte. Ueber die ersten Resultate derselben erlauben wir uns jetzt kurz zu berichten.

Campher wurde in kleinen Portionen (es ist nicht rathsam mehr als ca. 4 g zu einem Versuche zu verwenden!) mehrere Stunden bei 220–240° mit ca. 1½ bis 2 Theilen Ammoniumformiat im geschlossenen Rohre digerirt. Nach dem Erkalten öffnen sich die Röhren unter starkem Drucke, wobei Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen; ebenso haben sich beträchtliche Mengen Ammoniumcarbonat gebildet. Zu gleicher Zeit aber ist eine zähflüssige Masse entstanden, welche nach dem Waschen mit Wasser bald fest wird. Dieselbe kann durch Destillation mit Wasserdampf, oder auch durch directes Fractioniren von unverändert gebliebenem Campher getrennt werden und

¹⁾ Diese Berichte XII, 747.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2128.

wird so rein erhalten. Sie siedet unzersetzt zwischen 290—300° oder krystallisirt aus heissem Wasser in schönen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 60—61°. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Analyse ergaben:

0.2600 g derselben 0.6941 g Kohlensäure = 0.1893 = 72.80 pCt. Sauerstoff und 0.2520 g Wasser = 0.0280 g Wasserstoff = 10.76 pCt.

Ferner lieferte 0.1440 g bei 17° und 744 mm Druck 9.5 ccm Stickstoff = 0.0108 g = 7.50 pCt.

Für eine Verbindung $C_{11}H_{19}NO$

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 72.92 | 72.80 pCt. |
| H | 10.50 | 10.76 » |
| N | 7.73 | 7.50 » |

Ueber die Natur der Verbindung giebt ihr Verhalten zu Salzsäure Aufschluss. Beim Kochen mit diesem Reagens geht sie allmählich in Lösung und liefert hierbei das Chlorhydrat einer Base, $C_{10}H_{19}N$. Dieselbe, mit Aetzkali ausgeschieden, lässt sich mit Aether leicht anfnehmen. Nach dem Trocknen mit festem Aetzkali wurde dieser ätherische Auszug der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 199—200° geht dann ein constant siedender Körper über, welcher beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 158—160°. Diese Substanz erinnert in ihren physikalischen Eigenschaften sehr an Campher, ist wie dieser spröde, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich reichlich, ist leicht mit Wasserdampf flüchtig und hat einen specifischen an Campher, zugleich aber auch an Piperidin erinnernden Geruch. In Wasser fast unlöslich, löst sie sich leicht in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln.

Mit verdünnten Säuren bilden sich leicht lösliche Salze, selbst Kohlensäure wird aus der Luft begierig aufgenommen. Die wässrige Lösung bläut rothes Lackmuspapier stark.

Die Analyse lieferte nicht ganz scharf auf die Formel $C_{10}H_{19}N$ stimmende Zahlen indem

0.2007 g Substanz bei 22° und 744 m Druck 15.8 ccm feuchter Stickstoff = 0.0175 g = 8.7 pCt. lieferten,

während für diese Verbindung sich

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 9.15 | 8.7 pCt. |

Indessen ist dieses Resultat auf die ungemein starke Flüchtigkeit der Verbindung, andererseits auf die leichte Bildung des Carbonates zurückzuführen, da die angegebenen Derivate mit der angegebenen Formel gut übereinstimmen. Zudem wurde das Moleculargewicht der

Verbindung durch die Dampfdichte controlirt. Im Thymoldampf nach V. Meyer's Methode lieferten:

0.0234 g bei 12 g und 735 mm Druck = 3.6 ccm Luft.

Hieraus ergibt sich:

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_{19}N$ |
|---|----------|--------------------------|
| M | 5.5 | 5.3 pCt. |

Wie der Campher selbst, ist auch dieses Derivat optisch activ, dreht jedoch, was uns besonders bemerkenswerth erscheint, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Bei einer 12.5procentigen alkoholischen Lösung beobachteten wir eine Ablenkung um $3^{\circ} 47' 15''$ für polarisirtes Natriumlicht, bei einer Länge der Röhre von 20 cm.

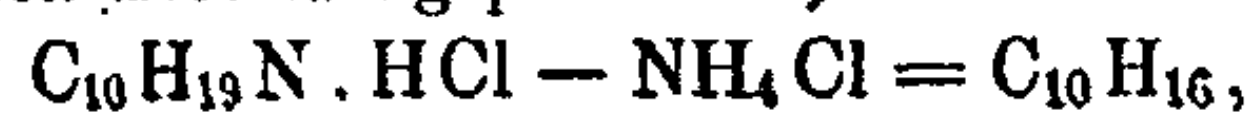
Hieraus berechnet sich die wahre spec. Rotation

$$\alpha_D = -18^{\circ} 35' 41''.$$

Die Verbindung ist durch ungemein stark basische Eigenschaften wie bereits erwähnt charakterisirt. In Anbetracht dessen und ferner ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise schlagen wir für dieselbe den Namen Bornylamin vor. Die Zusammensetzung der Salze lässt zunächst diese Verbindung als einsäurige Base erkennen.

Bornylaminchlorhydrat, $C_{10}H_{19}N \cdot HCl$,

lässt sich am leichtesten beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base gewinnen; es scheidet sich hierbei in Form von kleinen weissen Nadeln aus, welche bei ca. 280° unter Zersetzung schmelzen. Auch bei längerem Kochen der wässrigen Lösung tritt allmählich eine Zersetzung ein, indem geringe Mengen eines Oeles sich abscheiden. Vermuthlich bildet sich hiebei Campher, resp. dessen Zersetzungsproducte¹⁾



welche man durch Ausschütteln mit Aether leicht entfernen kann. In dieser Weise stellen wir aus dem Rohproduct der Einwirkung von Ammoniumformiat auf Kampher durch Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler direct das Chlorhydrat dar, extrahiren nicht basische Producte mit Aether und reinigen die Base selbst durch fractionirte Destillation. Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser; bei der Analyse lieferten:

0.1960 g 0.1502 g Chlorsilber = 0.0371 g = 18.95 pCt. Chlor, während 0.1285 g bei 11° und 763 mm 7.9 Chlorstickstoff = 0.0094 g = 7.36 pCt. gaben.

| | Ber. für $C_{10}H_{20}Cl$ | Gefunden |
|----|---------------------------|------------|
| Cl | 18.73 | 18.95 pCt. |
| N | 7.38 | 7.36 » |

¹⁾ conf. Wallach, Ann. chem. pharm. 230, 234.

Auch das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, lieferte mit dieser Formel übereinstimmende Resultate. Das Salz ist leicht in heissem Wasser oder Alkohol löslich und bildet schön goldgelbe Blättchen.

0.2217 g desselben lieferten 0.0606 Platin = 27.33 pCt.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Pt | 27.19 | 27.33 pCt. |

Bornylaminchlorhydratquecksilberchlorid, $(C_{10}H_{17}NH_2HCl)_2HgCl_2$, bildet sich beim Fällen der Chlorhydratlösung mit Quecksilberchlorid; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt es sich reinigen.

Das saure Bornylaminsulfat, $C_{10}H_{19}N \cdot H_2SO_4$, bildet sich beim Zusammenbringen berechneter Mengen titrirter Schwefelsäure und Base. Beim Verdunsten im Vacuum scheidet es sich in rhombischen Tafeln ab, welche leicht löslich sind. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt wie beim Chlorhydrat Zersetzung ein.

0.1085 g gaben 0.1085 g $BaSO_4 = 0.0141 g = 13.02$ pCt. Schwefel.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| S | 12.75 | 13.02 pCt. |

Ausser diesen Salzen haben wir ferner eine Reihe von Säurederivaten der Base dargestellt und untersucht.

Formylbornylamin, $C_{10}H_{17}NH \cdot HCO$, bildet sich beim Zusammenbringen der Base mit wasserfreier Ameisensäure oder beim kurzen Erhitzen des Chlorhydrats mit Natriumformiat. Die Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugt, liefert beim Erkalten farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 61° . Dieselben, so synthetisch aus der Base dargestellt, sind in jeder Beziehung identisch mit dem Reactionsproducte, wie es bei der Einwirkung von Campher auf Ammoniumformiat gewonnen wird. Dasselbe stellte demnach wesentlich die Formylverbindung der Base $C_{10}H_{19}N$, Formylbornylamin, dar.

0.1440 g der synthetisch dargestellten Verbindung lieferten 9.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 744 mm Druck: entsprechend $0.0118 g = 7.5$ pCt. Stickstoff.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| N | 7.73 | 7.50 pCt. |

Acetylbornylamin, $C_{10}H_{17}NH \cdot COCH_3$, bildet sich beim Zusammenbringen der ätherischen Lösung der Base (2 Moleküle) mit Acetylchlorid (1 Molekül) in Aether gelöst. Als bald scheidet sich das salzsaure Salz als schneeweisse Masse aus, während das ätherische Filtrat nach dem Verdunsten die Acetverbindung liefert. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt sie farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 141° dar; fast unlöslich Ligroin.

0.1628 g gaben bei 15° und 743 mm Druck 10.3 ccm feuchten Stickstoff = $0.0118 g = 7.24$ pCt.

| | | |
|---|-----------|-----------|
| | Berechnet | Gefunden |
| N | 7.18 | 7.24 pCt. |

In analoger Weise wurde Benzoylbornylamin,
 $C_{10}H_{17}NH \cdot CO C_6H_5$,
dargestellt; aus heissem Alkohol bildet es schöne, farblose Blättchen,
welche bei 131° schmelzen, in verdünntem Alkohol schwer, in Wasser
nicht löslich sind; ebenso in kaltem Ligroin.

0.1135 g gaben 5.3 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 742 mm = 0.0062 g
= 5.46 pCt.

| | | |
|---|-----------|-----------|
| | Berechnet | Gefunden |
| N | 5.45 | 5.46 pCt. |

Auch einige Harnstoffderivate der Bornylverbindung sind unter-
sucht worden.

Bornylharnstoff, $CO \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NHC_{10}H_{17} \end{matrix}$, bildet sich beim Kochen
des Chlorhydrats mit isocyan-saurem Kali. Beim Erkalten der wäss-
rigen Lösung scheiden sich farblose Nadeln ab, welche bei 164°
schmelzen, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0.1152 g gaben 14.1 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 760 m entsprechend
0.0164 g = 14.27 pCt. Stickstoff.

| | | |
|---|-----------|------------|
| | Berechnet | Gefunden |
| N | 14.28 | 14.27 pCt. |

In ätherischer Lösung vereinigt sich Bornylamin äussert energisch
mit Isocyan-säureäthern. So bildet sich mit Methylisocyanat Bornyl-

methylharnstoff, $CO \begin{matrix} \nearrow NHCH_3 \\ \searrow NHC_{10}H_{17} \end{matrix}$, vom Schmelzpunkt 200° ; Blätt-
chen, in Wasser und verdünntem Alkohol beim Kochen leicht löslich;
ebenso in Aether.

0.1726 g gaben 19.6 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 751 m = 0.0229 g
= 13.26 pCt.

| | | |
|---|-----------|------------|
| | Berechnet | Gefunden |
| N | 13.29 | 13.26 pCt. |

Bornylphenylharnstoff, $CO \begin{matrix} \nearrow NHC_6H_5 \\ \searrow NHC_{10}H_{17} \end{matrix}$, wurde ebenfalls
beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen Base und Phenylcyanat
in ätherischer Lösung erhalten. Momentan tritt die Vereinigung beider
Componenten ein, indem sich silberglänzende Blättchen ausscheiden.
Aus heissem verdünnten Alkohol bildet der Harnstoff feine Nadeln,
welche in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, schwierig
in kaltem, sowie in Aether sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 248° ,
wobei Zersetzung eintritt.

0.0910 g gaben 8.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 744 m, entsprechend 0.0097 g = 10.55 pCt. Stickstoff.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 10.30 | 10.55 pCt. |

Bornylphenylthioharnstoff, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_{10}\text{H}_{17} \end{matrix}$, stellt farblose

lanzettförmige Nadeln dar vom Schmelzpunkt 170°, welche die gewöhnlichen Lösungsverhältnisse zeigen, in Ligroin fast unlöslich sind, und beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen Phenylsenföls und Bornylamin in Aether gelöst, entstehen.

0.1286 g gaben 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 745 mm Druck, entsprechend 0.0124 g = 9.81 pCt. Stickstoff.

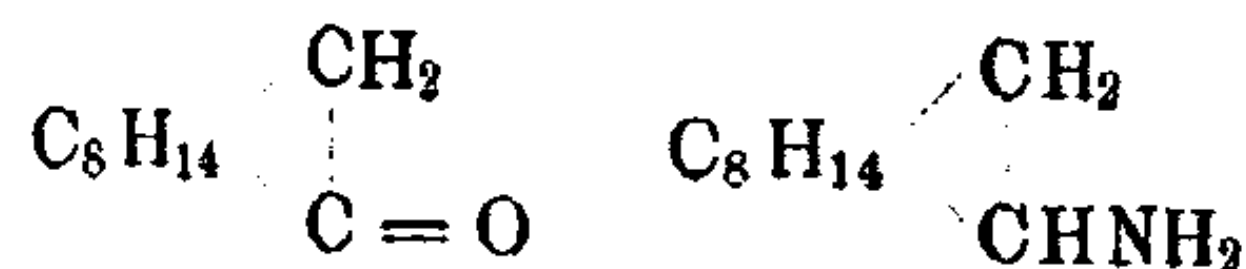
| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| N | 9.72 | 9.81 pCt. |

Durch diese Beobachtungen, welche die freie Base sowohl als auch ihre Derivate gestatten, ist das Bornylamin als einsäurige Basis genügend charakterisirt, und andererseits ist nach seiner Bildungsweise aus Campher in Analogie mit der Benzylamin- bzw. Benzhydrylaminbildung aus Benzaldehyd bzw. Benzophenon, ferner in Anbetracht seiner Moleculargrösse die Auffassung als primäre Basis $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$ wohl gerechtfertigt. In Uebereinstimmung hiermit zeigt es auch in ausgezeichneter Weise die Carbylaminreaction mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge. Ferner scheint fest zu stehen, dass bei der Bildung der Verbindung aus Campher, die dieser Substanz eigenthümliche Atomgruppierung erhalten geblieben ist, zumal, wie wir beobachtet haben, Campher resp. ächte Campherderivate von der Base ausgehend, zurück erhalten werden können. In dieser Beziehung scheint mir daher bemerkenswerth, dass Bornylamin durch keine einzige derjenigen Farbenreactionen ausgezeichnet ist, wie sie für aromatische Amidverbindungen so charakteristisch sind; so tritt z. B. bei der Oxydation selbst bei Gegenwart von Paratoluidin keine Spur von Farbenerscheinung ein. Andererseits aber ist für die Frage nach der Constitution der Verbindung von grossem Interesse, dass bereits früher eine isomere basische Verbindung von Campher ausgehend erhalten wurde. Goldschmidt¹⁾ stellte mit seinen Mitarbeitern Koreff und Schulhof durch Reduction des Campheroximanhydrides $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$, welches er demgemäss als Säurenitril auffasst, die Base $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$, Camphylamin, dar. Dasselbe ist unzweifelhaft isomer mit dem von uns erhaltenen Bornylamin, wenn es auch, namentlich in seinen physikalischen Eigenschaften, manche Aehnlichkeit mit unserer Verbindung aufzuweisen hat.

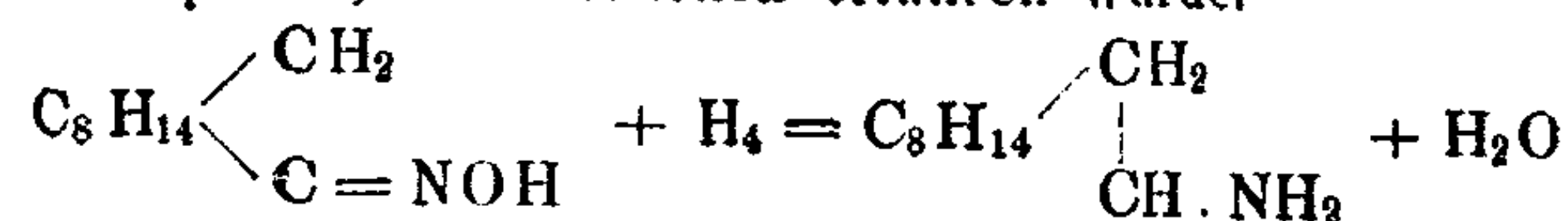
Durch den Schmelzpunkt 160°, während Camphylamin bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit darstellt, sind beide Verbin-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3297 und XIX, 708.

dungen wohl von einander unterschieden; und andererseits sind auch sämtliche Derivate des Bornylamines durch wesentlich höhere Schmelzpunkte den entsprechenden Camphylaminderivaten gegenüber ausgezeichnet. Bestand demnach kein Zweifel über die Isomerie der zwei Verbindungen, so war es von Interesse, über die Natur beider einen Anhalt zu gewinnen. Bornylamin entsteht, indem das Carbonylsauerstoffatom des Camphers durch die Bestandtheile eines Moleküles Ammoniak substituiert ist.



Wenn andererseits Camphylamin durch Reduction von Campheroximanhydrid gebildet wird, so war zu erwarten, dass bei einer eventuellen Reduction von Campheroxim selbst Bornylamin entstehen könnte, indem die Oximidogruppe, ohne die Bestandtheile von Wasser vorher abzuspalten, eine Reduction erfahren würde.



Von diesem Gesichtspunkte versuchte der Eine von uns (L.) die Darstellung des Bornylamins durch Reduction von Campheroxim. Nach den bisherigen Beobachtungen gelingt es nicht, Oximverbindungen in zugehörige Amine überzuführen, während nach den Untersuchungen von Tafel¹⁾ die entsprechenden Phenylhydrazinverbindungen sich leicht reduciren lassen. Lag der Grund dieses Nichtgelingens der Reduction, wie bisher angenommen wird, an einer leichten Spaltung der Oxime, so versprach der Versuch bei Campheroxim insofern Erfolg, als dasselbe namentlich Säuren gegenüber, wie die Beobachtungen von Nägeli²⁾ zeigen, durch eine besondere Beständigkeit ausgezeichnet ist. Bei dem Versuche, dementsprechend eine Reduction in saurer Lösung (Essigsäure, Salz-, resp. Schwefelsäure kamen zur Verwendung) mittelst Zinn oder Zink zu erzielen, resultirte jedoch als fast ausschliessliches Reactionsproduct Campheroximanhydrid, welches so leicht darzustellen ist, und nur ganz minimale Mengen Camphylamin konnten nebenbei erhalten werden, welche durch weitere Reduction des primär gebildeten Anhydrides gebildet waren und durch den Schmelzpunkt des Phenylthioharnstoffes (118° nach Goldschmidt) identificirt werden konnten. Die Neigung von Campheroxim in saurer Lösung in sein Anhydrid überzugehen ist so gross, dass bei seiner Darstellung aus salzsaurem Hydroxylamin und Campher in beträchtlichen Mengen Anhydrid als Nebenproduct auftritt. Zinkstaub in alkalischer Lösung liess Campheroxim selbst bei tagelangem Kochen unverändert, und

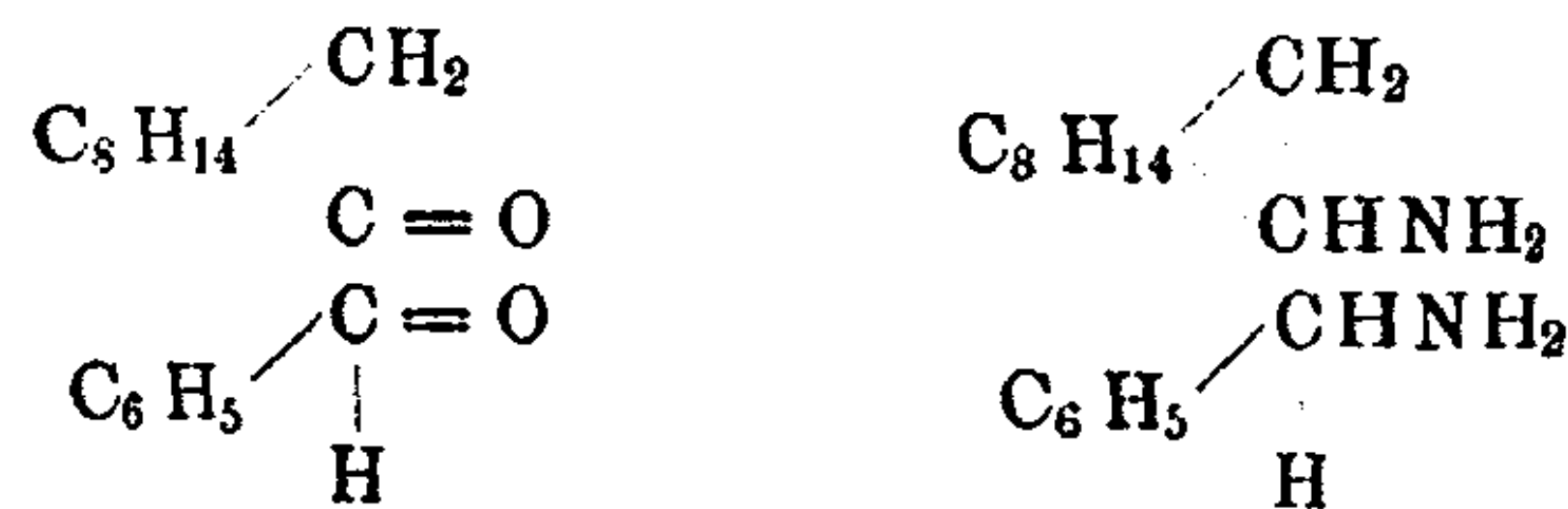
¹⁾ Diese Berichte XIX, 1924.

²⁾ Diese Berichte XVI, 498.

ebensowenig konnte bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung eine Reaction erzielt werden. Im Begriff, den Reductionsversuch mit letzterem Reagens in essigsaurer Lösung nach der Vorschrift von Tafel zu wiederholen, theilte mir Herr Prof. V. Meyer mit, dass es H. Goldschmidt gelungen sei, Acet- und Aldoxime in zugehörige Amine nach dieser Methode überzuführen, und aus dem mir soeben zugehenden Hefte der Berichte¹⁾ ersehe ich, dass sich auch zur Reduction des Campheroximes das Verfahren zu bewähren scheint.

Ich habe in Folge dessen den Versuch um so weniger ausgeführt, als es mir auch nach einer anderen Methode gelungen war, meine Ansicht zu prüfen. Campheroxim lässt sich nämlich bei Anwendung von Natrium und Alkohol in eine Base $C_{10}H_{19}N$ überführen und diese so erhaltene Verbindung hat sich als identisch mit dem von mir dargestellten Bornylamin erwiesen. Allerdings bleibt bei dieser Reaction immer ein Theil des Oximes unverändert, indessen lässt sich durch das charakteristische Phenylthioharnstoffderivat (Schmelzpunkt 170°) die Identität beider verschieden erhaltenen Verbindungen aufs Bestimmteste nachweisen. Die geringe Ausbeute an Bornylamin scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass bei den sauren Eigenschaften des Campheroximes die gebildete Natriumverbindung nur schwierig, selbst bei der lebhaftesten Wasserstoffentwicklung, reducirt werden kann, so dass z. B. durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung kaum eine Einwirkung bewirkt wird.

Nach dieser letzten Bildungsweise unterliegt es aber auch kaum noch einem Zweifel, dass Bornylamin zu Campher in demselben Verhältniss steht, wie Benzylamin zum Benzaldehyd

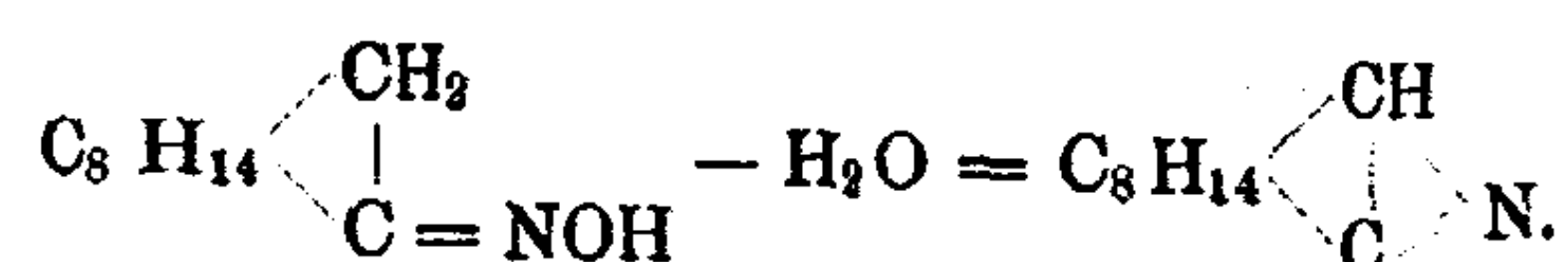


und nur die Beziehungen von Camphylamin zu Campher bleiben noch unentschieden. Ohne schon jetzt auf diese Frage eingehen zu wollen, erlaube ich mir die Ansicht auszusprechen, dass Bornyl- bzw. Camphylamin nahe mit einander verwandte — wahrscheinlich stellungs- isomere — Verbindungen darstellen. Entspricht der Campher wirk-

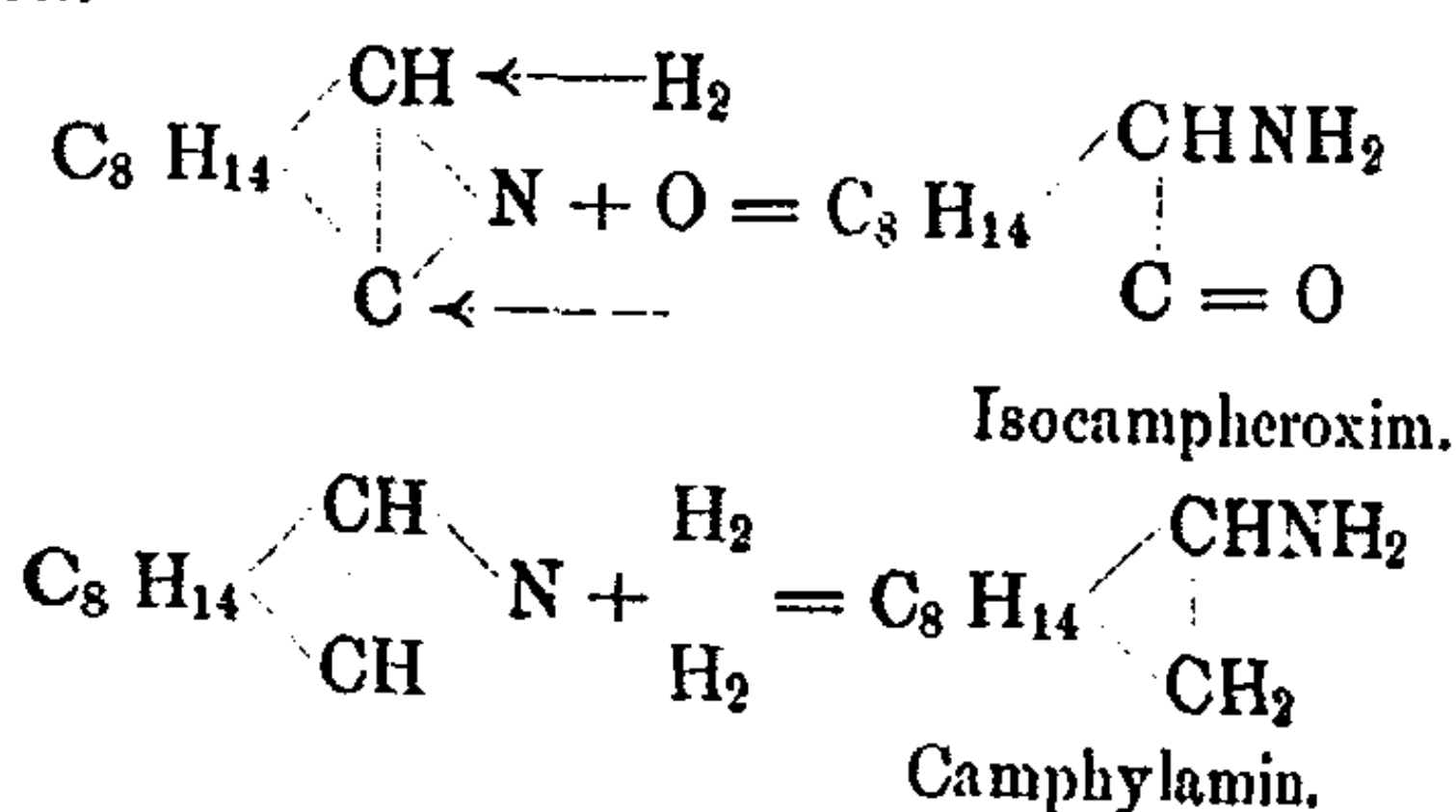
lich der Ketonformel $C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ | \\ C=O \end{array}$, für seine Aldehydnatur lässt sich nur wenig anführen, — so scheint er mir andererseits befähigt, namentlich bei Einwirkung elektronegativer Elemente, in Derivate

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3232.

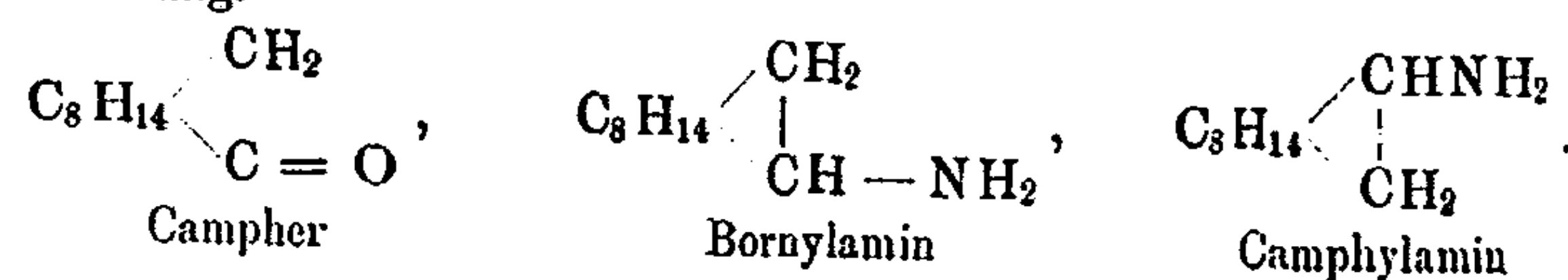
der tertiären Verbindung $C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CH \\ || \\ C.OH \end{array}$ übergehen zu können; in ähnlicher Weise, wie Phloroglucin sich als sekundäre wie auch als tertiäre Form verhalten kann. Monobromcampher z. B. stellt unzweifelhaft ein Derivat der tertiären Form $C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CH \\ || \\ C.OBr \end{array}$ ¹⁾ dar. Dasselbe labile Wasserstoffatom aber kann bei Gegenwart von elektronegativen Atomgruppen ²⁾, wie das Aldehydwasserstoffatom der Aldoxime, mit der Oximidhydroxylgruppe des Campheroximes als Wasser austreten, unter Bildung des Anhydrides, des ersten Repräsentanten der Gruppe der Metanitrile.



Eine derartige Verbindung aber braucht ebensowenig basische Eigenschaften zu besitzen ³⁾, wie dem Aethylenoxyd z. B. saure Eigenschaften zukommen, wird sich vielmehr seinen chemischen Reaktionen nach den Säurenitrilen eng anschliessen. In dieser Beziehung sind besonders charakteristisch die Additionsreaktionen, welche in dem Sinne vorwiegend verlaufen werden, dass bei der doppelten Bindung zunächst die Lockerung der Affinitäten erfolgen wird. Die Bildung von Campholensäureamid (Isocampheroxim) bzw. Camphylamin findet dann aber statt, indem diese Verbindungen im Sinne der Formeln gebildet werden.



Die Isomerie von Camphylamin findet dann ihre ungezwungene Erklärung.

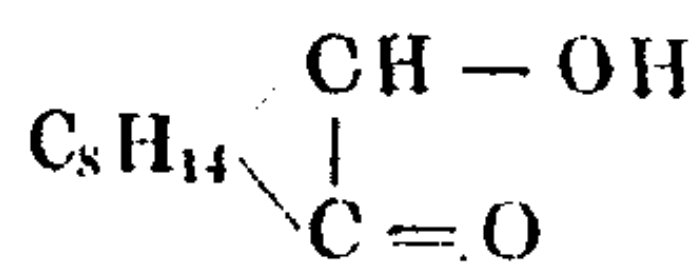


¹⁾ Vergl. Schiff, Diese Berichte XIV, 1377.

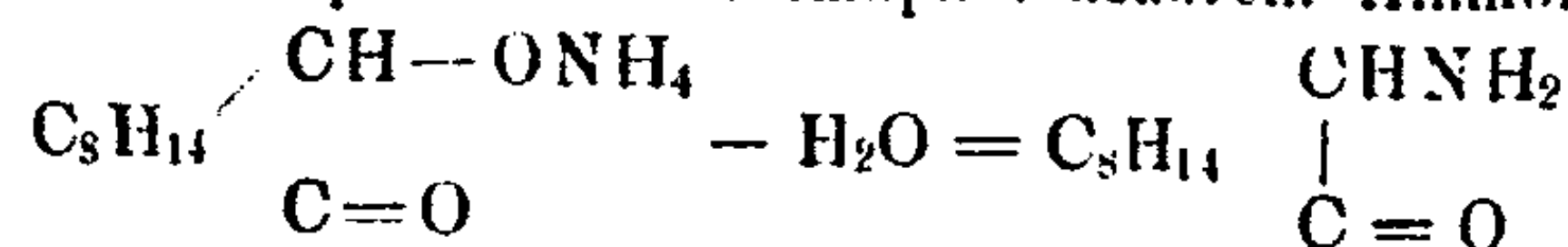
²⁾ In dieser Beziehung vergleiche man auch das Verhalten des Phenylhydrazinderivates vom Campher gegen Salzsäure, Diese Berichte XIX, Ref. 553.

³⁾ Vergl. Goldschmidt, diese Berichte XVII, 2718.

Ferner aber würde, da Campholensäure und Oxycampher, wie Kachler und Spitzer¹⁾ nachgewiesen haben, identisch sind, dieser Verbindung die Formel



zukommen. Gegen diese Auffassung scheint mir die Möglichkeit der Bildung von Isocampheroxim aus campholensaurem Ammoniak



weniger ins Gewicht zu fallen²⁾, als für dieselbe die negativen Resultate sprechen, welche Zürrer erhalten hatte, bei seinen Versuchen, Campholensäure als Carboxylverbindung direkt zu charakterisiren. Bei letzterer Auffassung aber, eine Annahme, welche für Campher, Campholensäure, Isocampheroxim und Camphylamin die Formeln

$\text{C}_9\text{H}_{15} - \text{CHO}$, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{COOH}$, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CONH}_2$, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CH}_2 - \text{CNH}_2$, zur Folge hat, scheint mir die Isomerie von Camphylamin mit Bornylamin in Anbetracht der Bildung der letzteren aus Campheroxim $\text{C}_9\text{H}_{15} - \text{CH} = \text{NOH}$, andererseits aber bei den augenscheinlich nahen Beziehungen beider Verbindungen, nur schwierig zu erklären.

Es versteht sich von selbst, dass diese Anschauungen noch der nöthigen Unterlagen bedürfen, und werden weitere Versuche darauf abzielen, denselben die erforderliche Stütze zu verleihen.

Im Anschluss hieran bemerke ich, dass Formylbornylamin bezw. Bornylamin nicht die einzigen Reactionsproducte der Einwirkung von Ammoniumformiat auf Campher darstellen. Bei der Destillation der Rohbase resultiren weiter geringe Mengen sehr hoch siedender basischer eigenthümlich riechender Substanzen. Dieselben stellen vermuthlich Dibornyl- eventuell Tribornylamin dar. Ich werde dieselben näher charakterisiren, sobald grössere Mengen derselben gesammelt sind.

Gleichzeitig sei bemerkt, dass ich, wie bereits früher³⁾ mitgetheilt, meine Versuche auch auf Carvol ausgedehnt und hierbei ein Carvylamin erhalten habe, welches vermuthlich mit derjenigen Verbindung identisch ist, welche Goldschmidt⁴⁾ bei der Reduction von Carvoxim aufgefunden hat; ich hoffe bald über diese Base berichten

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2400.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2718.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2228.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2128.

zu können, dieselbe stellt eine Flüssigkeit dar, welche über 200° unzersetzt siedet, stark basisch reagirt, sich begierig mit Kohlensäure der Luft verbindet und durch einen eigenthümlichen Geruch charakterisirt ist.

Göttingen. den 11. Januar 1887.

24. R. Leuckart: Ueber Carveol, Borneol und Menthol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die Mittheilung von H. Goldschmidt¹⁾, dass denselben zur Zeit eine Untersuchung von Carvol bezw. Carvylamin beschäftige, veranlasst mich zu der Bemerkung, dass ich, im Anschluss an meine Versuche über Campher, einige Beobachtungen über Carvol gemacht habe, welche ich im Begriffe bin, mit Herrn Lampe weiter zu verfolgen. Abgesehen von Carvylamin (vergl. meine Mittheilung in diesem Heft) habe ich zunächst den dem Carvol zugehörigen Alkohol dargestellt. Derselbe entsteht analog dem Borneol bei der Reduction von Carvol, mittels Natrium und Alkohol. Derselbe, mit dem Namen Carveol bezeichnet, ist durch einen specifischen, von dem des Carvols durchaus verschiedenen Geruch ausgezeichnet und siedet unzersetzt bei 218—220°. Die Alkoholnatur dieser bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich zähflüssigen Substanz lässt sich, namentlich dem Carvol gegenüber, durch ihre Reactionsfähigkeit mit Säurechloriden leicht feststellen. Der Essigäther, wie die Benzoylverbindung sind ebenfalls flüssige Körper. Ferner bildet Carveol beim kurzen Stehen in der Kälte mit Phenylcyanat ein aus Alkohol in schönen feinen Nadeln krystallisirendes Phenylurethan.

0.4110 g Substanz ergaben 19.5 ccm feuchten Stickstoff bei 7° und 755 mm Bar. entsprechend 0.0234 g = 5.33 pCt.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| N | 5.17 | 5.33 pCt. |



Dasselbe schmilzt bei 84°, ist in heissem Alkohol leicht löslich, schwer dagegen in Aether und Ligroin.

¹⁾ Diese Berichte XIX. 3232.

Die Bildung derartiger Urethane scheint überhaupt geeignet, auch die Campherderivate auf einen eventuellen Gehalt an Hydroxylgruppen zu prüfen, da diese Körper soweit ich beobachtet habe, sich eventuell leicht bilden und durch eine besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind.

Borneol verbindet sich dementsprechend mit Carbanil fast momentan zu dem in Nadeln krystallisirenden Bornylphenylurethan, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_{10}\text{H}_{18} \end{matrix}$; dasselbe schmilzt bei 133° unzersetzt, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwierig nur in kaltem Ligroin und Alkohol.

Analog bildet sich durch Vereinigung von Menthol mit Phenylcyanat Menthylphenylurethan, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_{10}\text{H}_{17} \end{matrix}$, welches in prachtvoll seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 111° aus heissem Alkohol erhalten wird. Es verhält sich der Bornylverbindung völlig analog.

Gestattet so die Möglichkeit der Vereinigung von Carveol, Borneol und Menthol mit Phenylcyanat den sicheren Schluss auf die Anwesenheit der Hydroxylgruppe¹⁾ in diesen Verbindungen, so geben andererseits Carvol sowohl als Campher durch ihr Verhalten zu erkennen, dass sie sich wenigstens Phenylcyanat gegenüber nicht als hydroxylierte Verbindungen verhalten können²⁾. Selbst bei monatelangem Stehen einer Mischung beider Componenten findet keine Vereinigung statt, nur ganz allmählich scheidet sich eine feste hochschmelzende Substanz aus, welche sich als Diphenylharnstoff erwies (Schmelzpunkt 236° und übrige charakteristische Reactionen). Derselbe hat sich durch Aufnahme von Wasser seitens des Phenylcyanates gebildet, eine Reaction, welche sich binnen Kurzem vollziehen lässt, wenn Carvol bzw. Campher mit Phenylcyanat stärker zusammen erhitzt werden. Es findet eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure hierbei statt, indem Phenylcyanat die Bestandtheile eines Moleküles Wasser aufnimmt.

Ebenso verläuft die Reaction, wenn Carveol nicht wie oben erwähnt bei gewöhnlicher, sondern höherer Temperatur mit Phenylcyanat zusammengebracht wird. Ebenso wenig wie Campher vermag auch Monobromcampher ein Urethan zu bilden, während derselbe andererseits auch nicht befähigt ist, wie Goldschmidt bereits beobachtet hat und ich bestätigen kann,

¹⁾ Auch Campheroxion reagirt heftig mit Phenylcyanat. Die entstandene Verbindung stellt einen dicken Syrup dar, welcher bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

²⁾ Vergl. meine Mittheilung in diesem Heft.

mit Hydroxylamin in Reaction zu treten. Allerdings hat Balbiano¹⁾ ein eigenthümlich constituirtes Phenylhydrazinderivat dargestellt. In dieser Richtung gedenke ich namentlich auch die Campholensäure zu prüfen, während ich mir andererseits auch eine ausführliche Untersuchung des Carveols durch diese kurze Mittheilung vorbehalten haben möchte.

Göttingen, den 12. Januar 1887.

25. Melchior Römer: Ueber die Nitrirung der
α-Thiophensäure.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Nitro-α-Thiophensäure, $C_4H_2S \begin{matrix} < COOH \\ < NO_2 \end{matrix}$

Trägt man α-Thiophensäure in kleinen Portionen in concentrirte Salpetersäure ein, die auf etwa 50° erwärmt ist, so tritt unter schwacher Rothfärbung sofortige Lösung ein. Zur Vollendung der Nitrirung hält man die Lösung 5–10 Minuten lang in schwachem Sieden. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit giesst man diese in kaltes Wasser, wodurch sich ein Theil der Nitrosäure in Form von Oeltröpfchen abscheidet, die man sammt dem in Wasser gelösten Reste durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether gewinnt.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die rohe Nitrosäure als ein braurothes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird dasselbe mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Wassers gekocht, die Lösung erkalten gelassen und dann vom ungelösten Oele abfiltrirt. Nach längerer Zeit erhält man dann lange farblose oder schwach gelblich gefärbte Nadeln, denen sich bald kurze, farblose Nadelbüschel beigesellen. Tritt dies ein, so filtrirt man die ausgeschiedenen Krystalle schnell ab und benutzt die Mutterlange dazu, einen neuen Theil des zum ersten Male nicht gelösten Oeles umzukrystallisiren. Diese Nadelmodification der Nitrothiophensäure schmilzt bei 145–146° und ihre Analyse ergab:

0.1234 g Substanz gaben bei 16° und 746 mm Barometerstand 9 cem Stickstoff.

¹⁾ Diese Berichte XIX, Ref. 553.

| | | |
|--|------|-----------|
| Berechnet für $C_4H_2S \begin{smallmatrix} COOH \\ NO_2 \end{smallmatrix}$ | | Gefunden |
| N | 8.09 | 8.34 pCt. |

Diese Säure löst sich leicht in Alkohol und die Lösung giebt mit einer Spur Natronlauge versetzt, wie das Dinitrothiophen, eine prachtvoll fuchsinrothe Färbung, die auf Zusatz einer grösseren Menge von Natronlauge wieder verschwindet.

Versetzt man eine heisse, wässrige Lösung der Säure mit einer ebenfalls heissen Silbernitratlösung, so scheidet sich beim Erkalten das Silbersalz der Nitrosäure in Form farbloser Nadelchen ab.

Das trockene Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.1346 g Substanz gaben 0.0513 g Silber.

| | | |
|---|-------|------------|
| Berechnet für $C_4H_2S \begin{smallmatrix} COOAg \\ NO_2 \end{smallmatrix}$ | | Gefunden |
| Ag | 38.56 | 38.14 pCt. |

Kocht man das Silbersalz mit Jodäthyl und Alkohol, so erhält man den Aethyläther der Säure in Form farbloser Nadelchen, die durch Sublimation gereinigt bei 70—71° schmelzen.

Das Kupfersalz der Säure, durch Mischen einer heissen Lösung der Säure mit heisser Kupfersulfatlösung erhalten, bildet blaugrüne, wasserhaltige Prismen.

Behandelt man die rohe Nitrosäure, wie oben beschrieben, mit dem gleichen Lösungswasser, so gesellen sich den eben beschriebenen Nadeln neben untergeordneten Mengen der schon erwähnten Büschel nicht unbedeutliche Mengen von derben, braurothen, messbaren Krystallen bei, die durch Auslesen mit der Pincette ohne Schwierigkeit leicht rein erhalten werden können.

Ihre Analyse ergab, dass auch sie eine Mononitrothiophensäure darstellen.

Trotzdem ihr Aeusseres von dem der zuerst beschriebenen Säure so durchaus verschieden ist und ihr Schmelzpunkt bei weitem niedriger, nämlich bei 125° liegt, so ist diese Säure doch kein wirkliches Isomeres der erstern, sondern nur eine andere Modification jener, was aus folgenden Thatsachen hervorgeht:

Krystallisirt man die derben Krystalle aus Wasser um, so gehen sie unter Umständen vollständig in die Nadelmodification über, mindestens aber erhält man neben den derben Krystallen eine nicht unbedeutliche Menge der Nadeln.

Andererseits gehen die Nadeln bei längerem Stehen unter Wasser in die derbe Modification über, so dass hier ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei den Dinitrothiophenen.

Diesen Thatsachen entspricht es denn auch, dass die Schmelzpunkte der beiden Formen keine ganz scharfen sind, so dass die oben angeführten Daten nur annähernd richtig sind.

Auch die derbe Modification zeigt die charakteristische Färbung mit Natronlauge.

Was die dritte in Büschelform auftretende Modification anbelangt, so tritt sie in zu geringer Menge auf und es ist ihre Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verbunden, als dass sie einer näheren Untersuchung hätte unterzogen werden können.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

26. L. Gattermann und G. Schmidt: Darstellung von Harnstoffchloriden und Isocyan säure äthern.

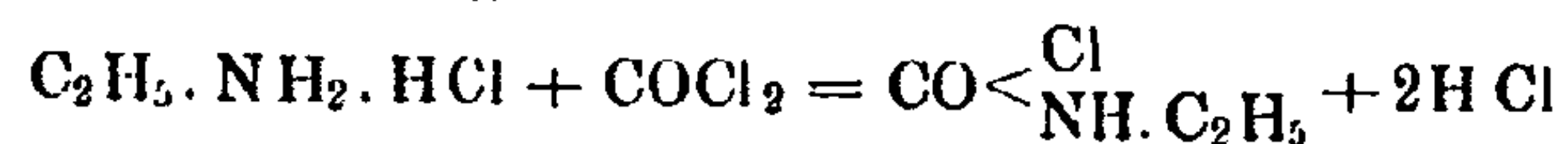
[Eingegangen am 14. Januar].

Während das Phenylisocyanat dank der eleganten Hentschelschen Synthese aus Phosgen und Anilinchlorhydrat zu einem verhältnissmässig leicht zugänglichen Körper und dadurch im Verein mit seiner grossen Reactionsfähigkeit in der letzten Zeit zum Ausgangspunkte einer Anzahl von Experimentaluntersuchungen geworden ist, haben die Isocyan säure äther der Fettreihe jenem gegenüber noch nicht die ihnen zukommende Beachtung gefunden, was wohl zum grössten Theile der schweren Zugänglichkeit grösserer Mengen derselben zuzuschreiben ist. Bei einer Untersuchung, die allerdings zur Zeit noch zu keinem positiven Resultat geführt hat, machte sich auch uns der Mangel einer glatten Synthese der aliphatischen Isocyan säure äther fühlbar und dadurch wurde uns der Gedanke nahe gelegt, jene Synthese des Phenylisocyanats auch auf die Amine der Fettreihe auszudehnen. Unsere Versuche haben ergeben, dass die Versuche hier in so fern etwas anders verlaufen, als der Natur der Reaction und der Isocyan säure äther der Fettreihe entsprechend zunächst Harnstoffchloride gebildet werden, aus denen sich jedoch leicht die gewünschten freien Isocyan säure äther darstellen lassen.

Phosgen und Aethylaminchlorhydrat.

Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden mit Aethylaminchlorhydrat angestellt. Leitet man über salzsaures Aethylamin, welches durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator von aller Feuchtigkeit befreit ist, bei einer Temperatur von 250 bis 270° einen kräftigen Strom trocknen Phosgens so destilliren reichliche Mengen einer farblosen, äusserst stechend riechenden Flüssigkeit über.

Die Darstellung erfolgte in der Weise, dass das Chlorhydrat in einem Fractionirkölbehen mit vorgelegtem Kühler im Oelbade erhitzt wurde. Die nähere Untersuchung des Reactionsproductes ergab, dass dasselbe nicht der gewünschte Isoeyansäureäther sondern dass es stark chlorhaltig war und als Aethylharnstoffchlorid aufzufassen ist, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



Dasselbe stellt eine farblose, äusserst stechend riechende Flüssigkeit dar, die bei 92° siedet. Wie jedoch die Bestimmung der Dampfdichte ergab ist die Destillation nur scheinbar eine normale; es findet vielmehr bei derselben eine Dissociation in Isoeyansäureäther und Salzsäure statt, die sich allerdings im Kühlrohr wieder zu dem Harnstoffchlorid vereinigen. Dementsprechend wurde die Dampfdichte nur gleich der Hälfte derjenigen, welche der Formel des Harnstoffchlorids entspricht, gefunden. Mit Wasser setzt sich dasselbe zu Aethylaminchlorhydrat und Kohlensäure um. Dieses Verhalten wurde zur Analyse des Chlorides benutzt, indem dasselbe wie bei einer Analyse nach Carius mit verdünnter Kalilauge in eine Röhre eingeschlossen, kurze Zeit auf 100° erwärmt und dann nach der Neutralisation mit Salpetersäure das Chlor in üblicher Weise bestimmt wurde. In dieser Weise ergaben

0.2262 g Substanz 0.29129 g AgCl entsprechend 31.93 pCt Cl, während die Formel 32.83 pCt. Cl verlangt. Die Differenz erklärt sich daraus, dass sich bei der Destillation stets eine geringe Menge von Salzsäure abspaltet. Was die Ausbeute an Aethylharnstoffchlorid anbelangt, so ist dieselbe fast die theoretische.

Zu einer Anzahl von Reactionen kann man das Harnstoffchlorid genau wie den Isoeyansäureäther anwenden. So erhält man z. B. bei der Einwirkung auf Anilin wie aus diesem den Aethylphenylharnstoff nur mit dem Unterschiede, dass zugleich ein Molekül salzsaures Anilin entsteht, welches jedoch von jenem leicht zu trennen ist.

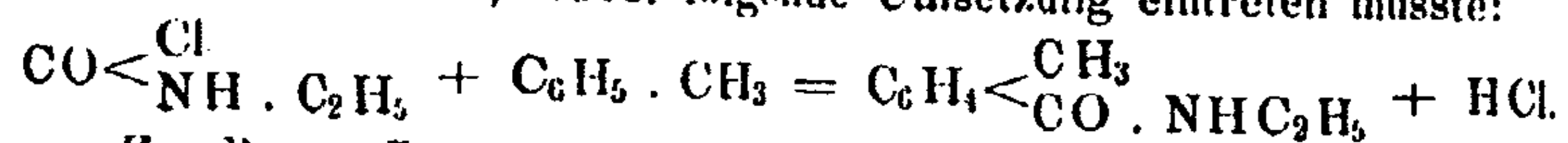
Das Aethylharnstoffchlorid ist identisch mit dem Körper, welchen Habich und Limpricht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Aethylisocyanat, sowie bei der Destillation von salzsaurem Diäthylharnstoff erhielten.

Der Isoeyansäureäther selbst wurde durch Destillation des Harnstoffchlorides über ungelöschten Kalk gewonnen. Wir liessen zu diesem Zwecke das Chlorid durch die Kühlröhre eines gut wirkenden Kühlers auf die gleiche Gewichtsmenge reinen ungelöschten Kalkes, wie er zu Halogenbestimmungen benutzt wird, tropfen und beendeten die Einwirkung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Am absteigenden Kühler wurde dann der freie Aether ebenfalls aus dem Wasserbade abdestillirt und so in fast quantitativer

Ausbeute sofort vom richtigen Siedepunkte 60—61° erhalten. Es ist uns jedoch nicht jedes Mal diese Reaction gelungen, indem unter Umständen nur geringe Mengen des Aethers resultirten. Wir vermögen zur Zeit den Grund hierfür nicht anzugeben und müssen jene Darstellung deshalb nur mit Vorbehalt geben.

Aethylharnstoffchlorid und Toluol.

Dass die Auffassung des beschriebenen Körpers als Harnstoffchlorid die richtige ist, haben wir dadurch zu beweisen versucht, dass wir ihn mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Synthese mit Toluol in Reaction brachten, wobei folgende Umsetzung eintreten musste:



Zu diesem Zwecke trugen wir in eine Mischung von 5 g Aethylharnstoffchlorid und 20 g Toluol 10 g Aluminiumchlorid ein, erwärmten das Reaktionsgemisch so lange auf dem Wasserbade, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand und gossen dann dasselbe in kaltes Wasser. Die ölige Schicht wurde dann mit Aether aufgenommen, dieser verdampft und der Rückstand zur Entfernung des überschüssig angewandten Toluols auf 140° erhitzt. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterblieb ein dickes Oel, welches bald krystallinisch erstarrte und nach Abpressen aus Wasser umkrystallisirt in Form farbloser, glänzender Nadeln erhalten wurde, die bei 96° schmelzen. Die Analyse ergab, dass, wie zu erwarten, das äthylsubstituirte Amid einer Toluylsäure vorlag:

0.1922 g Substanz gaben bei 16° und 756 mm Barometerstand 14.6 ccm Stickstoff.

| Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ | | Gefunden |
|--|------|-----------|
| N | 8.60 | 8.85 pCt. |

Um die Stellung des eingetretenen Restes zu bestimmen, verseiften wir das Amid durch längeres Kochen mit concentrirter Kalilauge, wobei wir eine bei 179° schmelzende Toluylsäure, also die Para-Verbindung erhielten. Unser Chlorid reagirt deshalb in gleicher Weise wie dies Leuckart für das Phenyleyanat beschrieben hat.

Aethylharnstoffchlorid und Benzol.

Lässt man in gleicher Weise das Chlorid auf Benzol einwirken, so resultirt ein Oel, welches der Destillation unterworfen, bei 258 bis 260° siedete und zu schönen Krystallen erstarrte. Aus Wasser erhält man dieselben in Form derber, glänzender Nadeln, die bei 67° schmelzen und deren Analyse sie als Aethylbenzamid auswies:

0.1330 g Substanz gaben bei 19° und 759 mm Barometerstand 11 ccm Stickstoff.

| Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ | | Gefunden |
|--|------|-----------|
| N | 9.39 | 9.49 pCt. |

Phosgen und Methylaminchlorhydrat.

Leitet man Phosgen unter den gleichen Umständen, wie oben beschrieben, über sorgfältig getrocknetes Methylaminchlorhydrat, so destillirt von 140° ab eine farblose Flüssigkeit über, die im Kühler zu prächtigen Krystallblättern erstarrt. Dieser Körper zeigt die analogen Reactionen wie das Aethylharnstoffchlorid und dem entsprechend wies ihn die Analyse als Methylharnstoffchlorid aus:

0.1718 g Substanz gaben 0.2659 g Chlorsilber.

| Ber. für | $\text{CO} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ | Gefunden |
|----------|--|------------|
| Cl | 37.97 | 38.29 pCt. |

Dieses Chlorid schmilzt bei ca. 90° und destillirt wenige Grade über seinem Schmelzpunkte bei 93—94° scheinbar ohne Zersetzung. Allein wie schon aus dem unverhältnissmäßig niedrigen Siedepunkte folgt, findet auch hier eine Dissociation und Wiedervereinigung statt wengleich diese Thatsache in Folge der leichten Polymerisationsfähigkeit des Isocyan säuremethyläthers durch keine Bestimmung der Dampfdichte nachgewiesen werden konnte. Auch hier ist die Ausbeute an Harnstoffchlorid eine quantitative. Der freie Aether lässt sich daraus ebenfalls durch Destillation über Kalk gewinnen und zeigt einen Siedepunkt von 37.5°.

Methylharnstoffchlorid und Toluol.

Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid reagiren diese beiden Körper in gleicher Weise auf einander wie bei der Aethylverbindung beschrieben und man erhält ein methylsubstituirtes Amid der *p*-Toluylsäure, welches aus Wasser in farblosen, bei 143° schmelzenden Tafeln krystallisirt und deren Analyse ergab:

0.0878 g Substanz gaben bei 20° und 745 mm Barometer 7.3 ccm Stickstoff.

| Ber. für | $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ | Gefunden |
|----------|---|-----------|
| N | 9.39 | 9.32 pCt. |

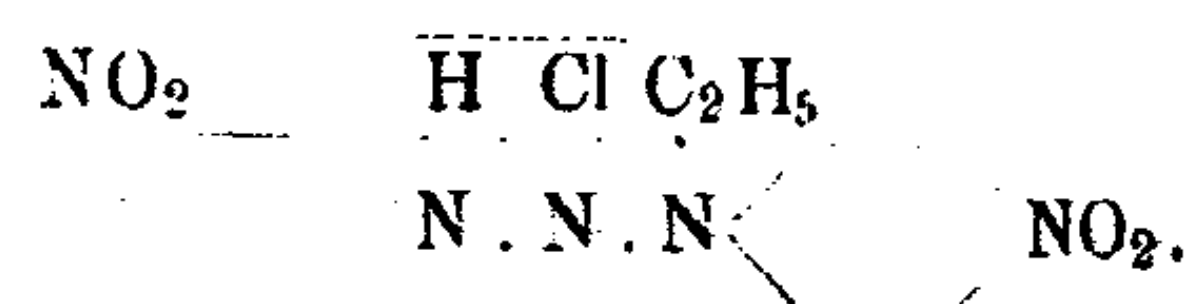
Mit der Darstellung weiterer Vertreter der Harnstoffchloride sind wir zur Zeit beschäftigt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

Berichtigungen:

Jahrg. XIX, No. 18, S. 3252, Z. 2 v. u. lies: »Diazoamidoverbindung« statt
»Amidoazoverbindung«.

» » » » » 3254, muss die letzte Formel sein:



Nächste Sitzung: Montag, 24. Januar 1887, Abends 7¹/₂ Uhr,
im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 24. Januar 1887.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr F. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 16. Januar 1887.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Martineau, Sidney, München;
Simenow, Wassily, { St. Petersburg;
Rubzow, Peter, {
Hulleman, T., Leiden;
Ullrich, Dr. Ed., Höchst a./M.;
Noetzel, Wm., { Griesheim a./M.;
Istel, Dr. Ernst, {
Moye, A., Heidelberg;
Voigt, Dr. Karl, Braunschweig;
Fenton, H. G. H., Cambridge;
Nithack, Dr. R., Bredow b./Stettin;
Anderson, James T., Berlin;
Pokorny, Mülhausen i./E.;
Edeleano, Lazar, Friedenau;
Mehne, Paul, Berlin;
Pauls, C. A., Linthorpe;
Mayer, Carl, { Basel;
Kehrmann, Friedr., {
Fay, Irving W., Montselier;
Demuth, Dr. Robert, {
Biltz, Heinrich, { Göttingen;
Haefcke, Hermann, {
Schneider, Ernst, {
Kruseman, H., Brüssel;

Gerlings, H. J., Leiden;
 Bourgeois, Dr. Léon, Paris;
 Fürth, Ernst, Wien;
 Seitz, Albr.,
 Clever, Leop.,
 Langsdorff, A. v.,
 Mann, Heinr.,
 Groneweg, Carl,
 Brennscheidt, Aug.,
 Stiebel, Alb. Hugo, } Freiburg i./Br.;
 Salzmann, Heinr.,
 Vogt, Paul,
 Seelemann, A.,
 Burschell, E.,
 Jacquet, Ad.,
 Bergmann, W.,
 Weber, Dr. Rud., Prof., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Kunert, Dr. Gustav, Luisenstr. 1a, Görlitz (durch R. Hoffmann und E. Hilsebein);
 Drawe, Paul, Spreestr. 37, Charlottenburg } (durch Fr. Rüdorff und Nass, Georg, Pallisadenstr. 25, Berlin } G. v. Knorre);
 Stieglitz, Alfred, Leipzigerstr. 136, Berlin (durch L. H. Schubart und J. Obermeyer);
 Cavallo, Wilhelm, Theresienstr. 2, } Würzburg (durch Ach, Fritz, Sophienstr. 8, } C. Klotz und Behringer, Carl, Eichhornstr. 32, } L. Knorr);
 Bayer, Friedr., Direct. d. Farbenfabrik. vorm. Bayer & Co., Elberfeld (durch D. C. Duisberg und G. Auerbach);
 Jay, Rudolf, Schlossplatz 15, Karlsruhe i./B. (durch K. Birnbaum und W. Kelbe);
 Vlasto, Ernest, Ing. des Arts & Manufact., 44 rue des Ecoles, Paris (durch H. Gall und G. de Bechi);
 Carpmael, Wilfred, Blumeshof 9, Berlin (durch L. H. Schubart und J. Biedermann);
 Wöhrle, Ernst, chem. techn. Labor. der techn. Hochschule, Karlsruhe i./B. (durch C. Engler und H. Kast);
 Maier, Emil, Traun bei Linz (Oberösterreich) (durch L. Liechti und G. Niederist);

- Tornier, V.,
 Schäfer, K.,
 Dreher, C.,
 Dreher, Aug.,
 Knorr, E.,
 Föcking,
 Morris, M.,
 Steinicke, G.,
 Spies, G.,
 Fahrion, Wm.,
 Weesener, M.,
 Cruismann, M.,
- Univers.-Laborat., Freiburg i./B. (durch
 Ad. Claus und C. Willgerodt);
- Fromm, Em., Labor. des Prof. Baumann, Freiburg i./B.
 (durch E. Baumann und F. Mylius);
- Klee, Carl, Apotheker, } Marburg (durch E. Schmidt und
 Schaaf, Georg, } C. Denner);
- Finkelstein, Dr. Berthold, Fabrikbesitzer, Leipzig-
 Lindenau (durch O. Prinz und P. Boessneck);
- Rössler, Dr. Oskar, } Univers.-Labor., Heidelberg (durch
 Seutter, Erhard von } A. Bernthsen und F. Muhlert);
- Ferber, Eduard, Steinwiesstr. 4, Hottingen-Zürich (durch
 E. A. Grete und H. Abelganz);
- Jakoda, Rudolf, } Wasagasse 9, Wien (durch G. Gold-
 Stransky, Alfred, } schmiedt und J. Herzig);
- Lang, Johann, } chem. Labor. der Univers. Erlangen (durch
 Göbel, Franz, } Th. Curtius und O. Fischer);
- Bachér, F.,
 Saggau, Th.,
 Heinrichsen, W.,
 Schlaugk, M.,
 Reuter, L.,
- chem. Instit. der Univers. Kiel (durch
 A. Ladenburg und L. Rügheimer).

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 16. Januar 1887.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Kunheim, H. Landolt, C. A. Martius, A. Pinner, F. Tiemann, H. Wichelhaus und W. Will.

1. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HHrn. H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus wiedergewählt.

2. Zum Redacteur wird Hr. F. Tiemann wiedergewählt.

3. Zum stellvertretenden Redacteur wird Hr. Dr. Fr. von Dechend unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Januar 1886 angeführten Bedingungen wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2250 *M* pro 1887 bewilligt.

4. Zum Ordner der Referate wird Hr. Dr. W. Will wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2000 *M* pro 1887 bewilligt.

5. Pro 1887 werden für den Gehülfen der Redaction 1200 *M*, für den Gehülfen des Schatzmeisters 1000 *M* und für den Gehülfen des Secretariates 800 *M* bewilligt.

Die Remunerationen sind vierteljährlich praenumerando zu zahlen.

6. Der Schriftführer zeigt an, dass das Register vom Jahrgang 1886 der »Berichte« im Manuscript der Druckerei bereits am 11. Januar d. J. übergeben sei.

Der Vorstand beauftragt die Redaction, die Drucklegung des Jahresregisters und der Nekrologe so zu handhaben, dass das Schlussheft vom Jahrgang 1886 der »Berichte« im Laufe des Monats März d. J. zur Versendung kommen kann. Für Herstellung des betreffenden Registers werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

7. Der Vorstand beschliesst, die Auflage der »Berichte« vom Jahre 1887 ab auf 3700 Exemplare zu erhöhen.

8. Es wird beschlossen, die »Berichte« an die chemischen Institute auf deutschen Universitäten und technischen Hochschulen hinfort zu einem praenumerando zu zahlenden Preise von 30 *M* pro Exemplar unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Juni 1883 näher präcisirten Bedingungen zu liefern.

9. Auf Antrag der Publications-Commission werden 300 *M* für die Probearbeit bewilligt, welche Hr. Dr. Franz Berger in Wien auf die vom Vorstande ausgeschriebene, auf Herstellung eines neuen General-Registers bezügliche Concurrrenz eingereicht hat.

10. In die Jury zur Beurtheilung der für das Wöhler-Denkmal eingehenden Modelle werden die Herren:

Geh. Reg.-Rath E. Curtius in Berlin,
 Prof. Dr. R. Fittig in Strassburg i./E.,
 Prof. Dr. H. Limpricht in Greifswald,
 Dr. H. Kunheim,
 Dr. C. A. Martins, } in Berlin,
 Bildhauer Prof. F. Schaper,

und als Ersatzmänner die Herren:

Bildhauer Prof. Albert Wolff und } in Berlin,
 Prof. Dr. Adolf Wagner,

gewählt.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:

Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

27. G. Lunge und J. Rosenberg: Ueber die Lutidine des Steinkohlentheers.¹⁾

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

Während über die Basen des animalischen Theers ziemlich viel Licht durch verschiedene Arbeiten verbreitet worden ist, von denen die wichtigsten wohl die von Weidel in Gemeinschaft mit Herzig, Pick u. A.²⁾ und die von Ladenburg und Roth³⁾ ausgeführt sind, ist die neuere Literatur über die Basen des Steinkohlentheers eine verhältnissmässig arme. Die älteren Angaben von Greville Williams, Thenius etc. stammen aus einer Zeit, wo die Constitution und erst gar die Isomerie-Verhältnisse der Pyridinderivate unbekannt waren und bedarf es also durchweg einer neuen Erforschung dieses Gegenstandes. Beiträge hiezu lieferten Goldschmidt und Constam bezüglich der

¹⁾ Nachstehende Mittheilung ist der Beginn einer Arbeit über die von der Reinigungssäure aufgenommenen Bestandtheile des Steinkohlentheers. Da Herr Dr. Rosenberg wegen Uebersiedelung in einen anderen Wohnort die Bethheiligung an der Arbeit nicht mehr fortführen kann, so werden die bisher von ihm erhaltenen Resultate mitgetheilt und Fortsetzung der Arbeit im hiesigen Laboratorium vorbehalten. G. Lunge.

²⁾ Wiener Acad. Berichte 1879—1885.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 47, 910.

Picoline¹⁾ und Oechsner de Coninck²⁾, welcher »das Lutidin des Steinkohlentheers« (welches er also als ein einheitliches zu halten scheint) als Aethylpyridin aussprach, vor allem weil es bei der Oxydation Isonicotinsäure gab³⁾.

Die von uns in Angriff genommene Arbeit über die von der Schwefelsäure beim Reinigen der Theeröle aufgenommenen Substanzen hat sich bisher nur auf die Basen erstreckt und ist zur Zeit nur mit Bezug auf die Lutidine zum Abschluss gekommen.

Es ist selbstverständlich, dass die »Reinigungssäure« der Theerdestillationen, theils in Folge der Verschiedenheit der gereinigten Oele, theils in Folge abweichender Behandlung, ein sehr verschiedenartig zusammengesetztes Product sein muss, und dass sehr häufig der eine Beobachter in einem Materiale Körper entdecken wird, welche anderen Beobachtern bei ihrem Materiale nicht aufstossen oder aufstossen konnten. Die von uns untersuchte Theer-Reinigungssäure wurde uns von der chemischen Fabrik des Herrn Dr. C. Weyl in Mannheim, durch freundliche Vermittlung von Herrn Dr. K. E. Schulze daselbst, überlassen und sei diesen Herren dafür an dieser Stelle bester Dank gesagt.

Die Reinigungssäure enthält neben anderen, noch wenig untersuchten Körpern, erhebliche Mengen von Basen und Sulfosäuren von Kohlenwasserstoffen. Zur Verarbeitung für unsere Zwecke wurde sie mit dem 3—4fachen Volumen Wasser verdünnt und mehrere Tage stehen gelassen. Nach dem Filtriren erhielten wir eine röthlich gefärbte Flüssigkeit, während ein harziger, unangenehm riechender Rückstand zurückblieb, dessen Untersuchung später vorgenommen werden soll. Das Filtrat wurde eingeengt und mit Natron übersättigt, wodurch sich eine ölige, dunkle, pyridinartig riechende und basisch reagirende Schicht absonderte. Diese wurde abgehoben und mit Wasserdampf destillirt. Das ölige Destillat wurde vom Wasser getrennt, und über Aetzkali wiederholt getrocknet, bis dieses nicht mehr feucht wurde. 20 L Reinigungssäure gaben 800 gr eines solchen gereinigten Basengemisches.

Das Basengemisch wurde nun einer sehr oft wiederholten fractionirten Destillation mit Hempel'scher Röhre unterworfen. Mit besonderer Präcision wurde die Fractionirung bei den Fractionen zwischen 138—170°, die als die Lutidine enthaltend angesehen werden konnten und vorläufig das grösste Interesse beanspruchten, durchgeführt. Die von 3 zu 3 Grad getrennten Fractionen traten besonders reichlich zwischen 141°—144°, 153°—156° und 162°—166° auf. Zunächst wurden diese 3 Fractionen einer eingehenden, gesonderten Untersuchung unterworfen,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2976.

²⁾ Bull. Soc. Chim. XLII, 252.

wesentlich mit Anlehnung an die Arbeiten von Ladenburg und Roth; ferner wurden die Fractionen von 150°—160° und 160°—170° vereinigt und nach der Methode von Weidel und Herzig (loc. cit.) durch Darstellung der Oxydationsproducte untersucht.

I. Untersuchung der Fraction 141°—144°.

Aus dieser Fraction suchten wir, nach der von Ladenburg und Roth angegebenen Methode¹⁾ durch Fällung mit Quecksilberchlorid aus dem mit Salzsäure übersättigten Basengemische das Quecksilberdoppelsalz eines Lutidins zu isoliren. Durch eine längere Versuchsreihe wurden nun zur Fällung folgende Bedingungen als die günstigsten festgestellt. 1 Volum der zwischen 141°—144° siedenden Fraction wurde mit 2—3 Volum verdünnter Salzsäure übersättigt und darauf mit dem gleichen Volumen concentrirter Quecksilberchloridlösung versetzt. Die Ausscheidung des Doppelsalzes erfolgt bei dieser Verdünnung erst nach längerem Stehen. Alsdann fällt ein in Blättchen krystallisirendes, oft zu ganzen Krystallgruppen vereinigt, ganz weisses Salz aus, dass nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus kaltem Wasser, bei 180° erweicht und constant bei 182—183° schmilzt. Im durchscheinendem Lichte ist das Salz schwach rosa gefärbt. Es ist in kaltem und noch leichter in warmem Wasser löslich. Alle diese Eigenschaften identificiren dieses Quecksilberdoppelsalz mit dem von Ladenburg und Roth aus Thierölbasen (Fraction 139—142) isolirten. Die Analyse rechtfertigte die Annahme, dass ein Quecksilberdoppelsalz eines Lutidins vorlag.

Analyse:

0.2047 g Substanz gaben 0.1146 g HgS.

Ber. f. $C_7H_9NHCiHgCl_2$

Hg 48.40

Gefunden

48.27 pCt.

Aus dem Quecksilberdoppelsalz erhielten wir durch Behandeln mit Kalilauge und Destillation mit Wasserdampf, nach der bekannten Weise die reine Base, die eine helle, stark riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellt. Siedepunkt 142° (corr.).

Die Base löst sich in kaltem Wasser leichter als in warmem. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1936 g Substanz gaben bei 720 mm Barometerstand und 18° Temperatur 23.7 ccm Stickstoff.

Berechnet für C_7H_9N

N 13.11

Gefunden

13.31 pCt.

Diese Analysenzahlen, sowie die physikalischen Eigenschaften der Base, welche mit derjenigen von Ladenburg und Roth beschriebenen übereinstimmen, ferner die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte der entsprechenden Quecksilberdoppelsalze und deren übrige Eigen-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 47, 910.

schaften sprechen zur Genüge für ein Lutidin. In unzweideutiger Weise ergab dieses die Oxydation, die eine Dicarbonsäure — die Dipicolinsäure — ergab und zeigte, dass das α -Dimethylpyridin vorlag.

Oxydation des Lutidins.

Diese wurde mit dem noch vorhandenen Reste von Lutidin (8 g) ganz nach der Methode von Ladenburg und Roth ausgeführt¹⁾. Wir erhielten dabei die Säure in Nadeln krystallisirt, die in kaltem Wasser und Alkohol nicht leicht löslich sind, aber beim Kochen sich in beiden Lösungsmitteln leicht auflösen. Der Schmelzpunkt bleibt nach öfterem Umkrystallisiren unveränderlich bei 224—225°. Etwas höher erhitzt, erfolgt Zersetzung, ohne dass ein nennenswerter fester Rückstand zurückbliebe. Da die Säure nur in geringer Menge erhalten wurde, so konnten die Zersetzungsprodukte nicht eingehender untersucht werden. Auftreten von Pyridingeruch und Kohlensäurebildung wurden constatirt.

Zur Analyse wurde die Substanz bis 110° getrocknet:

0.1214 g Substanz gaben 0.2245 g Kohlensäure und 0.0344 g Wasser.

| Ber. f. $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$: | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| C | 50.29 | 50.41 pCt. |
| N | 2.99 | 3.3 » |

Aus der freien Säure wurde durch Kochen mit kohlensaurem Kalk das Kalksalz der Dicarbonsäure dargestellt. Es ergab kleine, undeutliche Krystalle, die, wie auch Ladenburg und Roth angeben²⁾, 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.2023 g Substanz entsprechen 0.0302 g Wasser.

| Ber. f. $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ca} + 2H_2O$ | | Gefunden: |
|--|-------|------------|
| H ₂ O | 14.93 | 14.92 pCt. |
| Ca | 19.52 | 19.27 » |

(auf wasserfreies Salz berechnet).

Die Eigenschaften der Säure als: Schmelzpunkt, Aussehen, Löslichkeit, Verhalten beim Erhitzen, Krystallwassergehalt des entsprechenden Kalksalzes, stimmen mit denjenigen der Dipicolinsäure überein und es ist zufolge dessen im Steinkohlentheer das entsprechende Lutidin, nämlich α -Dimethylpyridin enthalten.

II. Untersuchung der Fraction 153—156°.

Ladenburg u. Roth³⁾ hatten, aus der zwischen 158—160° übergehenden Fraction der Thierölbasen, mittelst Quecksilberchlorid eine

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 915.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 51.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 913.

einheitliche Base abgeschieden. Da diese Fraction bei uns sehr gering war und einige qualitative Reactionen darlegten, dass aus derselben eine einheitliche Base kaum zu isoliren sei, so nahmen wir die recht reichliche Fraction 153—156° in der angedeuteten Weise in Angriff. Auch hier musste erst eine längere Versuchsreihe die günstigsten Bedingungen zur Abscheidung eines einheitlichen Quecksilberdoppelsalzes aus dem Basengemische feststellen. Nach längerem Experimentiren gelang dieses und blieben wir bei folgenden Bedingungen. Ein Volum der Fraction, mit einem Volum nicht allzu concentrirter Salzsäure übersättigt, wird mit Quecksilberchloridlösung versetzt, bis dieses keine Fällung mehr hervorruft. Es fällt dabei ein reichlicher weisser Niederschlag, der noch nicht ganz rein ist. Wird dieser aufs Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen und alsdann in kochendem Wasser gelöst, so fallen beim Erkalten der Lösung feine Nadeln, zu Büscheln vereinigt, aus. Wenn diese von der Mutterlauge getrennt und nochmals umkrystallisirt werden, so stellen sie eine vollkommen reine und einheitliche Verbindung dar. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 129—130°. Die Nadeln haben Atlasglanz, lösen sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, was eine Trennung von den vorher beschriebenen, aus der Fraction 141—149° abgeschiedenen Quecksilberdoppelsalze, ermöglicht. Alle Eigenschaften dieser Verbindung sprechen für die Identität mit dem, von genannten Forschern isolirten Quecksilberdoppelsalze. Die Quecksilberbestimmung bestätigte die von Ladenburg und Roth (l. c.) aufgestellte Formel $C_7N_9NHCl, 2HgCl_2$.

0.1024 g. Substanz gaben 0.0693 g. HgS.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|---------------|
| Hg | 58.33 | Hg 58.30 pCt. |

Aus dem Quecksilberdoppelsalze, das nun in grösserer Menge dargestellt wurde, isolirten wir die Base in der schon angegebenen Weise. Diese, über Kali getrocknet, hatte den Siedepunkt 156—157° (corr.). Sie stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, ist in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem, löst sich in Aether, Alkohol, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und hat einen ganz eigenthümlichen Geruch. (Ladenburg vergleicht ihn mit den frisch geschnittenen Gurken.)

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0.1623 g Substanz gaben bei 726 mm Druck 20° Temp. 19.9 cem Stickstoff.

| | Ber. für C_7H_9N | Gefunden |
|---|--------------------|------------|
| N | 13.11 | 13.37 pCt. |

Alle angegebenen Eigenschaften stimmen mit denjenigen des sogenannten α -Lutidins überein, in dem Ladenburg und Roth die Stellung der beiden Methylgruppen $\alpha\gamma$ annehmen, da die Oxydation zu der Lutidinsäure führt, ein Versuch, den auch wir mit dem gleichen Resultate ausführten.

Oxydation des Lutidins.

Die Oxydation wurde mit 12 g aus dem Quecksilberdoppelsalze dargestellten Lutidins ausgeführt, vermitteltst neutraler 3procentiger Chamäleonlösung, wobei auf jedes Gramm Lutidin 3 g Kaliumpermanganat genommen wurde. (Auch die im ersten Theile der Abhandlung angeführte Oxydation wurde mit diesen Verhältnisszahlen ausgeführt.) Der Versuch wurde in ganz derselben Weise durchgeführt, wie ihn Ladenburg und Roth¹⁾ beschreiben. Aus dem Silbersalze wurde die Säure mit Schwefelwasserstoff frei gemacht und durch Umkrystallisiren gereinigt. Wir erhielten sie in kleinen Schuppen, übereinstimmend mit den Eigenschaften der Lutidinsäure. Schmelzpunkt 235°. Die Ausbeute war nicht sehr gut, da an gereinigter Säure blos 4 g erhalten wurden. Dieselbe Säure wurde auch bei der Oxydation der vereinigten Fractionen 150—160° und 160—170° erhalten, wie dies weiter unten angegeben ist. Es war sehr interessant, die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Säuren bezüglich ihrer Eigenschaften zu vergleichen, um so eher, da Ladenburg und Roth²⁾ schon vermutheten, dass die geringe Verschiedenheit der Eigenschaften beider Säuren sich auf unbedeutende Verunreinigungen zurückführen lassen, welche der aus dem Basengemische dargestellten Säure anhaften. Wir wollen schon hier diese Vergleichung, welche vollkommen zu Gunsten der Ansicht der genannten Forscher spricht, anstellen und werden uns in dem dritten Theile dieser Abhandlung vorzüglich mit der Isocinchomeronsäure beschäftigen. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Säuren stimmen überein bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse. In kaltem Wasser, Aether, Benzol, sind sie schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die beim Erhitzen auftretenden Zersetzungsproducte sind, wie die unten beschriebenen Versuche zeigen, die gleichen. Es resultirt Kohlensäure und Isonicotinsäure. Ferner sind übereinstimmend bei beiden Säuren der Gehalt an Krystallwasser, die Fällungen mit Kupfer- und Blei-Lösungen und der Gehalt an Krystallwasser der entsprechenden Kalksalze. Die Verschiedenheit bezieht sich auf die äussere Erscheinung. Die aus einheitlichem Lutidin erhaltene Säure krystallisirt in glänzenden Schuppen, die aus dem Basengemische erhaltene ist mikrokrySTALLINISCH, glanzlos. Erstere färbt sich mit Eisenoxydsalz (Ferrosulfat) röthlichgelb, letztere rein blutroth. Der Schmelzpunkt der ersteren liegt constant bei 235°, derjenige der letzteren selbst nach vielmaligem Umkrystallisiren bei 223° (corr.) Trotz dieser Abweichungen sind beide Säuren identisch, da die Abweichungen nur manche physikalischen Eigenschaften betreffen, die chemischen Eigenschaften aber völlig übereinstimmen. Die

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 915.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 915.

aus einheitlicher Base dargestellte Säure ist reiner, als die aus dem Gemische zweier Dicarbonsäuren und Monocarbonsäuren (vergleiche III. Theil dieser Abhandlung und Weidel und Herzig, Wiener Acad. Berichte, 1879, II. Abth.) isolirte.

Die Elementaranalyse der Säure (aus einheitlicher Base) ergab folgende einer Dicarbonsäure entsprechende Zahlen:

0.1875 g Substanz gaben bei 110° getrocknet 0.0174 g Wasser.

0.1701 g Substanz gaben 0.3108 g Kohlensäure und 0.0507 g Wasser.

Ber. für $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix} + H_2O$ Gefunden

H₂O 9.72 9.28 pCt.

Ber. für $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ Gefunden

C 50.29 49.78 pCt.

H 2.99 3.29 »

Die aus beiden Säuren gleichzeitig, unter denselben Bedingungen (Versetzen der neutralen Ammonsalzlösung der Säure mit Chlorcalcium und Eindampfen) dargestellten Kalksalze, haben das ganz gleiche Aussehen und sind beide schwer löslich. Beide enthalten 1 Molekül Krystallwasser, welches sie erst bei 200° abgeben.

0.1747 g des Kalksalzes ergab bei 200° einen Verlust entsprechend 0.0126 g Wasser.

Ber. für $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > Ca + H_2O$ Gefunden

H₂O 8.07 7.80 pCt.

0.1621 g Substanz gab 0.0438 g Kalk

Ber. für $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > Ca$ Gefunden

Ca 19.51 19.37 pCt.

Analyse des Kalksalzes der Säure aus Basengemische isolirtem Lutidin:

0.2347 g Substanz ergaben bei 200° getrocknet 0.0189 g H₂O.

Ber. für $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > Ca + H_2O$ Gefunden

H₂O 8.07 8.05 pCt.

0.2158 g Substanz gaben 0.0587 g Kalk

Ber. für $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > Ca$ Gefunden

Ca 19.51 19.42 pCt.

Die Fällungen beider Säuren mit Lösungen von essigsaurem Kupfer sind hellblau, mit essigsaurem Blei weiss und amorph.

Es wurden die, beim Erhitzen beider Säuren auftretenden, Spaltungsproducte parallel untersucht. In zwei kleinen Retörtchen erhitzen wir die Säuren mit eingesenktem Thermometer auf 245—250°, während ein Wasserstoffstrom eingeleitet wurde. Es entwickelte sich Kohlensäure, die in Barytwasser eingeleitet wurde, und im Halse der Retorte

fand sich nach beendeten Versuche ein gelbliches Sublimat vor. Dieses in bekannter Weise gereinigt, gab ein unlösliches grünes Kupfersalz, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Sprach schon dieses Salz für Isonicotinsäure, so wurde dies noch festgestellt durch den Schmelzpunkt der gereinigten Säure. Aus dem Filtrate von Schwefelkupfer fiel nach Eindampfen eine in Nadeln krystallirende Säure aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 301—303° (uncorr.) hatte. Die Säure war in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, bloß durch kochendes Wasser wurde sie aufgenommen. Diese Versuche wurden immer parallel mit dem gleichen Resultate bei beiden Säuren ausgeführt.

Aus diesem zweiten Theil der Arbeit geht nun hervor, dass im Steinkohlentheer sich auch das α - γ -Lutidin befindet. Dieses wurde als solches isolirt, und ist ferner charakterisirt durch sein Quecksilberdoppelsalz und in unzweideutiger Weise durch sein Oxydationsproduct, die α -Lutidinsäure.

III. Untersuchung der Fractionen bis 170°.

Ausser den beiden ausführlich untersuchten Fractionen war die zwischen 162—166° übergehende besonders reichlich. Es wurde nun diese in Angriff genommen und untersucht, ob sich nicht durch die so sehr bequeme Fällungsmethode mit Quecksilberchlorid ein einheitliches Individuum isoliren lässt. Wir stellten eine ganze Reihe von Versuchen mit den möglichsten Abänderungen an, allein das gewünschte Resultat wurde nicht erreicht. Man erhält wohl krystallinische Fällungen, doch sind diese nicht einheitlich und sogar mit dem Chlorhydrat der Basen verunreinigt.

Andere Fällungsmittel wurden vorläufig nicht angewendet. In analoger Weise wurden die anderen Fractionen 160—170° untersucht, ergaben aber dasselbe negative Resultat. Geringe Mengen von Anilin, das in diesen Fractionen aufzutreten beginnt, wirkt auch hemmend auf die Untersuchung.

Um aber festzustellen, ob sich in dieser Fraction auch ein Lutidin vorfindet, gingen wir nach der Methode von Weidel und Herzig vor. Die vereinigten, zwischen 160—170° und ebenso zwischen 150—160° übergehenden Fractionen wurden mit Kaliumpermanganat oxydirt. Der Gang der Oxydation, die Isolirung der Säuren ist von genannten Forschern in solch genauer und ausführlicher Weise beschrieben worden, dass wir uns eine Beschreibung unserer Versuche, welche nur eine Wiederholung der Angaben jener Chemiker sein würde, ersparen können. Das Resultat war qualitativ dasselbe bei beiden Fractionen, nur erzielten wir bei der Fraction 150—160° eine geringe Ausbeute,

¹⁾ Wiener Acad. Berichte 1879, II. Abth., Bd. 80, 821.

eine relativ bessere der Fraction 160—170°. Die Oxydation wurde bei der Fraction 150—160° mit 25 g, bei 160—170° mit 50 g Basengemisch angestellt.

Das Resultat beider Versuche stimmte mit demjenigen von Weidel und Herzig (loc. cit.) genau überein, obwohl genannte Forscher von Thierölbasen ausgingen. Es gelang uns die beiden Säuren: α -Lutidinsäure und die Isocinchomeronsäure zu isoliren. Von diesen beiden Säuren wurde die α -Lutidinsäure schon vorher beschrieben, und wollen wir hier blos noch die Zahlen der Elementaranalyse hinzufügen.

0.2109 g getrocknete Substanz ergaben 0.3887 g Kohlensäure und 0.0602 g H₂O.

| Ber. für C ₅ H ₃ N $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| C | 50.29 | 50.12 pCt. |
| N | 2.99 | 3.14 » |

Es erübrigt noch die Beschreibung der Isocinchomeronsäure die auf ein drittes Lutidin im Steinkohlentheer, in welchem die Methylgruppe die Stellung $\alpha\beta'$ hätten, schliessen lässt.

Isocinchomeronsäure.

Diese Säure wurde aus dem Säuregemische — entstanden durch Oxydation der Fractionen 150—160°; 160—170° — nach der Methode Weidel und Herzig (l. c.) isolirt. Sie ist nämlich in kaltem Wasser fast unlöslich, während die Lutidinsäure ziemlich löslich darin ist. Durch öfteres Wiederholen dieses Processes, in ganz derselben Art, wie ihn genannte Forscher angeben und Umkrystallisiren der Säure, aus salzsäurehaltigem und schliesslich reinem Wasser, erhielten wir sie in analysenreinem Zustand, als weisses Pulver, welches in kaltem Wasser, Aether, Alkohol und Benzol fast unlöslich, blos durch Kochen mit Alkohol oder Wasser in Lösung zu bringen ist. Auch alle anderen Eigenschaften fanden wir übereinstimmend mit denen der Isocinchomeronsäure, doch wollen wir uns hier blos auf diejenigen beschränken, die für die Identificirung besonders charakteristisch sind. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 230° C., sie fällt mit Blei- und Silbersalzlösungen als weisser Niederschlag, mit Kupfersalzen giebt sie eine blaue, mit Eisenoxydulsalzen eine gelbrothe Fällung. Sie enthält, wie es folgende Analysenzahlen belegen, (1 Molekül) Krystallwasser, wie dies auch Weidel u. Herzig angeben (l. c.) und später L. Weiss¹⁾ bei der synthetisch dargestellten Säure gefunden hat.

¹⁾ Diese Berichte XIX.

0.2556 g Substanz verloren bei 110° 0.0234 g Wasser.

| | |
|--|-----------|
| Ber. für $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix} + H_2O$ | Gefunden |
| H ₂ O 9.72 | 9.16 pCt. |

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.1819 g Substanz gabon 0.3368 g CO₂ und 0.0484 g H₂O

| | |
|---|--------------|
| Ber. für $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ | Gefunden |
| C 50.28 | C 50.52 pCt. |
| N 2.99 | N 3.04 » |

Zur weiteren Charakterisirung stellten wir das saure Ammonsalz der Säure dar¹⁾. Wir erhielten es schön krystallisirt vom Schmelzpunkte 251—252° C. Schliesslich untersuchten wir das Verhalten dieser Säure beim Erhitzen.

Wir führten diesen Versuch in der Weise aus, wie ihn Weidel und Herzig (Monatshefte VI, 983, II. Versuch) angeben, und erhielten als Resultat Nicotinsäure. Schmelzpunkt 229° C.

Wenn es also auch vor der Hand noch nicht gelungen ist, aus den höheren Fractionen ein weiteres Lutidin zu isoliren, so ist dessen Vorhandensein, durch die eben beschriebene Untersuchung ausser Zweifel gestellt. Es ist dieses Lutidin ein $\alpha\beta'$ -Dimethylpyridin.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich in Folgendem zusammenfassen. In dem Theer, von dessen Behandlung die von uns verarbeitete Reinigungssäure stammt, befinden sich in den Fractionen bis 170° C. drei Lutidine, und zwar sämmtlich als Dimethylpyridine. Es sind dies folgende: 1. $\alpha\alpha$ -Dimethylpyridin, als solches isolirt. Siedepunkt 142°, charakterisirt durch das Quecksilberdoppelsalz und Ueberführung in die Dipicolinsäure. 2. $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin, als solches isolirt. Siedepunkt 156—157°, charakterisirt durch das Quecksilberdoppelsalz und die entsprechende Dicarbonsäure der Lutidinsäure. 3. $\alpha\beta'$ -Dimethylpyridin, als solches nicht isolirt, aber durch Reindarstellung des entsprechenden Oxydationsproductes, der Iso-cinchimeronsäure nachgewiesen.

Oechsner de Coninck beschreibt in einer oben erwähnten Abhandlung auch ein Aethylpyridin des Steinkohlentheers. Wir haben ein solches nicht gefunden, was natürlich ganz einfach daran liegen kann, dass dasselbe in manchen Theeren vorkommt, in anderen aber fehlt. Immerhin ist auch nicht ausgeschlossen, ob nicht jenes »Aethylpyridin«, das bei der Oxydation Isonicotinsäure gab, nicht vielmehr das $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin gewesen ist. Die Siedepunkte beider

¹⁾ Monatshefte VI, 980.

Körper fallen fast zusammen und es erscheint sehr leicht möglich, dass bei der Behandlung des Oxydationsproductes 1 Molekül Kohlensäure abgespalten und dadurch Isonicotinsäure gebildet wurde. Man darf wohl um so mehr wagen, diese Vermuthung auszusprechen, als bisher im Steinkohlentheer auch von Kohlenwasserstoffen nur methy- lirtte Derivate, keine solchen mit längeren Seitenketten [gefunden worden sind.

28. W. Müller-Erbach: Die Dissociation des phosphorsauren Natrons und das aus seiner Dampfspannung abgeleitete Maass für die chemische Anziehung des Krystallwassers.

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

Um die Adhäsionskraft des von Thonerde oder Eisenoxyd absorbirten Wassers zu bestimmen, hatte ich aus der Dampfspannung dieses Wassers die Zahl der Wärmegrade ermittelt, um welche unverbundenes Wasser von der Versuchstemperatur an abzukühlen ist, damit es eine mit der des absorbirten gleiche Spannung annimmt¹⁾. Da eine solche Abkühlung dieselbe Veränderung bewirkt, wie die Adhäsion, so wurde sie als gleichwerthig angesehen und der gefundene Unterschied in der den verschiedenen Spannungen entsprechenden Temperatur ergab das Kraftmaass nach Wärmeeinheiten. Es war nur noch zu beachten, dass das absorbirte Wasser als fest anzusehen ist und deshalb jene Maasszahl noch mit 0.502, der specifischen Wärme des Eises, multiplicirt werden muss. Die Anziehung des chemisch gebundenen Wassers kann ganz auf dieselbe Weise gemessen werden, indem man die Dissociationsspannung benutzt. In beiden Fällen wird dabei zwar ausschliesslich der Energieverlust des einen der sich bindenden Stoffe berücksichtigt, aber dadurch vereinfacht sich gerade die Bestimmung, weil so nur die Veränderungen der bestimmten Eigenschaft eines einzigen Körpers zu vergleichen sind.

Zahlreiche mit dem vorgeschlagenen Maasse gefundene Resultate²⁾ führten auf den an sich wahrscheinlichen und für manche Umsetzungen ja erwiesenen Satz, dass die chemische Anziehung an sich bei gleicher Entfernung und unveränderter Wärmecapacität von der Temperatur

¹⁾ Wiedemann's Ann. 28, S. 685.

²⁾ Exner's Rep. 22, S. 538.

unabhängig ist. Unter anderem ergaben die zahlreichen Versuche von Herrn G. Wiedemann über die Dampfspannung wasserhaltiger Salze, dass die Anzahl der in der bezeichneten Weise für die eine Eigenschaft als der chemischen Anziehung äquivalent berechneten Wärmeinheiten um gewisse Mittelwerthe regellos schwankten, so dass sie bei der weiteren Fehlergrenze der Beobachtungsmethode mit aller Bestimmtheit als constant hingestellt werden konnten.

Unter den mir bekannt gewordenen Messungen von Dissociationsspannungen findet sich nun eine von Herrn H. Debray¹⁾ mitgetheilte Reihe, welche die analoge Gleichheit der Calorieen nicht ausdrückt, sondern auf eine starke und ganz ungleichmässige Abnahme der chemischen Verwandtschaft innerhalb der Temperaturgrenzen von 12° und 40° schliessen lassen würde. Sie spricht deshalb, die Unveränderlichkeit der Affinität vorausgesetzt, gegen die Zulässigkeit des angewandten Maasses, und ich wurde dadurch veranlasst, diese Reihe nach meiner mehrfach beschriebenen Methode der Spannungsmessung einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Die Genauigkeit solcher Messungen hat für eine Salzlösung durch eine nachträgliche barometrische Bestimmung, die gerade für wässrige Lösungen ungleich sicherer ist als für solche Salze, eine neue Bestätigung erfahren. In einer früheren Mittheilung²⁾ hatte ich die nach der Verdunstung bestimmte relative Spannung der gesättigten Kochsalzlösung $\frac{134}{181} = 0.74$ für eine mittlere Versuchstemperatur von 13.9° angegeben. Die Herren Warburg und Ihmore³⁾ fanden nun in einer späteren Untersuchung für dieselbe Lösung bei 13.7° die relative Spannung 0.73, bei 15.7° 0.74 und bei 17.7° 0.73, also ein vollständig übereinstimmendes Resultat. Die von mir angestellten Beobachtungen der Dampfspannung der verdünnten Schwefelsäure hatten eine ähnliche Uebereinstimmung mit den bekannten Messungen Regnault's ergeben, und so liess sich erwarten, dass meine Versuche eine Entscheidung darüber ermöglichen würden, ob die nach Calorieen ausgedrückte chemische Verwandtschaft des Wassers im phosphorsauren Natron mit 7—12 Mol. Wasser in den Temperaturgrenzen von 12.3° und 40° wirklich von 5.4—1.7 abnimmt, wie aus Debrays Versuchen hervorgeht, oder nicht.

Zunächst prüfte ich das phosphorsaure Salz von neuem auf die Gleichmässigkeit der Verdunstung bei constanter Temperatur und fand nur für schwache Dampfspannungen bei niedriger Luftwärme grössere Abweichungen, z. B. für die mittlere Temperatur von 7.1° nach dem einen Versuche die relative Spannung 0.65, nach einem anderen 0.60

¹⁾ Chem. Jahresb. 1868, 75.

²⁾ Wiedemann's Ann. 25, S. 361.

³⁾ Wiedemann's Ann. 27, S. 504.

und ähnliche Schwankungen für 5°. Herr G. Wiedemann hat bei seinen Beobachtungen über die Dissociation solche Abweichungen bis gegen 30° verfolgt, während in höherer Temperatur die Zahlenwerthe constanter wurden. Ich möchte, besonders auch für meine Versuchsmethode, die Ursache für die Abweichungen in dem vielfach von mir beobachteten¹⁾ grösseren Widerstande der wasserhaltigen Moleküle gegen die erste Zersetzung suchen, es wäre dann erklärlich, weshalb dieser Einfluss mit zunehmender Dissociationsspannung abnehmen und schliesslich für höhere Temperaturen verschwinden kann. Von verschiedenen Spannungswerthen für die niedrigere Temperatur verdienen demnach die höheren den Vorzug, vorausgesetzt, dass man festgestellt hat, dass nicht überschüssiges Wasser in den Krystall eingeschlossen war. Auf alle Fälle empfiehlt es sich beiden Fehlerquellen gegenüber die Messung erst dann anzufangen, wenn die Dissociation bereits etwas vorgeschritten ist. Unter Beachtung dieser Umstände habe ich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe erhalten. Dabei bedeutet T die mittlere Temperatur während des Versuchs, S die entsprechende Spannung des unverbundenen Wassers, RS die aus der Verdunstung gefundene relative Spannung, S₁ die daraus berechnete Spannung des gebundenen Wassers, T₁ die Temperatur des unverbundenen Wassers für die Spannung S₁, ferner T-T₁, mit 0.502 multiplicirt, die der chemischen Verwandtschaft des Wassers für die Spannungsänderung äquivalente Zahl von Calorieen und endlich U die Abweichungen von den Mittelwerthen 4.5 und 10.1

| T Grad | S | RS | S ₁ | T ₁ Grad | T-T ₁ | U |
|--|-------|------|----------------|------------------------|------------------|---------|
| 1. Na ₂ HPO ₄ + 7 bis 12 H ₂ O. | | | | | | |
| 13.8 | 11.76 | 0.70 | 8.2 | 8.4 | 5.4 | (+ 1.1) |
| 18.9 | 16.2 | 0.71 | 11.5 | 13.5 | 5.4 | (+ 1.1) |
| 24.8 | 23.3 | 0.76 | 17.7 | 20.3 | 4.5 | + 0.2 |
| 29.9 | 31.4 | 0.77 | 24.1 | 25.4 | 4.5 | + 0.2 |
| 31.5 | 34.4 | 0.80 | 27.5 | 27.6 | 3.9 | - 0.4 |
| 35.9 | 43.9 | 0.78 | 34.4 | 31.5 | 4.4 | + 0.1 |
| 52.0 | 101.5 | 0.82 | 82.8 | 47.9 | 4.1 | - 0.2 |
| 54.2 | 113.0 | 0.82 | 90.6 | 49.7 | 4.5 | + 0.2 |
| 57.4 | 131.8 | 0.83 | 109.4 | 53.5 | 3.9 | - 0.4 |
| 59.3 | 144.0 | 0.81 | 116.6 | 51.9 | 4.4 | + 0.1 |

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1885, S. 377.

| T Grad | S | RS | S ₁ | T ₁ Grad | T-T ₁ | U |
|--|-------|-------|----------------|------------------------|------------------|---------|
| 2. Na ₂ HPO ₄ + 2 bis 7H ₂ O. | | | | | | |
| 17.5 | 14.9 | 0.42 | 6.36 | 4.6 | 12.9 | (+ 1.5) |
| 26.25 | 25.35 | 0.50 | 12.7 | 15.0 | 11.3 | + 1.2 |
| 26.6 | 25.9 | 0.52 | 13.4 | 15.9 | 10.7 | + 0.6 |
| 32.6 | 36.6 | 0.52 | 19.0 | 21.4 | 11.2 | + 1.1 |
| 56.1 | 123.8 | 0.64 | 79.2 | 47.0 | 9.1 | - 1.0 |
| 57.8 | 134.2 | 0.65 | 87.1 | 48.9 | 8.9 | - 1.2 |
| 59.2 | 143.3 | 0.61 | 86.2 | 48.7 | 10.5 | + 0.4 |
| 60.1 | 149.5 | 0.625 | 93.4 | 50.3 | 9.8 | - 0.3 |
| 61.8 | 161.7 | 0.63 | 101.9 | 52.1 | 9.7 | - 0.4 |

Die Temperatur wurde stets, nach dem Gewichte des verdunsteten Wassers bestimmt. Sie muss während des Versuchs möglichst unverändert bleiben oder etwas steigen, und es ist, wenigstens für Versuchstemperaturen von mehr als 35°, dem Schmelzpunkte, streng darauf zu achten, dass sie nicht fällt. Das phosphorsaure Natron hat nämlich in hohem Grade die Eigenschaft, bei der Abkühlung nach dem Schmelzen in dem Zustande der früheren grösseren Energie zu beharren. Bei langsamer Abkühlung bis zur Lufttemperatur zeigte es regelmässig die Erscheinung der Ueberschmelzung. Ebenso ist die bedeutend höhere spezifische Wärme des vorher geschmolzenen Salzes, welche nach Person fast bis zum Doppelten des normalen Werthes vom krystallisirten Salze ansteigen kann, ein Hinweis auf dieselbe Eigenschaft. Zur näheren Feststellung dieses Einflusses auf die Spannungsmessung liess ich in einem besonderen Versuche die Temperatur allmählich von 62° auf 53° fallen, und ich erhielt nun die relative Spannung 0.98, einen viel höheren Werth als je vorher, so dass also das Salz und unverbundenes Wasser fast gleiche Wassermengen durch Verdunstung verloren hatten. War das Salz dagegen vorher nicht geschmolzen, also nicht über 35° erhitzt, so habe ich keimale beim Sinken der Temperatur von der erwähnten Abnormität etwas bemerkt, die Dampfspannung ergab dann stets die gewöhnlichen Werthe. Lässt man das flüssige Salz in der Versuchsröhre erstarren, so zeigt es unmittelbar nachher im festen Zustand einen geringeren Dampfdruck als gewöhnlich, und es dauert längere Zeit, bis es so weit verwittert ist, dass es die normale Spannung wieder erreicht hat.

Der Nichtbeachtung dieser Umstände wie der Unfähigkeit des Salzes, geringe Beträge an überschüssigem Wasserdampf aus der umgebenden Atmosphäre schnell wieder aufzunehmen, schreibe ich es zu, dass Herr Debray für beide Verbindungen des phosphorsauren Natrons eine ungleich stärkere Zunahme der relativen Spannung gefunden hat. Die von mir für T-T₁ erhaltenen Werthe weichen von den Mittelwerthen

4.5 und 10.4 noch etwas ab, aber wenn man die, wie bemerkt, unter sich weniger übereinstimmenden und weniger zuverlässigen Bestimmungen bei Versuchstemperaturen unter 20° auslässt, so werden die Abweichungen von den neuen Werthen 4.3 und 10.1 so gering, dass sie die aus der Tabelle hervorgehende Grenze für die Versuchsfehler entschieden nicht überschreiten. Ob der zunehmende Abstand der Salzbestandtheile durch die Wärme oder die mit der Temperatur bekanntlich wachsenden Werthe der Calorien die in beiden Reihen hervortretende Tendenz nach einer geringen Abnahme der berechneten Wärmeinheiten für höhere Temperaturen veranlassen, war nicht zu entscheiden. Jedenfalls führen beide Versuchsreihen auf das übereinstimmende Resultat, dass innerhalb der Temperaturgrenzen von 13° bis 62° die chemische Anziehung zwischen dem phosphorsauren Natron und dem Krystallwasser einen unveränderlichen oder wenig veränderlichen Werth besitzt, und sie bestätigen von neuem die Brauchbarkeit des angewandten Kraftmaasses.

Durch bedeutende Temperaturerhöhung muss wegen der zunehmenden Entfernung der Componenten die Anziehung schwächer werden, so dass dadurch und durch die grössere Bewegungsenergie des gebundenen Wassers die leichtere Zerlegbarkeit der stark erhitzten Salze ohne Schwierigkeit erklärt werden kann. Ich vermuthe jedoch nach dem Verhalten¹⁾ des von der Thonerde absorbirten Wassers, dass auch stärkere Abnahmen der chemischen Affinität erst in einer wesentlich höheren Temperatur als bei 62° erfolgen.

Nach dem Ergebnisse meiner Untersuchung steht die Dissociation des phosphorsauren Natrons zu der der schwefelsauren Salze nicht im Gegensatz, wie man nach Herrn Debray's Versuchen annehmen musste, sondern sie erweist sich in beiden Arten von Salzen in gleicher Weise mit der Temperatur veränderlich.

29. O. Loew: Einige Bemerkungen über Formose.

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

Die Behauptung von Tollens²⁾, dass die Formose nicht zu den wahren Zuckerarten zu gehören scheine, weil er keine Lävulinsäure daraus zu erhalten vermochte, veranlasst mich zu einigen Bemerkungen. Conrad und Guthzeit haben kürzlich gefunden³⁾, dass zwischen der

¹⁾ Wiedemann's Ann. 28, 695.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2134.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2573.

Bildung von Huminsubstanzen und derjenigen der Lävulinsäure, entgegen der Meinung Tollens', kein Zusammenhang besteht, sie erhielten aus Dextrose unter abgeänderten Versuchsbedingungen eine 10 mal grössere Ausbeute an Lävulinsäure als Tollens. Da nun die Formose sehr viel Huminsubstanz bei Behandlung mit Salzsäure liefert (30 pCt. und darüber!), so dürfte Lävulinsäurebildung aus derselben nur bei Anwendung sehr verdünnter Salzsäure (1 bis 2 procentiger) zu erwarten sein¹⁾.

Als Nebenproduct hatte ich früher bei Versuchen mit concentrirter Salzsäure eine geringe Menge einer Säure erhalten, welche die Jodoformreaction sofort und ebenso die Reaction von E. Fischer²⁾ mit essigsäurem Phenylhydrazin lieferte. Die Reaction von Knorr³⁾ konnte ich dagegen nicht deutlich erhalten, ebensowenig das charakteristische Silberlävulat. Vielleicht handelte es sich hier um eine der Lävulinsäure isomere Ketonsäure⁴⁾.

Dass eine Substanz nur dann als Zucker zu definiren sei, wenn sie Lävulinsäure liefere, halte ich für eine ungerechtfertigte Aufstellung. Erst sehr wenige Zuckerarten sind in dieser Hinsicht überhaupt geprüft — ja bei Sorbin sagt Tollens ausdrücklich, er liefere wahrscheinlich Lävulinsäure⁵⁾; Wahrscheinlichkeiten können aber doch nicht zum Aufstellen von Gesetzen benutzt werden.

Unter einem einfachen Zucker versteht man meines Wissens einen gesättigten Complex, der eine Kette von 6 Atomen Kohlenstoff und 5 alkoholische Hydroxyle enthält, der Formel $C_6H_{12}O_6$ entspricht, süss schmeckt und stark reducirende Eigenschaften besitzt. Es wäre z. B. zu weit gegangen, wenn man noch die Bedingung aufstellen wollte, dass jeder Zucker bei Einwirkung von Phenylhydrazin, 2 Mol. Wasser und 2 Atome Wasserstoff abspalten müsse. Zudem sind durch die schönen Untersuchungen E. Fischer's erst eine mässige Anzahl Zuckerarten in dieser Hinsicht geprüft worden; die Sorbinverbindung wurde zwar dargestellt, aber aus Mangel an Material nicht analysirt⁶⁾.

Auch der Umstand, dass die Formose nicht mit Bierhefe gährt, kann nicht gegen die Zuckernatur derselben geltend gemacht werden, denn es gähren damit überhaupt nur 2 Zuckerarten — Dextrose und Lävulose. Noch viel weniger wäre es berechtigt, das optische Drehungs-

¹⁾ Ich verfolge jetzt diesen Vorgang nicht weiter, weil Tollens sich es vorbehielt.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2242.

³⁾ Diese Berichte XIX, 46.

⁴⁾ Ausser Huminsubstanz und dieser Säure entstand noch eine harzartige Säure und Ameisensäure.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 708.

⁶⁾ Diese Berichte XVII, 582.

vermögen für die Definition, was Zucker ist, benutzen zu wollen und Tollens hat sicherlich andere, gewichtigere Gründe gehabt, sein Methylenitan nicht zu den Kohlehydraten zu stellen — vor Allem mag der bittere Geschmack das Hauptargument gewesen sein!

Wenn man nur die gehörige Sorgfalt beachtet d. h. die Condensationsmischung vor dem Gelbwerden neutralisirt und dann unter 50° einengt, so erhält man die Formose als völlig farblosen Syrup von einem Zuckergeschmack¹⁾.

Das Studium von Derivaten wird leider durch die leichte Zersetzlichkeit der Formose erschwert. Kiliiani fand z. B., dass sich Blausäure zur Formose addirt, das Product aber beim Versuche der Ueberführung in Heptolacton mittelst Jodwasserstoff fast ganz verkohlt. Bei Oxydationsversuchen wird der Complex ebenfalls sehr leicht auseinandergerissen. Auch Dextrose und Lävulose werden ja schon durch Kochen mit Kupferhydroxyd zu Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure, Glycerinsäure und Trioxybuttersäure oxydirt (Habermann und Hoenig).

Auch bei noch so vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure konnte ich keine Säure mit 6 Atomen Kohlenstoff gewinnen. Als ich Formose z. B. vier Tage lang mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur behandelte, war noch viel Formose unangegriffen — aber die Hauptmenge der entstandenen Säure ging aus einer Spaltung der Kette hervor, sie entsprach der Trioxybuttersäure. Ebensowenig gelang es mir, mittelst Salpetersäure eine zweibasische Säure mit 6 At. Kohlenstoff zu erhalten. Die erhaltenen schwerlöslichen Kalksalze deuten auf zweibasische Säuren mit 4 und 5 Atomen Kohlenstoff.

Auch die Behandlung mit Brom führt, wie früher beschrieben, bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Spaltung, wobei eine der Trioxybuttersäure entsprechende Säure entsteht. In allen diesen Punkten besteht also eine Analogie mit der Lävulose; auch diese giebt ja nach Kiliiani weder eine ein- noch zweibasische Säure mit 6 Kohlenstoffatomen, auch sie wird mit Brom gespalten, auch sie giebt wie Formose, beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure weit leichter und in grösserer Ausbeute Huminsubstanzen als Dextrose.

In der chemischen Zusammensetzung²⁾, in den Metallverbindungen, in reducirenden Eigenschaften, im Verhalten gegen höhere Temperatur gegen Alkalien, gegen Kalk- und Barythydrat, sowie gegen Spaltpilze

¹⁾ Tollens findet freilich den Geschmack nur glycerinartig.

²⁾ Für die Formel $C_6H_{12}O_6$ ist ausser mehreren andern Umständen die Phenylhydrazinverbindung maassgebend. Jede andere Formel, z. B. $C_5H_{10}O_5$ würde zu bedeutende Differenzen im C- und N-Gehalt der Hydrazinverbindung ergeben.

gleich die Formose den Zuckerarten. Sie giebt mit Salzsäure Huminsubstanzen, giebt die Reactionen von Ihl und A. Pechmann und in den kleinsten Mengen die Reaction von Molisch und ein solcher Körper soll kein Zucker »zu sein scheinen?« Was ist die Formose wohl dann?

Noch einige Worte über die Darstellung des Formaldehyds. Tollens hat, nach meinen Angaben arbeitend, kein günstiges Resultat erhalten können¹⁾, was einfach darauf beruht, dass er eine zu starke Hitze auf die Kupferspirale wirken liess, bei der das »Glas erweichte und das Kupfer abschmolz«. Wird die Spirale zuerst oberflächlich oxydirt, so reicht ein etwa 8 cm hohes Flämmchen zur Aldehydbildung aus. Asbestschichten sind überflüssig und verzögern nur den Luftstrom. Explosionen kommen überhaupt nicht vor, wenn man sich genau an die Grössenverhältnisse des von mir beschriebenen Apparates hält und den Luftstrom sehr rasch gehen lässt.

Es hat mich gefreut, dass Tollens durch Erwärmen des Methylalkohols auf 40 bis 50° meine Methode noch verbessert hat und noch grössere Ausbeuten als ich erhält. Indessen das Resultat, welches er durch Erwärmen des Methylalkohols auf 28° erhielt (ein Destillat von 17.9 pCt. CH₂O) ist fast dasselbe, das ich im warmen Zimmer (bei 21°) mit meinem viel einfacheren Apparat, ohne Wasserbad, ohne Thermoregulator u. s. w. erhalten habe. Sowohl Herr Dr. E. Bamberger als Herr Dr. W. Perkin jun., welche meine Methode benutzten, äusserten sich äusserst günstig darüber.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München, im Januar 1887.

30. O. Loew: Ueber einige katalytische Wirkungen.

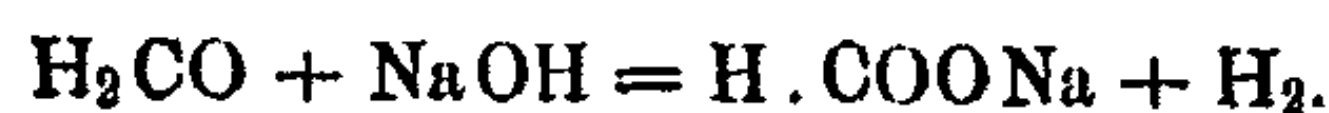
(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man eine etwa 15 procentige Formaldehydlösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Natronlauge²⁾ mischt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine, beim Erhitzen nur eine äusserst geringe Gasentwicklung statt, und es bilden sich Ameisensäure und Methylalkohol. Wenn man aber jenem Gemenge sofort etwas Kupferoxydul zusetzt, so tritt nach 1 bis 2 Minuten eine äusserst heftige

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2133.

²⁾ Verdünnte Natronlauge wirkt condensirend, wobei Formose entsteht, die hier indess rasch unter Gelbfärbung in Methylenitan übergeht.

Wasserstoffentwicklung unter mässiger Selbsterwärmung auf. Dem Wasserstoff ist weder Kohlenoxyd noch irgend ein anderes kohlenstoffhaltiges Gas beigemischt. Gleichzeitig bildet sich Ameisensaures Natron:



Mit keinem andern Metalloxyd konnte ich diese Erscheinung hervorrufen. Quecksilberoxyd wird sofort zu Metall reducirt, aber keine Spur von Gas tritt während oder nach dieser Reaction auf.

Offenbar wird bei jenem Vorgange zuerst metallisches Kupfer in äusserst feiner Vertheilung gebildet und dieses wirkt durch einen specifischen Schwingungszustand so auf den Formaldehyd ein, dass dadurch der Verlauf der Zersetzung modificirt wird. Das aus Kupfervitriol durch Zink abgeschiedene Kupferpulver wirkt weit langsamer als jenes; auch Platinschwarz wirkt nur in äusserst schwachem Grade ähnlich. Dass aus Kupferlösungen durch concentrirtes Formaldehyd Metall abgeschieden werden kann, zeigt sich besonders bei Anwendung der Fehling'schen Lösung; manchmal bildet sich hierbei ein schöner Kupferspiegel.

Als katalytische Wirkung mag noch angeführt werden, dass Hydroxylamin, welches sich bekanntlich im freien Zustand in verdünnter Lösung nur langsam zersetzt in Stickstoff, Ammoniak und Wasser, diese Zersetzung sehr energisch erfährt, wenn neben etwas Natronlauge noch Platinschwarz zugegen ist.

31. B. S. Burton und H. von Pechmann: Ueber die Einwirkung von Chlorphosphor auf Acetondicarbonsäureäther.

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

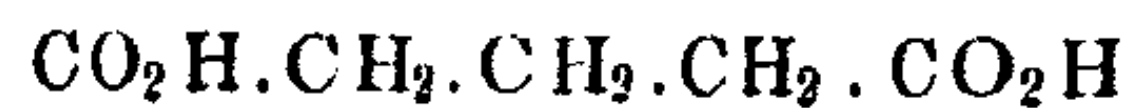
In der Absicht, einen Beitrag zur Kenntniss der mehrfach ungesättigten Säuren der Fettreihe zu liefern, haben wir das Reactionsproduct von Chlorphosphor auf Acetondicarbonsäureäthyläther und die daraus durch Abspaltung von Chlorwasserstoff entstehenden Säuren zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Dieselbe hat ergeben, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid der Acetondicarbonsäureäther wahrscheinlich in eine zweifachgechlorte Verbindung:



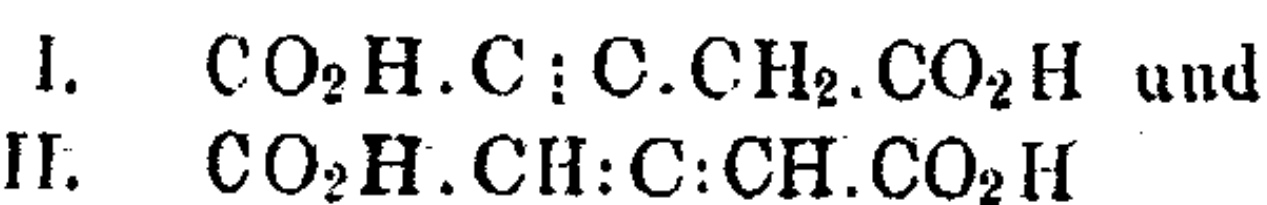
verwandelt wird, welche spontan Salzsäure abspaltet und in den Aether einer chlorärmeren Säure:



übergeht. Wir sprechen dieselbe als β -Chlorglutaconsäure sowohl auf Grund ihrer Entstehungsweise als auch deshalb an, weil sie durch Reductionsmittel analog der Glutaconsäure von Conrad und Guthzeit¹⁾ in Glutarsäure



verwandelt wird. Aus der β -Chlorglutaconsäure bildet sich bei weiterem Austritt von Chlorwasserstoff eine neue, zweibasische Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$, für welche wir den Namen Glutinsäure wählen. Je nachdem das Chloratom der einfachgechlorten Säure mit Wasserstoff der Methin- oder der Methylengruppe austritt, sind für die Constitution dieser Säure die zwei Möglichkeiten in's Auge zu fassen, welche durch die Formeln

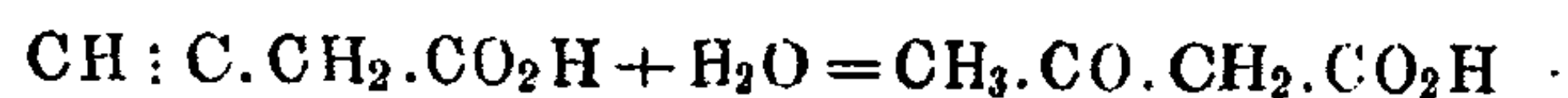


ausgedrückt werden. Wir hegen die Hoffnung, zu einer nach der Formel I zusammengesetzten Substanz, mithin zu einem Homolog der Acetylendicarbonsäure zu gelangen und beabsichtigten in diesem Falle daraus durch Kohlensäureabspaltung eine homologe Propargylsäure



zu gewinnen, welche dann nach der Glaser'schen von v. Baeyer²⁾ verbesserten Methode durch Oxydation ihrer Kupferverbindung zum Aufbau einer längeren Kohlenstoffkette verwerthet werden sollte.

Durch das Studium der Glutinsäure wurde unsere Zuversicht, in dieser Verbindung eine homologe Acetylendicarbonsäure zu besitzen, zwar nicht getäuscht. Sie theilt mit der letzteren die Eigenschaft, beim Kochen mit Wasser, namentlich in Form ihres sauren Kalisalzes in eine einbasische Säure überzugehen, welche, ähnlich der Propargylsäure eine eigelbe Kupferverbindung giebt und die muthmaassliche Zusammensetzung $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ besitzt. An den experimentellen Schwierigkeiten, uns in den Besitz grösserer Mengen dieser Substanz zu setzen, scheiterte indessen bis jetzt ihre nähere Untersuchung sowie die Möglichkeit ihrer synthetischen Verwerthung in dem oben ange deuteten Sinne. Sie besitzt auffallender Weise die Neigung, unter den Bedingungen ihrer Entstehung die Elemente des Wassers aufzunehmen und in Acetylessigsäure, beziehungsweise deren Spaltungsproducte, Aceton und Kohlensäure, überzugehen. Diese Metamorphose erfolgt nach der Gleichung



und erinnert an die von Friedel und Balsohn³⁾ entdeckte Ver-

¹⁾ Ann. Chem. 222, 254.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 675, 2269.

³⁾ Bull. soc. chim. [2] 35, 54.

wandlung des Phenylacetylen in Acetophenon und die von v. Baeyer¹⁾ angegebene Bildungsweise des Benzoylessigäthers aus Phenylpropionsäureäther.

In theoretischer Beziehung muss schliesslich darauf hingewiesen werden, dass die Entstehung der Glutinsäure auf's Neue für die Wahrscheinlichkeit spricht, dass ein Kohlenstoffatom nicht, wie es Formel II ausdrückt, gleichzeitig mit zwei anderen Kohlenstoffen durch doppelte Bindungen vereinigt sein kann.

β -Chlorglutaconsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}:\text{CCl}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$.

Zur Darstellung dieser Säure giesst man 50 g reinen Acetondicarbonsäureäther nach und nach auf 160 g Phosphorpentachlorid, wobei ohne bedeutendere Temperaturerhöhung eine lebhaftere Reaction eintritt, die sich durch Erhitzen auf dem Wasserbade rasch zu Ende führen lässt. Trägt man nach einiger Zeit das Reactionsproduct allmählich in kaltes Wasser ein, so scheidet sich ein schweres, tiefgefärbtes Oel ab, welches der Flüssigkeit durch mehrmaliges Schütteln mit Aether entzogen wird. Diese Auszüge werden gut mit Wasser gewaschen und hinterlassen nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein dickliches Oel, aus welchem der Aether der β -Chlorglutaconsäure rein gewonnen werden kann. Wir haben indessen davon Umgang genommen und den Rohäther durch zwei bis dreistündiges Kochen mit der 20—25fachen Menge concentrirter Salzsäure direct verseift. Dampft man hierauf nach Trennung von geringen Mengen harziger Abscheidungen auf ein kleines Volum ein, so erstarrt der Rückstand zu einer wenig gefärbten, weichen Krystallmasse, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge auf porösen Platten getrocknet wird. Durch Waschen mit kaltem Benzol und Behandlung mit Thierkohle in ätherischer Lösung erhält man ein rein weisses, krystallinisches Product, welches 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt.

Zur Analyse wurde die Substanz aus einem Gemenge von Aether und Chloroform umkrystallisirt.

| | Ber. für $\text{C}_5\text{H}_5\text{ClO}_4$ | Gefunden |
|----|---|-----------|
| C | 36.5 | 36.5 pCt. |
| H | 3.0 | 3.2 » |
| Cl | 21.6 | 21.6 » |

Die Säure schmilzt bei 129° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei 170° anfängt, sich dunkler zu färben. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in gruppirten, weissen Nadeln; unlöslich in kaltem Benzol, scheidet sie sich aus kochendem Benzol in Blättchen ab. Bleiacetat und Silbernitrat geben in einer mit Alkali neutralisirten

¹⁾ Diese Berichte XV, 2705.

Lösung der Säure weisse Niederschläge. Durch Behandlung mit Essigsäure und Zinkstaub entsteht eine bei 132° , dem Schmelzpunkt der Glutaconsäure, schmelzende Säure, welche im Gegensatz zu den über die letztere vorliegenden Angaben bei höherer Temperatur sich unter Gasentwicklung zersetzt. Durch Natriumamalgam wird die Chlorglutaconsäure in Glutarsäure übergeführt.



Die Verwandlung der Chlorglutaconsäure in Glutinsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff verläuft am besten, wenn man die alkoholische Lösung von je 5 g (1 Mol.) der gechlorten Säure allmählich und unter Umschütteln in eine vorher auf $50-60^{\circ}$ erwärmte ungefähr 5 procentige alkoholische Kalilösung, die etwas mehr als die berechnete Menge (3 Mol.) Kali enthält, tropfen lässt. Nachher erhält man noch kurze Zeit bei der angegebenen Temperatur, filtrirt von dem abgeschiedenen Krystallpulver, einem Gemenge von Chlorkalium und glutinsauerm Kalium, ab, wäscht mit Alkohol und trocknet. Man vereinigt mehrere solcher Portionen, versetzt mit einem grossen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure und entzieht der Flüssigkeit durch mehrmaliges Schütteln mit Aether die Glutinsäure. Die stark concentrirte ätherische Lösung erstarrt beim Stehen an der Luft zu einer Krystallmasse, die auf poröse Platten aufgetragen und nach dem Auswaschen mit warmem Benzol aus Aether-Chloroform umkrystallisirt wird. Man erzielt eine Ausbeute, welche 30—40 pCt. der Theorie beträgt.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| C | 46.9 | 47.1 pCt. |
| H | 3.1 | 3.4 » |

Die Glutinsäure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in gruppirten feinen Nadeln, welche bei $145-146^{\circ}$ unter Kohlensäureentwicklung und Bräunung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform und Benzol. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sie sich. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung findet Kohlensäureentwicklung statt. Erhitzt man eine Auflösung des sauren Kaliumsalzes, so wird ebenfalls Kohlensäure abgespalten, während sich gleichzeitig Acetongeruch bemerkbar macht. Digerirt man dieses Salz mit Kupferoxydul und erwärmt die filtrirte, grünliche Lösung auf $70-80^{\circ}$, so entsteht ein eigelber, beim Erhitzen für sich lebhaft abbrennender Niederschlag, in welchem wohl die Kupferverbindung der einbasischen, der Propargylsäure homologen Säure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7$ vorliegt. Aetherische Bromlösung und Jod-Jodkaliumlösung werden durch die Glutinsäure entfärbt unter Bildung leicht krystallisirender Additionsproducte.

Die Basicität der Glutinsäure wurde analytisch bestätigt und zwar einerseits durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge — eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_5H_4O_4$ verlangt zur Bildung des normalen Salzes

| | Berechnet | Gefunden |
|-----|-----------|-------------|
| KOH | 87.5 | 87.6 pCt. — |

anderseits durch Untersuchung des

Bleisalzes $C_5H_2O_4Pb$,

welches aus einer Lösung des neutralen Kalisalzes durch Bleiacetat als weisser Niederschlag gefällt wird.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|-----------|
| Pb | 62.2 | 62.3 pCt. |

Das Baryumsalz krystallisirt aus concentrirter Lösung in feinen, wasserhaltigen Nadeln, das Kaliumsalz bildet lange flache, ebenfalls wasserhaltige Nadeln, das Silbersalz ist ein auch im Dunkeln sich rasch schwärzender Niederschlag, ein krystallisirendes Kupfersalz erhält man durch Digestion der Säure mit Kupfercarbonat.

32. Theodor Heidelberg: Ueber Ortho- und Paramonochlor-dimethylanilin.

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Hinblick auf die Darstellung chlorirter Farbstoffe¹⁾ mit Zuhilfenahme der Monochlordimethylaniline habe ich letztere dargestellt. Von den möglichen drei Isomeren ist nur das von Staedel²⁾ beschriebene Metachlordimethylanilin bekannt. Krell³⁾ erhielt durch Einleiten von Chlor in Dimethylanilin Mono-, Di- und Trichlordimethylaniline, deren Trennung er jedoch nicht näher angiebt. Das von Krell beschriebene Monochlordimethylanilin vom Siedepunkt 212° dürfte wohl ein Gemisch der drei möglichen Monochlor-derivate sein, da es weder mit dem von Staedel beschriebenen Metachlordimethylanilin, noch mit der unten beschriebenen Ortho- oder Paraverbindung übereinstimmt.

¹⁾ Siehe die Mittheilung von K. Heumann und Th. Heidelberg, diese Berichte XIX, 1989.

²⁾ Diese Berichte XVI, 32.

³⁾ Diese Berichte V, 872.

Orthochlordimethylanilin

stellte ich nach dem Staedel'schen Verfahren dar. Ich erhitzte ein Molekül des bromwasserstoffsäuren Salzes des Orthochloranilins mit etwas mehr als zwei Molekülen Methylalkohol in geschlossenem Rohre zehn Stunden auf 145°. Das Reactionsproduct erstarrte beim Oeffnen der Röhre; es wurde in Wasser gelöst und aus der Lösung die Base mit Natron gefällt. Die mit Aether ausgezogene Base wurde nach dem Abdestilliren des Aethers der Fractionirung unterworfen.

Das Orthochlordimethylanilin bildet eine klare, farblose Flüssigkeit von stark basischem Geruche. Ihr Siedepunkt liegt bei 206 bis 207°. Die Analyse ergab:

| Berechnet | Gefunden |
|------------|------------|
| Cl. 22.82. | 22.61 pCt. |

Das salzsaure Salz bildet hygroskopische weisse Nadelchen. Mit Ferrocyankalium entsteht in seiner Lösung das in Wasser unlösliche ferrocyanwasserstoffsäure Salz, welches eine krystallinische, weisse Masse bildet. Das Platindoppelsalz bildet schöne, gelbe, glänzende Prismen von der Formel $(C_6H_4-\overset{Cl}{N}(CH_3)_2HCl)_2PtCl_4$. Die Platinbestimmung ergab:

| Berechnet | Gefunden |
|-----------|------------|
| Pt 26.97 | 26.87 pCt. |

Zur Darstellung eines Nitrosokörpers behandelte ich die salzsaure Lösung der Base mit Natriumnitrit. Das so erhaltene Nitrosoorthochlordimethylanilin hat nur sehr schwach basische Eigenschaften; es scheidet sich in Form eines Oeles aus und krystallisirte aus Alkohol in gelben, leicht zersetzlichen Nadelchen.

Gleich dem Dimethylanilin giebt das Orthochlordimethylanilin in Combination mit diazotirter Sulfanilsäure ein chlorirtes Methylorange, welches noch nicht näher untersucht wurde.

Parachlordimethylanilin.

Das Parachlordimethylanilin wurde aus dem Paraamidodimethylanilin erhalten durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor nach dem Sandmeyer'schen Verfahren.

Hierzu wurden 50 g Amidodimethylanilin in 82 g Salzsäure (sp. G. 1.17) gelöst, mit 300 g Wasser versetzt und allmählich unter guter Abkühlung eine Lösung von 26 g Natriumnitrit in 60 g Wasser zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wurde zu 150 g einer 10 proc. salzsauren Kupferchlorür-Lösung, die zum Kochen erhitzt war, allmählich zugefügt. Die Base blieb als salzsaures Salz in Lösung; die mit Natron alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destillirt und die übergende Base aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Parachlordimethylanilin bildet schöne, grosse, glänzende, flache Nadeln, die in Alkohol, Benzol, Aether löslich, in Wasser unlöslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 35.5°; der Siedepunkt bei 230—231°. Die Analysen gaben folgende Resultate:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| C | 61.74 | 61.47 pCt. |
| H | 6.43 | 6.67 » |
| Cl | 22.82 | 22.99 » |

Das salzsaure Salz bildet einen schwer krystallisirbaren Syrup. Das ferrocyanwasserstoffsäure Salz erscheint in Form mikroskopischer, zusammenhängender Prismen. Das Platindoppelsatz stellt schöne goldgelbe Prismen dar von der Zusammensetzung



| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Pt | 26.97 | 26.60 pCt. |

Das Nitrosoparachlordimethylanilin,

dargestellt wie die oben erwähnte Orthoverbindung, ist nur von sehr schwach basischer Natur. Die Analyse ergab:

| Berechnet | Gef. für C_6H_3 | $\begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{Cl} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ |
|-----------|---------------------------------|--|
| Cl 19.21 | | 18.99 pCt. |

Das Nitrosoparachlordimethylanilin bildet prachtvolle orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 56°. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin mit gelber Farbe löslich.

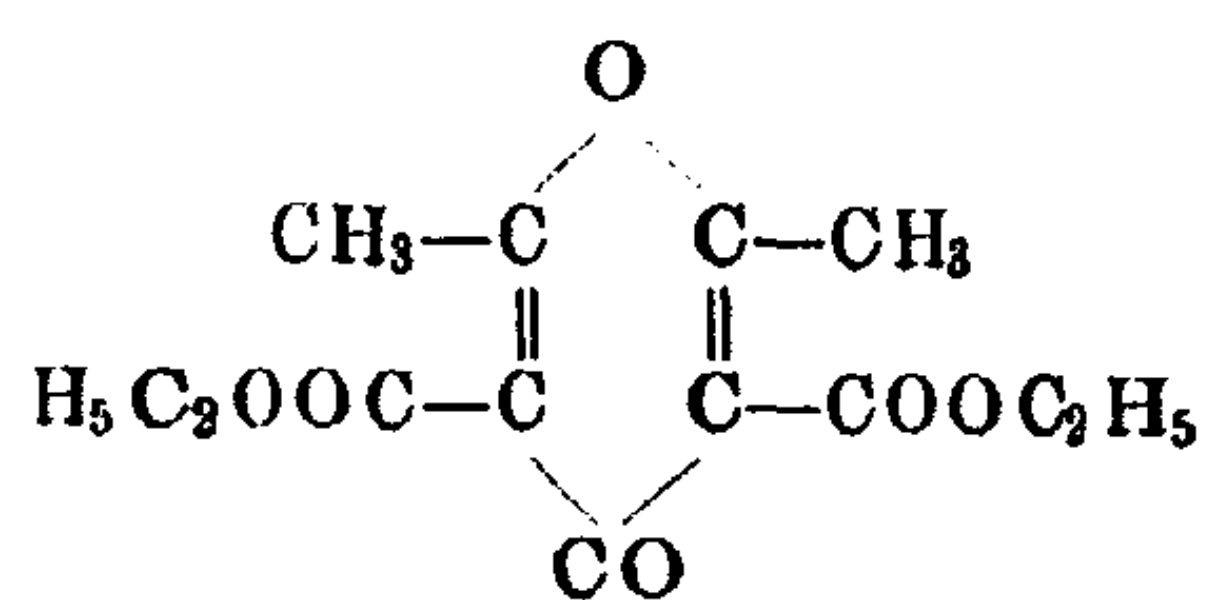
33. M. Conrad und M. Guthzeit: Beiträge zur Kenntniss des Dimethylpyrondicarbonsäureesters.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

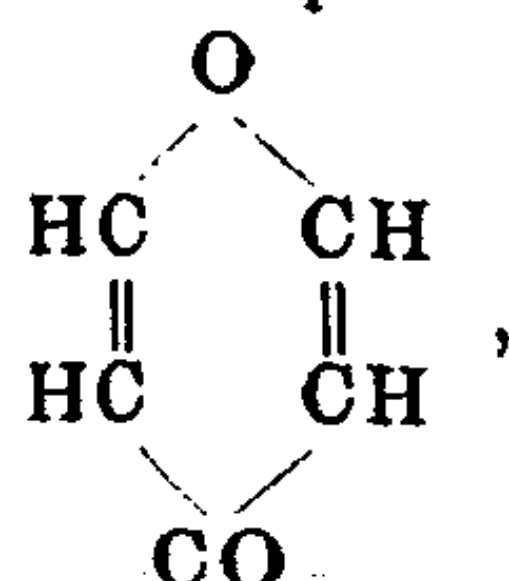
(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Kupferacetessigester entsteht der Ester einer zweibasischen Säure, die wir in unserer ersten Mittheilung¹⁾ als Dehydrocarbonyldiacetessigsäure oder als Carbonyldehydracetsäure bezeichneten. Nach der von uns aufgestellten Formel:

¹⁾ Diese Berichte XIX, 22.



ist dieser Ester ein Derivat des Körpers



für welchen Haitinger und Lieben¹⁾ den Namen »Pyron« in Vorschlag gebracht haben. Wir wollen demgemäss obiges Product in Zukunft nunmehr als 2.6-Dimethyl-3.5-Pyrondicarbonsäure-ester ansprechen.

Der Dimethylpyrondicarbonsäureester schmilzt bei 80° und ist in Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, ferner in Benzol, Alkohol und Aether besonders in der Wärme leicht löslich. Die neutrale wässrige Lösung, die bei 20° auf 100 Theile Wasser 0.8 Theile Ester enthält, wird beim Kochen alsbald sauer. Für die Beurtheilung der Constitution dieses Esters und seiner nahen Beziehungen zur 2.6-Pyrondicarbonsäure und zur 2.6-Dimethyl-3-Pyronmonocarbonsäure resp. zur Chelidonsäure und Dehydracetsäure schien uns das Studium des qualitativen und quantitativen Verlaufes der Zersetzung durch Basen besonders geeignet zu sein.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Esters mit Kalilauge, so entsteht sofort eine gelbrothe Färbung, die nach kurzem Erhitzen grösstentheils wieder verschwindet. Wird die Lösung alsdann neutralisirt, so färbt sie sich wahrscheinlich in Folge zurück gebildeten Acetessigesters mit Eisenchlorid kirschroth.

Zur genauen Ermittlung der Spaltungsproducte studirten wir die Verseifung des Esters mit Barytwasser. 1 g Ester wurde mit 100 g Barytwasser, die nach titrimetrischer Bestimmung 2.90 g wasserfreies Baryumhydroxyd enthielten, in einem mit Rückflusskühler verbundenen vor Luftzutritt geschützten Kolben erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs gelblich, wurde aber unter Abscheidung eines weissen Niederschlages alsbald wieder farblos. Nach sechsständigem Kochen destillirten wir 27 ccm ab und prüften dieselben nach der schönen Methode von Krämer²⁾ auf ihren Gehalt an Aceton. Nach dem Durchschnitt

¹⁾ Monatshefte 6, 283.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1000.

mehrerer Bestimmungen waren im Ganzen 0.08 g Aceton übergegangen. Ein weiteres Destillat erwies sich frei von Aceton.

Den nach dem Abdestilliren des Acetons verbleibenden Rückstand versetzten wir mit Normalschwefelsäure bis zum Verschwinden der Phenolphthaleinreaction. Es waren hierzu 12.6 cem Normalsäure erforderlich, woraus sich ergibt, dass zur Verseifung 1.83 g Baryumhydroxyd verbraucht wurden. — Wir fügten nun eine bestimmte Quantität Schwefelsäure im Ueberschuss zu, kochten längere Zeit am Rückflusskühler und neutralisirten dann wieder mit einer abgewogenen Menge Barylösung. Auf diese Weise fanden wir das entstandene Baryumcarbonat als 0.857 g betragend. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte, heisse Lösung wurde jetzt auf dem Wasserbade eingeeengt und dadurch ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Baryumsalz (im Ganzen 0.17 g) zur Abscheidung gebracht. Nach der Analyse lag hier malonsaures Baryum vor.

| Theorie | Versuch |
|-------------------------|------------|
| für $C_3H_2O_4Ba + 2aq$ | |
| Ba 53.30 | 53.02 pCt. |

Aus diesem Baryumsalz konnte eine krystallinische Säure isolirt werden, die bei 132° schmolz und dabei gleichzeitig Kohlensäure entwickelte, wodurch sie sich thatsächlich als Malonsäure erwies. —

Die von Baryummalonat abfiltrirte Lösung gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich in heissem Wasser löste und daraus beim Erkalten in langen, biegsamen, glänzenden Nadeln krystallisirte. Die Analyse stimmte für Silberacetat (Ag berechnet 64.82, gefunden 64.70 pCt.).

Oxalsäure, die neben Aceton als einzige Säure bei der Spaltung der Chelidonsäure auftritt und wohl ein Zersetzungsproduct aller Orthopyroncarbonsäuren sein dürfte, konnte nicht nachgewiesen werden.

Der von uns im Obigen constatirte Zerfall des Dimethylpyrondicarbonsäureesters entspricht vollständig demjenigen der Dehydracetsäure.

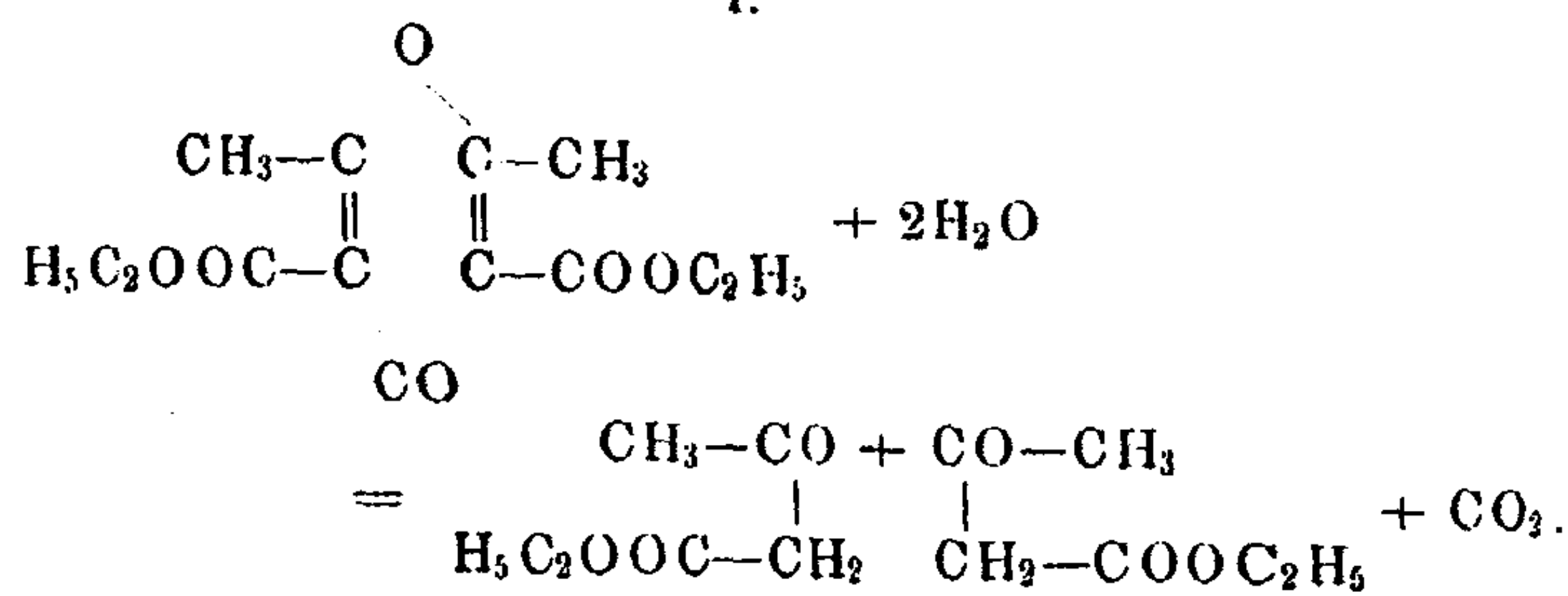
Oppenheim und Precht¹⁾ haben gefunden, dass beim Erhitzen der Dehydracetsäure mit Basen Aceton, Essigsäure und Kohlensäure entsteht.

Später hat Wislicenus²⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass hierbei auch Malonsäure auftritt, und dass mit der Stärke der Barylösung die Menge der abgespaltenen Kohlensäure in demselben Verhältniss abnimmt, wie die Malonsäure zunimmt. In ähnlicher Weise verhält sich auch unser Dimethylpyrondicarbonsäureester. Sein Zerfall dürfte zunächst nach folgenden zwei Gleichungen erfolgen:

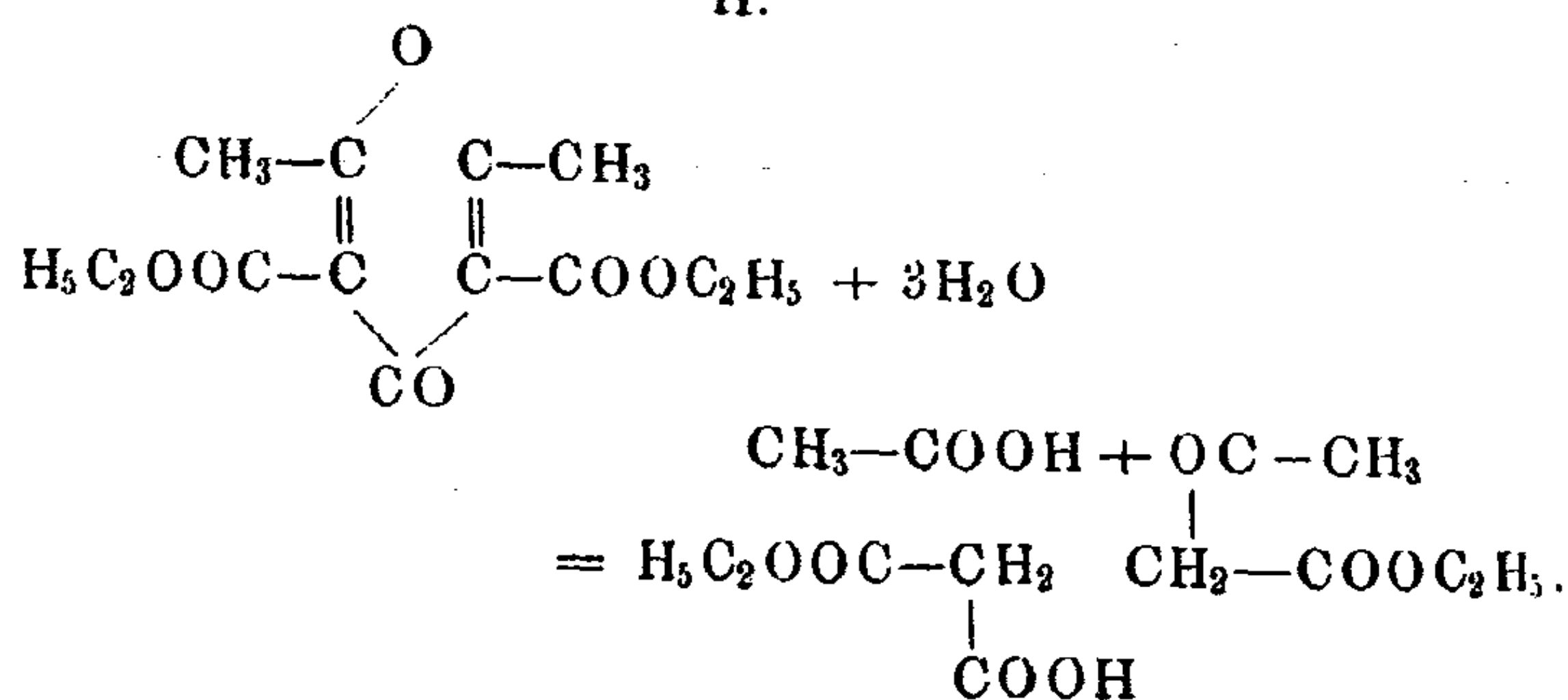
¹⁾ Diese Berichte IX, 323.

²⁾ Berichte der chem. Gesellschaft zu Würzburg 17, 16:

I.



II.



Selbstverständlich werden diese ersten Zersetzungsproducte durch Barytwasser in bekannter Weise weiter verändert.

34. M. Conrad und M. Guthzeit: Einwirkung von Ammoniak und primären Aminbasen auf Dimethylpyrondicarbonensäureester. [Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.] (Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

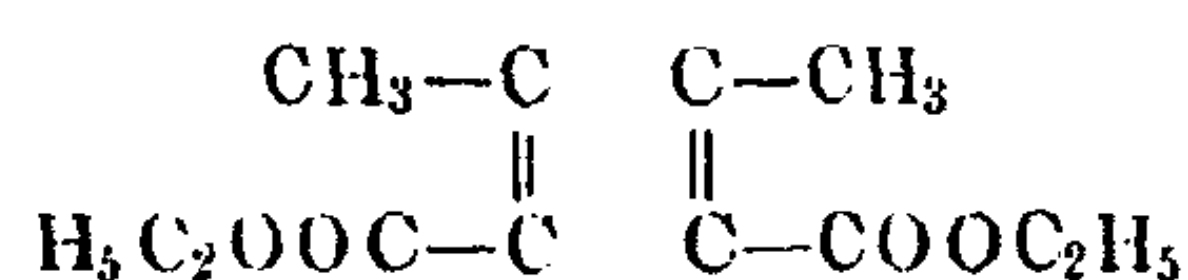
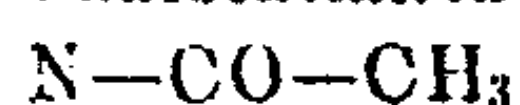
Vermischt man die warme alkoholische Lösung des Dimethylpyrondicarbonensäureesters mit einem starken Ueberschuss von concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich beim Erkalten und nach dem Verdunsten des Alkohols der Lutidondicarbonensäureester aus und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist vollkommen rein zu erhalten¹⁾. Da bei der Analysenangabe in unserer ersten Mittheilung ein Druckfehler sich befindet, wollen wir hier die betreffenden Zahlen nochmals anführen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 24.

| | Ber. für C ₁₃ H ₁₇ NO ₅ | Gefunden | |
|---|--|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 58.43 | 58.42 | 58.22 pCt. |
| H | 6.37 | 6.71 | 6.67 % |

Der Lutidondicarbonsäureester löst sich sehr wenig in Wasser, Aether, Benzol und kaltem Alkohol (100 Theile Alkohol lösen bei 20° 1 Theil Ester) dagegen sehr leicht in siedendem Alkohol, Chloroform, Eisessig und concentrirter Salzsäure. Er schmilzt bei 221° ohne Zersetzung. Seine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches, orange-gelb gefärbtes, krystallinisches Doppelsalz (C₁₃H₁₇O₅NHCl)₂PtCl₄, das bei 190° schmilzt.

Durch mehrstündiges Erhitzen von Lutidondicarbonsäureester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 140°–150° entsteht eine krystallinische Acetylverbindung wahrscheinlich von der Formel:

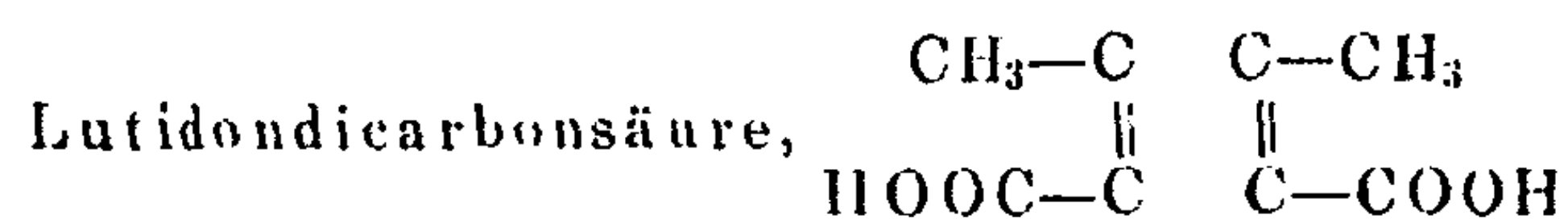


CO

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 65°. Sie ist leicht löslich in Aether und kochendem Weingeist.

| | Theorie für C ₁₅ H ₁₉ NO ₆ | Versuch |
|---|--|-----------|
| H | 6.15 | 6.10 pCt. |
| C | 58.25 | 58.48 % |

H
N



CO

Der Lutidondicarbonsäureester verseift sich vollkommen glatt und ohne Entwicklung von Ammoniak beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von alkoholischer concentrirter Kalilauge. Das entstandene Kalisalz bildet eine weisse, voluminöse, gallertartige Masse, die nach dem Verdunsten des Alkohols in Wasser vollständig löslich ist. Essigsäure bewirkt keine Fällung, dagegen wird durch Salzsäurezusatz die freie Lutidondicarbonsäure ausgeschieden.

Die Säure löst sich fast gar nicht in kaltem und nur wenig in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in Prismen auskrystallisirt. Alkohol und Aether nehmen sie nur in sehr geringer Menge auf; von

concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird sie dagegen leicht gelöst.

| Theorie für $C_9H_9NO_5$ | | Versuch |
|--------------------------|-------|-----------|
| H | 4.26 | 4.50 pCt. |
| C | 51.18 | 51.05 > |

Bei 267° schmilzt sie unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure.

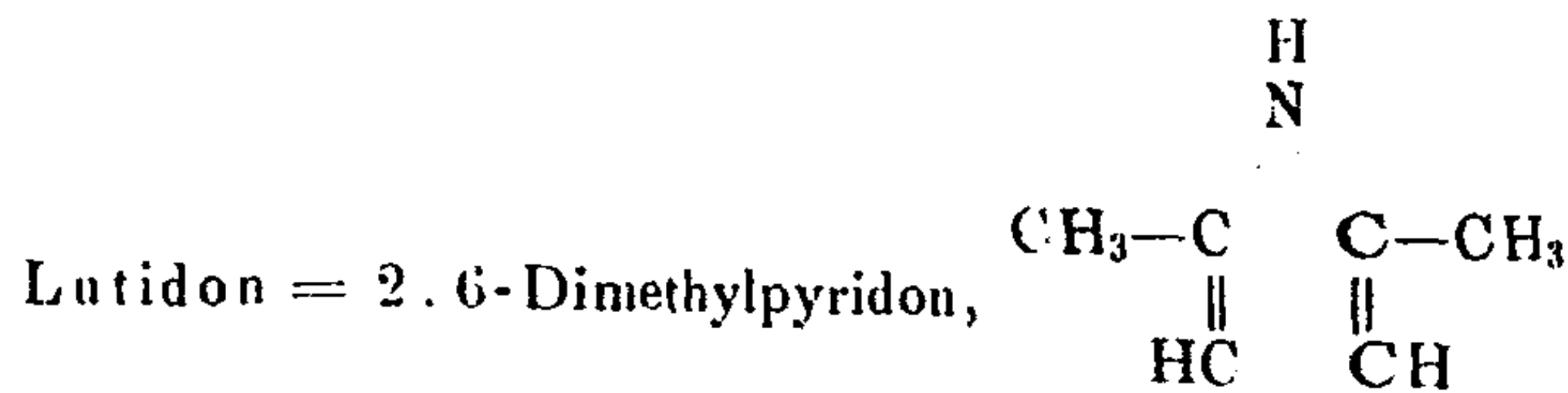
Die wässrige Lösung ihres neutralen Ammonsalzes giebt mit Chlorbaryum einen schleimigen, mit Chlorcalcium einen feinpulverigen und mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag. Alle diese Niederschläge sind in kochendem Wasser leicht löslich. Das Bleisalz fällt auf Zusatz von Bleiacetat als weisse, voluminöse, flockige Masse aus. Kupfersulfat erzeugt beim Erhitzen eine hellblaue Ausscheidung. Die Sulfate von Zink, Magnesium, Kobalt und Nickel geben keine Fällung. Mit Eisenchlorid und Eisenvitriol entsteht nur eine hellgelbe Färbung nicht aber eine röthlichgelbe, wie sie nach Skraup's Untersuchungen¹⁾ für alle α -Pyridincarbonensäuren charakteristisch ist.

Analysirt wurde das aus heissem Wasser umkrystallisirte exsiccatorrockene Calciumsalz.

| | Theorie für $Ca_9H_7NO_5 + 2aq.$ | Versuch | |
|----|-------------------------------------|---------|---------|
| | | I. | II. |
| H | 3.86 | 4.35 | — pCt. |
| C | 37.89 | 37.79 | — > |
| Ca | 14.03 | 14.35 | 13.70 > |

Für das bei 100° getrocknete Kupfersalz ergab sich die Formel $Cu C_9H_7NO_5 + 1\frac{1}{2}aq.$

| | Theorie | Versuch |
|----|---------|-----------|
| H | 3.38 | 3.37 pCt. |
| C | 36.12 | 35.71 > |
| Cu | 21.08 | 21.77 > |



CO

Wird Lutidondicarbonsäure in einem geräumigen Proberöhrchen im Schwefelsäurebade so lange auf 270° — 290° erhitzt, als noch Kohlensäureentwicklung wahrnehmbar ist, so erhält man ein bräunlich gefärbtes, beim Erkalten alsbald erstarrendes Product, das durch mehr-

¹⁾ Monatshfte 7. 210.

maliges Umkrystallisiren aus Wasser und Kochen mit Thierkohle oder besser durch Destillation aus einer kleinen Retorte rein zu erhalten ist.

Die Elementaranalyse der destillirten, aus Wasser umkrystallisirten und bei 120° getrockneten Substanz lieferte die für die Formel C_7H_9NO berechneten Werthe.

| | Theorie | Versuch |
|---|---------|-----------|
| H | 7.32 | 7.35 pCt. |
| C | 68.29 | 68.03 » |

Das Lutidon löst sich sehr reichlich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform. — Aus der concentrirten wässerigen Lösung, die nur äusserst schwach alkalisch reagirt, scheiden sich wasserhaltige, glänzende Nadeln oder auch gut ausgebildete, farblose, durchsichtige grosse Krystalle aus, die an der Luft nach einiger Zeit verwittern.

Die krystallographische Untersuchung, welche im mineralogischen Institut des Hrn. Professor Groth ausgeführt wurde, verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. W. Muthmann. Derselbe theilte uns folgende Daten mit:

Krystallsystem: Monosymmetrisch

$$a : b : c = 1.1396 : 1 : 2.6179$$

$$\beta = 85^\circ 11'$$

Beobachtete Flächen: $(\bar{1}11) + P$, $(111) - P$, $(0.011) o P$.

Sehr spitze, anscheinend rhombische Pyramiden mit kleiner Basisfläche.

| | Gemessen | Berechnet |
|-------------------------------------|----------------|----------------|
| $(001) : (111) =$ | $71^\circ 21'$ | — |
| $(001) : (\bar{1}11) =$ | $76^\circ 54'$ | — |
| $(111) : (111) =$ | $90^\circ 30'$ | — |
| $(111) : (\bar{1}11) =$ | $78^\circ 52'$ | $78^\circ 56'$ |
| $(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$ | $93^\circ 45'$ | $93^\circ 47'$ |

Spaltbar vollkommen nach 001.

Gegen Kante $(001) : (111)$ und $(001) : (\bar{1}11)$ gleiche Neigung der Schwingungsrichtung circa $48^\circ - 50^\circ$. — Scheinbarer Axenwinkel in Luft mit Natriumlicht $110^\circ 41'$. Optische Axenebene = Symmetrieebene.

Diese Krystalle, welche ihr Krystallwasser an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam abgeben, verlieren dasselbe beim Erwärmen auf 120° rasch und vollständig. Seine Menge wurde gefunden entsprechend der Formel $C_7H_9NO + 3aq$.

| | Theorie | Versuch |
|------------------|---------|------------|
| H ₂ O | 30.51 | 31.00 pCt. |

Die krystallwasserfreie Verbindung schmilzt bei 225° und siedet beinahe ganz unverändert bei 349—351°.

Eisenchlorid giebt mit Lutidon eine braunrothe Färbung, beim Erhitzen einen ebenso gefärbten Niederschlag.

Lutidonechloroplatinat. Die concentrirte salzsaure Lösung der Lutidons scheidet auf Zusatz von Platinchlorid nach einiger Zeit einen orangegelben Niederschlag in Form mikroskopischer, vollständig durchsichtiger Blättchen ab. Die bei 100° getrocknete Verbindung schmilzt bei 224°—225°.

| Theorie | | Versuch |
|-----------------------------|-------|-----------|
| für $(C_7H_9NOHCl)_2PtCl_4$ | | |
| H | 3.05 | 3.11 pCt. |
| C | 25.66 | 25.56 » |
| Pt | 29.67 | 29.78 » |

Lutidondichromat scheidet sich auf Zusatz von Chromsäure zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Lutidon in Form gut ausgebildeter gelbrother Prismen aus. Es ist leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol. — Der Schmelzpunkt liegt bei 125°, bei welcher Temperatur die Substanz sich gleichzeitig zersetzt.

| Theorie für $(C_7H_9NO)_2H_2Cr_2O_7$ | | Versuch |
|--------------------------------------|-------|------------|
| Cr | 22.58 | 22.13 pCt. |

Lutidonpikrat. Versetzt man die alkoholische Lösung von Lutidon mit alkoholischer Pikrinsäure, so bildet sich ein gelber, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag von Lutidonpikrat, das nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 219° bis 220° schmilzt.

| Theorie für $C_7H_9NOC_6H_2(NO_2)_3OH$ | | Versuch |
|--|-------|-----------|
| H | 3.41 | 3.94 pCt. |
| C | 44.32 | 44.75 » |

Einwirkung von Brom auf Lutidon. Mit Bromwasser giebt die kalte, verdünnte, wässrige Lösung des Lutidons sofort ein schwer lösliches weisses Dibromsubstitutionsproduct. Dasselbe wird von Aether nicht aufgenommen und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen.

| Theorie für $C_7H_7NOBr_2$ | | Versuch |
|----------------------------|-------|------------|
| Br | 56.93 | 57.46 pCt. |

Seinem ganzen Verhalten nach ist das von uns eben beschriebene Lutidon als ein Derivat des Pyridons aufzufassen, das von Ost¹⁾ aus Komansäure und von Lieben und Haitinger²⁾ sowie von Lerch³⁾ aus Chelidonsäure dargestellt wurde. Ein Lutidon, das nach unserer Ansicht mit dem aus Dimethylpyrondicarbonsäureester erhaltenen

¹⁾ Journal für prakt. Chem. 29, 64.

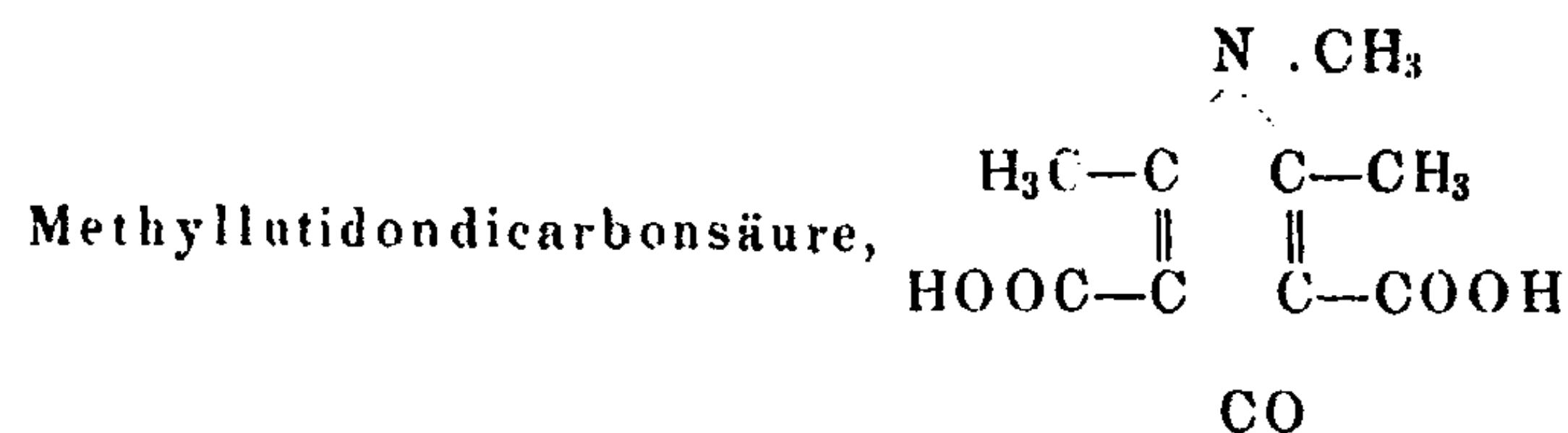
²⁾ Monatshefte 6, 298. Diese Berichte XVIII, 929.

³⁾ Monatshefte 5, 402.

identisch sein musste, ist vor einiger Zeit von Haitinger¹⁾ aus Dehydracetsäure gewonnen worden. Da die Eigenschaften desselben noch nicht beschrieben sind, so stellten wir es nach Haitinger's Vorschrift dar.

Es wurde Dehydracetsäure mit einem Ueberschuss von concentrirter Ammoniakflüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe etwa 8 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, die Reactionsmasse dann eingedampft, scharf getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 349°—351° über und erstarrte sofort beim Erkalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 225°. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhaltene Verbindung verlor beim Erhitzen auf 120° 29.45 pCt. Wasser entsprechend der Formel $C_7H_9NO + 3aq$.

Wir stellten das Chromat, Pikrat sowie das Chloroplatinat dar und constatirten, dass die Löslichkeit, die Krystallform, der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften der Salze des aus Dehydracetsäure gewonnenen Lutidons mit denen des oben beschriebenen Lutidons vollständig übereinstimmen.



Der Methyllutidondicarbonensäureester ist von den HHrn. von Gerichten und Runkel dargestellt worden. Es wurden uns hierüber folgende Angaben zur Verfügung gestellt:

Der Ester bildet sich beim Vermischen der eisessigsäuren Lösung des Dimethylpyrondicarbonensäureesters mit Methylamin. Er krystallisirt in rosettenförmig angeordneten Nadeln und schmilzt bei 193°.

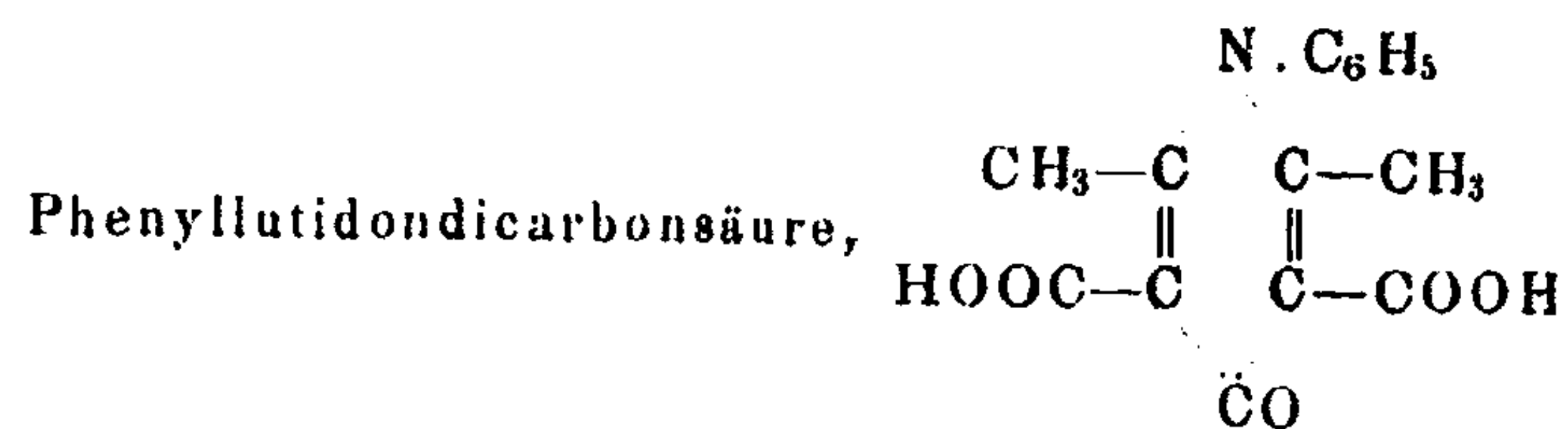
Beim Erhitzen des Methyllutidondicarbonensäureesters mit starker alkoholischer Natronlauge scheidet sich ein krystallinisches Natriumsalz der Dicarbonensäure aus. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Durch Salzsäure wird die freie Säure daraus gefällt.

Die Methyllutidondicarbonensäure schmilzt bei 255° unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Methyllutidon.

Das Methyllutidon ist in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich. Es krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 110°—111° schmelzen.

Das Methyllutidon giebt mit Bromwasser zuerst ein gelbes Additionsproduct, welches beim Schütteln sich rasch in ein weisses Substitutionsproduct umwandelt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 452.



Die Darstellung des Esters dieser Säure ist bereits in unserer früheren Abhandlung beschrieben worden. Er schmilzt bei 171°. In Aether ist er nur wenig, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen des Esters mit concentrirter alkoholischer Kalilauge scheidet sich nach kurzer Zeit ein krystallinisches Kaliumsalz aus. Wird dasselbe nach dem Verdunsten des Alkohols in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Phenyllutidondicarbonsäure resp. von 1-Phenyl-2.6-Dimethyl-3.5-Pyridondicarbonsäure. Die Säure ist leicht löslich in kochendem Weingeist, aus dem sie sich beim Erkalten in Nadeln oder Prismen ausscheidet. Von Aether, Benzol und Wasser wird sie nur wenig aufgenommen.

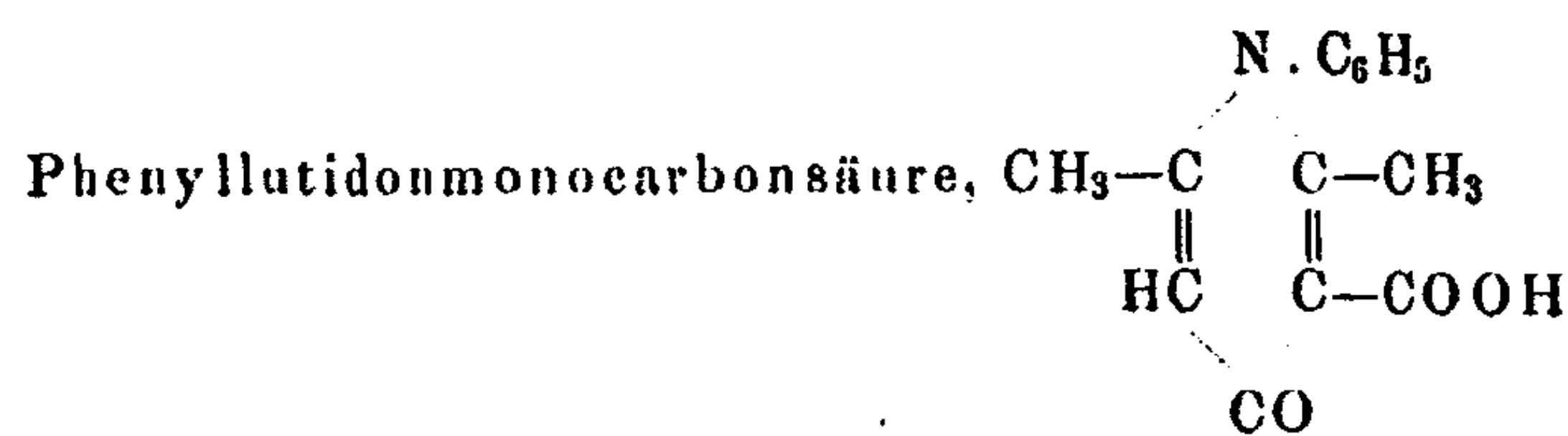
| | Theorie | Versuch |
|---|---------|-----------|
| H | 4.53 | 4.56 pCt. |
| C | 62.72 | 62.97 „ |

0.448 g Säure erforderten zur Neutralisation 6.2 ccm halbnormales Ammoniak, wie es für eine zweibasische Säure von dieser Zusammensetzung erforderlich ist.

Die neutrale wässrige Lösung des Ammonsalzes der Phenyllutidondicarbonsäure giebt mit Chlorcalcium, Magnesiumsulfat und Zinksulfat keine Niederschläge; Chlorbaryum verursacht in concentrirter Lösung und beim Erwärmen eine Fällung. Bleiacetat erzeugt einen in der Hitze sowie im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Silbernitrat und Quecksilberchlorid fällen krystallinische Verbindungen; Kupferacetat giebt eine solche erst beim Erwärmen als schweren, lasurblauen Niederschlag.

Das saure Baryumsalz wurde dargestellt durch Versetzen einer genau abgewogenen Quantität Säure mit der hierzu erforderlichen Menge Barytwassers. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Eindampfen. — Die Analyse des exsiccatorgetrockneten Salzes führte zur Formel $\text{Ba}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N})_2 + \text{aq}$.

| | Theorie | Versuch |
|----|---------|-----------|
| H | 3.76 | 4.07 pCt. |
| C | 48.32 | 48.19 „ |
| Ba | 18.39 | 17.67 „ |

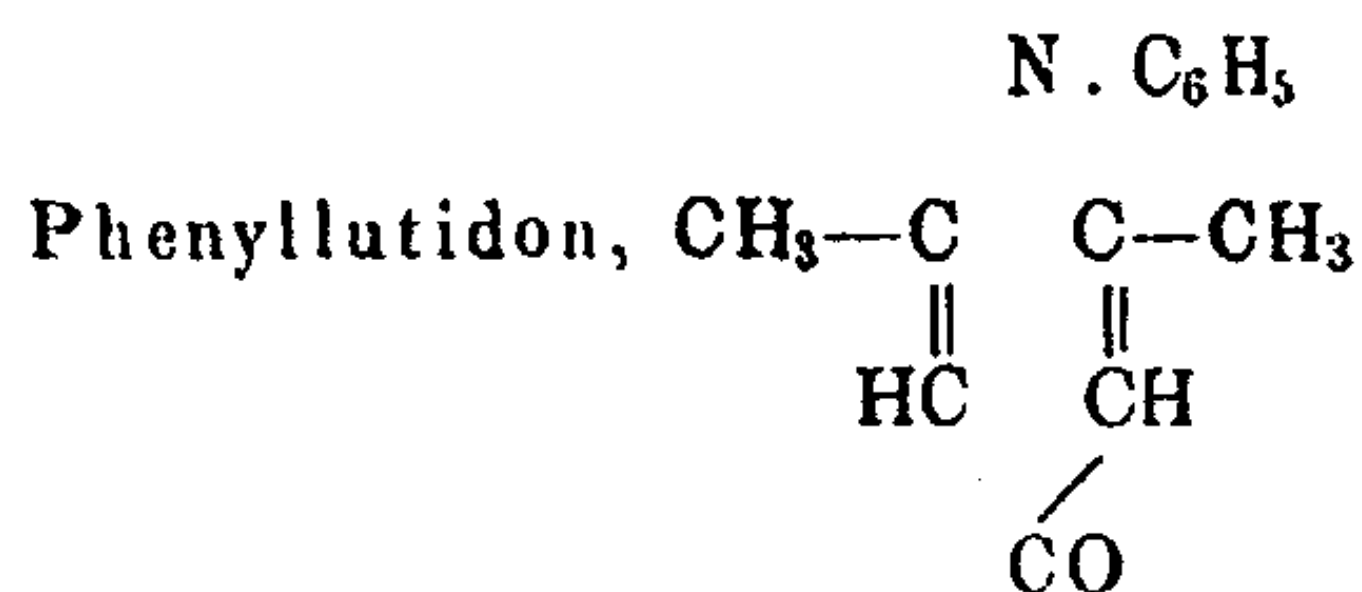


Wird Phenyllutidondicarbonsäure in einem Röhrchen im Schwefelsäurebade bis zu ihrem Schmelzpunkte, also auf 227° erhitzt, so spaltet sie Kohlensäure ab und erstarrt, nachdem sie einen Gewichtsverlust von etwa 12 pCt. erlitten hat, wieder krystallinisch. Es ist nun Phenyllutidonmonocarbonsäure entstanden, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Weingeist rein zu erhalten ist.

| | Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ | Gefunden | |
|---|--|----------|-----------|
| H | 5.35 | 5.91 | 5.59 pCt. |
| C | 69.14 | 68.84 | 69.20 » |

Die Säure bildet lange, seidenglänzende Nadeln. Sie schmilzt bei 257° unter Zersetzung und Entwicklung von Kohlensäure.

Die neutrale, wässrige Ammonsalzlösung giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Zink-, Magnesiumsulfat keine Niederschläge; Kupferacetat erzeugt in der Kälte beim Reiben einen himmelblauen, krystallinischen Niederschlag, während bei der Phenyllutidondicarbonsäure hierdurch erst beim Erwärmen eine lasurblaue Fällung entsteht. Silbernitrat giebt ein weisses sehr schwer lösliches Silbersalz, das unter dem Mikroskope betrachtet rautenförmige Täfelchen bildet.



Erhitzt man Phenyllutidondicarbonsäure solange auf 270° , als noch Kohlensäureentwicklung wahrnehmbar ist, so erhält man das Phenyllutidon, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Kochen mit Thierkohle leicht gereinigt werden kann.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

| | Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$ | Gefunden |
|---|--|-----------|
| H | 6.54 | 6.73 pCt. |
| C | 78.39 | 78.05 » |

Das Phenyllutidon schmilzt bei $196^\circ-197^\circ$ und destillirt über 360° beinahe unzersetzt. Aus Wasser oder heissem Benzol krystallisirt es in Nadeln. Die HHrn. von Gerichten und Runkel, die dieses Product schon vor uns in Händen hatten, machten uns bereits auf-

merksam, dass dasselbe wohl identisch sein dürfte mit dem von Perkin¹⁾ beschriebenen aus Dehydracetsäuremethylester und Anilin erhaltenen Körper.

Hr. Perkin hat uns in freundlichster Weise eine Probe von letzterem zur Verfügung gestellt. Dieses Präparat schmolz gleichzeitig mit unserem am selben Thermometer bei 197°, es zeigte dieselbe Krystallform und lieferte dasselbe Platindoppelsalz, das wir aus der concentrirten salzsauren Lösung des Phenyllutidons mit Platinchlorid erhielten.

Das Platindoppelsalz ist ein gelbes Pulver, welches aus Wasser in schönen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen sich zersetzt, ohne vorher zu schmelzen.

| | Theorie | Versuch |
|-----------------------------------|---------|----------|
| für $(C_{13}H_{13}NOHCl)_2PtCl_4$ | | |
| H | 3.46 | 3.6 pCt. |
| C | 38.52 | 38.9 „ |
| Pt | 24.32 | 24.1 „ |

Das Pikrat bildet schwer lösliche, gelbe, durchsichtige Plättchen, die bei 95° schmelzen. Krystallform und Schmelzpunkt waren übereinstimmend mit dem aus Perkin's Präparat dargestellten Salz.

35. M. Conrad und W. Epstein: Lutidinderivate aus Lutidondicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um einen sicheren Anhaltspunkt für die Constitution der in den vorausstehenden Mittheilungen abgehandelten Körper zu gewinnen, suchten wir deren Umwandlung in Pyridinderivate zu bewerkstelligen.

Das Lutidon wird nach unseren bisherigen Versuchen von den meisten Reductionsmitteln nicht angegriffen. Dagegen gelingt es leicht, demselben durch Destillation mit Zinkstaub seinen Sauerstoff zu entziehen. Ein Gemenge von Lutidondicarbonsäure mit etwa dem zwölffachen Gewichte Zinkstaub destillirten wir bei schwacher Rothgluth aus einer Glasröhre und fingen die entweichenden Dämpfe in einem mit Salzsäure gefüllten Absorptionsapparate auf. Aus der ein-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 683.

geengten salzsauren Lösung schied sich auf Zusatz von Kalilauge ein Oel ab, das durch Wasserdämpfe leicht übergetrieben werden konnte. Dasselbe mischt sich mit kaltem Wasser, fällt aber schon bei gelindem Erwärmen wieder aus. Es besitzt stark basische Eigenschaften, einen brennenden Geschmack und den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen.

Das Platindoppelsalz dieser Base fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu ihrer salzsauren Lösung als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der sich in heissem Wasser leicht löst und daraus in compacten, sechseitigen, orangeroth gefärbten Prismen krystallisirt. Dieselben enthalten kein Krystallwasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 208°. Die Analyse ergab die für ein Platindoppelsalz des Lutidins berechneten Werthe

| Ber. für $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
|----------------------------------|-----------|
| H 3.21 | 3.58 pCt. |
| C 26.95 | 27.32 „ |
| Pt 31.20 | 31.10 „ |

Lutidinpikrat fällt aus wässriger Lösung der Base auf Zusatz von Pikrinsäure als krystallinischer Niederschlag. Die umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 159°.

Mit Quecksilberchlorid giebt die salzsaure Lösung der Base einen dicken, weissen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in prismatischen Krystallen erhalten wird. Der Schmelzpunkt dieses Quecksilberdoppelsalzes liegt bei 186°.

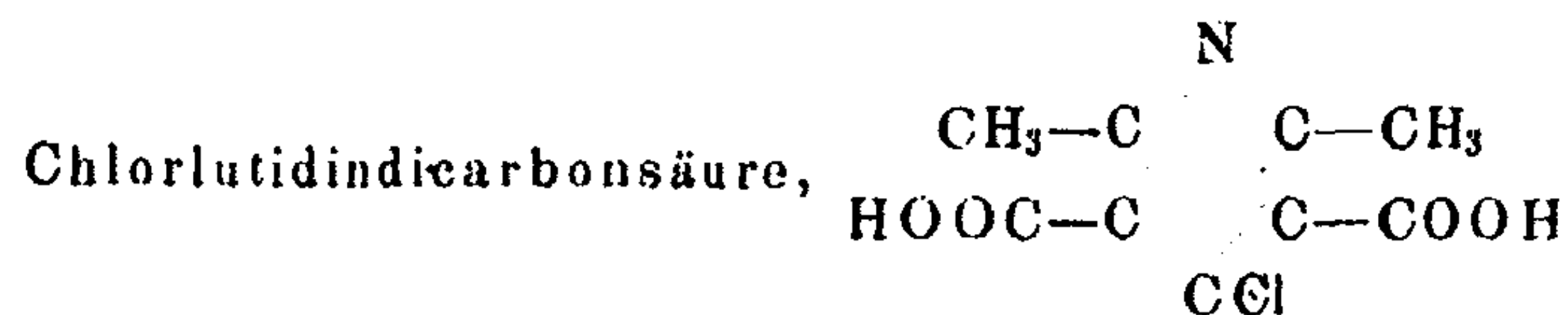
Ohne Zweifel haben wir es hier mit demjenigen Lutidin zu thun, das von Epstein¹⁾ aus α - α -Dimethylpyridinricarbonsäure, sowie von

¹⁾ Letzteres Lutidin habe ich zur Vergleichung in der in Ann. Chem. Pharm. 231, 19 beschriebenen Weise nochmals dargestellt. Hierbei nahm ich zugleich Gelegenheit, meine früheren Schmelzpunktbestimmungen zur Prüfung gegenüber den Einwänden von C. F. Roth und C. Lange (diese Berichte XIX, 786) zu wiederholen. Die ganz besonders sorgfältig gereinigte Base siedete wie früher bei 144--145° (Roth und Lange fanden 142°). Den Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes erhielt ich, wie Prof. Ladenburg angegeben hat, zu 208° bei etwas langsamem Erhitzen, bei nur wenig rascherem Steigern der Temperatur aber wie früher genau bei 216°. Ebenso fand ich durch eine grosse Anzahl von Bestimmungen den Schmelzpunkt der α - α -Pyridindicarbonsäure als zwischen den Grenzen 238--234° in vereinzelt Fällen selbst bis 231° abwärts schwankend (226° konnte nicht beobachtet werden).

Hiernach muss ich annehmen, dass sowohl der Schmelzpunkt des Lutidinplatindoppelsalzes als der der Pyridindicarbonsäure — beide sind zugleich Zersetzungsproducte — von der Art des Erhitzens etwas beeinflusst werden, worauf schon früher A. Hantzsch beziehentlich Weidel und Herzig hingewiesen haben.

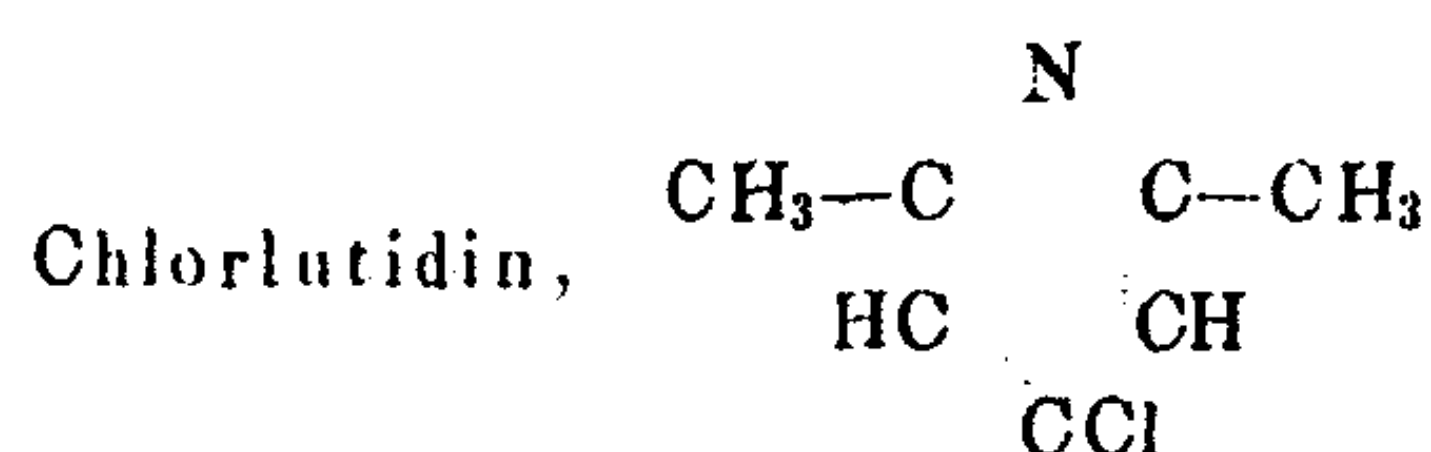
W. Epstein.

Engelmann¹⁾ aus α - α -Dimethyl- β - β -pyridindicarbonsäure synthetisch dargestellt und von Ladenburg²⁾ aus dem Thieröl isolirt wurde.



Zur Darstellung dieser Säure wurde Lutidondicarbonsäure mit ihrem dreifachen Gewicht Phosphorpentachlorid gemischt und unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid im Oelbad auf 140° so lange erhitzt, als sich noch Salzsäure entwickelte. Die grösste Menge von Phosphoroxychlorid wurde dann abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und die wässerige Lösung nach Abfiltriren ausgeschiedener schwarzer Flocken auf dem Wasserbade eingeeengt. Die beim Erkalten erstarrende Masse wurde durch Abpressen von anhaftender Mutterlauge befreit und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Wir erhielten so die Chlorlutidindicarbonsäure in Form weisser, prismatischer Krystalle, die beim Erhitzen auf 217° sich bräunen und bei 224° schmelzen, wobei deutlich der für Chlorlutidin charakteristische Geruch wahrnehmbar ist.

| | |
|---|-----------|
| Ber. für C ₉ H ₉ O ₄ NCl | Gefunden |
| H 3.48 | 3.84 pCt. |
| C 47.06 | 47.20 > |



Um dieses zu gewinnen, vermengten wir 20 g bei 120° getrocknetes Lutidon mit 35 g Phosphorpentachlorid und erhitzen in einem Kolben am Rückflusskühler nach Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid so lange auf 140°, bis die Salzsäureentwicklung beendet war. Nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids wurde die braun gefärbte, halbfeste Reaktionsmasse mit Wasser übergossen, das darin gelöste Chlorlutidin durch Zusatz von Kalilauge zur Abscheidung gebracht und mit Aether ausgeschüttelt. Wir destillirten hierauf den Aether ab und trieben den Rückstand mit Wasserdämpfen über. Es wurde so das Chlorlutidin als farbloses, stark lichtbrechendes, schweres Oel erhalten. Nach dem Trocknen über Kalistücken siedet dasselbe unzersetzt bei 178°. In Ganzen gewannen wir hierbei 17.8 g reines Chlorlutidin.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 54.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 51; XIX, 786.

| | |
|--|-----------|
| Ber. für C ₇ H ₈ ClN | Gefunden |
| H 5.65 | 5.59 pCt. |
| C 59.41 | 59.20 „ |

Das Chlorlutidin, dessen spezifisches Gewicht zu 1.105 bei 17° gefunden wurde, mischt sich nur wenig mit Wasser. Es erscheint dabei in Form klar durchsichtiger, im Wasser zu Boden sinkender Tropfen, die sich schon bei Handwärme trüben. Es besitzt einen dem Lutidin ähnlichen, aber unangenehmeren Geruch.

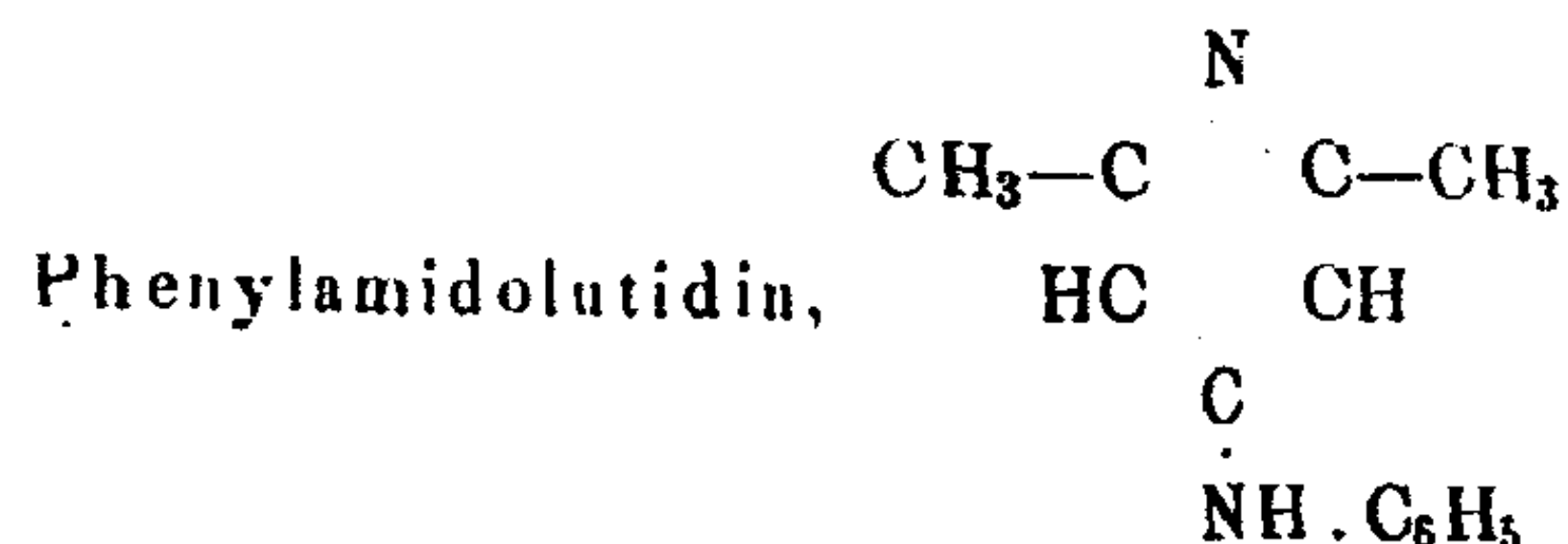
Die salzsaure Verbindung des Chlorlutidins krystallisiert beim Eindampfen in feinen Nadeln. Sie giebt mit Platinchlorid einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag, der bei 225° sich zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Die exsiccatorrockene Substanz ist wasserfrei.

| | | | |
|--|-----------|----------|---------|
| | Berechnet | Gefunden | |
| für (C ₇ H ₈ ClN · HCl) ₂ PtCl ₄ | | I. | II. |
| C | 24.30 | 24.47 | pCt. |
| Pt | 28.08 | 28.05 | 28.10 „ |

Mit Goldchlorid entsteht eine ölige Abscheidung, die nach einiger Zeit zu einer hellgelben, krystallinischen Masse erstarrt, mit Quecksilberchlorid eine schwer lösliche Verbindung. Letztere schmilzt, aus heissem Wasser umkrystallisiert, bei 155°.

Das in Wasser suspendierte Chlorlutidin giebt nachfolgende Reactionen. Mit Silbernitrat entsteht ein weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag; mit Pikrinsäure eine gelbe, flockige Fällung, aus welcher man durch Umkrystallisiren feine Nadelchen erhält, die bei 143° zusammensintern, bei 150—156° schmelzen. Das Dichromat scheidet sich auf Zusatz von Chromsäure aus. Es bildet orangegefärbte Krystalle, die bei 140° sich schwärzen. Kupfersulfat giebt einen blauen, im Ueberschuss der Base nicht löslichen Niederschlag.

Beim Erhitzen von Chlorlutidin mit alkoholischer Lösung von Natriumäthylat auf 150—160° scheidet sich die berechnete Menge Kochsalz ab. Das Reactionproduct, jedenfalls Aethoxylutidin, ist ein farbloses Oel, das bei 217° destillirt.



Bringt man Chlorlutidin und Anilin im Verhältniss ihrer Moleculargewichte zusammen und erhitzt im zugeschmolzenen Rohr 1 Stunde auf 195°, so erhält man eine feste, krystallinische Masse von chlorwasserstoffsauerm Phenylamidolutidin. Dasselbe löst sich in Wasser

und wird von Natronlauge unter Abscheidung der freien Base zersetzt. Letztere siedet unverändert zwischen 335—338° und erstarrt zu einer weissen, krystallinischen Masse. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 150°.

| Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$ | | Gefunden |
|----------------------------|-------|-----------|
| H | 7.07 | 7.34 pCt. |
| C | 78.79 | 78.82 „ |

Das Phenylamidolutidin löst sich leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Wird ein Körnchen der Base mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und dann eine Spur Salpetersäure hinzugebracht, so entsteht eine blutrothe Färbung, die auf Zusatz von Wasser oder mehr Salpetersäure wieder verschwindet.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag hellgelber, feiner Nadelchen, welche bei 209° unter Zersetzung schmelzen.

Die Untersuchung der auf dem eben geschilderten Wege erhaltenen Producte der Umwandlung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters in Pyridinderivate hat uns zu einem befriedigenden, vorläufigen Abschlusse geführt und die Richtigkeit unserer früheren Anschauungen bestätigt.

Die gefundenen Reactionen stehen zugleich in vollem Einklang mit den neueren Pyrrol- und Pyridinsynthesen. Es sind in dieser Beziehung vor Allem anzuführen:

1. Die Umwandlung des Diacetbernsteinsäureesters in Dimethylpyrroldicarbonsäure¹⁾.
2. Die Ueberführung der Cumalinsäure in Oxynicotinsäure²⁾.
3. Die schon erwähnte Darstellung der Chelidonaminsäure und des Pyridons aus Chelidonsäure³⁾.
4. Die verschiedenen stickstoffhaltigen Producte, die aus der Mekonsäure und deren Derivaten dargestellt worden sind⁴⁾.
5. Die Arbeiten von Hantzsch über die Synthese von Pyridinderivaten aus Acetessigester und Aldehydammoniakverbindungen.

Schliesslich wollen wir nochmals darauf hinweisen, dass die von uns ausgeführten Synthesen die Constitution der Dehydracetsäure aufgeklärt und ihren Zusammenhang mit der Dimethylpyrondicarbonsäure sicher dargethan haben.

Die Arbeiten über den Dimethylpyrondicarbonsäureester und die Lutidoderivate werden fortgesetzt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 299, 1558.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2385.

³⁾ Monatshefte 6, 285.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 19, 177: 27, 257: 29, 57: 32, 176.

36. P. Jannasch: Neue Analysen süd-norwegischer Gesteine.

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Umgegend von Christiania in Norwegen gehört zu den für den Geologen classischen Gegenden, deren Untersuchung durch zahlreiche und meist sehr bedeutende Forscher die Entwicklung der Wissenschaft in hervorragender Weise gefördert hat. Ihre Anziehungskraft beruht nicht allein in der schönen Ausbildung des silurischen Systems, sondern und vielleicht noch mehr in dem Reichthum an verschiedenen protogenen Gesteinen, deren Verhältnisse schon früh die Speculation über geologische Prozesse, insbesondere über Metamorphismus anregte. Das wissenschaftliche Interesse fesselten aber mehrere Eruptivgesteine auch durch ihren Mineralbestand (z. B. Zirkonsyenit, Eläolithsyenit, Rhombenporphyr). In sehr bedeutendem Maasse wurden unsere Kenntnisse dieser Gesteine vermehrt durch Th. Kjerulf, welcher, angeregt von Bunsen und dessen bekannter Mischungstheorie der Gesteinsmagmen, in seinem »Christiania-Silurbecken« 1855 eine grosse Anzahl chemischer Analysen derselben veröffentlichte. Trotzdem dass dieses Werk hauptsächlich nur die chemischen Verhältnisse behandelt, und obwohl die Theorie, durch welche der Verfasser zu seinem Schaffen inspirirt wurde, seit jener Zeit viel von ihrer Glorie eingebüsst hat, wird es doch noch heute in geologischen Kreisen hoch geschätzt. Es war daher nur natürlich, dass, als vor einigen Jahren ein Petrograph, Otto Lang, auf einer Studienreise das Christiania-Silurbecken durchstreifte, er sein Interesse ganz besonders auf die von Kjerulf analysirten Gesteins-Vorkommen richtete, in dem Vertrauen, dessen Analysen als Vorarbeiten seiner eigenen Untersuchungen benutzen zu können; da er sich aber nicht darauf beschränken wollte, zu jenen Analysen nur eine Schilderung des mikroskopischen Befundes der verschiedenen Gesteins-Vorkommen nachzuliefern, sondern er allen Beziehungen dieser Gesteinskörper, soweit es sein selbstgesammeltes Material erlaubte, nachzuforschen strebte, fühlte er bald lebhaft das Bedürfniss einer grösseren Anzahl neuer Gesteinsanalysen. Diese neuen Analysen, zu deren Ausführung ich mich geru entschloss, betreffen zum Theil bisher noch nicht analysirte Gesteins-Vorkommen, zum Theil, als Bindeglieder mit Kjerulf's Analysen-Cyklus, schon von diesem analysirte. Die erste Serie der durch vereinte Arbeit erlangten Forschungs-Ergebnisse ist nun veröffentlicht worden in dem Nyt Magazin f. Naturvidensk., Baud XXX¹⁾; unter Hinweis auf diese

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss der Eruptiv-Gesteine des Christiania-Silurbeckens, unter Mitwirkung des Herrn Paul Jannasch, von Otto Lang. Christiania 1886. (Sonderabdrücke sind antiquarisch in Peppmüller's Buchhandlung in Göttingen zu haben.)

zumal in geologisch-petrographischer Beziehung ausführliche Abhandlung will ich hier nur kurz von meinen chemischen Beiträgen dazu berichten und der geologischen Resultate nur insoweit gedenken, als dieselben zum Verständniss nothwendig erscheinen.

Vorher jedoch erscheint es mir angemessen, einen unsere Arbeitsvereinigung betreffenden Umstand zu betonen. Die Verbindung mehrerer Specialforscher zu gemeinsamer Arbeit scheint ja bekanntlich immer beliebter zu werden und verspricht nicht den Forschern allein, sondern noch mehr der Forschung und Erkenntniss selbst grosse Vortheile in einer Zeit, wo die Methodik der Untersuchung in den verschiedenen Disciplinen vom Forscher nicht nur Kritik und Kenntnisse, sondern auch ein grosses Maass weitgehendster Erfahrungen und technischer Uebung verlangt, welches der Einzelne doch immer nur in seinem speciellen Arbeitsgebiete erwerben und bewahren kann. Als einen Uebelstand wird man aber vielleicht dabei eine einseitige Abhängigkeit des einen Forschers vom andern argwöhnen, sowie eine inferiore Stellung, welche, wo beiderlei Forschungswege concurriren, den auf dem einen Wege erhaltenen Resultaten gegenüber denen der anderen Disciplin zuertheilt werden könnte. Solches würde jedoch nur dann eintreten, wenn die beiderseits erzielten Resultate nicht übereinstimmen. Unsere Erfahrung, nicht allein in Betreff der veröffentlichten Untersuchungen, sondern auch der noch zu veröffentlichenden (soweit letztere schon ausgeführt sind), hat nun ergeben, dass die beiderseits und unabhängig von einander erzielten Resultate sehr schön zusammenstimmen und sich gegenseitig zur Stütze dienen konnten; für die schon mineralogisch begründeten und gefestigten Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung waren die chemischen Resultate dann eben die »Probe auf's Exempel«. Die geologischen Schlussfolgerungen stützen sich darnach gleichmässig auf die chemischen, wie die mikroskopisch-petrographischen Forschungsergebnisse.

Die ausführlichste Beschreibung in genannter Abhandlung hat naturgemäss dasjenige Gestein gefunden, welches in der grössten Masse und Erstreckung daselbst auftritt: es ist dies das meist röthliche Gestein, welches seit Leop. v. Buch's Zeiten, je nach seinen localen Abänderungen, verschiedene Bezeichnungen erhalten hat als »Christiania-Syenit, Drammen-Granit, Syenitporphyr etc.«; eingehenderer Untersuchung zu Folge waltet in ihm aber allerwärts, wenn auch in örtlich verschiedenen Verhältnissen, die Natronfeldspathsubstanz vor der Kalifeldspathsubstanz vor und gehört es demnach zu jener Gruppe von Gesteinen, welche Lang unter der Bezeichnung »Prädacit« zusammenzufassen vorgeschlagen hat und die sich von den gleichaltrigen Graniten und Syeniten durch die erwähnte Eigenschaft, von den Dioriten und Diabasen aber durch den constanten Gehalt an (primärem) Quarz unterscheiden.

Die an Masse alle andern bedeutend überwiegenden Constituenten des Gesteins sind Feldspathe, doch findet sich nicht, entgegen sehr verbreiteten Ansichten über den Mineralbestand der Gesteine, nur eine Feldspathspecies herrschend, resp. vorherrschend, sondern man darf annehmen, dass alle Feldspatharten in örtlich wechselndem Gemenge darin vorkommen. Nach genetischen Beziehungen liessen sich ausser den seltneren, auf einzelnen, kleinen Spaltrissen ausgeschiedenen, offenbar secundär gebildeten (Albiten) 3 verschiedene Altersserien von Feldspathen unterscheiden; diejenigen der »ersten Generation« sind nicht durch das ganze Gestein verbreitet; sie sind durchweg normale Plagioklase und gehören zum Theil dem Albittypus an, zum Theil sind sie basischer, und liegt die Möglichkeit vor, dass sich jenem alle andern Plagiosklastypen anreihen. — Die Feldspathe zweiter Generation walten überall an Masse und meist auch in der Grössenausbildung vor; sie sind dadurch charakterisirt, dass sie immer zwei (ob stellenweise noch mehr, liess sich nicht ermitteln) Feldspatharten gesetzmässig mit einander verwachsen zeigen; als Constituenten dieser »Mikro-Perthite« wurden Orthoklas, Mikroklin, Albit und Oligoklas beobachtet. — Die Feldspathe dritter Generation fanden sich wiederum nur ganz local und zwar mit vollkommenerer Formausbildung in den zuletzt erstarrten Gesteinspartieen; sie ähneln übrigens denen der 2. Generation.

Ein weiterer constanter, wenn auch an Masse oft sehr zurücktretender Gemengtheil ist Quarz; von seinen Eigenthümlichkeiten sei hier nur die erwähnt, dass er ausser häufigeren Flüssigkeitseinschlüssen und Hohlräumen zuweilen auch Glaseinschlüsse führt. Von den übrigen, an Menge meist nur untergeordneten Gemengtheilen lässt sich nicht jeder überall nachweisen, indem manche für einander zu vicariren scheinen: Hornblende ist in einer bläulich grünen Varietät fast allgemein verbreitet, eine bräunliche ist seltner; noch vereinzelter findet sich ziemlich farbloser Augit. Brauner Magnesiaglimmer steht in seiner Verbreitung der Hornblende nur wenig nach. — Magnet- und Titaneisen, sowie Apatit, die ja fast allerwärts anzutreffen sind, fehlen hier ebenfalls nicht, grösseres Interesse dürften jedoch von den in nur winzigen Mengen und Partikeln sich einmengenden Mineralien Zirkon und Titanit verdienen; der Gehalt an ersterem hatte dem Gesteine frühzeitig die Bezeichnung als »Zirkonsyenit« eingetragen und ihm bei den Mineralogen einen gewissen Ruf verschafft; diesen Ruhm bestritt ihm aber in neuerer Zeit Brögger, der an seine Stelle den Titanit als ziemlich allgemein verbreiteten charakteristischen Ubergemengtheil setzen wollte; dem gegenüber bestätigte die sorgfältigste mikroskopische Untersuchung die älteren Angaben, für den Zirkon eine weitere Verbreitung als für den Titanit nachweisend, und

die chemische Trennung der Titan- und Zirkonsäure, die jedoch nur bei einer Analyse versucht wurde, lehrte sogar das quantitative Vorwalten der letzteren vor jener.

Die Verwitterung hat die Gemengtheile noch nicht in ungewöhnlichem Maasse angegriffen; am Ehesten ist ihr die Hornblende verfallen, von deren Verwitterungsproducten als secundäre Gemengtheile Chlorit, von welchem jedoch auch ein Theil aus Magnesiaglimmer hervorgegangen ist, Epidot, Quarz, Eisenoxydhydrat und Flussspath (nur sporadisch) aufzuführen sind.

Bei der schon erwähnten Variabilität des Mineralbestandes, dem Wechsel im Mengenverhältnisse der Gemengtheile, insbesondere der Feldspathe, war es ein Gebot der Wissenschaftlichkeit, nach einer Regel in diesem Wechsel wenigstens auszuspähen.

Darauf hinzielende Speculation liess als typische Ausbildung der Gesteine das Vorkommen vom Tonsen Aas (Analyse II) deuten, während dasjenige von Drammen (Analyse I) einerseits und das vom Vettakollen (Analyse III)¹⁾ andererseits als bei und in Folge der Eruption entstandene »Seigerungs-« oder Spaltungsproducte anzusehen sind. In jenem (Analyse II) herrschen Albitoligoklasperthite neben Orthoklasalbit- und Orthoklasoligoklasperthiten; im Vorkommen vom Vettakollen finden sich daneben in gleicher Masse die Plagioklase erster Generation, welche dort fehlen, während im Vorkommen von Drammen (Analyse I) neben spärlichen Albiten erster Generation die Albitmikroclin- und Orthoklasalbitperthite dominiren. Die Mittelstellung des typischen, erstgenannten Vorkommens zwischen den beiden Spaltungsproducten wird auch deutlich, wenn man aus den Analysen berechnet, wie auf 824 Theile Natronfeldspathsubstanz an Kalifeldspathsubstanz kommen

im Vorkommen von Drammen (Analyse I.) 773 Theile,
im Vorkommen von Tonsen Aas (Analyse II.) 530 Theile,
im Vorkommen von Vettakollen (Analyse III.) 358 Theile.

Im Uebrigen weichen die Spaltungsproducte (I. und III.) vom typischen Vorkommen (II.), sowie unter sich noch darin ab, dass dasjenige von Drammen reicher an Quarz, das andere dagegen verhältnissmässig sehr reich an Bisilicaten ist.

Die im Vorhergehenden geschilderten Gesteine von Drammen (I.), vom Tonsen Aas bei Christiania (II.) und vom Vettakollen (III.) besitzen die folgende procentische Zusammensetzung:

¹⁾ Von Gesteinen dieses Punktes liegen auch drei Kjerulf'sche Analysen vor.

| | I. | II. | III. |
|----------------------------------|---------------------|-------------------|------------------------|
| SiO ₂ = | 76.05 ¹⁾ | 64.04 | 59.56 |
| TiO ₂ = | 0.05 | | 1.22 |
| ZrO ₂ = | 0.42 | 0.62 | [X 0.44] ²⁾ |
| Al ₂ O ₃ = | 11.68 | 17.92 | 17.60 |
| Fe ₂ O ₃ = | 0.34 | 0.96 | 2.90 |
| FeO = | 1.05 | 2.08 | 3.38 |
| MnO = | Spur | 0.23 | 0.03 |
| MgO = | 0.29 | 0.59 | 1.87 |
| CaO = | 0.42 | 1.00 | 3.67 |
| SrO = | — | Spur | Spur |
| Na ₂ O = | 3.79 | 6.67 | 4.88 |
| K ₂ O = | 5.09 | 6.08 | 4.40 |
| Li ₂ O = | Spur | Spur | Spur |
| F = | Spur | — | — |
| H ₂ O = | 1.36 | 1.13 | 1.37 |
| | 100.54 | 101.37 | 101.32 |
| Spec. Gewicht | 2.636 [bei 21°C.] | 2.646 [bei 21°C.] | 2.729 [bei 16°C.] |

Nach einem die »endomorphen« Contacterscheinungen behandelnden Abschnitte, aus welchem hier nur mitgeteilt sei, dass sich diese »innerliche« Contactzone durch Quarz-Reichthum kennzeichnet, folgt in jener Abhandlung eine eingehende Darstellung der »exomorphen« Contactmetamorphose. Von deren Substraten kamen hier viererlei in Betracht, nämlich Thonschiefer, Kalkstein, die Mittelglieder zwischen diesen beiden und endlich ein älteres Eruptivgestein. Von ihnen wurden meinerseits jedoch nur Thonschiefer und von den Producten der Metamorphose auch nur ein paar Endproducte, nämlich ein normaler Hornfels und ein Kalkhornfels analysirt.

Die Thonschiefermetamorphose liess sich von den unveränderten Schiefen durch das Mittelstadium des »gehärteten« Schiefers hindurch bis zum Endproducte verfolgen. Die ersteren, welche hauptsächlich aus meist farblosen, anisotropen, körnigen (Quarz, etwas Feldspath u. a. m.) und blättrigen (Glimmer verschiedener Art, Chlorit) Gemengtheilen und nur sehr wenig »Basis« (isotroper Substanz) bestehen, sind sehr arm an einem mit Sicherheit als Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen anzusprechenden Pigmente und verdanken, da auch Rutil-»Thonschiefernädelchen« fast ganz fehlen, ihre dunkle Färbung einem oft griesigen, trüben, grauen oder dunkelbräunlichen »Staub« von wahrscheinlich anorganischer Natur (ausserdem sind Schwefelkies-

¹⁾ Die ausführlichen Zahlenangaben, Controlbestimmungen, analytischen Notizen und Anderes cf. a. a. O. S. 2, 36, 38—41, 43, 52, 62, 69, 79, 94—100, 107, 109, 111—118, 135, 147, 171—175.

²⁾ A. a. O. S. 39—41 und 113—114.

körnchen eingestreut und etwas Eisenoxydhydrat). Mit dieser Beobachtung harmonirt der chemische Befund von verhältnissmässig sehr wenig »organischer Substanz« in den Schiefen. Die in denselben nachgewiesenen Mengen von Kohlensäure sind nicht als dem Gesteinsmenge des Schiefers zugehörig zu betrachten, sondern mit entsprechenden Quantitäten von CaO und MgO als einfache Carbonate abzuziehen, da sie den auf Schichtungsfugen und feinsten Klüften erfolgten Ablagerungen secundärer Infiltrationen entsprechen.

Procentische Zusammensetzung der zur Analyse gelangten Thonschiefer VII und VIII (a. a. O. S. 98):

| | VII. | VIII. |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| SiO ₂ | = 49.46 | 49.32 |
| TiO ₂ | = 0.89 | 0.79 |
| ZrO ₂ | | |
| CO ₂ | = 3.70 | 3.31 |
| P ₂ O ₅ | = Spur | Spur |
| Cl | = Spur | Spur |
| Al ₂ O ₃ | = 19.44 | 19.52 |
| Fe ₂ O ₃ | = 1.37 | 1.55 |
| FeO | = 6.03 | 6.22 |
| MnO | = 0.11 | Spur |
| MgO | = 4.68 | 5.02 |
| SrO | = Spur | Spur |
| CaO | = 3.16 | 2.92 |
| Na ₂ O | = 1.55 | 1.60 |
| K ₂ O | = 4.12 | 4.35 |
| Li ₂ O | = Spur | Spur |
| H ₂ O | = 6.37 | 6.19 |
| Glühverlust | = (9.26) | (8.68) |
| Organ. Substanz | = (0.14) | (0.47) |
| FeS ₂ | 0.29 | 0.29 |
| | 101.17 | 101.08 |
| Spec. Gewicht | 2.734 [bei 18° C.] | 2.733 [bei 18° C.] |

Das erste Umwandlungsstadium der Thonschiefer repräsentiren die noch matt glänzenden »gehärteten« Schiefer, bezüglich deren Untersuchung auf eine Kjerulf'sche Analyse zurückgegriffen wurde; sie zeigen eine Neuentwicklung von Glimmer, während die körnigen Gemengtheile noch unverändert sind.

Aber auch in dem Endproducte, dem (normalen) Hornfelse, spielt der (braune) Glimmer eine so hervorragende Rolle und ist das diese Gesteinsabart in so besonderer Weise charakterisirende Mineral¹⁾, dass

¹⁾ Er bedingt z. B. den »warmen«, verhältnissmässig lebhaften Glanz dieser dunklen, harten, nicht mehr schiefrigen Gesteine: die übrigen Hauptgemengtheile stellen farblose Körner dar, wahrscheinlich meist dem Quarz, zu geringem Theile wohl auch Feldspathen angehörig. Im Gegensatz zu vorgenannten Schiefen sind Gesteinssplitter vor dem Löthrohr nicht schmelzbar.

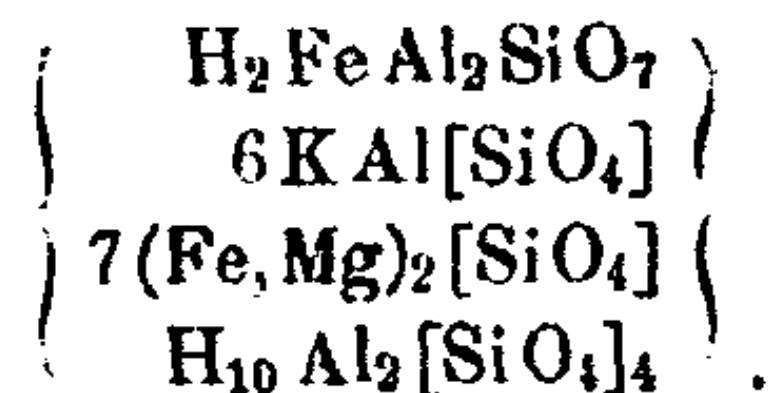
eine Sonderanalyse desselben neben der Gesteins-Bauschanalyse ein Erforderniss wurde. Eine solche bot auch desshalb Interesse, weil A. Penck, welcher das Gesteinsvorkommen früher (1879) untersuchte, die Glimmernatur dieses Minerals, und zwar anscheinend vorzugsweise auf Grund chemischer Reactionen, gelegnet und als Eisenglanz gedeutet hatte. Zwar machte bereits die mikroskopische Schliff-Untersuchung Penck's Bestimmung sehr unwahrscheinlich, was gleichzeitig das bei der Bauschanalyse gefundene Resultat, dass das Gestein gar keine nachweisbare Quantität von Eisenoxyd enthalte, zweifellos bestätigte; aber damit war die Natur des Glimmers des in geologischer Beziehung so wichtigen Contactgebildes noch nicht ermittelt, hierzu bedurfte es eben einer Sonderanalyse. Dieselbe hat ein auch in rein mineralogischer Beziehung recht interessantes Resultat ergeben.

Der Ausführung dieser Analyse stellten sich allerdings sehr bedeutende Hindernisse in den Weg: Armuth an Material und die Structur des Gesteins. Letzteres ist sehr feinkörnig, die Glimmerlamellen erreichen durchschnittlich nur 0.02—0.04, höchstens 0.05 mm Durchmesser und dabei ist der Verband der heterogenen Gemengtheile ein derartig inniger und fester, dass bei der Zerkleinerung die einzelnen Constituenten eher zerbrechen und zerreißen, als von den Grundmassen sich isoliren. Das Gestein musste deshalb bis auf 0.001 mm mittlere Korngröße gepulvert werden, ehe eine Scheidung mittelst Cadmiumborowolframatlösung vorgenommen werden konnte, und nur mit vieler Mühe gelang es auf diese Weise gegen 1 g Pulver zu erhalten, von welchem die mikroskopische Prüfung ergab, dass es mindestens zu 95 pCt. aus Glimmer bestand.

Die aus der Analyse abgeleitete empirische Formel:



fügt sich, wie an genanntem Orte ausführlich dargelegt ist, keiner der zur Zeit angenommenen theoretischen Glimmerformeln, weder der Rammelsberg'schen, noch der Tschermak'schen, wenn man ihr nicht einen gewissen Zwang anthun will; trotzdem würde es nicht gerechtfertigt sein, die Glimmernatur des Minerals in Abrede zu stellen. Die summarische Formel lässt sich wie folgt zerlegen, wobei die erste Zeile der Substanz des Chloritoides, die zweite der des Muscovits (K''' bei Tschermak) und die dritte der des Olivins entspricht:



Dieser braune Glimmer bildet von der gesammten Hornfelsmasse 38 pCt., daneben findet sich hier wie auch meist sonst in geringer Menge noch ein (farbloses) glimmerähnliches Mineral. Hauptgemeng-

theile aber sind ausser ihm farblose, wasserhelle Körner von wahrscheinlich gleicher Mineralnatur wie in den Thonschiefern. Dieselben umschliessen nicht selten ausser kleinsten braunen Glimmerblättchen auch 0.001–0.005 mm grosse gelbliche, stark lichtbrechende Körner von ebenfalls unbestimmbarer Art. Ziemlich gleichmässig durch das Gesteinsgemenge verstreute opake Körnchen und Wülste gehören dem Magnetkiese an.

A n a l y s e n
d e s

Glimmerhornfels und des daraus isolirten

[Spec. Gewicht = 2.743 bei 16° C.]

| | Glimmers. |
|--|---|
| SiO ₂ = 56.50 pCt. | SiO ₂ = 33.95 pCt. |
| TiO ₂ + X = 1.00 » | TiO ₂ = 3.40 » |
| Cl = Spur | X = 0.98 » |
| Al ₂ O ₃ = 20.70 pCt. | Al ₂ O ₃ = 17.69 » |
| Fe ₂ O ₃ = nicht vorhanden | Fe ₂ O ₃ = nicht da |
| FeO = 8.27 pCt. | FeO = 21.94 pCt. |
| MnO = Spur | MnO = Spur |
| MgO = 3.85 pCt. | MgO = 7.98 pCt. |
| CaO = 0.36 » | CaO = 1.10 » |
| SrO = Spur | SrO = Spur |
| Na ₂ O = 2.93 pCt. | Na ₂ O = 1.00 pCt. |
| K ₂ O = 4.28 » | K ₂ O = 8.39 » |
| Li ₂ O = Spur | Li ₂ O = Spur |
| H ₂ O = 2.46 pCt. | H ₂ O = 3.46 pCt. |
| FeS = 0.54 » | |
| 100.89 pCt. | 99.89 pCt. |

Der analysirte Kalksilicat-Hornfels oder kurz Kalk-Hornfels führt noch Petrefacten, d. h. selbst im umgewandelten Zustande zeigt er noch organischen Resten entsprechende Abdrücke, seine Farbe und Structur erscheint nicht gleichmässig und der Mineralbestand ist wie bei den meisten Kalkhornfelsen überhaupt durch jähren Wechsel des Mengenverhältnisses der constanten und durch häufiges Eintreten accessorischer Gemengtheile sehr variabel. Der Glanz dieser Hornfelse ist wegen Glimmer-Mangels matt, die Färbung meist hell, doch erweist sich gerade das untersuchte, hell violette Gestein reich an grauen und dunkelblauen, vorzugsweise Petrefacten führenden Schichtschlieren. Den normalen Hornfelsen gegenüber zeichnen sie sich durch Schmelzbarkeit vor dem Löthrohr aus. Hauptgemengtheile sind einerseits die aus dem normalen Hornfelse bekannten farblosen Körner und weiter fast farblose Hornblende (Actinolith); daneben finden sich hier etwas Malakolith (noch fraglich), farblose isotrope Substanz (fraglich) und (in den dunklen Gesteinsschlieren reichlicher) opake Partikelchen von Erz (Magnetkies) und kohligter Substanz. Zur

Analyse, unter deren Ergebnissen der Kali-Reichthum auffällt, wurden helle Gesteinssplitter ausgesucht.

Analyse des Kalk-Hornfelses.

(Spec. Gewicht = 2.741 bei 13°.)

| | | |
|--------------------------------|---|-----------------|
| SiO ₂ | = | 57.43 pCt. |
| (Ti, Zr)O ₂ | = | 1.13 » |
| X | = | 0.12 » |
| P ₂ O ₅ | = | Spur |
| Cl | = | Spur |
| Al ₂ O ₃ | = | 17.53 » |
| Fe ₂ O ₃ | = | nicht vorhanden |
| FeO | = | 1.76 pCt. |
| MgO | = | 1.47 » |
| SrO | = | Spur |
| CaO | = | 8.51 » |
| Na ₂ O | = | 1.76 » |
| K ₂ O | = | 8.51 » |
| Li ₂ O | = | Spur |
| H ₂ O | = | 1.05 » |
| FeS | = | 0.77 » |

100.04 pCt.

Von den übrigen Theilen dieses Abschnittes genannter Abhandlung, zu denen ich keine chemischen Beiträge geliefert habe, enthalte ich mich auch des Berichtes und führe nur noch aus seinem die Resultate zusammenfassenden und in einer Kritik der Theorie des Contact-metamorphismus und anderer mit ihm zusammengebrachter Erscheinungen (»Dislocations-Metamorphismus«) gipfelnden Schlusse an, wie gerade meine Analysen wahrscheinlich machen, dass die Contact-metamorphose von Schiefergesteinen zu normalen und Kalkhornfelsen in materieller Beziehung ausser mit Verlust an Wasser und Kohlensäure, was bisher schon bekannt war, auch noch mit einer Reduction der Oxyd- und Sulfidstufen des Eisens, also wohl mit Verlust an Sauerstoff verknüpft ist.

Der letzte dem Christiania-Prädacit gewidmete Abschnitt behandelt die Desaggregations-Verhältnisse des Gesteins, welche, entgegen den unter Erosions-Theoretikern und Glacialisten darüber verbreiteten Ansichten, auf einen ungemein langsamen Fortschritt dieses Processes hinweisen.

Es folgen dann noch zwei kurze Beschreibungen von Porphyrgesteinen, die jedoch nur einzelne Verhältnisse derselben behandeln, nämlich bei dem einen vorzugsweisen die endomorphe Contactfacies bei dem anderen, dem Porphyr von Drammen, den Gesteinsbestand.

Dieser erschien von besonderem Interesse im Hinblick auf die nach Erkennung des bisher irrig für ein Orthoklas-Quarz-Gestein angesehenen Christiania-Prädacits entstandene Frage, ob etwa Orthoklas-Quarz-Gesteine, in denen also Kalifeldspathe vor den Natron-Kalk-

Feldspathen vorwalten, unter den Eruptivgesteinen des Christiania-Silurbeckens ganz fehlen. Eine chemische Analyse dieses Porphyrs fehlte bisher, auf Grund der meinigen nun und des mikroskopischen Gesteinsbefundes wurde derselbe als wahres Kalifeldspath-Gestein bestätigt.

Die porphyrischen Einsprenglinge desselben, fleischfarbene bis lichtbraune Feldspathe, Quarz und sehr spärlicher Chlorit, treten meist nur 1 bis 3 mm gross auf und sind in rasch wechselnden Gesteinschlieren entweder dicht gedrängt, oder aber in ebenso grossen Abständen der licht grünlichgrauen aphanitischen Grundmasse eingelagert, aus welcher stellenweise auch bis 0.1 mm grosse Schwefelkies-Körnchen hervorleuchten. Die Natur der Feldspath-Einsprenglinge lässt sich wegen deren feinstkörniger Trübung meist nicht sicher ermitteln, doch dürfte die Mehrzahl Mikro-Perthiten von Orthoklas (nicht Mikroklin) mit Albit entsprechen. Von den Quarzkörnern enthalten manche bräunliche opake Stäbchen in grosser Zahl eingeschlossen, die eher als eine Eisen-, denn als Titan-Verbindung zu deuten sein möchten. Die Grundmasse ist mikrokrySTALLINISCH- bis kryptokrySTALLINISCHKÖRNIg und besteht hauptsächlich aus den auch die Einsprenglinge liefernden Mineralien, daneben auch aus Zirkon, Titaneisen, Braun- und Rotheisen; vermisst wurde Apatit, dem entsprechend bei der Analyse auch Phosphorsäure. Sicherlich wird auch der Mangel bestimmbarer Mengen von Kalk in dem Gestein auffallen, doch findet sich unter den südnorwegischen Gesteinen eine Parallele dazu in den älteren Porphyriten. — Auf Grund der Analyse wurden die Mengenverhältnisse der Gemengtheile berechnet zu 42 pCt. Orthoklas, 20 Albit, 34 Quarz, 2 Chlorit, 0.7 Schwefelkies, 0.5 Zirkon, 0.3 Titaneisen.

Analyse des Porphyrs von Drammen.

(Spec. Gewicht bei 23° C. = 2.618.)

| | | |
|--------------------------------|---|-------------|
| SiO ₂ | = | 75.44 pCt.; |
| TiO ₂ | = | 0.07 » |
| ZrO ₂ | = | 0.34 » |
| Al ₂ O ₃ | = | 12.33 » |
| Fe ₂ O ₃ | = | 0.49 » |
| FeS ₂ | = | 0.66 » |
| FeO | = | 1.00 » |
| MnO | = | 0.11 » |
| MgO | = | 0.52 » |
| CaO | = | Spur » |
| Na ₂ O | = | 2.38 » |
| K ₂ O | = | 7.13 » |
| Li ₂ O | = | Spur |
| H ₂ O | = | 1.26 » |

101.73 pCt.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

37. St. v. Chetnicki: Ueber das Carbonyl-*o*-amidophenol und Thiocarb-*o*-amidophenol.

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Carbonyl-*o*-amidophenol, welches zuerst von E. Groenik¹⁾ durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf *o*-Amidophenol, sodann von F. A. Kalckhoff²⁾ aus Oxyphenylharnstoff dargestellt, und welchem von dem ersten der genannten Forscher die Constitution eine Oxycarbanils $\text{CO:N.C}_6\text{H}_4(\text{OH})$, von dem anderen die eines

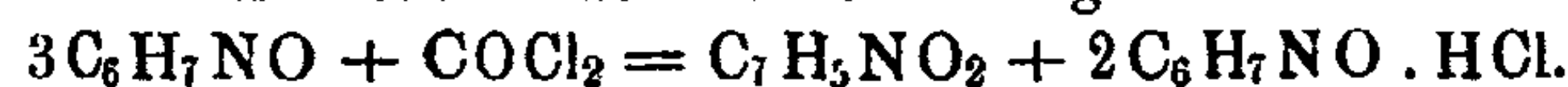
Oxycarbamidophenols $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \\ | \\ \text{O} \end{array}$ zugeschrieben wurde, ist

schon vor mehreren Jahren von R. Schmitt als Product der Umsetzung von *o*-Amidophenol mit Kohlenoxychlorid erhalten worden.

Diese Darstellungsmethode liefert die Verbindung in glatter Weise, wenn man trocknes Amidophenol mit Benzol oder Chloroform, welches mit Phosgen gas gesättigt, digerirt. Die Reaction spielt sich unter so starker Wärmeentwicklung ab, dass das Lösungsmittel ins Sieden kommt.

Am besten nimmt man den Process in einem Kolben mit vorgelegtem Kühler vor und destillirt schliesslich das Lösungsmittel aus dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird in kochendem Wasser gelöst, von einem harzigen Producte, das immer in geringer Menge auftritt, abfiltrirt und zur Entfärbung — denn die Lösung ist tief braunroth gefärbt — nach Zusatz von etwas Zinnchlorür noch einige Minuten im Sieden erhalten. Der Farbstoff fällt als weisse, amorphe Leukoverbindung nieder. Entzinnt man das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, so krystallisirt beim Erkalten der Körper in noch etwas schwach rosa gefärbten Tafeln oder langen Nadeln.

Der Process verläuft nach der Gleichung:



Diese Umsetzung lässt sich durch keine andere Constitution einfach erklären, als wenn man in dem Molekül das Carbonyl existirend und zwar gebunden mit einer Affinität an Sauerstoff und mit der

anderen an eine Imidgruppe, somit $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CO}$ annimmt.

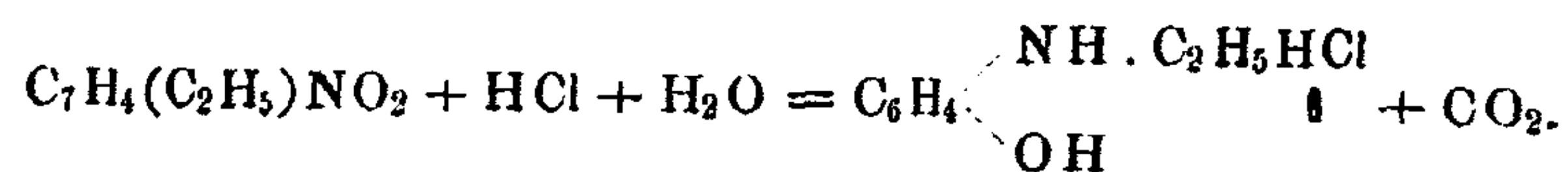
Weit wichtiger jedoch sind folgende Thatsachen, die ebenfalls von R. Schmitt schon vor einigen Jahren festgestellt sind:

1. Eine Aethylirung von Carbonylamidophenol findet nur in alkalischer Lösung mit Jodäthyl statt.

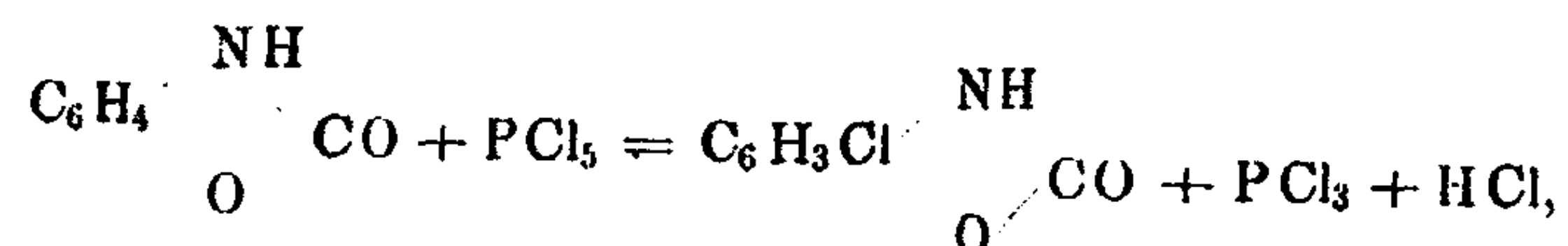
¹⁾ Bull. soc. chim. N. S. 25, 177; cf. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1876, pag. 747.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1825.

2. Die äthylirte Carbonylverbindung zerfällt mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 160—170° erhitzt glatt in das Chlorhydrat des Aethylamidophenols und Kohlensäure:



3. Phosphorpentachlorid wirkt beim Erwärmen nach folgender Gleichung:



was unmöglich eintreten könnte, wenn der Körper eine Carbinolverbindung wäre.

4. Chlorkalk erzeugt zu einer salzsauren Solution des Körpers zugesetzt ein Product, dass durch seine Eigenschaften sich als ein Abkömmling des Chlorstickstoffs charakterisirt.

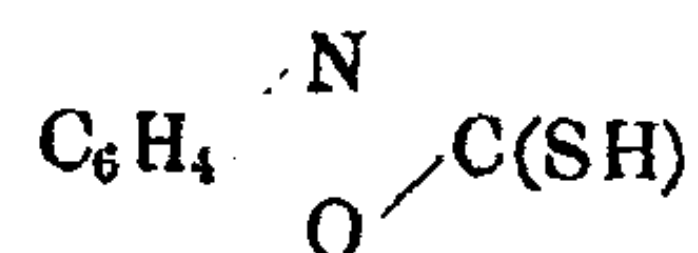
5. *o*-Amidophenetol mit Chlorkohlenoxyd behandelt liefert den Harnstoff:



Diese Reactionen finden in der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit von R. Jacoby¹⁾ sowie in den neulich veröffentlichten Angaben von G. Bender²⁾ ihre Erweiterung und Bestätigung.

Es war von Interesse zu untersuchen, welche Structur der von F. A. Kalckhoff³⁾ als dem Carbonylamidophenol analog angenommenen Schwefelverbindung, dem Thiocarbamidophenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NOS}$ zukomme, zumal da beide genannten Körper eine analoge Darstellungsmethode aufweisen.

Prof. Schmitt hat mir das eingehendere Studium dieser Verbindung gütigst übertragen. Ich bin mit der Untersuchung fast zu Ende und möchte als vorläufige Notiz folgende Resultate veröffentlichen, aus denen hervorgeht, dass bei diesem Körper die von F. A. Kalckhoff aufgestellte mercaptanartige Constitution



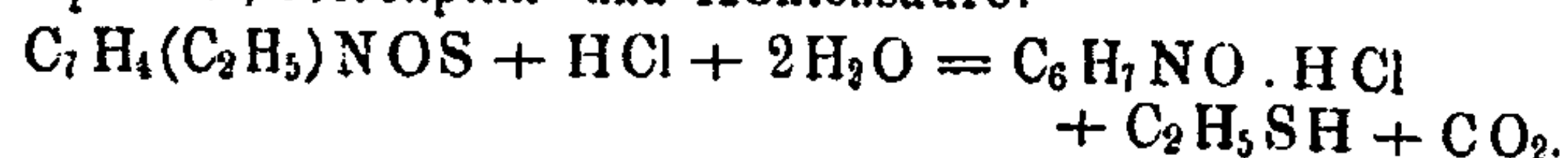
vorliegt.

¹⁾ Inaugural-Dissertation: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Carbonylamidophenol und Derivate desselben. Würzburg 1886.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2265.

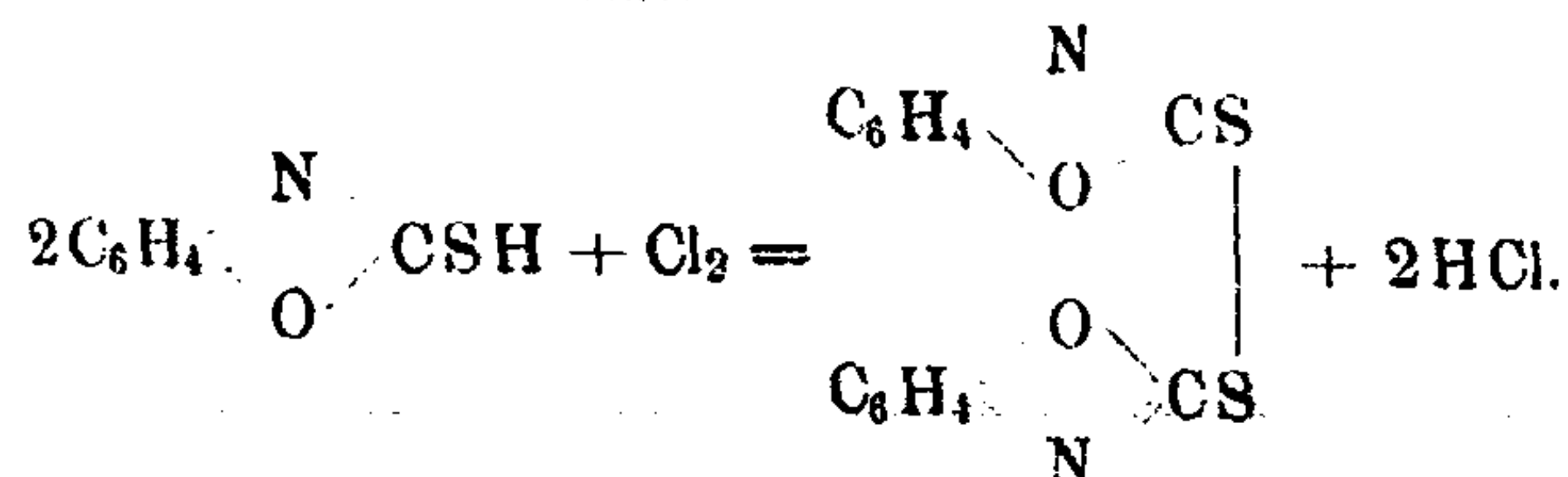
³⁾ Diese Berichte XVI, 1825.

Die äthylirte Thioverbindung liefert mit concentrirter Salzsäure eingeschlossen und auf 150—160° erhitzt das salzsaure Salz des Amidophenols, Mercaptan und Kohlensäure:

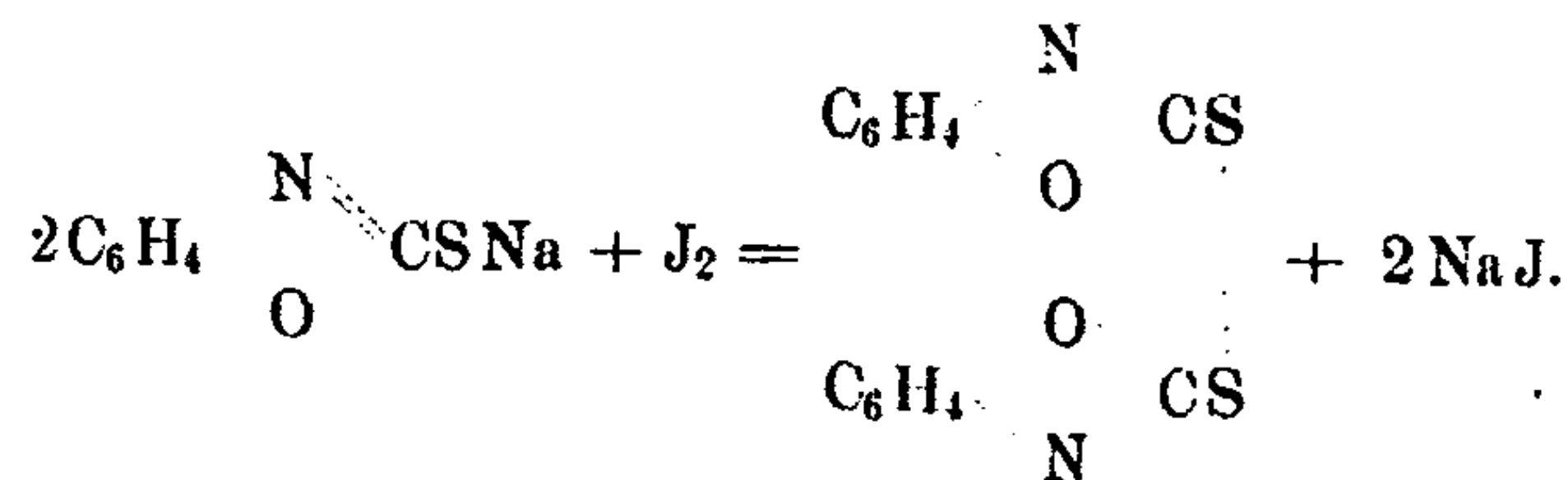


Das Auftreten von Mercaptan ist nur dann erklärlich, wenn man die Aethylgruppe als an Schwefel gebunden annimmt.

Thiocarbamidophenol in salzsaurer Solution mit Chlorkalk oxydirt ergibt ein Disulfid der Formel:



Derselbe Körper resultirt, wenn man das Natriumsalz des Thiocarbamidophenols mit Jodlösung behandelt. Der Process verläuft auf folgende Weise:



Ich hoffe in nächster Zeit weitere und genauere Mittheilungen über meine Arbeit machen zu können.

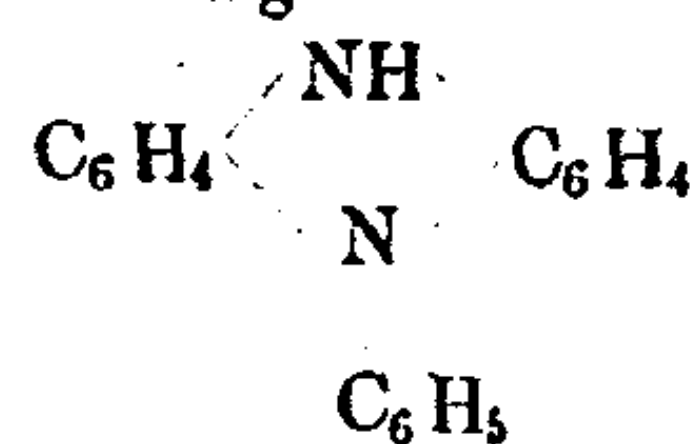
Dresden, Polytechnicum. Laborat. des Prof. R. Schmitt.

38. A. Bernthsen: Zur Constitution der Safranine.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.)

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

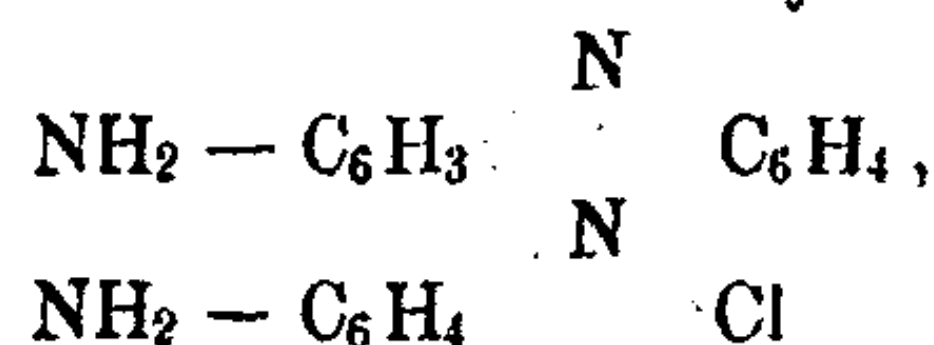
Ich habe früher¹⁾ in vorläufiger Form eine Ansicht über die Constitution der Safranine ausgesprochen, nach welcher sie sich von der hypothetischen Stammverbindung:



¹⁾ Diese Berichte XIX, 2690; daselbst Literatur.

(»Phenyl-hydrophenazin«) ableiten, so dass die Leukosafranine Diamidoderivate derselben seien. Diese Ansicht hat durch die seitdem erfolgte Aufklärung der Constitution des Toluylenroths eine wichtige Stütze erhalten. Es wurde damals auch schon versucht, sich von der Stellung der beiden Amidogruppen im Safranin Rechenschaft zu geben, und zwar wurde die damals einfachste Hypothese aufgestellt, dass jede Amidogruppe (wie im Toluylenroth) mit je einem Benzolkern des Phenazins verbunden sei. Dabei wurde ausdrücklich bemerkt, dass die Richtigkeit dieser Annahme von einer erneuten Prüfung der Identität oder Verschiedenheit der zwei nach den bekannten zwei Methoden¹⁾ dargestellten Dimethylsafranine abhängig sei.

Diese Prüfung ist nunmehr, wie R. Nietzki im letzten Heft dieser Berichte mittheilt, durch Hrn. O. Lehmann auf krystallographischem Wege (Beobachtung der Art des Krystallisirens unter dem Mikroskop) durchgeführt worden und scheint die thatsächliche Verschiedenheit jener beiden Farbstoffe zu erweisen²⁾. Ist dies aber der Fall, so bedarf die erwähnte Hypothese selbstverständlich einer Modification, und zwar sehr wahrscheinlich derjenigen, für welche O. N. Witt³⁾ und R. Nietzki⁴⁾ aus dem gleichen Grunde im letzten Heft dieser Berichte eintreten. Mit genannten Forschern erachte auch ich nunmehr für das Phenosafranin die unsymmetrische Formel⁵⁾



welche sich von der von mir aufgestellten nur durch die Stellung der einen Amidogruppe unterscheidet und in der Hauptsache mit ihr völlig übereinstimmt, als diejenige, mit welcher die weiteren experimentellen Forschungen in erster Linie zu rechnen haben.

¹⁾ Vgl. diese Berichte XIX, 2692, Anm.

²⁾ Hingegen scheint mir das Verhalten der isomeren Xylidine in Bezug auf Safraninbildung (cf. diese Berichte XIX, 3165) zur Entscheidung der angezogenen Frage nicht verwendbar.

³⁾ Diese Berichte XIX, 3121.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 3163.

⁵⁾ Oder die eventuelle Umformung desselben im Sinne meiner Formel I, diese Berichte XIX, 2693.

Heidelberg, den 20. Januar 1887.

39. Theodor Seliwanoff: Notiz über eine Fruchtzucker-
reaction.

(Eingegangen am 25. Januar.)

In der Chemiker-Zeitung (Jahrg. IX, S. 231) theilt Hr. Prof. Ihl Farbenreactionen verschiedener Zuckerarten mit. Diese Farben treten auf, wenn man die betreffende Zuckerart in eine Lösung von einem Phenol in Alkohol giebt und mit Salzsäure gelinde erwärmt. Die Farben sind unbeständig und werden von Wasser zersetzt. Nur der Rohrzucker giebt eine bleibende Farbe.

Die letzte Thatsache glaubte ich als qualitative Reaction auf Rohrzucker benutzen zu können. Ich versetzte die alkoholische Lösung mit einer wässrigen, und schon im vorigen Sommersemester bekam ich eine mit demjenigen Ihl's (Chemiker-Zeitung 1887, No. 1) übereinstimmendes Resultat. Eine kalt bereitete wässrige Lösung von 2 Theilen Rohrzucker und 1 Theil Resorcin wurde mit concentrirter Salzsäure versetzt und schnell erwärmt. Das Gemisch färbte sich rasch roth und nach dem Erkalten setzte sich ein reichlicher dunkler Niederschlag ab. Der Letztere löst sich in Alkohol mit schön rother Farbe, ist amorph und ist es mir nicht gelungen, ihn zur Krystallisation zu bringen. Interessanter war das Verhalten dieses Reagens auf andere Zuckerarten. Ausser dem schon erwähnten Rohrzucker (1 Theil Zucker und 1 Theil Resorcin) geben diese Reaction auch Fruchtzucker und die Raffinose. Die Dextrose, Galactose, Maltose, Milchsucker und Inosit geben keine Färbung. Diese Reaction ist also dem Fruchtzucker eigen, da sie nur bei den Zuckerarten auftritt, welche den Letzteren enthalten. Die erhaltenen Niederschläge sind (ausser der Farbe) denjenigen analog, welche Michael (Amer. Ch. Journal 5. 388, diese Berichte XIX. 1388) bei der Condensation von Aldehyden mit Resorcin erhalten hat.

Vor Kurzem fand ich, dass die Lävulinsäure mit Phenol die Baeyer'sche Aldehydreaction (Diese Berichte V) giebt, wenn auch nicht so leicht wie die Aldehyde. Das in Alkohol mit schöner rother Farbe lösliche Condensationsproduct wird nach Zusatz von Alkali zuerst blau, dann grün und zuletzt schmutzig gelbgrau. Letzteres wurde auch bei dem Condensationsproduct des Rohrzuckers mit Phenolen bemerkt. Um die Verbindung der Lävulinsäure mit Resorcin zu erhalten, wurde zu dem in Alkohol gelösten Gemisch von 1 Theil Lävulinsäure und 1 Theil Resorcin rauchende Salzsäure hinzugegeben und die Mischung krystallisiren gelassen. In Rücksicht auf die eben erschienene Abhandlung Ihl's sei mir gestattet, die Eigenschaften der erhaltenen Lösung anzugeben. Mit Wasser giebt sie einen weissen harzigen Niederschlag, der dem von Michael (siehe oben) beobachteten ana-

log ist. An der Luft färbt sie sich roth. Da noch andere Ketone (Chinone und Pyrotraubensäure) dieselben Reactionen geben, so ist das Eingehen von Phenolverbindungen auch diesen Körpern eigen. Die Huminsubstanzen von Ihl (Chem. Ztg. No. 1, 1887) sind nach der Entstehungsweise vielleicht Ketone.

Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle Hrn. Prof. E. Schulze in Zürich, in dessen Laboratorium die genannten Versuche (zum grössten Theil) ausgeführt wurden, meinen besten Dank auszusprechen für die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung derselben gewährt hat.

Göttingen, Januar 1887. Universitätslaboratorium.

40. L. Jawein: Ueber den krystallinischen Körper aus der »Kamala«.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Die im 18. Hefte dieser Berichte pag. 3109 veröffentlichte Notiz von A. G. Perkin und W. H. Perkin über Kamala veranlasst mich mitzutheilen, dass es mir schon vor längerer Zeit gleichfalls gelungen war, aus der Kamala einen krystallinischen Körper auszuscheiden, den ich in der biologisch-chemischen Gesellschaft¹⁾ vorzeigte und beschrieb. Die aus einem hiesigen Droguengeschäft bezogene Kamala bildete ein rothes Pulver, als welches sie auch beschrieben ist²⁾. Es wird durch Abbürsten der reifen, mit feinen Haaren und Drüsen bedeckten Kapsel Früchte der *Rottlera tinctoria* Roxb. aus der Familie der *Rotaceae* erhalten und als Bandwurmmittel und in Ostindien als Farbstoff benutzt. Durch Extraction mittelst Aether gewann Anderson bereits im Jahre 1855 (l. c.) aus der Kamala gelbe, seiden-glänzende Krystalle, die er unter dem Namen Rottlerin beschrieben hat. Leube³⁾ und Oettingen⁴⁾, die die Kamala später untersuchten, konnten daraus keinen krystallinischen Körper gewinnen. Die Angaben Anderson's, dass das Rottlerin in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist und mit Alkalien eine rothe Flüs-

¹⁾ In St. Petersburg in der Maisitzung 1882. Das Protokoll ist nicht im Drucke erschienen.

²⁾ Anderson, Jahresbericht d. Chem. 1855, 669.

³⁾ Beilstein, Handbuch d. org. Chem., 1. Aufl. pag. 1876.

⁴⁾ Dissertation, St. Petersburg 1862 (in russischer Sprache).

sigkeit giebt, kann ich bestätigen; bei der Elementaranalyse erhielt ich jedoch Zahlen, die mit der von Anderson gegebenen Formel $C_{11}H_{10}O_3$ nicht genügend übereinstimmen.

Die Isolirung des Rottlerins gelingt nur schwierig, weil bei der Extraction mit den verschiedenen Lösungsmitteln ausser den Krystallen auch sehr viel Harz in Lösung geht, welches wohl bedeutend löslicher ist, welches aber seinerseits wieder die Ausscheidung der schwerer löslichen Krystalle verhindert. Zum Ziele gelangte ich auf die Weise, dass ich im Soxhlet'schen Extractionsapparat das rothe Kamalapulver mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol behandelte und dann die beim Erkalten des Auszuges sich ausscheidende harzige, dunkelroth gefärbte Masse abfiltrirte und unter Erwärmen wieder in möglichst wenig des Lösungsmittels löste. Das sich beim Abkühlen wieder ausscheidende wurde wieder gelöst u. s. w., bis endlich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol und darauf aus Alkohol, Essigsäureäthylester und noch einmal aus Benzol der so gewonnene krystallisirte, stark glänzende Körper von ocker-gelber Farbe eine constante Schmelztemperatur von 200° zeigte. Sowohl in ätzenden, als auch in kohlen-sauren Alkalien löst sich der Körper zu einer schön roth gefärbten Flüssigkeit, die bei genügender Verdünnung eine rein gelbe Farbe annimmt. Säuren fällen aus der alkalischen Lösung einen flockigen, gelben Niederschlag. Die Analyse meiner bei 200° schmelzenden Krystalle ergab Folgendes:

| Angewandt | Erhalten | Mittel |
|-----------------------|--|---|
| I. 0.3162 g Substanz | $CO_2 = 0.8099$ g $H_2O = 0.1510$ g | $C = 69.88$ pCt. } $H = 5.31$ » } $C = 70.00$ pCt. |
| II. 0.3196 g Substanz | $CO_2 = 0.8219$ g $H_2O = 0.1556$ g | $C = 70.13$ » } $H = 5.41$ » } $H = 5.36$ » |

Die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ verlangt 69.47 pCt. Kohlenstoff und 5.26 pCt. Wasserstoff. Die so bedeutenden Verluste und Schwierigkeiten bei der Isolirung der reinen Krystalle von dem sie begleitenden Harze brachten die begonnene Untersuchung in's Stocken. Da sich aber während derselben bereits einige Anhaltspunkte zum weiteren Arbeiten ergeben haben, so würde ein vollständiges Aufgeben wohl nicht ganz rationell sein. Uebrigens ist es durchaus nicht meine Absicht, durch die vorliegende Notiz irgend welche Ansprüche darauf erheben zu wollen, dass die Untersuchung des Rottlerins aus der *Rottlera tinctoria* mir allein überlassen bleibe.

St. Petersburg, im Januar 1887.

41. Clemens Winkler: Bequeme Methode zur Entwicklung von Chlorgas aus Chlorkalk unter Anwendung des Kipp'schen Apparates.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Die im Laboratorium noch immer allgemein gebräuchliche Methode der Chlorgasentwicklung unter Anwendung von Braunstein ist, abgesehen von ihrem unregelmässigen Verlauf, schon der erforderlichen Erwärmung halber mit mancherlei Unbequemlichkeiten verbunden; vor Allem aber leidet sie an der Unvollkommenheit, dass man die Gasentwicklung nicht beliebig unterbrechen und wieder in Gang setzen kann. Aus diesem Grunde wendet man bei analytischen Arbeiten an Stelle des Chlors vielfach das zwar bequemer zu handhabende, aber auch weniger kräftig wirkende Brom an.

Chlorkalk entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Salzsäure reichlich Chlorgas, aber bei der pulverförmigen Beschaffenheit desselben ist die Entwicklung eine anfänglich stürmische und dann rasch nachlassende. Sie lässt sich nur bis zu gewissem Grade dadurch reguliren, dass man die Salzsäure langsam, nach Erforderniss, zum Chlorkalk fliessen lässt, eine Zersetzungsweise, auf welcher das von H. Kaemmerer¹⁾ angegebene Verfahren der Chlordarstellung beruht.

Man kann aber Chlorgas mit derselben Bequemlichkeit aus Chlorkalk entwickeln, wie beispielsweise Kohlensäure aus Kalkstein, wenn man den Chlorkalk unter Anwendung eines geeigneten, indifferenten Bindemittels zu Stücken formt und mit diesen einen gewöhnlichen Kipp'schen Gasentwicklungsapparat füllt. Als das einzige für diesen Zweck brauchbare Bindemittel hat sich bis jetzt der gebrannte Gyps erwiesen. Die Formung selbst wird auf folgende Weise vorgenommen:

Man mengt besten, trockenen Chlorkalk mit einem Viertel seines Gewichts gebrannten Gyps auf das Innigste und feuchtet das Gemenge mit kaltem Wasser in dem Maasse an, dass beim Durcharbeiten eine feuchte, bröcklige Masse entsteht, die sich nur mit Mühe zwischen den Fingern ballen lässt. Grösserer Wasserzusatz ist zu vermeiden. Durch kurzes Stampfen mit einer eisernen Mörserkeule ertheilt man dieser Masse die erforderliche Homogenität und schlägt sie sodann in ein auf horizontaler Grundlage ruhendes, eisernes Rahmenviereck von 10 bis 12 mm Höhe, wozu man sich eines flachen, eisernen Schlägels bedient. Wenn der Rahmen reichlich vollgestampft ist, breitet man über seinen Inhalt ein Stück Wachstuch oder Gummiplatte und unterwirft das

¹⁾ Diese Berichte IX, 1548.

Ganze dem Druck einer starken Presse. Die jetzt fertige viereckige Chlorkalkscheibe wird dann unter Anlegung einer eisernen Reisschiene an den sie umschliessenden Rahmen zu Würfeln geschnitten, dann aus dem Rahmen heraus und auf eine Holz- oder Blechunterlage gedrückt und bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur möglichst rasch getrocknet. Die noch lose an einander haftenden Würfel trennt man zwischen den Fingern und bewahrt sie in gutschliessenden Gefässen zum Gebrauche auf.

Um diese Würfel zur Chlorentwicklung zu benutzen, füllt man sie in einen Kipp'schen Gasentwicklungsapparat mit eingeschlifftem Glashahn und beschickt diesen im Uebrigen mit Salzsäure von 1.124 spec. Gewicht, die vorher mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war. Die angewendete Säure braucht nicht chemisch rein zu sein, aber sie darf keine Schwefelsäure enthalten, weil sonst Auskrystallisation von Gyps eintritt. Der als Bindemittel verwendete Gyps verursacht dagegen keine Störung; er fällt in dem Maasse, als der Chlorkalk zur Auflösung gelangt, als dichtes Pulver nieder und lagert sich am Boden des Apparates als wenig voluminöse Schicht ab. Die Chlorentwicklung lässt sich beliebig regeln und durch einfaches Schliessen des Hahnes jeden Augenblick unterbrechen, so dass man bei Anwendung derartig geformten Chlorkalks den Chlorstrom immer und ohne alle Vorbereitung zur Verfügung hat.

Die chemische Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt hat sich bereit erklärt, die Herstellung und Lieferung von Chlorkalk in Würfel- form zu übernehmen.

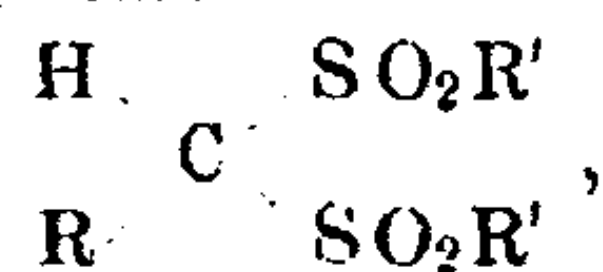
Freiberg (Sachsen). Chemisches Laboratorium der Königl. Berg-
akademie, den 24. Januar 1887.

42. Robert Otto und Adelbert Rössing: Verhalten des Phenylmetadiphenylsulfons gegen Kali; Bildung des Diphenylsulfonphenyläthers.

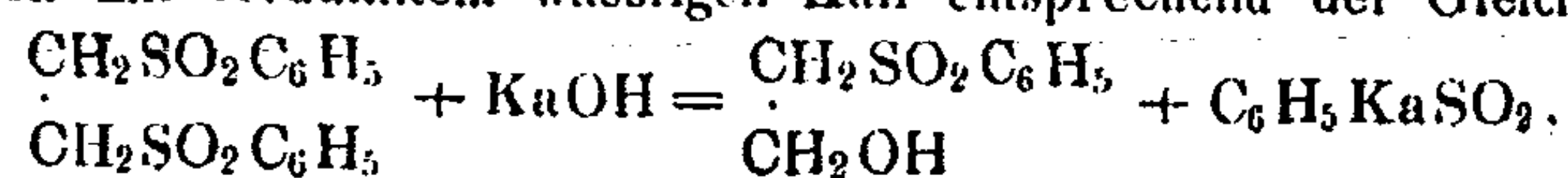
[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Die von E. Baumann neuerdings dargestellten und beschriebenen Disulfone, welche die beiden Sulfongruppen mit einem und demselben Kohlenstoffatome vereinigt enthalten und der allgemeinen Formel:



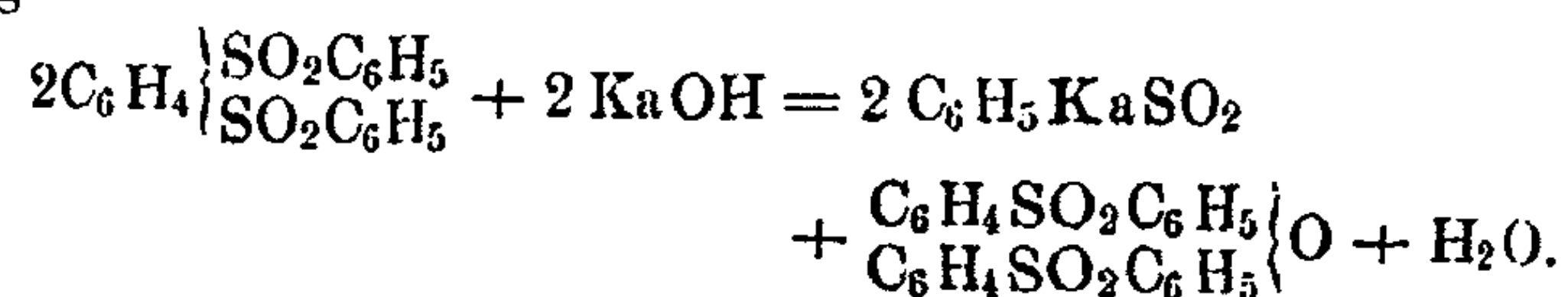
worin R und R' einwerthige Alkyle bedeuten, entsprechend zusammengesetzt sind, zeigen gegen Kali eine auffallende Beständigkeit; sie erleiden weder beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge, noch bei Einwirkung von alkoholischem Kali in geschlossener Röhre auf 130 bis 140° die geringste Veränderung, spalten unter diesen Umständen auch nicht die leiseste Spur von Sulfinsäure ab.¹⁾ Im Gegensatz zu derartigen Disulfonen werden die Disulfone, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Damköhler vor nicht sehr langer Zeit genauer studirt hat²⁾, in denen die beiden Sulfongruppen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome geknüpft sind, durch jenes Agens leicht unter Austritt einer der Sulfongruppen als sulfinsaures Salz in alkylsulfonirte Alkohole verwandelt. So giebt z. B. das Aethyldiphenylsulfon schon beim Kochen mit verdünntem wässrigen Kali entsprechend der Gleichung:



neben benzolsulfinsaurem Salze, Phenylsulfonäthylalkohol.

Da über das Verhalten rein aromatischer Disulfone mit den Sulfongruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen gegen Kali nichts bekannt war, so schien es angezeigt, das denkbar einfachste Disulfon dieser Kategorie, das Phenylendiphenylsulfon, welches der Eine von uns kürzlich zum Zweck der Ermittlung der Constitution der Sulfobenzidmonosulfonsäure aus dieser Säure durch Erhitzen mit Benzol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid hat darstellen lassen und identisch fand mit dem nach derselben Methode aus der Benzolmetadisulfonsäure unter gleichen Bedingungen sich ergebenden Sulfone³⁾, auf jenes Verhalten zu untersuchen.

Es hat sich gezeigt, dass das Phenylenmetadiphenylsulfon beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck auf etwa 160 bis 170° die eine seiner Phenylsulfongruppen als Sulfinsäure-Salz austreten lässt, dass sich aber daneben nicht Phenylsulfonphenylalkohol, sondern wahrscheinlich aus dieser zunächst entstehenden Verbindung durch Abspaltung von Wasser Diphenylsulfonphenyläther bildete, gemäss der Gleichung:



¹⁾ R. Escales und E. Baumann: Ueber einige Disulfone. Diese Berichte XIX, 2814.

²⁾ R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journal für practische Chemie (N. F.) Bd. XXX.

³⁾ R. Otto: Ueber die Metasulfonsäure des Sulfobenzids. Diese Berichte XIX, 1217.

Bei niedrigerer Temperatur scheint alkoholisches Kali auf das Sulfon nicht einzuwirken, und ebenso wenig scheint wässriges Kali selbst bei 200° und unter Druck die Verbindung wesentlich anzugreifen.

10 g Phenylenmetadiphenylsulfon wurden mit einer Lösung von 4.5 g Aetzkali in absolutem Alkohol in geschlossener Röhre ungefähr 5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, worauf der Rohrinhalt, ein dicker Krystallbrei, der beim Erwärmen schwach diphenylartig roch, [im Wasserbade im offenen Gefässe zum Verjagen des Alkohols erwärmt und mit Wasser übergossen wurde.

Das in Wasser Unlösliche, aus kleinen fast ungefärbten Nadeln bestehend, wurde auf einem Filter gesammelt, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser getrocknet und gewogen. Es betrug ungefähr 5.4 g und bestand aus Diphenylsulfonphenyläther, der durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden konnte.

0.2377 g der Verbindung gaben bei der Elementaranalyse 0.557 g Kohlensäure und 0.0922 g Wasser, entsprechend 63.9 pCt. Kohlenstoff und 4.3 pCt. Wasserstoff. Die Formel $(C_6H_4SO_2C_6H_5)_2O$ verlangt 64.0 pCt. Kohlenstoff und 4.0 pCt. Wasserstoff.

Der Diphenylsulfonphenyläther bildet kleine weisse, schwach glänzende geruchlose Nadeln, die bei 69—70° schmelzen, sich schon in kaltem Alkohol, wie auch in Aether und Benzol reichlich lösen, in Wasser aber unlöslich sind. Die heiss gesättigte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei. Kleine Mengen der Verbindung lassen sich beim vorsichtigen Erhitzen anscheinend ohne Zersetzung verflüchtigen, grössere Mengen hingegen scheinen nicht ohne partielle Zersetzung und erst über 200° destillirbar zu sein.

In dem wässerigen alkalischen Filtrate von diesem Aether war benzolsulfinsaures Kalium enthalten. Nach zweckentsprechender Concentration wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und durch wiederholtes Schütteln mit Aether erschöpft. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterliessen ungefähr 4.2 g einer Säure, die alle Eigenschaften der Benzolsulfinsäure zeigte.

Hiernach wurden aus dem Sulfon fast genau der obigen Gleichung entsprechende Mengen des Aethers und der Sulfinsäure erhalten, nämlich statt der geforderten 6.6 g beziehungsweise 4.4 g jener Verbindungen 5.4 beziehungsweise 4.2.

Concentrirte wässrige Kalilauge erzeugt aus dem Aethylendiphenylsulfon neben viel harzigen Zersetzungsproducten und benzolsulfinsaurem Salz in geringer Menge eine Verbindung von der elementaren Zusammensetzung des Diphenylsulfonäthyläthers, die jedoch, weil sie nicht identisch ist mit dem Aether, welcher sich u. A. aus dem Phe-

nylsulfonäthylchlorid mittelst wasserfreien Silberoxyds darstellen lässt, muthmaasslich ein höheres Molekulargewicht als dieser besitzt¹⁾. Da aber die Bildung des polymeren (?) Diphenylsulfonäthyläthers nur bei Gegenwart eines beträchtlichen Ueberschusses von concentrirter Kalilauge und unter gleichzeitiger Entstehung von grossen Mengen secundärer Producte vor sich geht, wogegen der Diphenylsulfonäthyläther sich ganz glatt und bei Gegenwart von wenig mehr als der theoretischen Menge von Kali aus dem Phenylendiphenylsulfon bildete, so lässt sich wohl annehmen, dass dieser Aether nicht jenem polymeren Aethyläther entspricht, sondern den normalen diphenylsulfonirten Phenoläther darstellt.

Das beregte Verhalten des Phenylendiphenylsulfons gegen Kali ist deshalb besonders interessant, weil es uns einen Weg zeigt zur Erzeugung von Alkylsulfonsubstituten des Phenoläthers²⁾ und dessen homologen, mit den Sulfongruppen in dem aromatischen Kerne, Verbindungen, die sich aus bekannten Gründen durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf die entsprechenden Halogensubstitute, also nach der sonst dienlichen Methode nicht darstellen lassen.

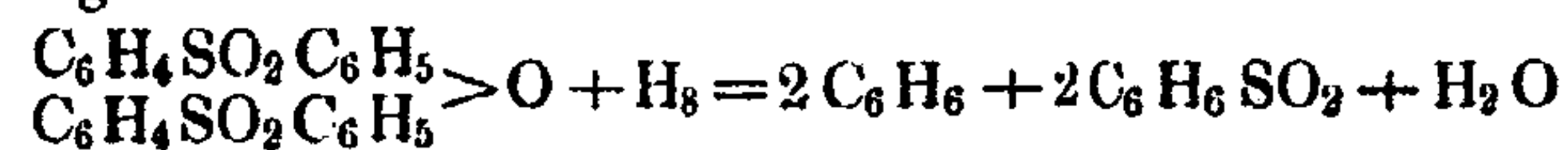
Die zur Zeit zur Verfügung stehende Menge des Diphenylsulfonphenyläthers gestattet uns leider ein umfassendes und abschliessendes Studium der Reactionen der interessanten Verbindung nicht. Wir haben aber noch constatiren können, dass dieselbe in saurer Lösung durch nascenten Wassertoff keine Reduction erfährt, wohl aber in alkalischer. Nachdem der Aether in Alkohol mehrere Tage mit Natriumamalgam bei gelinder Wärme behandelt war, hatte sich Benzol gebildet. Die nach dem Abdestilliren dieser Verbindung, sowie des Alkohols bleibende alkalische Flüssigkeit stellte eine Lösung von benzolsulfinsaurem Salz dar, gab aber an Aether einen beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch zurückbleibenden Körpers ab, dessen Natur wegen der geringen Menge nicht ermittelt werden konnte. Aus Diphenyl bestand derselbe nicht; denn durch Bromwasser wurde er leicht in eine bromhaltige Verbindung übergeführt, die aus Alkohol in Anbetracht der kleinen Menge, in der dieselbe vorlag, in auffallend grossen, fettglänzenden rhombischen Tafeln krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei 54—55° gefunden wurde. Diphenyl wird bekanntlich unter diesen Bedingungen in bei 164° schmelzendes Dibromdiphenyl verwandelt³⁾.

¹⁾ Vergl. die oben citirte Abhandlung von Otto über Disulfone. In kleiner Menge entsteht der polymere (?) Diphenylsulfonäthyläther auch bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf das Aethylendiphenylsulfon neben Phenylsulfonäthylalkohol und sulfinsaurem Salz.

²⁾ Vielleicht auch des Phenols.

³⁾ Auch aus unzersetztem Diphenylsulfonäther konnte die fragliche Verbindung nicht bestehen, da jener Aether beim Behandeln mit Bromwasser

Die Reduction des Aethers zu Benzol und Sulbinsäure könnte nach Gleichung:



vor sich gehen.

Endlich haben wir nachgewiesen, dass der Diphenylsulfonphenyläther beim Erhitzen mit concentrirtem wässerigen Ammoniak während 2—3 Stunden im geschlossenen Rohre keine Veränderung erleidet, zum Unterschiede von dem entsprechendem Diphenylsulfonäthyläther, welcher unter diesen Bedingungen in Diphenylsulfonäthylamin, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HN}$, verwandelt wird¹⁾. Ob unter veränderten Bedingungen sich der Phenyläther gegen Ammoniak den Aethyläther analog verhält, müssen weitere Versuche lehren, zu denen es uns vorläufig an Material gebricht²⁾.

43. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Frage nach dem Verhalten gemischter Alkyldisulfide gegen Kali.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von unserer kürzlich veröffentlichten Arbeit über die Synthese von Alkyldisulfiden mit verschiedenen Radikalen³⁾ im Besitze eines Restes von Aethylphenyldisulfid, haben wir denselben benutzt, um das Verhalten der Verbindung gegen Kali festzustellen. Bezüglich des Verhaltens der einfachen Alkyldisulfide bei der Zersetzung mittelst

in verdünntem Weingeist in eine aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisende zwischen 139—140° schmelzende, aber schon darunter erweichende Verbindung übergeführt wurde.

¹⁾ A. a. O.

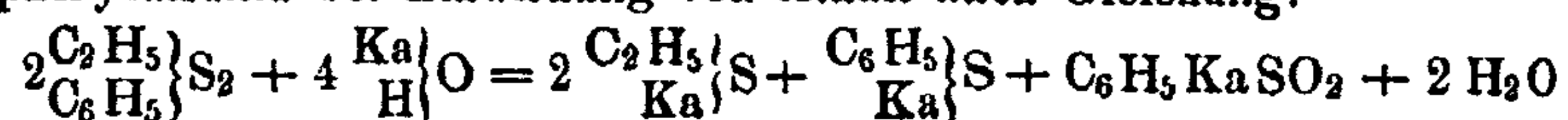
²⁾ In meiner im 12. Bande dieser Berichte auf S. 1175 u. ff. veröffentlichte Abhandlung über die Constitution des Sulfotoluides hat sich, worauf ich erst jetzt leider aufmerksam geworden bin, in Folge eines Schreibfehlers oder Druckfehlers ein Irrthum eingeschlichen, den ich an dieser Stelle allerdings etwas spät klarstellen möchte. Dort heisst es u. A., dass die Kekulé'sche Theorie »4« isomere Toluolsulfone voraussetze, während sich, wie eine höchst einfache Ueberlegung ergibt, auf Grund dieser Theorie 6 derartige Verbindungen ergeben, ausser dem Benzylsulfone. Otto.

³⁾ Diese Berichte XIX, 3132.

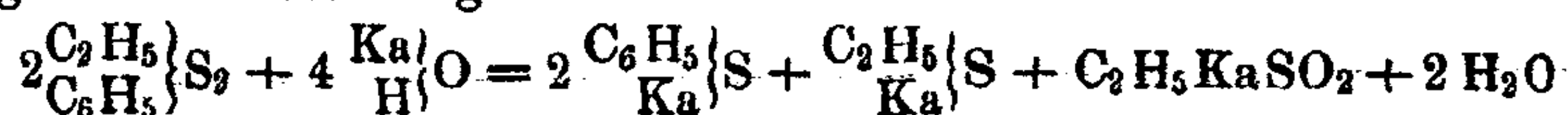
Kali wurde von dem Einen von uns nachgewiesen, dass dieselben in ganz^r verdünnter alkoholischer Lösung durch die Base im Sinne der Gleichung:



in Kaliummercaptide und die Kaliumsalze von Sulbinsäuren, das Phenyl-disulfid z. B. in Kaliumphenylmercaptid und benzolsulbinsaures Kalium übergeführt werden¹⁾. Hiernach fragte es sich nun, ob das Aethylphenyldisulfid bei Einwirkung von Alkali nach Gleichung:



in Aethylmercaptid, Phenylmercaptid und benzolsulbinsaures Salz, oder gemäss der Gleichung:



in jene Mercaptide und äthylsulbinsaures Salz verwandelt werde, oder ob beide Gleichungen neben einander Platz greifen.

Der Versuch hat gezeigt, dass letzteres der Fall ist.

5 g reinen Aethylphenyldisulfids wurden in etwa einem Liter verdünnten Weingeistes im Kolben am Rückflusskühler so lange unter jeweiligem Zusatz von kleinen Mengen alkoholischen Kalis erwärmt, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser nicht mehr unzersetztes Aethylphenyldisulfid abschied, worauf von der Lösung einige Gramm abdestillirt wurden. Das Destillat roch unverkennbar und stark nach Aethylmercaptan²⁾. Es gab bei der Behandlung mit Quecksilberoxyd das für jenes Mercaptan charakteristische, bei 76° schmelzende Mercaptid. Der Destillationsrückstand schied beim Stehen in offenem Gefässe reichliche Mengen (ungefähr 3 g) von Phenyl-disulfid (Schmelzpunkt 60 bis 61°) ab. Als die Menge dieser Verbindung, die sich bei Lage der Sache nur auf dem Wege der Oxydation aus dem in der Flüssigkeit enthaltenen Kaliummercaptide gebildet haben konnte, nicht mehr zunahm, wurde sie entfernt, das Filtrat auf ein kleines Volumen verdampft, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung hinterliess bei gelinder Wärme einen zum Theil krystallinischen Rückstand, der im Wesentlichen aus Aethylsulbinsäure und Benzolsulbinsäure bestand. Das daraus mittelst Zinkcarbonates dargestellte Salz verhielt sich wie ein Gemenge der Zinksalze der beiden Säuren. Die wässrige Lösung der Salze schied beim

¹⁾ Vergl. R. Schiller und R. Otto: Zur Kenntniss der Reactionen des Benzoldisulfids und Paratoluoldisulfids. Diese Berichte IX, 1637. Concentrirte Kalilauge wirkt auf die Disulfide kaum ein.

²⁾ Aethylmercaptid bildet sich kaum bei Einwirkung von Kali auf das Mercaptan. Dadurch erklärt sich das Vorkommen von freiem Alkylsulphydrat in der alkalischen Flüssigkeit.

Eindunsten zunächst ein Salz ab, welches an seinem Verhalten gegen Zink und Salzsäure, wobei es reichlich Aethylmercaptan entwickelte, als äthylsulfinsaures Salz erkannt wurde¹⁾. Aus der Mutterlauge dieses Salzes resultirte benzolsulfinsaures Salz. Dasselbe [entsprach der Formel $(C_6H_5SO_2)_2Zn + 2H_2O$]. Gefunden wurden 18.8 pCt. Zn und 9.8 pCt. H_2O , statt resp. 18.7 pCt. und 9.4 pCt., welche die Formel verlangt.

Wenn es erlaubt ist, von dem erörterten Verhalten des Aethylphenyldisulfids einen Schluss zu ziehen auf das Verhalten anderer gemischter Disulfide, unter gleichen Bedingungen, so darf man annehmen, dass diese Verbindungen allgemein bei ihrer Zersetzung durch Kali neben zwei verschiedenen Disulfiden auch zwei verschiedene Sulfinsäuren geben.

44. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Verwandlung des Pyrrols in Pyridinderivate.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Es ist im Laufe der letzten Jahre wiederholt gezeigt worden, dass man aus Pyrrol durch Einwirkung von Chloroform²⁾, Bromoform³⁾ und Methylenjodid⁴⁾ zu halogenirten Pyridinabkömmlingen, resp. zum Pyridin gelangen kann. Bis jetzt ist es aber nicht möglich gewesen, dabei die Stellung des fünften Kohlenstoffatoms, welche bei der Pyridinbildung in den Pyrrolkern eintritt, mit Sicherheit zu ermitteln. Es konnte nur mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass bei der Bildung von Chlorpyridin aus Pyrrolkalium und Chloroform das Chlor in erstgenannter Verbindung an jenem Kohlenstoffatom

¹⁾ Aethylsulfinsaures Zink und benzolsulfinsaures Zink lassen sich sehr leicht auch durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure unterscheiden. Letzteres giebt, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, die bekannte indigblaue oder violettblaue Reaction, ersteres erleidet durch die Säure höchstens eine schmutzigrüne Färbung, wenn man sehr stark erhitzt.

²⁾ Uebereinstimmend mit den früheren Angaben von Otto. Kalle beschreibt das Salz als wasserfrei.

³⁾ Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XIV, 1153.

⁴⁾ Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XV, 1172.

⁵⁾ Siehe Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte XVIII, 3316.

gebunden bleibt, das aus dem Chloroform stammt, weil man dasselbe Chlorpyridin auch mit dem Tetrachlorkohlenstoff erhält.

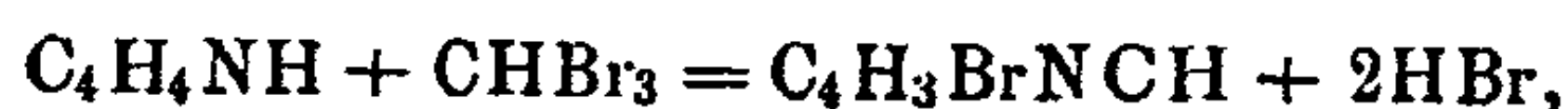
Die Reaction wäre daher durch die Gleichung:



auszudrücken.

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Synthese wurde dem neu eingetretenen Kohlenstoffatom im Pyridinring entweder die Ortho- oder die Parastellung zugewiesen, unter der Annahme, dass es auch mit dem Stickstoff direct verbunden wäre. Dieselbe fand darin hauptsächlich ihre Stütze, dass die Reaction nur mit Hülfe der Kaliumverbindung des Pyrrols möglich schien, ist aber überflüssig geworden seit man weiss, dass Chlorpyridin und Brompyridin eben so gut aus Pyrrol und Natriumalkoholat entstehen¹⁾.

Die ursprüngliche Deutung der Pyridinbildung aus Pyrrol, welche scheinbar durch die Schiff'sche Pyrrolformel ihre ungezwungenste Versinnlichung fand, wurde jedoch am meisten durch die Beobachtung Weidel's²⁾ erschüttert, welcher zeigte, dass das Hofmann'sche Brompyridin, das mit dem aus Pyrrol erhaltenen identisch ist, als Meta-brompyridin betrachtet werden muss³⁾. Unter solchen Umständen schien uns eine neue Bearbeitung dieser Frage nothwendig, da die Thatsache, dass das aus Pyrrol erhaltene Brompyridin eine Meta-Verbindung ist, nicht ausreicht, um auch die Stellung des Kohlenstoffs zu bestimmen, weil die Abspaltung von Bromwasserstoff nach der Gleichung:



nicht undenkbar ist.

Wir haben daher versucht das Pyrrol mit Hülfe von Benzalchlorid in ein Phenylpyridin zu verwandeln. In diesem Falle da eine Trennung des Phenyls von der Methylgruppe höchst unwahrscheinlich ist, kann man aus der Stellung des Phenyls jene des vom Pyrrolkern aufgenommenen Kohlenstoffatoms erkennen.

Wir wollen gleich anführen, dass die Reaction wirklich in dem erwarteten Sinne verläuft und dass dabei Metaphenylpyridin nach folgender Gleichung gebildet wird:



Zur Darstellung des β -Phenylpyridins wurde Pyrrol, mit Benzalchlorid und Natriumalkoholat in ungefähr molecularen Mengen gemischt, durch 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 160—170° erhitzt. Auf je 5 g Pyrrol wurden 12 g Benzalchlorid und 3.5 g Natrium, in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst, verwendet. Der Röhreninhalt bestand nach

¹⁾ Siehe Ciamician und Silber, diese Berichte XVIII, 721.

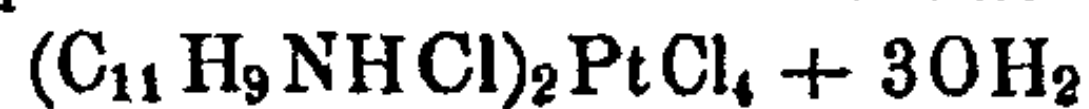
²⁾ Siehe Monatsh. für Chem. VI, 664.

³⁾ Siehe auch Ciamician, diese Berichte XIX, Ref. 554.

dem Erhitzen aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit und aus krystallinischen Krusten von ausgeschiedenem Chloratrium. Beim Oeffnen der Röhren bemerkt man einen eigenthümlichen entfernt pyridinähnlichen Geruch, welcher beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure verschwindet, während der Geruch nach Bittermandelöl hervortritt. Die angesäuerte Flüssigkeit wurde im Dampfströme destillirt, um den Alkohol und die nicht basischen Bestandtheile, die wir nicht weiter untersucht haben, zu entfernen. Die im Destillationskolben hinterbleibende Lösung wurde von einer darin unlöslichen, schwarzen, harzartigen Masse abgegossen und letztere wiederholt mit verdünnter, kochender Schwefelsäure ausgezogen. Die vereinigten sauren Flüssigkeiten wurden auf dem Wasserbade eingeengt, filtrirt, mit überschüssigem Alkali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt ein gelb gefärbtes, schweres Oel von einem an Pyridin und Diphenylamin erinnernden Geruch, welches zur Darstellung der Platindoppelverbindung und des Pikrates in zwei Theile getheilt wurde.

Die salzsaure Lösung der erhaltenen Base giebt beim Behandeln mit Platinchlorid eine licht orangegelb gefärbte Fällung, welche aus siedender verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Beim Abkühlen scheiden sich lange, ebensogefärbte, feine Nadeln aus, die über Chlorcalcium getrocknet 3 Moleküle Wasser enthalten, die bei 100° vollständig entweichen.

Das Platindoppelsalz hat die für die Formel:



geforderte Zusammensetzung.

| | Gefunden | | Berechnet für $(C_{11}H_9NHCl)_2PtCl_4 + 3OH_2$ | |
|-----------------|----------|-------|--|--|
| OH ₂ | 7.03 | 6.91 | | 7.00 pCt. |
| C | 36.53 | 36.57 | — | Ber. für $(C_{11}H_9NHCl)_2PtCl_4$ 36.66 pCt. |
| H | 3.13 | 2.82 | — | 2.32 » |
| Pt | — | — | 26.97 | 27.08 » |

Die Base ist also wirklich ein Phenylpyridin (C₆H₅ · C₅H₄N).

Die andere Portion der freien Base wurde in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Man erhält sofort eine voluminöse gelbe Fällung, die aus siedendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurde. Beim Abkühlen scheidet sich die Doppelverbindung in der Regel in kugeligen Krystallaggregaten, aus feinen, weichen Nadeln bestehend, ab, welche alsbald die ganze Flüssigkeit in feinen steifen Brei verwandeln. Der Schmelzpunkt des Pikrats wurde bei 162—163° gefunden.

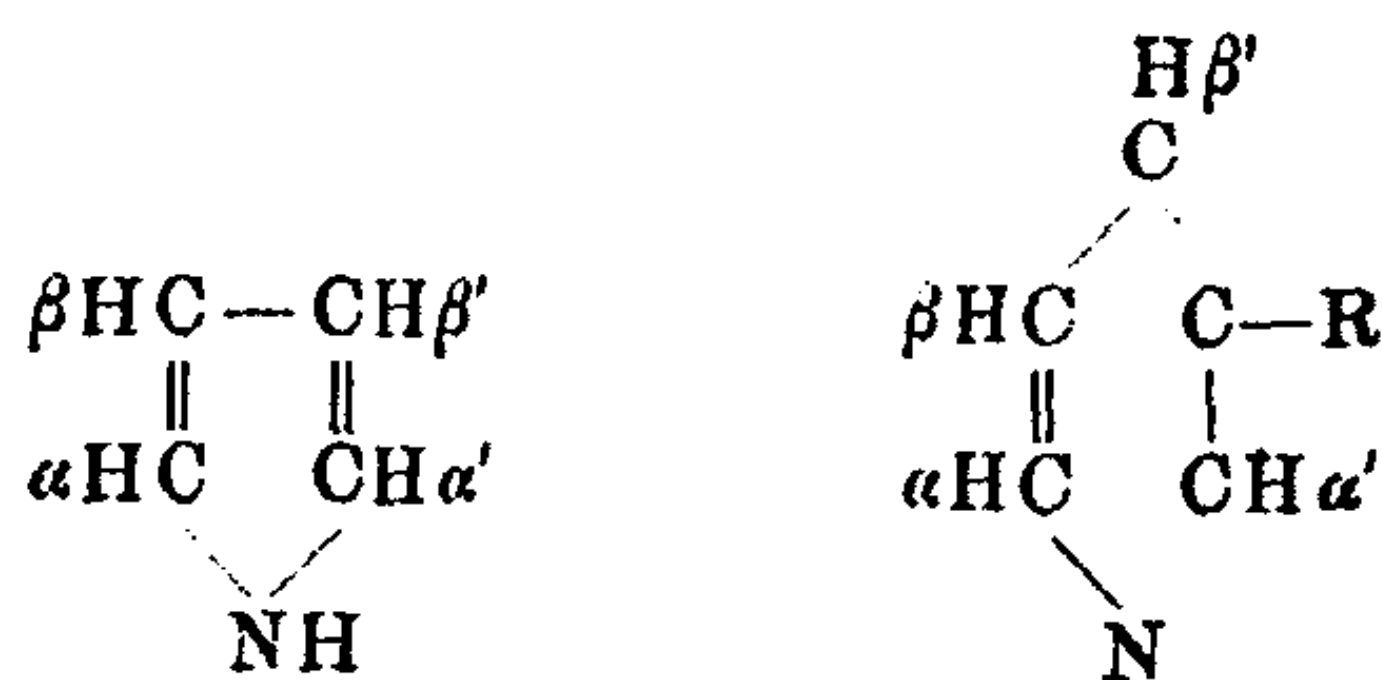
Die Eigenschaften der von uns erhaltenen Base stimmen vollkommen mit jenen des von Skraup entdeckten β-Phenylpyridins

überein¹⁾. Das β -Phenylpyridin giebt auch eine in feinen licht orange-gelben Nadeln mit drei Molekülen Wasser krystallisierende Doppelverbindung und ein bei 161°—163.5° schmelzendes, in feinen gelben Nadeln krystallisierendes Pikrat.

Obwohl die Identität unserer Verbindung mit dem β -Phenylpyridin durch die mitgetheilten Versuche schon genügend erwiesen ist, so freut es uns doch, durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. Skraup in der Lage gewesen zu sein, durch den directen Vergleich der auf verschiedenem Wege dargestellten Substanzen jeden Zweifel über ihre Identität zu beseitigen. Hrn. Prof. Skraup, welcher die grosse Güte gehabt hat, uns eine Probe des von ihm aus dem β -Naphtochinolin dargestellten β -Phenylpyridins zu übersenden, sprechen wir unseren herzlichsten Dank aus.

Aus dem bisher mitgetheilten geht somit hervor, dass das Brompyridin und des Phenylpyridin, die aus dem Pyrrol erhalten werden, Meta-Verbindungen sind. Man ist unter solchen Umständen daher wohl berechtigt anzunehmen, dass bei der Pyridinringbildung aus dem Pyrrol das fünfte neu aufgenommene Kohlenstoffatom in die Meta-stellung eintritt. Dadurch ist aber auch der letzte Grund die R. Schiff'sche Pyrrolformel der Baeyer'schen vorzuziehen beseitigt, da einer der wichtigsten Gründe, weshalb der Eine²⁾ von uns die erstgenannte Formel gänzlich zu verwerfen sich nicht entschliessen konnte, eben die Leichtigkeit war, mit welcher dieselbe die Pyridinbildung versinnlichte, bei der Annahme, dass das eingetretene Kohlenstoffatom in der Parastellung sich befinden würde.

Die Pyridinbildung aus Pyrrol ist nach der Baeyer'schen Formel nun so zu deuten, dass der Eintritt des fünften Kohlenstoffatoms unter Loslösung der einen doppelten Bindung erfolgt:



¹⁾ Monatsh. für Chem. 4, 456.

²⁾ Ciamician, Gazz. chim. ital. 16, 46—63 und im Auszuge diese Berichte XIX, 550.

³⁾ Siehe Ciamician und Dennstedt, Diese Berichte XIV, 1341 und Dennstedt und Zimmermann ebendasselbst XIX, 2189.

Auf diese Weise wird es auch leicht verständlich, dass man aus den am Kohlenstoff alkylirten Pyrrolderivaten sowohl der Stellung α als auch der Stellung β , durch Erhitzen mit Salzsäure Pyridinderivate erhalten kann, und dass sich solche aus den am Stickstoff alkylirten Pyrrolen nicht bilden können.

Roma, Istituto Chimico, 21. Januar 1887.

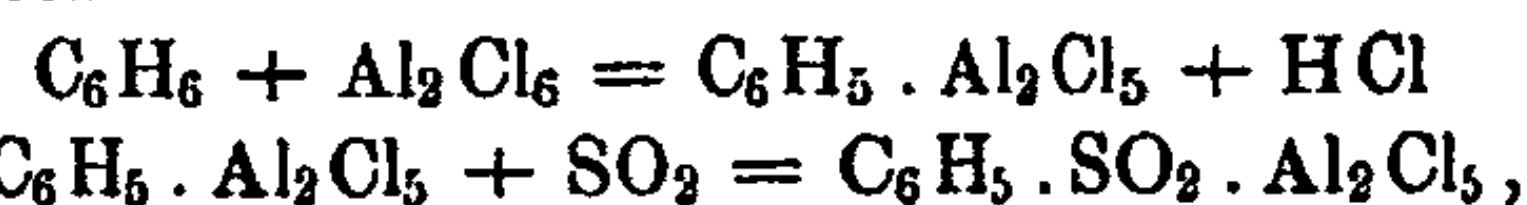
45. Charles E. Colby und C. S. Mc. Loughlin: Ueber die Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Benzol.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

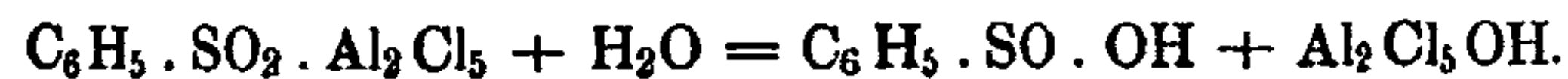
Wenn man Benzol mit Schwefelsäureanhydrid behandelt, so wird ein Molekül Wasser eliminirt und eine Verbindung erzeugt, welche die Gruppe $(SO_2)''$ mit zwei Phenylradicalen verbunden enthält. Dieser Körper, zuerst von Mitscherlich¹⁾ dargestellt, erhielt von ihm den Namen Sulfobenzid; spätere Forscher gaben ihm den Namen Diphenylsulfon.

Es schien den Verfassern möglich zu sein, dass eine ähnliche Reaction zu bewirken wäre zwischen Benzol und Schwefligsäureanhydrid, durch welche ein Körper entstehen würde, welcher die Gruppe $(SO)''$ mit zwei Phenylradicalen verbunden enthalte.

Friedel und Crafts²⁾ fanden, dass eine Mischung von Benzol und Chloraluminium Schwefligsäureanhydrid mit grosser Energie absorbirten, wobei Benzolsulfinsäure entstand. Sie erklärten die Reaction folgendermaassen:



nach Zusatz von Wasser erhielten sie Benzolsulfinsäure:



Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Experimente gingen wir folgendermaassen zu Werke:

100 g Benzol und 35 g Chloraluminium wurden in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, auf einem Wasserbad erhitzt und ein Strom Schwefligsäureanhydrid mittelst einer Röhre, welche unter die Oberfläche des Benzols tauchte, eingeleitet. Die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 12, 203.

²⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. Giessen 1878, S. 739.

schweflige Säure wurde schnell absorbiert, das Chloraluminium löste sich langsam auf und es entwich Salzsäure.

Die Operation wurde so lange fortgesetzt, als Schwefligsäureanhydrid absorbiert wurde. Der Strom von Schwefligsäureanhydrid wurde jetzt angehalten, der Kolben jedoch so lang noch erhitzt, bis kein Salzsäuregas mehr entwickelt wurde. Der Flascheninhalt wurde nun gekühlt und in kaltes Wasser gegossen. Das niedergeschlagene Aluminiumhydrat wurde aufgelöst und durch Aetznatron entfernt. Es blieb ein leichtes gelbes Öl, welches vom Wasser abgeschieden durch Chlorcalcium getrocknet und gelinde erhitzt wurde. Das überschüssige Benzol verdampfte und es blieb eine schmutzig gelbe, krystallinische Substanz zurück. Dieselbe wurde in Xylol aufgelöst und längere Zeit stehen gelassen; es schieden sich isolierte, kleine, durchsichtige Krystalle aus, welche dem triklinischen System anzugehören schienen. Sie hatten eine gelblich wachsartige Farbe, jedoch waren sie nochmals aus Ligroin krystallisiert ganz weiss. Ihr Schmelzpunkt ist zwischen 70 und 71°; sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol; schwer löslich in kaltem Petroleumäther, leichter in heissem. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.2039 g Substanz ergab 0.5318 g Kohlensäure und 0.0957 g Wasser.
- II. 0.2502 g Substanz ergab 0.6540 g Kohlensäure und 0.1164 g Wasser.
- III. 0.1689 g Substanz ergab 0.1907 g Baryumsulfat.

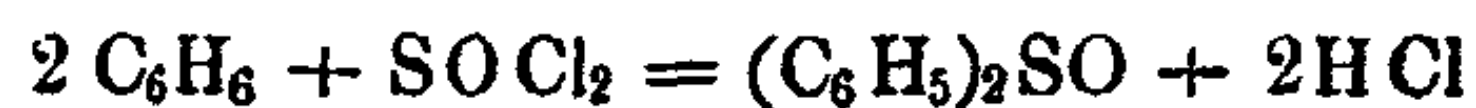
| | Gefunden | | | Ber. für $(C_6H_5)_2SO$ |
|---|----------|-------|-------|-------------------------|
| | I. | II. | III. | |
| C | 71.13 | 71.28 | — | 71.286 pCt. |
| H | 5.21 | 5.16 | — | 4.950 » |
| S | — | — | 15.51 | 15.843 » |
| O | — | — | — | 7.921 » |

Eine Portion der Substanz wurde in der zehnfachen Menge Eisessig aufgelöst und durch eine berechnete Quantität Kaliumpermanganat oxydiert. Nach Verdünnung durch Wasser und Behandlung des Niederschlags mit Alkohol wurden krystallinische Blätter von Diphenylsulfon erhalten. Schmelzpunkt 128°. Die erhaltene Quantität war beinahe gleich der theoretisch berechneten.

Eine weitere Portion, mit zwei Molekülen Natrium behandelt, ergab Diphenylsulfid. Siedepunkt 272°.

Diese Resultate bestätigen, dass der durch die Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium entstandene Körper Diphenylsulfoxid ist, $C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_5$.

Wir haben auch die Wirkung des Thionylchlorids ($SOCl_2$) auf Benzol, in Gegenwart von Chloraluminium, untersucht. Die Reaction ist wie folgt:



und ist derjenigen von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf Benzol, in Gegenwart von Chloraluminium, analog.

Zur Darstellung des Diphenylsulfoxyds mittelst Thionylchlorid verfahren wir wie folgt:

50 g Benzol und 16 g Thionylchlorid wurden in einem Kolben, welcher mit einem Rückflusskühler versehen war, in kaltes Wasser eingetaucht. Die Mischung in dem Kolben wurde mit Chloraluminium portionsweise versetzt. Das Chloraluminium wurde rasch aufgelöst, und Chlorwasserstoffgas entwich. Der Zusatz des Chloraluminiums geschah so lange, als noch Salzsäuregas entwich, und es wurden im ganzen 30 g Chloraluminium gebraucht. Am Ende der Operation wurden noch 20 g Benzol hinzugefügt, um die Mischung flüssiger zu machen. Sowie kein Salzsäuregas mehr durch den frischen Zusatz von Aluminiumchlorid sich entwickelte, wurde der Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbad eine halbe Stunde erhitzt, und nachdem die Mischung abgekühlt war, dieselbe in kaltes Wasser gegossen. Es entstand ein dickes gelbes Oel, welches auf dem Wasser schwamm. Dieses Oel wurde mit Wasser gewaschen und gelinde erhitzt, um das überschüssige Benzol zu entfernen. Es blieb, nachdem es abgekühlt war, eine gelblich wachsartige Masse, welche, aus Petroleumäther krystallisirt, weisse Krystalle von derselben Form als die Vorherbeschriebenen gab, welche auch dieselben Eigenschaften hatten. Ihr Schmelzpunkt war 70.5°.

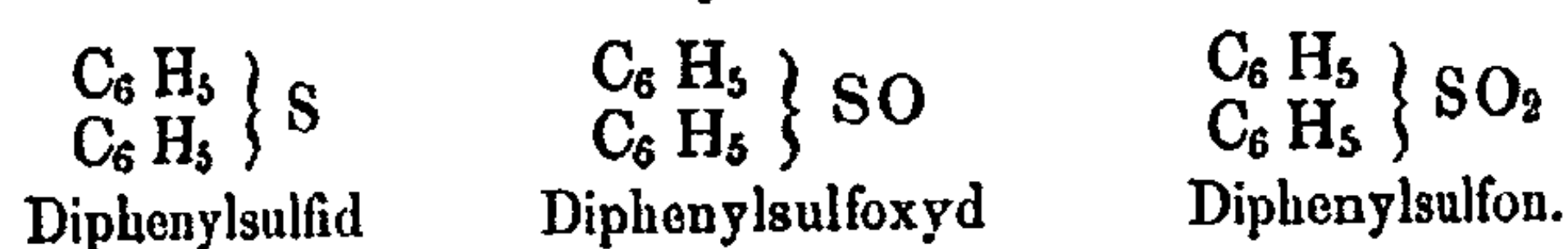
Die Elementaranalyse dieser Krystalle zeigte dieselbe Zusammensetzung wie diejenigen, die durch die Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Benzol erhalten waren.

- I. 0.2500 g Substanz ergab 0.6523 g Kohlensäure und 0.1117 g Wasser.
 II. 0.1000 g Substanz ergab 0.1160 g Baryumsulfat.

| | Gefunden | | Ber. für $(C_6H_5)_2SO$ |
|---|----------|-------|-------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 71.16 | — | 71.286 pCt. |
| H | 4.96 | — | 4.950 » |
| S | — | 15.93 | 15.843 » |
| O | — | — | 7.921 » |

Aus 50 g Benzol und 16 g Thionylchlorid erhielten wir 21 g reines Diphenylsulfoxyd. Der theoretische Ertrag würde etwas über 26 g gewesen sein.

Es ist interessant und bemerkenswerth, dass das Diphenylsulfoxyd den Raum zwischen dem Sulfid und Sulfon so ausfüllt, wie die Phenylsulfinsäure zwischen dem Sulfhydrat und der Sulfonsäure steht.



Nitrirung des Diphenylsulfoxyds.

Diese Operation erscheint als sehr schwer, da die Salpetersäure einen oxydirenden Einfluss auf das Diphenylsulfoxyd ausübt.

Berechnete Quantitäten von Diphenylsulfoxyd und Natriumnitrat wurden für sich einzeln in englischer Schwefelsäure aufgelöst. Die zwei Auflösungen wurden zusammen gemischt und auf einem Wasserbad zwei Stunden lang erhitzt; die Mischung wurde nun in kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag gewaschen, in Alkohol aufgelöst und der Krystallisation überlassen. Nach wiederholter fractionirter Krystallisation wurde dieses Resultat der Nitrirung in drei Theile geschieden.

Erstens: Leichte gelbe Krystalle, aus kleinen rhombischen Blättern bestehend, nur wenig in Alkohol löslich, leicht in Eisessig. (Sie haben einen Schmelzpunkt von 163° , und halten wir sie für das Dinitro-sulfo-benzid, welches von Gericke ¹⁾ beschrieben ist.

Zweitens: Gelbe, undeutliche, mikroskopische Krystalle. Schmelzpunkt 116° , löslich in kaltem Alkohol, sehr löslich in Aether, Benzol, Eisessig und Schwefel-Kohlenstoff. Die Elementaranalyse ergab die folgenden Resultate, welche beweisen, dass sie die Dinitro-Verbindung des Diphenylsulfoxyds sind.

- I. 0.2504 g Substanz ergab 0.4552 g Kohlensäure und 0.0691 g Wasser.
 II. 0.2505 g Substanz ergab 0.4532 g Kohlensäure und 0.0677 g Wasser.
 III. 0.0500 g Substanz ergab 0.0401 g Baryumsulfat.
 IV. 0.2000 g Substanz ergab 18 ccm Stickstoff bei 30° und 765.6 mm Druck.

| | Gefunden | | | | Ber. f. Dinitrodiphenylsulfoxyd ($C_6H_4NO_2$) ₂ SO. |
|---|----------|-------|-------|------|--|
| | I. | II. | III. | IV. | |
| C | 49.57 | 49.34 | — | — | 49.31 pCt. |
| H | 3.06 | 3.00 | — | — | 2.75 » |
| S | — | — | 11.01 | — | 10.95 » |
| N | — | — | — | 9.33 | 9.59 » |
| O | — | — | — | — | 27.40 » |

Das dritte Product der Nitrirung des Diphenylsulfoxyds scheint bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel zu sein. Wir haben die Bestandtheile und Eigenschaften desselben noch nicht untersucht.

Wir behalten uns vor, in einer späteren Abhandlung andere Substitutionsderivate des Diphenylsulfoxyds, sowie einige der Condensationsproducte desselben zu beschreiben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, S. 211.

46. Heinrich Goldschmidt und Moritz Hönig: Ueber Nitrochlortoluole und Chlortoluidine.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

In unserer letzten Mittheilung¹⁾ haben wir angegeben, dass durch Nitrirung von *o*-Chlortoluol und Reduction des entstandenen Nitro-körpers neben andern Basen ein festes Chlortoluidin vom Schmelzpunkte 83° erhalten wurde. Dasselbe ist offenbar identisch mit dem von Wroblewsky erhaltenen Chlortoluidin, das er aus unreinem *p*-Chlortoluol erhalten hat.

Wir haben zunächst, um diese Base zu charakterisiren ausser dem salpetersauren Salz, für das wir übereinstimmend mit Wroblewski den Schmelzpunkt 164° gefunden haben, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid das Acetylderivat dargestellt. Dieses wurde zuerst in Form einer klebrigen Masse gewonnen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol erhielt man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 89°. Ferner stellten wir durch Erwärmen ätherischer Lösungen von Chlortoluidin und Phenylsenfölen den Chlortolylphenylthioharnstoff dar, welcher durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin in Form kleiner, weisser Körnchen vom Schmelzpunkt 107° erhalten wurde.

Es schien uns wahrscheinlich, dass dieses Chlortoluidin das asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin sei, da der hohe Schmelzpunkt dafür spricht, dass sich Chlor und die Amidogruppe in Parastellung zu einander befinden.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen und die Constitution der Verbindung festzustellen, haben wir sie auf folgendem Wege darzustellen versucht. Asym. *m*-Nitro-*o*-Toluidin $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{5}{NO_2}$ wurde nach Sandmeyer's Methode in das asym. *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{Cl} \cdot \overset{5}{NO_2}$ und dieses dann durch Reduction mit Zinn- und Salzsäure in das *o*-Chlor-*m*-Toluidin übergeführt.

Asym. *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{Cl} \cdot \overset{5}{NO_2}$.

o-Acettoluid wurde nach der Vorschrift von Beilstein und Kuhlberg²⁾ nitriert, das Nitroproduct durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift und das so gewonnene asym. *m*-Nitro-*o*-Toluidin vom Schmelzpunkt 127—128° in Salzsäure suspendirt. Durch Eintragen einer Lösung von Natriumnitrit ging es unter Bildung des entsprechenden Diazochlorids in Lösung, welches dann tropfenweise

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2438.

in eine kochende Kupferchlorürlösung eingegossen wurde. Die Reaktionsmasse wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es destillierte ein gelbes Oel über, welches in der Vorlage zu einem Haufwerk spröder, gelblicher Pyramiden erstarrte. Diese zeigten einen schwach bittermandelartigen Geruch, waren in Aether, aus welchem der Körper in Nadeln krystallisirt, leicht löslich und besaßen den Schmelzpunkt 44° . Bei 248° (unter 711 mm Druck) destillirten sie ohne Zersetzung. Der Körper war, wie die Analyse zeigte, ein Nitrochlortoluol.

0.1945 g Nitrochlortoluol gaben bei 18° C. und 712 mm Druck 14.7 cem feuchten Stickstoff.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| N | 8.16 | 8.16 pCt. |

Die Ausbeute *m*-Nitrochlortoluol war eine sehr gute.

Asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Cl \cdot NH_2$.

Das Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 44° wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und die Base aus der alkalisch gemachten Reductionsflüssigkeit durch Destillation mit Wasserdämpfen abgeschieden. Schon im Kühlrohr erstarrte dieselbe zu einer weissen krystallinischen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurde. So erhielt man farblose, glänzende Krystallnadeln von charakteristischem, basischem Geruche, die den Schmelzpunkt 83° und den Siedepunkt 239° (bei einem Barometerstand von 715 mm) besaßen. Wir haben das in langen, feinen Nadeln krystallisirende salzsaure Salz der Analyse unterworfen.

0.1295 g des salzsauren Salzes gaben mit Silbernitrat gefällt 0.1036 g Chlorsilber.

| | Gefunden | Ber. für $C_7H_8ClN \cdot HCl$ |
|-----|----------|--------------------------------|
| HCl | 20.35 | 20.50 pCt. |

Die Vergleichung der Eigenschaften spricht dafür, dass diese Base mit dem von uns aus *o*-Chlortoluol gewonnenen, ebenfalls bei 83° schmelzenden Chlortoluidin identisch ist. Um diese Identität weiter nachzuweisen, haben wir zunächst das Nitrat dargestellt. Dasselbe krystallisirt in breiten, farblosen Nadeln und besitzt die Zusammensetzung C_7H_8ClN, HNO_3 .

0.1694 g salpetersaures Salz gaben bei 15° C. und 700 mm Druck 22.2 cem feuchten Stickstoff.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| N | 14.09 | 13.68 pCt. |

Den Schmelzpunkt fanden wir bei 164° übereinstimmend mit dem Schmelzpunkt des Nitrates der aus *o*-Chlortoluol erhaltenen und von Wroblewsky zuerst beschriebenen Base.

Des weitern bereiteten wir uns das Acetylderivat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Dieses bildet, wie das der aus *o*-Chlortoluol erhaltenen Base zuerst eine klebrige Masse, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol in farblosen Blättchen erhalten wird, die bei 89° schmelzen.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_7H_6Cl \cdot NH \cdot C_2H_3O$.

0.09 g Acetylderivat gaben 6.1 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 730 mm Druck.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| N | 7.65 | 7.67 pCt. |

Auch den *o*-Chlortolylphenylthioharnstoff stellten wir auf die oben angegebene Weise dar und erhielten ihn ebenfalls in weissen Körnchen vom Schmelzpunkt 108—109°.

Er besass der Analyse zufolge die Zusammensetzung



0.1486 g gaben bei 16° und 714 mm Barometerstand 13.7 ccm feuchten Stickstoff.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| N | 10.00 | 10.13 pCt. |

Damit ist die vollständige Identität der Wroblewsky'schen Base mit dem asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin bewiesen, zugleich geht daraus hervor, dass das Hauptproduct der Nitrirung des *o*-Chlortoluols das asym. *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol ist. In der That zeigt auch jenes Nitrirungsproduct, wie schon früher angegeben, nahezu den gleichen Siedepunkt, 248—250°, mit dem asym. *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol. Obgleich dieses fest ist, gelang es uns aber nicht, aus dem Nitrirungsproducte des *o*-Chlortoluols eine feste Verbindung zu isoliren. Aus dem flüssigen Basengemenge, das wir durch Reduction derselben erhielten, haben wir bereits ein bei etwa 120° schmelzendes Acetylderivat isolirt. Ueber die weiter darin enthaltenen Verbindungen, sowie über den Verlauf der Nitrirung von *m*-Chlortoluol soll demnächst berichtet werden.

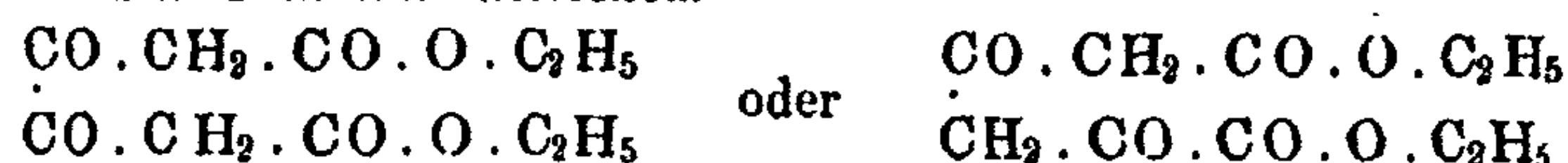
Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

47. Rud. Fittig und C. Daimler: Ueber die Einwirkung von
Chloressigsäureäther und Zink auf Oxaläther.

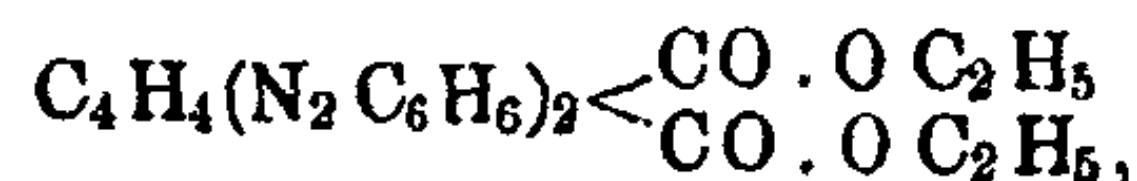
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Um zu erfahren, ob sich in den Aethern der Oxalsäure das Sauerstoffatom der einen Carbonylgruppe in gleicher Weise wie durch Alkoholradicale auch durch Säurereste ersetzen lasse, haben wir ein Gemisch von Oxaläther (1 Molekül) und Chloressigsäureäther (2 Moleküle) mit Zink im Wasserbade erwärmt. Wenn die Reaction wie bei der Anwendung von Jodäthyl verlief, war die Bildung von Citronensäureäther zu erwarten. Der Versuch ergab indess ein ganz anderes, aber nicht minder interessantes Resultat. Es bildete sich nach mehrtäglichem Erwärmen des Gemisches eine harte, dunkelbraune Masse, die mit Wasser in einen hellbraunen, amorphen Körper zerfällt. Dieser ist eine Zinkverbindung und liefert beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether neben einer grossen Menge eines dickflüssigen Oeles eine farblose, prächtig krystallisirende Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_6$. Die weitere Untersuchung dieser Verbindung zeigte, dass sie der Aethyläther einer zweibasischen Diketonsäure ist und dass ihr sehr wahrscheinlich eine der beiden Constitutionsformeln



zukommt. Wir bezeichnen sie als Ketipinsäureäthyläther¹⁾. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und Chloroform, ebenfalls leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in den kalten Flüssigkeiten. Von siedendem Wasser wird sie vollständig zersetzt. Ihr Schmelzpunkt wurde constant bei 76 bis 77° beobachtet. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv roth. Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Ketipinsäureäther leicht zu einer in Aether unlöslichen Verbindung

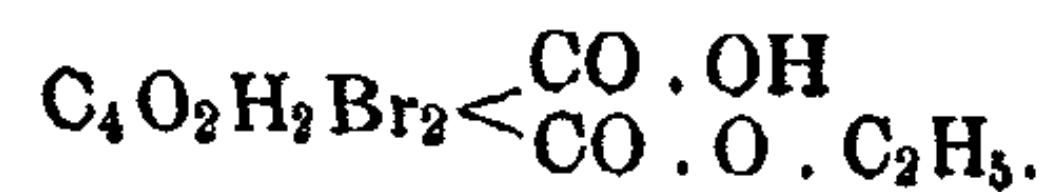


welche aus Chloroform in gelben Nadeln krystallisirt.

In seinem chemischen Verhalten zeigt der Ketipinsäureäther grosse Aehnlichkeit mit dem Succinylobernsteinsäureäther. Er giebt wie dieser mit Baryt- und Kalkwasser weisse, unlösliche Verbindungen $C_{10}H_{12}O_6\text{Ba}$ (resp. Ca) + H_2O . Die entsprechenden Verbindungen mit den Alkalien sind sehr unbeständig. Mit Brom giebt er je nach den Versuchsbedingungen ein in gelben Prismen krystallisirendes Tetra-

¹⁾ Zusammengezogen aus Keto adipinsäureäthyläther.

bromsubstitutionsproduct $C_4O_2Br_4(CO.O.C_2H_5)_2$ oder eine durch theilweise Verseifung entstandene farblose, krystallinische Verbindung



Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte wird aus dem Aether die freie Ketipinsäure als ein weisses, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver ausgeschieden. Aehnlich wirken concentrirte Bromwasserstoffsäure und auch Schwefelsäure. Die freie Ketipinsäure ist sehr unbeständig, und es ist uns nicht gelungen, Salze derselben in reinem Zustande zu gewinnen. Sehr interessant, aber nicht genau genug studirt ist ihr Verhalten bei höherer Temperatur. Sie spaltet sich dabei ziemlich glatt in Kohlensäure und eine gelbe, bei 78 bis 79° siedende Flüssigkeit von ausserordentlich intensivem Geruch, der sehr auffallend an den des Chinons erinnert.

Die Untersuchungen über den Ketipinsäureäther sind noch keineswegs abgeschlossen, und wir veröffentlichen die bisher gewonnenen Resultate nur, weil das neben demselben erhaltene ölige Product wohl zweifellos identisch mit dem von W. Wislicenus in den letzten Wochen beschriebenen Oxalessigäther ist.

Sobald unsere Arbeit etwas mehr abgerundet ist, werden wir ausführlich darüber berichten.

Strassburg, den 20. Januar 1887.

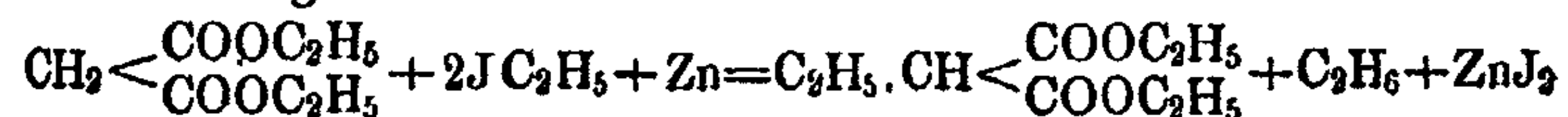
48. C. Daimler: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Ein Gemenge von 1 Molekül Malonsäureester und 2 Molekülen Jodäthyl wurde mit granulirtem Zink am Rückflusskühler erhitzt; in kurzer Zeit trat lebhafte Gasentwicklung ein und die Reactionsmasse wurde allmählich fest und krystallinisch. Auf Zusatz von Wasser schied sich eine ätherartige Flüssigkeit ab, die mit Wasserdämpfen abdestillirt wurde. Die Eigenschaften derselben, sowie die Analyse liessen sie als Aethylmalonsäureester erkennen; die Ausbeute

betrug ca. 90 pCt. der theoretischen. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Aus dem Ester wurde durch Kochen mit Barythydrat das Baryumsalz und aus diesem die Säure erhalten; die Eigenschaften derselben, sowie die des Silbersalzes stehen mit den Angaben von Conrad und Anderen¹⁾ vollkommen im Einklang.

Bezüglich des Baryumsalzes fanden sich wesentliche Differenzen gegenüber den bisherigen Angaben²⁾.

Wird das durch Verseifen des Esters gewonnene, in Wasser schwerlösliche Baryumsalz mit so viel heisser, verdünnter Salzsäure versetzt, als zur Lösung eben erforderlich ist, so scheidet sich beim Erkalten ein sehr charakteristisches, saures Salz aus. Dasselbe ist in heissem Wasser viel leichter löslich, als in kaltem und bildet undeutliche, halbkuglig gruppirte Krystalle, die beim Zerdrücken leicht in feine, fettige Blättchen oder flache Nadeln zerfallen. Ueber 100° erhitzt geht es glatt in buttersaures Baryum über. Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknetes Salz verwendet.

| Ber. für (C ₅ H ₇ O ₄) ₂ Ba + H ₂ O | | Gefunden | | |
|---|-------|----------|-------|------------------|
| Ba | 32.86 | 32.96 | 32.95 | 32.90 32.85 pCt. |

Wird die Lösung des sauren Salzes in der Kälte vorsichtig mit Barythydrat neutralisirt, so scheidet sich beim Erhitzen das neutrale Salz in feinen, glänzenden Prismen aus, die in heissem und kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

| Ber. für (C ₅ H ₆ O ₄)Ba + 1/2 H ₂ O | | Gefunden | |
|---|-------|----------|------------|
| Ba | 49.64 | 49.78 | 49.77 pCt. |

Das Salz giebt sein Wasser bei 200° noch nicht ab.

Bei Anwendung von 4 Molekülen Jodäthyl auf 1 Molekül Malonsäureester entsteht, ebenfalls fast quantitativ, Diäthylmalonsäureester.

¹⁾ Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, 134. — Wislicenus und Urech, Ann. Chem. Pharm. 165, 93. — Tupoleff, Ann. Chem. Pharm. 171, 243. — Markownikoff, Ann. Chem. Pharm. 182, 332.

²⁾ Tupoleff, Ann. Chem. Pharm. 171, 247.

49. Gerhard Krüss: Ueber das Atomgewicht des Goldes.
 [Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
 (Eingegangen am 27. Januar.)

Trotzdem schon eine grössere Anzahl von Chemikern sich mit Atomgewichtsbestimmungen des Goldes beschäftigte, ist das Aequivalent dieses Metalles bis jetzt immer noch nicht genau ermittelt worden, denn nach den bisherigen Untersuchungen sind wir ebenso berechtigt, für das Gold den Werth 196, wie 197 oder 198 anzunehmen; Mendelejeff hielt es bei der Aufstellung seines periodischen Systems sogar für nicht unmöglich, dass dem Gold ein Atomgewicht von 199 zukäme. Die grossen Differenzen zwischen den bisher erhaltenen Resultaten ersieht man leicht aus folgender Zusammenstellung der früheren Atomgewichtsbestimmungen des Goldes:

| Autor | Zeit | Methode | Zahl der Atomgewichtsbestimmungen | Gefundenes Atomgewicht |
|-----------|------|---|-----------------------------------|------------------------|
| Proust | 1806 | Analyse des Auroxydes | 1 | 77.2 ¹⁾ |
| Oberkampf | 1806 | » » » | 3 | 234.5 |
| Dalton | 1812 | Aurichlorid mit Ferrosulfat titrirt | 4 | 217.6 |
| Thomson | 1812 | Löslichkeit des Goldes in Königswasser bekannter Concentration | 1 | 191.5 |
| Berzelius | 1813 | Zersetzung von AuCl ₃ -Lösung durch metallisches Quecksilber | 2 | 196.7 |
| Pelletier | 1819 | Analyse des Aurojodides | 1 | 238.2 |
| Juval | 1821 | Analyse des Auroxydes | 1 | 201.0 |
| Juval | 1821 | Analyse des Kaliumgoldchlorides | 1 | 104.4 |
| Figuier | 1823 | Analyse des Natriumgoldchlorides | 1 | 179.0 |
| Berzelius | 1844 | Analyse des Kaliumgoldchlorides | 5 | 196.2 |
| Levol | 1850 | Oxydation von SO ₂ mittelst AuCl ₃ | 2 | 195.8 |

Seit Levol's Untersuchungen liegen keine neueren Atomgewichtsbestimmungen des Goldes vor, und wenn man von allen mitgetheilten

¹⁾ Allen Berechnungen ist der Werth für Sauerstoff gleich 15.96. zu Grunde gelegt.

Resultaten nur diejenigen von Berzelius und Levol als die zuverlässigsten in Betracht zieht, so erscheint die Zahl 196,2 als Mittelwerth am wahrscheinlichsten. Diese wurde deshalb auch meist als Atomgewicht des Goldes angenommen, jedoch immer mit einem Gefühl der Unsicherheit, zumal diejenigen Werthe, welche geringere Abweichungen von einander zeigen, aus verhältnissmässig wenigen Versuchen resultiren¹⁾. Deshalb nahm ich die Atomgewichtsbestimmung des Goldes wieder auf, da ausserdem eine möglichst genaue Ermittlung dieses Werthes auch deshalb erwünscht erschien, weil wir zum Theil gute Methoden kennen, durch welche die Atomgewichte anderer Elemente auf das des Goldes bezogen werden können. Ist Letzteres genau bestimmt, so haben wir ein neues Mittel zur Hand, auch jene mit Exactheit festzustellen.

Der Verlauf der folgenden Arbeit zeigte, dass die Ermittlung des Atomgewichtes des Goldes ziemliche Schwierigkeiten darbot, da fast alle Verbindungen dieses Metalles entweder nicht absolut rein darstellbar waren, oder sich als durch Licht, geringe Temperaturerhöhung zersetzlich, zum Theil wegen ihrer Hygroskopicität schwer wägbare zeigten; es war deshalb erforderlich, diejenigen Verbindungen, welche zu Atomgewichtsbestimmungen als am geeignetsten erschienen, einem genaueren Studium zu unterwerfen, als dieses bisher geschehen. Hierbei gelang es zugleich neue Atomgewichtsbestimmungsmethoden des Goldes zu finden. Schliesslich wurde die möglichste Sorgfalt auf die Darstellung reinen Goldes verwandt, und ich versuchte dasselbe auch vollständig frei von jeglicher Beimengung von Platinmetallen zu erhalten, was schwieriger war, als es nach früheren Untersuchungen scheinen mochte²⁾. Während ausführlichere Mittheilungen über diese Untersuchungen an anderem Orte erscheinen, sei hier nur kurz über die Gesamtergebnisse der Atomgewichtsbestimmungen selbst berichtet.

Es kamen lediglich Halogenverbindungen des Goldes zur Verwendung, von denen bisher nur zwei Doppelchloride, das Natrium- und Kaliumaurichlorid, sowie das Aurojodid zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt worden waren³⁾. Das Aurojodid ist zweifellos zu derartigen Untersuchungen nicht geeignet, denn nach kurzer Zeit schon beginnt ein Aufbewahrungsgefäss desselben sich zu vergolden und die Substanz stark nach Jod zu riechen. Aber auch die vollständige Analyse der beiden genannten Doppelchloride eignet sich nicht für

¹⁾ So wiesen schon Mendelejeff (Ann. Chem. Pharm.: Suppl. 8, 133), Clarke (Constants of Nature 5, 164), Sebelien (Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte, 169), Ostwald (Stöchiometrie, 70) wiederholt auf die Dringlichkeit einer genaueren Bestimmung des Atomgewichtes des Goldes hin.

²⁾ Siehe L. Hoffmann und G. Krüss: »Quantitative Bestimmung des Goldes und seine Trennung von den Platinmetallen«, Ann. Chem. Pharm. 1887.

³⁾ Siehe oben.

Atomgewichtsbestimmungen, denn das Kalium- wie Natriumaurichlorid verwittern ziemlich leicht beim Aufbewahren bei Temperaturen über 6 bis 8° und sind zugleich hygroskopisch.

Hingegen konnte durch die Analyse des neutralen Aurichlorides, sowie durch die des Kaliumauribromides

| | | |
|---|---------------------|---------------------------|
| | das Verhältniss von | Au:Cl ₃ |
| » | » | » Au:KBr, Br ₃ |
| » | » | » Au:Br ₄ |
| » | » | » Au:Br ₃ |
| » | » | » Au:KBr |

festgestellt werden.

Verhältniss von Au:Cl₃ durch Analyse neutraler Aurichloridlösung.

Leitet man Chlor über fein vertheiltes Gold, so bildet sich unter von J. Thomsen¹⁾ angegebenen Bedingungen fast ausschliesslich Auroaurichlorid; es ist dieses mit geringen Mengen von krystallisirtem, rothbraunem Aurichlorid, sowie mit etwas zeisiggrünem Aurochlorid verunreinigt. Die directe Analyse eines derartigen Productes muss deshalb zu wechselnden Resultaten führen. Da jedoch Aurochlorid, ebenso wie Auroaurichlorid bei Behandlung mit lauwarmem Wasser in Gold und Aurichlorid zerfällt, so muss ein nach Thomsen bereitetes Auroaurichlorid nach Behandlung mit Wasser in allen Fällen eine Lösung von reinem Aurichlorid geben, falls dasselbe frei von nichtgebundenem Chlor zu erhalten ist.

Es wurde deshalb durch die verschiedenen Präparate von Auroaurichlorid, indem sie in den Röhren, in denen sie gebildet waren, verblieben, einen Tag lang eine durch Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrocknete Luft gesogen, wodurch schon fast alles freie Chlor aus ihnen entfernt werden konnte. Hierauf wurden die Präparate von Golddoppelchlorid in Schalen ausgebreitet, über Natronkalk gelegt und unter häufiger Erneuerung des Letzteren vor der Analyse zwei, sechs beziehungsweise acht Wochen über demselben liegen gelassen. Die Analysen der einzelnen, so verschieden lange mit Chlor entziehenden Mitteln behandelten Substanzen ergaben sehr übereinstimmende Werthe, da der Goldgehalt im Aurichlorid nur zwischen 64.946 und 64.956 Procenten schwankte, ein Zeichen, dass alles freie Chlor aus dem Doppelchlorid entfernt worden war.

Zur Analyse wurde dieses Auroaurichlorid mit Wasser zersetzt und in der erhaltenen neutralen Goldchloridlösung, welche ungewogene Mengen von Aurichlorid enthielt, das Verhältniss von Au:Cl₃ bestimmt. Das Gold wurde nach Reduction mit schwefliger Säure als

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 13, 337 (1876).

solches, das Chlor als Chlorsilber gewogen. Im Ganzen wurden acht Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt, bei denen in Summa folgende Gewichtsmengen zur Bestimmung gelangten:

| Aus der neutralen Aurichlorid- lösung gefällte Gramm | | Berechnete Gramm Chlor | Angewandte Gramm Aurichlorid |
|---|--|---|------------------------------------|
| Gold | Chlorsilber | Ag = 107.66 Cl = 35.368 | |
| 37.91316 | 82.73691 | 20.459290 | 58.37236 |
| Gefundene Procente Gold im Aurichlorid | Verhältniss von Au : Cl ₃ | Gefundenes Atom- gewicht des Goldes Cl ₃ : H = 106.104 : 1 | |
| 64.9505 | 1.85311 : 1 | 196.622. | |

Die Correction auf den leeren Raum ergab den Werth 196.594, der noch etwas grösser als der durch den Versuch gefundene Minimalwerth 196.568 war, weshalb es nicht angebracht erschien, die Zahl 196.622 durch Reduction auf den leeren Raum zu corrigiren.

Kaliumauribromid. Verhältniss von Au : KBr, Br₃.

Das Kaliumauribromid gehört zu den beständigsten Verbindungen des Goldes. Nach v. Bonsdorff¹⁾ wurde demselben bisher die Zusammensetzung (K Au Br₄)₂, 5 H₂ O zugeschrieben, während Verfasser fand, dass auf dem auch von v. Bonsdorff eingeschlagenen Wege zur Darstellung von Kaliumgoldbromid durch Zusammenbringen von feinstvertheiltem Gold, Bromkalium und Brom in wässriger Lösung nur wasserfreies Salz K Au Br₄ erhalten wird. Dasselbe zeigte sich im frischen Zustande nur sehr wenig hygroskopisch, indem z. B. 3.4972 g nach halbstündigem Liegen an der Luft nur 0.0002 g Wasser angezogen hatten. Dieses Salz war also gut wägbare und zeigte sehr constante Zusammensetzung; so schwankte der Goldgehalt bei neun Analysen des Kaliumauribromides nur zwischen 35.44 und 35.47 Procenten. Es wurde die Goldmenge in eingewogenen Grammen Kaliumauribromid bestimmt und zwar wurde die Reduction des Metalles bei einem Theil der Analysen auf wässrigem Wege durch schweflige Säure, bei anderen auf trockenem Wege durch vorsichtiges Erhitzen der in einem Porzellanschiffchen befindlichen Substanz im Wasserstoffstrom und nachheriges Auslaugen des Bromkaliums aus dem zurückbleibenden Gemische von Gold und Bromkalium bewirkt. Bei neun Atomgewichtsbestimmungen kamen folgende Gewichtsmengen insgesamt zur Verwendung:

¹⁾ Präparate, welche nur vier Mal aus Wasser umkrystallisirt worden waren, zeigten dieselbe Zusammensetzung, wie solche, bei denen die Umkrystallisation sechs, acht oder selbst zwölf Mal vorgenommen war.

| | | |
|--|--|---|
| Angewandte Gramm | Gefundene Gramm | Gefundene Procente Gold im Kaliumauribromid |
| Kaliumauribromid | Gold | |
| 69.83523 | 24.76558 | 35.4629 |
| Verhältniss von Au : KBr, Br ₃ | Gefundenes Atomgewicht des Goldes KBr, Br ₃ : H = 358.04 : 1 | |
| 0.54950 : 1 | | 196.741. |

Eine Reduction dieser Summengewichte auf den luftleeren Raum liess keine Aenderung des gefundenen Werthes 196.74 erwarten.

Verhältniss von Au : Br₄.

Bei fünf Atomgewichtsbestimmungen, welche das Verhältniss von Au : KBr, Br₃ feststellten, war die Reduction des Goldes mittelst schwefliger Säure ausgeführt worden. Im Filtrate vom Metall wurde in diesen Fällen der Gesamtbromgehalt des Kaliumauribromides durch Fällung mit Silbernitratlösung und Wägung des Bromsilbers bestimmt. Die Summen der erhaltenen Resultate waren folgende:

| | | | | |
|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------|---|
| Gefundene Gramm | Berechnete Gramm | Gefundene Gramm | Verhältniss von | Gefundenes Atomgewicht des Goldes Br ₄ : H = 319.00 : 1 |
| Bromsilber | Brom | Gold | Au : Br ₄ | |
| 52.58506 | 22.37692 | 13.80086 | 0.61675 : 1 | 196.743. |

Die corrigirte Zahl 196.718 war noch grösser als das gefundene Minimum 196.625, weshalb eine Reduction auf den leeren Raum nicht nothwendig ist.

Verhältniss von Au : Br.

Bei Feststellung des Verhältnisses von Au : KBr, Br₃ (siehe oben) war in vier Fällen das Kaliumauribromid durch Wasserstoff in einem Schiffchen reducirt worden. Es bleibt bei dieser Operation ein Gemenge von Bromkalium und Gold zurück, und man kann aus dem Gewicht des in ihm enthaltenen Goldes und dem Gewichtsverlust des Schiffchens bei der Reduction das Verhältniss von Au : Br₃ bestimmen. Die einzelnen Versuche lieferten zusammen folgende Resultate:

| | | | |
|--------------------|--|----------------------|--------------------------------------|
| Gefundene Gramm | Gewichtsverlust des Schiffchens (Br ₃) | Verhältniss von | Gefundenes Atomgewicht des Goldes |
| Gold | | Au : Br ₃ | Br ₃ : H = 239.25 : 1 |
| 10.96472 | 13.34209 | 0.82181 : 1 | 196.619. |

Der erhaltene Werth 196.619 stimmte gut mit der durch die Analyse des Aurichlorides gefundenen Zahl 196.622 überein.

Verhältniss von Au : KBr.

Der bei der Reduction des Kaliumgoldbromides im Wasserstoffstrome verbleibende Rückstand von Gold und Bromkalium wurde in vier Fällen mit heissem Wasser behandelt und so in seine beiden Bestandtheile zerlegt. Das Gold sowohl wie das Bromkalium wurden gewogen und in Summa folgende Gewichte und Verhältnisse gefunden:

| | | | |
|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--|
| Gefundene Gramm Gold | Gefundene Gramm Bromkalium | Verhältniss von Au : KBr | Gefundenes Atomgewicht des Goldes KBr : H = 118.79 : 1 |
| 10.96472 | 6.62186 | 1.65584 : 1 | 196.697. |

Der grosse Unterschied zwischen den specifischen Gewichten des Goldes einerseits und des Bromkaliums andererseits erforderte eine Reduction der gefundenen auf wirkliche Gewichte, welche für das Atomgewicht des Goldes die Zahl 196.620 ergab. Diese Correction ist grösser als die Differenz zwischen den gefundenen Minimal- und Maximalwerthen, weshalb aus dem Verhältniss Au : KBr die Grösse 196.62 für das Atomgewicht des Goldes folgt.

Stellt man alle Endresultate der nach den fünf verschiedenen Methoden ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen dem relativen Werthe nach zusammen, welchen man ihnen gemäss der Differenz zwischen den in den einzelnen Fällen gefundenen Maximal- und Minimalwerthen zuschreiben muss, so erhält man folgende Uebersicht:

| Anzahl der bei den einzelnen Methoden ausgeführten Versuche | Durch die Analyse von | Gefundenes Atom- gewicht | Differenz zwischen den gefundenen Maximal- und Minimalwerthen |
|---|---------------------------------------|--------------------------------|---|
| 8 | neutraler Aurichloridlösung | 196.622 | 0.101 |
| 4 | Kaliumauribromid Au : Br ₃ | 196.619 | 0.110 |
| 4 | » Au : KBr | 196.620 | 0.134 |
| 5 | » Au : Br ₄ | 196.743 | 0.225 |
| 9 | » Au : KBr, Br ₃ | 196.741 | 0.306 |
| 30 | Mittel | 196.669 | 0.175 |

Die Mittelzahlen von sechzehn Versuchen ergaben unter dem Werthe 196.669 liegende Grössen, während vierzehn Versuche ein höheres Atomgewicht verlangten. Die Resultate von nur zwei Methoden forderten höhere Werthe als die Mittelzahl, während drei Methoden kleinere Grössen verlangten und zu gleicher Zeit haben gerade diese drei Methoden die geringsten Differenzen zwischen den bei den Analysen gefundenen Maximums- und Minimums-Zahlen aufzuweisen. Es ist ihnen deshalb mehr Gewicht beizumessen, weshalb ich für das Atomgewicht des Goldes die Zahl 196.64 vorschlagen möchte; dasselbe ist hierdurch auf ungefähr vier Zehntausendstel seines eigenen Werthes genau bestimmt.

In Bezug auf alle Einzelheiten obiger Versuche, sowie die theoretische Verwendung ihrer Resultate verweise ich auf ausführlichere Mittheilungen in Liebig's Annalen der Chemie.

50. Gerhard Krüss: Ueber sublimirtes Aurichlorid.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. k. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Leitet man Chlor über Blattgold, so sublimiren nach Debray¹⁾ beim gleichzeitigen Erhitzen auf ungefähr 300° geringe Mengen von voluminösen Aurichloridkrystallen, während nach einer ein Jahr später erfolgten Mittheilung von Prat²⁾ Auro- wie Aurichlorid beim Erhitzen in Chlorstrome chlorreichere Krystalle liefern³⁾. Die Zusammensetzung, sowie Eigenschaften dieses »höheren Goldchlorides von Prat« sind bisher nicht ermittelt worden, weshalb folgende Versuche hierüber Aufschluss geben sollen.

Ein Glasrohr wurde zum Theil mit feinem, bei 180° getrocknetem Goldpulver gefüllt und der mit Metall gefüllte Theil des Rohres mit einem Luftbade umgeben, hierauf ein lebhafter, trockener Chlorstrom über das Gold geleitet und mit der Erhitzung des Metalles langsam begonnen. Bei 140—150° gingen geringe Mengen von rothbraunen Dämpfen fort, welche sich im kälteren Theile des Rohres als gelbrother Anflug niederschlugen; liess man das Gold auf ca. 140° erwärmt, so hörte die Sublimation schnell auf, und die ganze Masse verwandelte sich fast ausschliesslich in rothbraunes Auroaurichlorid. Wurde die Hitze allmählich auf 180—190° gesteigert, so zersetzte sich, trotzdem fortwährend Chlor durchgeleitet wurde, das Auroaurichlorid in zeisiggrünes Aurochlorid und geringe Mengen des flüchtigen Goldchlorides, während die Hauptmasse des bei der Zersetzung des Auroaurichlorides freiwerdenden Chlors als solches entwich. Steigerte man schliesslich die Temperatur auf 220—230°, so ging wiederum ein geringer Theil Chlorid über, während die Gesamtmenge des zurückbleibenden Chlorüres unter starker Chlorentwicklung Gold ausschied. Es wurde noch bis 300° erhitzt, bis zu der Temperatur, bei welcher nach Debray das Gold im Chlorstrome ein flüchtiges Chlorid abgibt, wobei jedoch das Gold unverändert blieb. Während langsamen Erkalten begann bei 220° wiederum die Bildung von Chlorür, dessen zeisiggrüne Farbe bei 180° in rothbraun überging, indem sich Auroaurichlorid bildete. Nachdem Letzteres vollends zurückgebildet war, konnte von Neuem mit der Erhitzung im Chlorstrome auf 220° begonnen werden; es gingen abermals bei ca. 185° und 220° kleine Antheile von flüchtigem Chlorid in den kalten Theil des Rohres über. Man liess abermals die Temperatur auf ca. 150° sinken, erwärmte

1) Compt. rend. 69, 985; J. B. 1869, 291.

2) Compt. rend. 70, 840.

3) Siehe auch Gmelin-Kraut, anorganische Chemie 3, 1017.

wiederm u. s. w., und so konnten durch hundertmalige Wiederholung dieser Operation ungefähr 0.12 g des flüchtigen Goldchlorides erhalten werden; dasselbe hatte sich in glänzenden, rothbraunen Nadeln abgesetzt.

Mehrfache Versuche wurden angestellt, durch constante Erhitzung des Goldes im Chlorstrom auf irgend eine Temperatur zwischen 140 bis 230° eine ständige, wenn auch langsame Sublimation hervorzurufen, es zeigte sich jedoch, dass dieselbe immer nur bei der Zersetzung des Auroaurichlorides beziehungsweise Aurochlorides in geringen Mengen eintrat. Deshalb konnten nur durch häufige Wiederholung der oben beschriebenen Operation für Analysen genügende Mengen des flüchtigen Goldchlorides beschafft werden.

Das trockene pulverförmige Gold wurde in ungefähr 30—35 cm langer Schicht zwischen Glaswolle in ein Rohr gebracht, das Rohr auf der einen Seite des Goldes durch mehrfaches Ausziehen verengt, wodurch das erste Sublimat sich besonders an den engeren Stellen des Rohres festsetzte, und ferneres verhinderte, in die Waschflaschen überzugehen. Die dem Golde zunächst befindliche verengte Stelle des Rohres war mit einer Thonröhre umgeben, welche gerade so stark erhitzt wurde, dass kein Goldchlorid sich absetzen konnte; auf gleiche Weise wurde am anderen Ende des Rohres eine Stelle vom Sublimat freigehalten. Nachdem die häufige Wiederholung der Sublimation beendet war, wurde durch das Rohr stunden-, beziehungsweise tagelang Luft hindurchgesogen, wobei die Mündungen des Rohres zunächst mit Natronkalk-, dann mit Phosphorpenoxydröhren und anderen Trockenapparaten versehen waren.¹⁾ Schliesslich wurde der Theil des Rohres, welcher das Sublimat enthielt, an den freien Stellen abgeschnitten, der Inhalt mit Wasser behandelt, worin er sich vollkommen löste, ein Beweis, dass kein Auro-, oder Auroaurichlorid mit übergegangen war, und die Lösungen analysirt, indem das Gold durch schweflige Säure reducirt und aus dem Filtrat desselben das Chlor als Chlorsilber gefällt wurde.

I. 60malige Wiederholung der oben beschriebenen Sublimation lieferte 0.05784 g Chlorid, denn aus der Lösung wurden gefällt 0.03756 g Gold und 0.08203 g Chlorsilber.

II. 100malige Wiederholung ergab 0.11558 g flüchtiges Chlorid; gefunden 0.07514 g Gold und 0.16355 g Chlorsilber.

III. 160malige Sublimation lieferte 0.16608 g Chlorid; gefunden 0.10777 g Gold und 0.23579 g Chlorsilber.

IV. 450mal wurde sublimirt und 0.36804 g des flüchtigen Chlorides erhalten; gefunden 0.23826 g Gold und 0.52483 g Chlorsilber.

¹⁾ Wurde die Luft nur durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet, so zerfloss das sublimirte Goldchlorid allmählich.

Hieraus berechnen sich die gefundenen Procente für Gold in sublimirtem Goldchlorid wie folgt:

| Gefunden | Berechnete Procente Gold für | | |
|------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| | AuCl ₂ | AuCl ₃ | AuCl ₄ |
| I. 64.94 | } | 73.54 | 64.95 |
| II. 65.01 | | | |
| III. 64.89 | | | |
| IV. 64.74 | | | |
| | | | 58.15 pCt. |

Aus diesen Analysen folgt, dass das sublimirbare Goldchlorid nicht nach Prat ein höheres Chlorid, sondern neutrales, wasserfreies Aurichlorid ist, dass das Gold selbst bei der Behandlung im Chlorstrome nicht im Stande ist, ein AuCl₄ oder AuCl₅ zu bilden. Die höchste Chlorirungsstufe des Goldes AuCl₃ entspricht demnach dem Aurioxyd Au₂O₃, welches nach früherer Mittheilung an diesem Orte zugleich die höchste Oxydationsstufe dieses Metalles bildet.

51. Karl Hasebroek: Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Wismuthoxydhydrat, eine neue leichte Darstellungsweise der Wismuthsäure und eine neue Farbenreaction des Wismuths.

(Eingegangen am 27. Januar.)

Bei Untersuchungen über Wasserstoffhyperoxyd hatte ich Gelegenheit, eine Einwirkung desselben auf Wismuthoxydhydrat zu beobachten, von der ich weder in den Lehrbüchern, noch in der weiteren Literatur etwas angegeben finde. Bei dem Interesse, das sowohl dem Wasserstoffhyperoxyd, als auch den höheren Sauerstoffverbindungen des Wismuths stets entgegengebracht worden ist, glaube ich den Gang und das Resultat der folgenden Untersuchung hier mittheilen zu dürfen.

Fügt man in einem Probirrohre zu Wismuthsubnitrat in Substanz eine mit Natron oder Kalilauge alkalisch gemachte, schwache Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, so geht das weisse Nitrat beim Erwärmen in einen bräunlichgelben Körper über; zugleich beginnt eine lebhaftere Entwicklung von freiem Sauerstoff aus dem sich zersetzenden Wasserstoffhyperoxyd. Ich glaubte anfangs, es mit einer reinen Alkaliwirkung zu thun zu haben, weil Wismuthoxydhydrat in alkalischen Flüssigkeiten beim Sieden in gelbes, wasserfreies Oxyd übergeht; da jedoch schon in der Kälte, ferner in ammoniakalischer Lösung — Ammoniak vermag Wismuthoxydhydrat nicht zu verändern — die

Bildung des gelben Körpers erfolgte, so konnte nur eine Einwirkung des Wasserstoffhyperoxydes vorliegen. Da ferner frisch gefälltes, abfiltrirtes und gut ausgewaschenes Wismuthoxydhydrat durch die alkalische oder ammoniakalische Wasserstoffhyperoxydlösung dieselbe Umwandlung zeigte, so war die Reaction als eine Einwirkung auf Wismuthoxydhydrat aufzufassen. Sie erfolgte nur in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung; es wirkt somit das Wasserstoffhyperoxyd in diesem Falle nur bei Gegenwart von freiem Alkali oder Ammoniak, wie es auch sonst mehrfach von ihm bekannt ist.

Zur Darstellung grösserer Mengen des gelben Körpers verfuhr ich folgendermaassen: Eine mit käuflichem Wasserstoffhyperoxyd so weit wie möglich verdünnte salpetersaure Lösung des Magisterium Bismuthii liess ich in eine concentrirte Lösung von Ammoniak filtriren, wobei sofort ein schön orangegelber Niederschlag sich bildet, und fügte von Zeit zu Zeit überschüssiges Wasserstoffhyperoxyd hinzu, um das lebhaft sich zersetzende stets zu ersetzen. Nach längerem Digeriren wurde der gelbe Niederschlag abfiltrirt, lange sorgfältig mit Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene hellorangegelbe, lockere Pulver besitzt folgende Eigenschaften: Es ist amorph, bräunt sich beim Erhitzen und schmilzt endlich zu krystallinischem Wismuthoxyd zusammen; es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, beim Kochen mit letzteren bräunt es sich stark. Es ist löslich in den verdünnten Mineralsäuren unter Gasentwicklung; beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure treten vorübergehend die verschiedensten Farbenübergänge vom orange durch braun zum rosenroth auf, ebenso beim Lösen in verdünnter Salpetersäure; doch hält sich hier die anfangs ziegelrothe, dann rosenrothe Lösung lange und verschwindet erst beim Erhitzen rasch. Auffallend ist, dass eine Spur Wasserstoffhyperoxyd die rothen Lösungen sofort entfärbt (Mangan?). Das Pulver entwickelt neben Kohlensäure — die nur während des Digerirens mit dem concentrirten Ammoniak und bei dem nachherigen langen Auswaschen aus der Luft aufgenommen sein kann — mit Salzsäure Chlor, mit Schwefelsäure freien Sauerstoff, wie ich mich durch Auffangen des Gases mittelst alkalischer Pyrogallussäure überzeugte. Wasserstoffhyperoxyd wird, mit dem Pulver zusammengebracht, reichlich und rasch zersetzt, auch in neutraler Lösung. Der Gewichtsverlust der lufttrockenen Substanz bei 110—120° ergab bei drei verschiedenen Präparaten: 1.72, 1.30, 1.69 pCt.

Was nun den chemischen Vorgang anbetrifft, so handelt es sich um eine Einwirkung des Wasserstoffhyperoxydes, wie wir sie auch auf andere Körper kennen: um die Bildung eines höheren Oxydes aus einem niederen, unter gleichzeitiger Entwicklung eines Theils des Sauerstoffs des Wasserstoffhyperoxydes als Gas. So wird z. B.

Baryumhydroxyd zu Baryumhyperoxyd, Kupferoxydhydrat zu gelbem Hydrat eines höheren Oxydes etc.

Dass wir auch hier eine höhere Sauerstoffverbindung des Wismuths vor uns haben, geht schon daraus hervor, dass Schwefelsäure Sauerstoff frei zu machen vermag und Salzsäure Chlor liefert, zwei bekannte Eigenschaften der Hyperoxyde und speciell des Wismuth-pentoxydes. Weiteren Aufschluss musste die Bestimmung des Wismuthgehaltes geben, der leicht durch Ueberführen in das Wismuthoxyd, Bi_2O_3 , sicher ermittelt werden konnte. Zwei verschiedene Präparate, bei $110-120^\circ$ getrocknet, lieferten:

Der Gehalt von Bi_2O_3 an Wismuth wurde = 89.65 pCt. angenommen¹⁾.

I. 1.8538 g gaben 1.5690 g Bi = 84.638 pCt.

II. 1.3726 g gaben 1.1212 g Bi = 82.714 pCt.

Aus diesen Zahlen musste man schliessen, dass es sich nicht um eine einheitliche Verbindung handeln konnte, die Werthe stimmen weder unter sich, noch mit irgend einer bestimmten Wismuthsauerstoffverbindung gut überein. Es konnte also ein Gemenge sein, entweder von höheren Oxyden unter sich oder mit unverändertem Wismuthoxydhydrat oder mit Wismuthcarbonat. Ich stellte nun zunächst den Wasserstoffgehalt fest, was als Wasser im Verbrennungsrohr ausgeführt wurde, und zwar an vier verschiedenen Präparaten:

I. 0.4545 g gaben 0.00058 g Wasserstoff = 0.127 pCt.

II. 0.7735 g gaben 0.00140 g Wasserstoff = 0.181 pCt.

III. 1.0806 g gaben 0.00127 g Wasserstoff = 0.118 pCt.

IV. 0.6710 g gaben 0.00140 g Wasserstoff = 0.208 pCt.

Diese Werthe lassen mit Sicherheit die Anwesenheit grösserer Mengen von Hydroxylgruppen ausschliessen. Es war eine Möglichkeit, dass die ziemlich übereinstimmenden Mengen von Wasserstoff von molecular eingeschlossenem Wasserstoffhyperoxyd herrührten, wie es von einigen edlen Metalloxyden bekannt ist; es musste dann Wasserstoffhyperoxyd beim Lösen der Substanz in Schwefelsäure frei werden und sich nachweisen und bestimmen lassen; es gelang jedoch nicht; nicht einmal die geringsten Mengen von Kaliumpermanganat wurden entfärbt. Es bleibt also nur übrig, zur Erklärung des Wasserstoffgehaltes Spuren von unverändertem Oxydhydrat anzunehmen, oder die Hydroxylgruppen dem Wismuthcarbonat zuzuschreiben, was vielleicht noch richtiger ist.

Weiteren Aufschluss über die Zusammensetzung der Verbindung konnte mir die Bestimmung des Sauerstoffs und der Kohlensäure geben, der einzigsten Stoffe, die ausser Wismuth noch in dem Präparat sein konnten. Es liessen sich diese Bestimmungen sehr gut

¹⁾ R. Schneider, Journ. für prakt. Chem. 1884, S. 237 ff.

vereinigen, indem ich in einem kleinen Fresenius-Will'schen Kohlensäurebestimmungsapparat die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure zusammenbrachte, die ausgetriebene Kohlensäure durch vorgelegte Liebig'sche Kalikugeln bestimmte und den Sauerstoff dann durch Abzug des Kohlensäurewerthes von dem Gesamtgewichtsverlust indirect ermittelte. Zu diesem ausgetriebenen Sauerstoff war dann nur noch der Sauerstoff des Wismuthoxydes (Bi_2O_3) hinzuzuaddiren, um den Gesamtsauerstoff zu erhalten, der in der Substanz enthalten war. Zur Controlle für die Richtigkeit des Kohlensäure- und Sauerstoffverlustes bestimmte ich daneben den Gewichtsverlust, den das Präparat beim directen Ueberführen in Wismuthoxyd durch Erhitzen erlitt; die Procentwerthe der beiden Gewichtsabnahmen mussten sich dann decken.

Ich führe der Vollständigkeit wegen eine Analyse genauer an: Präparat IV mit 83.26 pCt. Wismuth.

| | Bi_2O_3 | Gewichts- abnahme | in pCt. |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|---------|
| 1. 0.8490 g gaben | 0.7878 | 0.0612 | 7.21 |
| 2. 0.4236 g gaben | 0.3938 | 0.0298 | 7.03 |

Im Kohlensäurebestimmungsapparat:

| | absolut | | in pCt. | | Summe in pCt. |
|----------------------|---------------|--------|---------------|------|------------------|
| | CO_2 | O | CO_2 | O | |
| a) 0.4386 g gaben ab | 0.0090 | 0.0200 | 2.05 | 4.56 | 6.61 |
| b) 0.2336 g gaben ab | 0.0042 | 0.0114 | 1.80 | 4.88 | 6.68 |

Die Kohlensäurewerthe berechnet als $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ¹⁾.

- a) 0.0090 g Kohlensäure = 0.1035 g.
b) 0.0042 g Kohlensäure = 0.4883 g.

Bringt man diese Werthe in Abzug, so bleibt für:

- a) 0.3351 g eine Sauerstoffabgabe von 0.0200 g = 5.96 pCt.
b) 0.1853 g eine Sauerstoffabgabe von 0.0114 g = 6.16 »

Mittel: 6.06 pCt.

Bi_2O_3 enthält: 10.35 »

Also Gesamtsauerstoff: 16.41 pCt.

Die Analyse eines weiteren Präparates ergab (Präparat):

| | | |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------|
| | 0.2252 g gaben Kohlensäure | 0.0024 g = 1.06 pCt. |
| $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ | 0.0276 g gaben Sauerstoff | 0.0126 g = 5.59 » |
| | 0.1976 g verloren Sauerstoff | 0.0126 g = 6.38 » |
| | Bi_2O_3 enthält: | 10.35 » |

Also Gesamtsauerstoff: 16.73 pCt.

Aus den Analysen dieser beiden, auf den ersten Anblick grundverschiedenen Präparate geht mit Sicherheit hervor, dass es sich um

¹⁾ Diese Formel ist die am meisten übliche, doch ist sie noch weiter zu bestätigen.

eine ganz bestimmte Wismuthsauerstoffverbindung handelt, die durch verschieden grosse Beimengungen von Wismuthcarbonat verunreinigt ist, um das Wismuthpentoxyd oder Wismuthsäureanhydrid, Bi_2O_3 , mit 16.13 pCt. Sauerstoff und 83.87 pCt. Bi.

Es müsste hiernach unschwer gelingen, die Wismuthsäure fast rein darzustellen, wenn man die Kohlensäure der Atmosphäre möglichst fernhielt. Man verfährt vortheilhaft folgendermaassen:

Die saure Lösung eines Wismuthsalzes, am einfachsten die des Magisterium Bismuthi lässt man, nachdem im möglichst grossen Uebermaass Wasserstoffhyperoxyd zugesetzt ist, allmählich in kleinen Portionen, am besten durch ein Filter, zu concentrirterem Ammoniak fliessen und stellt, wenn die Sauerstoffentwicklung etwas nachgelassen hat, die Mischung unter eine gut schliessende Glasglocke; 24 Stunden genügen sicher, um sämtliche Salpetersäure an das Ammoniak zu binden. Man filtrirt dann ab, wäscht möglichst rasch aus, bis ein Tropfen des Filtrates beim mässigen Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt, und trocknet dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure dann bei 120° . Man erhält dann ein Präparat, welches nur Spuren von Kohlensäure enthält, z. B. Präparat VI:

| | | | | |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------------------|---|-----------|
| | 0.1546 g gaben | 0.0004 g CO_2 | = | 0.27 pCt. |
| | | 0.0080 g O | = | 5.18 » |
| $(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$ | $\frac{0.0046}{0.1500}$ | verloren 0.0080 g O | = | 6.00 » |
| | | Bi_2O_3 enthält: | | 10.35 » |

[0.1616 g gaben beim Erhitzen ab: 0.0084 g = 5.30 pCt.] 16.35 pCt.

Dieses reinere Präparat unterscheidet sich von den früheren IV und V kaum, vielleicht ist die Farbe eine Spur dunkler.

Die Darstellung der Wismuthsäure wurde zuerst von Arppe eingehend versucht und nach seinen Angaben auch gefunden. Zu Wismuthoxyd, welches durch Kochen des Hydrates mit Kali dargestellt ist, setzt er eine äusserst concentrirte Aetzkalilösung im Ueberschuss und leitet einen Strom Chlorgas in die Mischung; es verwandelt sich dann das Oxyd in ein schweres, rothes Pulver, eine Verbindung von wismuthsaurem Kali mit Wismuthsäurehydrat. Durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure und Auswaschen mit kochendem Wasser befreit man von dem Kali und beigemengtem Oxyd, und es bleibt Wismuthsäurehydrat zurück. Doch ist dies leichter gesagt, wie gethan, denn weder Heintz gelang es, das Kali vollständig herauszuschaffen, noch Schrader, der die Versuche wiederholte und stets Gemenge von Wismuthsäure, Kali und Wismuthoxyd bekam. Es ist nach einer neueren, eingehenden Untersuchung von C. Hoffmann¹⁾ auch überhaupt nicht möglich, nach Arppe's Vorgang eine kalifreie Wismuthsäure zu erhalten, ebenso wenig eine vollständig unzersetzte, da

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1884, S. 110 ff.

durch Waschen mit Salpetersäure die Verbindungen auch noch Sauerstoff verlieren.

Es gelang C. Hoffmann, die Salpetersäure zu vermeiden, indem er wiederholt mit wässriger Kohlensäure-Lösung in gelinder Wärme die der Wismuthsäure beigemengten Kaliverbindungen herauswusch, und er erhielt ein »helleberbraunes« amorphes Pulver, das nur noch 1.2 pCt. Kali enthielt. Er giebt der kalifreien Substanz die Formel Bi_2O_3 . Er hebt besonders hervor, dass sie kein Wasser enthielte, und kommt zu dem Schluss, dass es nur ein Wismuthsäureanhydrid gebe, kein Wismuthsäurehydrat.

Seine Wismuthsäure stimmt gut mit meinem Präparate überein. Auch die Wasserabgabe der lufttrockenen Substanz betrug bei mir nicht genug, um 1 Molekül Wasser anzunehmen, wie Arppe es will. Dass die Farbe etwas differirt, ist durch die Arppe-Hoffmann'sche Darstellungsweise mittelst mehr oder weniger concentrirter Kalilauge zu erklären: Kalilauge bräunt auch mein Präparat, und bei der Anwendung von Kalilauge statt Ammoniak erhalte auch ich eine mehr bräunlichgelbe Substanz; doch glaube ich, dass die Darstellung mit dem indifferenten Ammoniak dem Wismuthsäureanhydrid seine ihm eigenthümliche Farbe giebt.

Im Anschluss an diese Untersuchung möchte ich noch hervorheben, dass die Bildung der Wismuthsäure durch Wasserstoffhyperoxyd ungemein leicht erfolgt, so dass man sie als empfindliche Reaction einerseits auf Wasserstoffhyperoxyd, andererseits auf Wismuth benutzen kann. Fällt Wismuthoxydhydrat bei Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd und Ueberschuss von Alkali oder Ammoniak aus, so zeigt sich auch noch bei den geringsten Spuren von Wasserstoffhyperoxyd die Gelbfärbung. Verdünnt man z. B. einen Tropfen der käuflichen (circa 3 pCt.) Wasserstoffhyperoxydlösung mit 150 ccm Wasser, macht stark alkalisch und fügt zu einigen Kubikcentimetern dieser Lösung einige Tropfen einer möglichst verdünnten Wismuthnitratlösung, so zeigt sich beim Erwärmen sofort die Gelbfärbung des Niederschlages. Es wirkt das Wasserstoffhyperoxyd hier in einer Verdünnung von 1:100 000; nimmt man noch Controlproben mit destillirtem Wasser zur Hülfe, so kann man die Reaction noch feiner machen.

Für das Wasserstoffhyperoxyd hat man jedoch eine ganze Reihe von guten Reactionen, dass diese als überflüssig erscheinen mag; anders verhält es sich mit dem Wismuth. Hier existirt ausser der Jodreaction keine charakteristische Farbenreaction, und dürfte daher dieser ebenso empfindliche, wie bequeme Nachweis des Wismuths als Wismuthsäure mittelst des Wasserstoffhyperoxydes manchem willkommen sein. Die Ausführung der Reaction ergiebt sich nach dem Gesagten von selbst.

Strassburg i. E. Physiol.-chem. Institut.

52. Å. G. Ekstrand: Untersuchungen über Naphtoösauren.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Die durch Reduction der Dinitro- α -naphtoösaure vom Schmelzpunkt 265° mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung erhaltene eigentümliche Säure, der ich in der vorigen Mittheilung¹⁾

vorläufig die Formel $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}_2 \end{array}$ beilegte, habe ich jetzt

in etwas grösserer Menge dargestellt und auch besser reinigen können. Infolge der Bereitungsweise hält die Säure hartnäckig etwas Schwefel eingemengt, der sich aus der verdünnten ammoniakalischen Lösung nur sehr langsam absetzt. Das Coliren und Filtriren genügen nicht für die Abscheidung des staubähnlich vertheilten Schwefels. Wegen der schwer löslichen und unkrystallinischen Beschaffenheit der Verbindung ist es fast unmöglich zu entscheiden, wann sie rein ist. Die durch Decantiren von Schwefel möglichst befreite Substanz wurde nun, um sie handlicher zu machen, getrocknet, fein gepulvert und zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit Alkohol gekocht, um Amidosäure und unveränderte Dinitrosäure zu entfernen. Der Rückstand wurde von Neuem in Ammoniak gelöst, filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure gefällt und der getrocknete Niederschlag wieder mit heisser Chlorwasserstoffsäure und dann mit Alkohol digerirt. Das Aussehen war dasselbe, wie früher beschrieben, ich fand aber jetzt, dass die Verbindung unschmelzbar ist, so dass sie beim Erhitzen bis fast zur Rothgluth im Proberöhrchen keine sichtbare Veränderung erleidet. Indessen hielt sie Schwefel, und der Schwefelgehalt wurde durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff nicht geringer.

Die neu dargestellte Substanz, die sehr schwer verbrennlich war, wurde mehrfach analysirt und gab dabei andere Resultate als die früher erhaltene.

| | Gefunden | | | | | | | | Berechnet für |
|---|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | $\text{C}_{33}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{SO}_6$ |
| C | — | 62.67 | — | — | 62.82 | 63.42 | — | — | 63.25 |
| H | — | 4.01 | — | — | 3.95 | 4.17 | — | — | 2.87 |
| N | 12.67 | — | 13.03 | 13.62 | — | — | — | — | 13.41 |
| S | — | — | — | — | — | — | 5.21 | 5.31 | 5.11 |

Wenn die Substanz wirklich Schwefel enthält und dieser nicht nur als eine schwer zu entfernende Verunreinigung da ist, müssen also

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1985.

drei zweiatomige Gruppen $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5$ $\begin{matrix} \text{N}— \\ \text{N}— \end{matrix}$ durch einen Atom Schwefel verbunden sein. Sei es nun, dass Schwefel darin ist oder nicht, so hat durch den Schwefelwasserstoff eine Reduction der beiden Nitrogruppen zur Gruppe $\begin{matrix} —\text{N}— \\ —\text{N}— \end{matrix}$ stattgefunden, und in dieser Beziehung bietet das Product eine gewisse Aehnlichkeit mit den Diazoxysäuren Michlers dar.

Die Substanz ist übrigens selbst von nur wenigem Interesse, weil sie nicht in eine für die Untersuchung geeignete Form gebracht werden kann. In Anbetracht des Reductionsvorganges habe ich indessen auch andere Reductionsmittel versucht, so besonders das Zinnoxidkalium. Die alkalische Lösung der Dinitro- α -naphtoësäure wurde mit der berechneten Menge Zinnchlorür gelöst in Kalilauge versetzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung blaugrün, und die Färbung trat beim Erhitzen noch schärfer hervor. Die Lösung wurde ein paar Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der daraus durch Essigsäure erhaltene Niederschlag wurde in schwachem Ammoniak gelöst, filtrirt und wieder mit Essigsäure gefällt. Das getrocknete Product war dem schon erwähnten, mit Schwefelwasserstoff erhaltenen ziemlich ähnlich und wie dieses ganz unsmelzbar, in Alkohol war es völlig unlöslich.

Dinitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 218° .

Wenn die Monitro- α -naphtoësäure vom Schmp. 239° mit rother rauchender Salpetersäure gelinde erhitzt wurde, bildete sich ausser den zwei schon erwähnten Naphtoësäuren vom Schmp. resp. 265° und 215° noch eine dritte Dinitrosäure, die in der salpetersauren Mutterlauge von der ersten Säure enthalten war und zugleich mit der Säure vom Schmp. 215° abgeschieden wurde. Für die Trennung der beiden isomeren Säuren wurde ihre alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, wobei die eine in ihren Aethyläther übergeführt wurde, während die andere unverändert blieb. Das ausgeschiedene Product wurde mit Ammoniak digerirt und dadurch die Säure vom Aethyläther getrennt. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und der Niederschlag in warmem Alkohol gelöst, woraus harte, rhombische Krystalle von tiefgelber Farbe anschossen. Die Säure schmolz unter Aufblähen bei 218° .

| | Gefunden | | Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ |
|---|----------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C | — | 50.39 | 50.38 pCt. |
| H | — | 3.00 | 2.29 > |
| N | 10.80 | — | 10.68 > |

Die Säure war sehr leicht löslich in Alkohol und löste sich auch in heissem Wasser, woraus sie in feinen Nadeln krystallisirte.

Ueber die krystallographischen Verhältnisse der Säure theilt Hr. Backström an der Hochschule zu Stockholm folgendes mit:

Die Dinitro- α -naphthoesäure vom Schmp. 218° krystallisirt im rhombischen Systeme; Axenverhältnisse: $a : b : c = 0.9731 : 1 : 1.4424$. Auftretende Formen sind $P(111)$, gewöhnlich allein und immer vorherrschend, ausserdem $oP(001)$, als schmale Abstumpfung. Bei mikroskopischen Krystallen sind auch beobachtet worden $\infty \bar{P} \infty (100)$ und ein Makrodoma tiefer als die Grundpyramide.

| Gemessen | Berechnet |
|---|------------------|
| $111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 80^{\circ} 22''$ | — |
| $: 111 = 77^{\circ} 47''$ | — |
| $: 11\bar{1} = 51^{\circ} 43'$ | $51^{\circ} 36'$ |

Die untersuchten Krystalle waren nicht besonders gut, was die Genauigkeit der obigen Mesungen etwas beeinträchtigt hat. Das spärliche Material reichte nicht für eine nähere optische Untersuchung hin.

Der Aethyläther, dargestellt durch die Erwärmung des Silbersalzes mit Jodäthyl auf dem Wasserbade, krystallisirte aus Alkohol in langen, harten, gelben Nadeln vom Schmp. 129° .

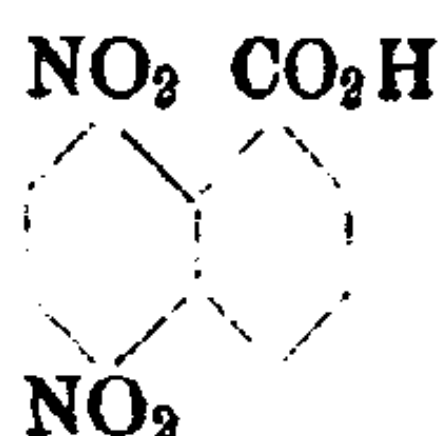
| Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2C_2H_5$ |
|----------|--|
| N 9.83 | 9.65 pCt. |

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ca + 7H_2O$, war sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirte in dünnen, breiten, glänzenden Nadeln von gelber Farbe. Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 140° 18.51 pCt. Wasser, berechnet 18.31 pCt.; das wasserfreie Salz gab 7.11 pCt. Calcium, berechnet 7.11 pCt.

Die Ausbeute an dieser Säure war sehr gering. Durch die Härte ihrer Krystalle und ihr Aussehen erinnert sie sehr an die Mononitro- α -naphthoesäure vom Schmp. 215° , welche auch ganz unverändert bleibt, wenn Chlorwasserstoffgas in ihre alkoholische Lösung eingeleitet wird. Dies Verhalten bietet sogar einen bequemen Weg, die beiden gleichzeitig gebildeten Mononitro- α -naphthoesäuren zu trennen, indem die Säure vom Schmp. 239° dabei in ihren Aethyläther übergeht, die Säure vom Schmp. 215° dagegen unverändert bleibt. Auch die Bromnitro- α -naphthoesäure von der Constitution



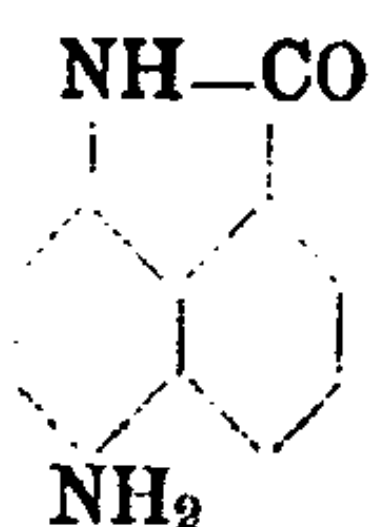
zeichnet sich durch dieselbe Eigenschaft aus. Es lag also die Vermuthung nahe, dass der hier in Rede stehenden Dinitro- α -naphtoösäure die Constitution



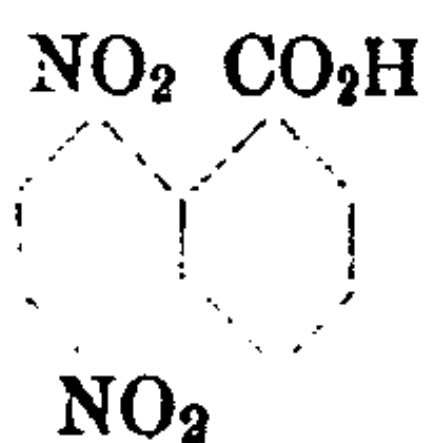
zukomme, was auch durch einen Reduktionsversuch bestätigt worden ist. Die Säure wurde nämlich mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei nach einigem Kochen die Flüssigkeit mit langen, hellgelben Nadeln erfüllt wurde, die zinnfrei und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren. Der Schmelzpunkt lag zu hoch, um bestimmt werden zu können.

| | Gefunden | | Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NH}_2 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{HCl}$ |
|---|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| C | 59.40 | — | 59.86 pCt. |
| H | 5.25 | — | 4.08 > |
| N | — | 12.72 | 12.69 > |

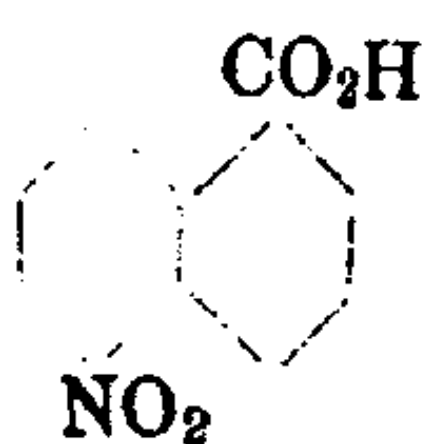
Das erhaltene Product war also das Chlorhydrat eines Amidonaphtostyriles¹⁾, und weil die Constitution dieser Verbindung mit aller Wahrscheinlichkeit



ist, wird die oben angeführte Constitution



der Dinitrosäure dadurch bestätigt; sie ist nämlich durch Nitriren der Mononitrosäure



erhalten worden.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1131.

Einwirkung des Hydroxylamins auf Naphtonitrile.

Im Besitz einer Quantität der beiden Naphtonitrile habe ich auch einige Hydroxylaminderivate derselben dargestellt.

α -Naphtamidoxim.

Nach den Vorschriften in Tiemann und Krüger's verdienstvoller Arbeit über das Additionsproduct von Hydroxylamin an Benzotrinitril¹⁾ habe ich chlorwasserstoffsaurer Hydroxylamin in wenig Wasser gelöst und durch die berechnete Menge Natriumcarbonat neutralisirt. Zu dieser Lösung wurde nun 1 Mol. α -Naphtonitril auf 1 Mol. Hydroxylamin und soviel Alkohol zugesetzt, dass Alles mit Leichtigkeit gelöst wurde; auf dem Wasserbade wurde nachher am Rückflusskühler 10—12 Stunden erhitzt. Der Geruch nach Naphtonitril trat nach dieser Zeit weniger scharf hervor, ohne jedoch auch nach lange fortgesetztem Kochen vollständig zu verschwinden. Nach dem Abdestilliren des Alkoholes wurde der anfangs ölige aber bald erstarrende Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei gelinder Wärme digerirt. Ein Theil ging dabei leicht in Lösung, während der Rest sehr schwerlöslich war. Dieser schwerlösliche Theil krystallisirte beim Erkalten der Lösung in kleinen Blättern vom Schmelzpunkt 202°. Wegen des Schmelzpunktes und ihrer völlig indifferenten Natur war die Verbindung das α -Naphtamid, $C_{10}H_7CONH_2$, das bei dem geschilderten Vorgange in ziemlich grosser Menge gebildet wurde und daher die Ausbeute an Naphtamidoxim erheblich verringerte. Das von Naphtamid befreite Filtrat gab mit Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag von Amidoxim, das in kochendem Wasser oder schwachem Weingeist gelöst wurde und daraus in grossen Blättern vom Schmelzpunkt 148°—149° krystallisirte.

| | Gefunden | | Ber. f. $C_{10}H_7C \begin{matrix} \nearrow NOH \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ |
|---|----------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C | 71.26 | — | 70.97 pCt. |
| H | 6.03 | — | 5.37 » |
| N | — | 15.29 | 15.05 » |

Das α -Naphtamidoxim löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol und wird aus dem letztgenannten durch Zusatz von Ligroin in glänzenden Blättern gefällt.

Nach den ausführlichen Untersuchungen Tiemann's über die Constitution der Amidoxime müssen sie sowohl basischer wie saurer Natur sein, aber trotzdem scheint doch das α -Naphtamidoxim vorzugsweise basische Eigenschaften zu besitzen, indem es leicht von verdünnten Säuren, aber kaum von Ammoniak und Alkalien wenigstens in der Kälte aufgenommen wird.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 126, 1685.

Das Chlorhydrat wurde leicht in Lösung erhalten, wenn das Amidoxim mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wurde, es hielt aber schwer, Krystalle davon zu bekommen, denn beim Verdunsten blieb eine syrupöse Masse zurück, die erst nach langem Stehen zu sternförmigen Aggregaten von Nadeln erstarrte. Zwischen Löschpapier gepresst und bei 100° getrocknet, schmolzen die Krystalle bei 160°.

| Gefunden | Ber. f. $C_{10}H_7C \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} \cdot HCl$ |
|----------|--|
| Cl 16.68 | 15.95 pCt. |

Mit Platinchlorid gab das Chlorhydrat eine Verbindung, die zwar nicht als Niederschlag herausfiel, aber bei langsamem Verdunsten der Lösung in langen, prismatischen, gelben Nadeln krystallisirte, die bei 100° der Zusammensetzung $(C_{10}H_7C \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix})_2 PtCl_4$ entsprachen.

| Gefunden | Berechnet |
|----------|------------|
| Pt 24.79 | 25.12 pCt. |

α -Naphthazoximäthenyl.

Das α -Naphthamidoxim wurde kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid zum Kochen erhitzt, wobei eine braune Lösung entstand. Weil diese keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, wurde sie mit Wasser versetzt, was die Abscheidung eines Oeles verursachte. Das Oel wurde durch Erhitzen mit Weingeist zum grössten Theil gelöst, und aus dieser Lösung setzten sich nach längerem Stehen lange, farblose Nadeln ab, die bei 36° schmolzen.

| | Gefunden | | Ber. f. $C_{10}H_7C \begin{matrix} NO \\ N=C \cdot CH_3 \end{matrix}$ |
|---|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| C | — | 74.56 | 74.28 pCt. |
| H | — | 5.44 | 4.76 " |
| N | 13.62 | — | 13.33 " |

Die Verbindung war indifferenten Natur und destillirte etwas mit Wasserdämpfen, indem sich in der Vorlage Oeltropfen absetzten.

α -Naphthoyl- α -Naphthamidoxim.

1 Mol. α -Naphthamidoxim wurde mit 1 Mol. α -Naphthoylchlorid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei unter Aufblähen Chlorwasserstoff wegging. Die Reactionsmasse wurde mit Ammoniak erhitzt, das viel α -Naphthoösäure aufnahm, und der Rückstand mit Alkohol gekocht, worin er zum grössten Theil löslich war. Das ungelöste, ein sehr geringer Theil des Ganzen, wurde mit Alkohol gewaschen und bestand aus kleinen, feinen Nadeln, die nach erneutem Auskochen mit Alkohol bei 228° schmolzen.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{22}H_{18}N_2O_2$ |
|---|----------|------|-------------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 77.48 | — | 77.64 pCt. |
| H | 5.43 | — | 4.70 „ |
| N | — | 8.33 | 8.23 „ |

Der Körper ist fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure auch beim Kochen, und es ist daher wahrscheinlich, dass ihm alle basischen Eigen-

schaften abgehen und ihm somit die Formel $C_{10}H_7 \cdot C \begin{matrix} N \cdot OH \\ NH \cdot CO C_{10}H_7 \\ N \cdot O \cdot CO C_{10}H_7 \\ NH_2 \end{matrix}$ zukommen muss. Das von Tiemann¹⁾ beschriebene Benzoylbenzylamidoxim löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und hat nur basische Eigenschaften, weshalb ihm die Formel $C_{10}H_7C \begin{matrix} N \cdot OH \\ NH \cdot CO C_{10}H_7 \\ N \cdot O \cdot CO C_{10}H_7 \\ NH_2 \end{matrix}$ zukommt.

Hieraus scheint zu folgen, dass unter geeigneten Umständen beiderlei Verbindungen entstehen können, obwohl in den allermeisten bis jetzt bekannten Fällen die letztere Verbindungsform die gewöhnlichere ist.

Der in Alkohol lösliche Theil des Reactionsproductes wurde durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt und der Niederschlag mit Ammoniak digerirt; es zeigte sich jetzt, dass der grösste Theil des Productes sich in Ammoniak löste und aus α -Naphtoesäure bestand, die durch den Schmelzpunkt identificirt wurde.

β -Naphamidoxim.

Es wurde mit chlorwasserstoffsäurem Hydroxylamin, Natriumcarbonat und β -Naphtrinitril in derselben Weise wie die α -Verbindung erhalten. Um das aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung durch Ammoniak erhaltene Rohproduct zu reinigen, habe ich mit gutem Erfolg Alkohol benutzt. Das Amidoxim krystallisirte daraus in glänzenden Schuppen. Aus der Mutterlauge wurde durch Zusatz von Wasser noch eine Krystallisation erhalten. Kochendes Wasser wirkt, wie ich mehrmals beobachtete, zersetzend ein und ist daher nicht als Reinigungsmittel anzurathen. Das α -Naphamidoxim scheint viel weniger einer Zersetzung durch Wasser ausgesetzt zu sein. Der Schmelzpunkt des β -Naphamidoxims liegt bei 150° .

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{10}H_7NH_2 : NOH$ |
|---|----------|---|-------------------------------------|
| | C | H | |
| C | 70.77 | — | 70.97 pCt. |
| H | 6.03 | — | 5.37 „ |

Das Chlorhydrat war sehr leicht löslich und schied sich beim Verdunsten des Wassers in Oeltropfen aus, die nach einiger Zeit

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1694.

krystallinisch erstarrten. Die Verbindung trat dann in langen Nadeln auf, die zwischen Löschpapier getrocknet bei 178° schmolzen.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_7NH_2:NOH.HCl$ |
|---|----------|---------------------------------------|
| N | 11.77 | 11.64 pCt. |

β -Naphthazoximäthenyl.

Das β -Naphthamidoxim wurde mit Essigsäureanhydrid gegen 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, die Lösung sodann mit Wasser versetzt und der erhaltene krystallinische Niederschlag mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure gewaschen, um unverändertes Amidoxim zu entfernen. Der Rückstand wurde in Weingeist gelöst, woraus beim Erkalten grosse Schuppen krystallisirten. Der Schmelzpunkt lag bei 87°.

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_7C \begin{array}{l} \diagup NO \\ \diagdown N \end{array} C.CH_3$ |
|---|----------|---|
| N | 13.75 | 13.33 pCt. |

$\beta\beta$ -Naphthazoxim.

Das β -Naphthamidoxim wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge β -Naphthoylchlorid auf dem Wasserbade erhitzt, weil aber dabei keine sichtbare Reaction eintrat, wurde etwas stärker erhitzt, bis die Entwicklung der Chlorwasserstoffdämpfe aufgehört hatte. Das erhaltene Product, das sowohl unverändertes Amidoxim wie auch β -Naphthoësäure enthielt, wurde nun mit Ammoniak und dann mit Chlorwasserstoffsäure digerirt. Der Rückstand wurde mit Alkohol gekocht, worin er jedoch wenig löslich war. Behufs Reinigung wurde daher die zweimal mit Alkohol ausgekochte Substanz in warmem Eisessig gelöst und krystallisirte daraus beim Erkalten in breiten Nadeln oder Blättern, deren Schmelzpunkt bei 175° lag.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{10}H_7C \begin{array}{l} \diagup NO \\ \diagdown N \end{array} C.C_{10}H_7$ |
|---|----------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C | — | 81.68 | 81.48 pCt. |
| H | — | 5.23 | 4.32 „ |
| N | 9.15 | — | 8.64 „ |

Die Ausbeute an dieser Verbindung war ziemlich gut.

Upsala, Universitätslaboratorium, Januar 1887.

53. E. Richter: Mittheilung über die den beiden isomeren Naphtronitrilen entsprechenden Naphtenylamidoxime und einige ihrer Derivate.

[Aus dem Berliner Univers.-Labor. No. DCLXIX.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

Die vorstehende Abhandlung des Herrn Ekstrand veranlasst mich zu der Mittheilung, dass auch ich mich schon seit längerer Zeit mit der Umwandlung der isomeren Naphtronitrile in die entsprechenden Naphtenylamidoxime beschäftigt und eine Anzahl von Derivaten derselben dargestellt habe. Mit Ausnahme des α -Naphtoylnaphtenylamidoxims und des β -Naphtenylazoximnaphtenyls sind von mir dieselben Verbindungen wie von genanntem Forscher erhalten worden, dessen Beobachtungen mit den meinigen im Allgemeinen übereinstimmen. Bei der Darstellung der betreffenden Verbindungen habe ich indessen mehrfach abweichende Bedingungen innegehalten. Die Digestion von Naphtronitril mit Hydroxylamin wurde von mir nicht am Rückflusskühler, sondern in Verschlussflaschen bei einer Temperatur von 80 bis 90° ausgeführt. Die Darstellung der Azoxime geschah anstatt durch Erhitzen der Amidoxime mit Essigsäureanhydrid durch längeres Kochen der Acetylderivate mit Wasser. Der Schmelzpunkt des β -Naphtenylazoximäthenyls liegt anstatt bei 87° bei 85°.

Ausser diesen sind von mir noch folgende Verbindungen gewonnen worden:

In der β -Reihe:

Das Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 179°

Das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 154°

Der Aethyläther vom Schmelzpunkt 74—75°

Das Aethylidenaphtenylamidoxim vom Schmp. 121—122°.

In der α -Reihe:

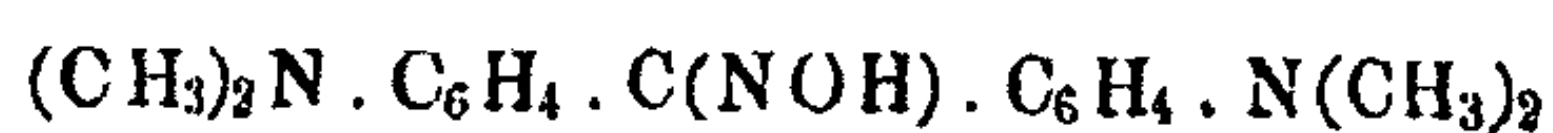
Das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 129°.

Ich beabsichtige, die Darstellung von Derivaten der beiden isomeren Naphtenylamidoxime fortzusetzen. Ueber die Resultate dieser meiner Arbeit wird später im Zusammenhang mit mehreren anderen im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Amidoxime ausführlich berichtet werden.

54. F. Münchmeyer: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. Februar.)

In Folge einer Verwechslung mit einem anderen, in der gleichen Abhandlung besprochenen Körper habe ich in meiner Arbeit ¹⁾ »Einwirkung von Hydroxylamin auf Biketone« den Schmelzpunkt der Verbindung



fälschlich zu 98—99° C. angegeben. Derselbe liegt bei 233° C.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

55. O. Billeter und A. Steiner: Ueber Senföle zweiwerthiger aromatischer Radicale.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Die in einer früheren Mittheilung ²⁾ in Aussicht gestellte Fortsetzung der Untersuchung über Senföle zweiwerthiger Radicale der aromatischen Reihe ist inzwischen von dem Einen von uns ³⁾ in seiner Inaugural-Dissertation veröffentlicht worden. Wir beschränken uns deshalb darauf, dem Inhalt derselben, dem wir nur wenig beizufügen haben, das Wesentliche zu entnehmen.

Wir haben jedoch die Bemerkung vorzuschicken, dass uns damals eine Mittheilung von W. Gebhardt ⁴⁾ entgangen war, worin derselbe bereits über die von ihm und Steudemann vorgenommene Wiederholung einiger auf Toluylensenföl bezüglichen Versuche Lüssy's berichtete, und welcher zu Folge Steudemann nahezu reines *m*-Toluylensenföl in Händen gehabt hat. Den dort angeführten Schmelzpunktsangaben gegenüber halten wir für *m*-Toluylendithioharnstoff an 206° fest, während die Schmelztemperatur für *m*-Toluylendiphenylthiocarbamid auf 168° zu erhöhen ist.

Unsere Versuche haben folgende allgemeine Resultate ergeben:

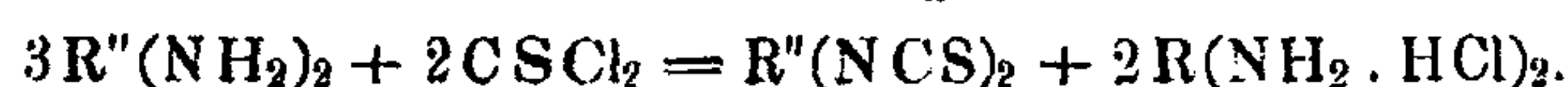
¹⁾ Diese Berichte XIX, 1852.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3292.

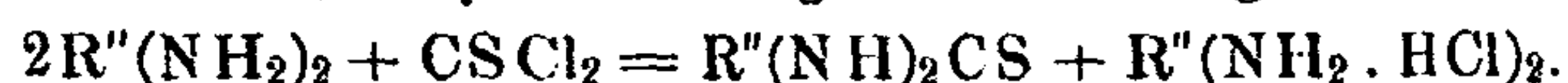
³⁾ Arnold Steiner, Inaugural-Dissertation. Neuchâtel 1886.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 3046.

Primäre aromatische Diamine liefern, wie es die von Rathke an Monaminen gemachten Erfahrungen nicht anders erwarten liessen, bei der Behandlung mit überschüssigem Thiocarbonylchlorid die entsprechenden Senföle nach der Gleichung:



Während aber die Reaction bei *p*- und *m*-Diaminen ganz glatt verläuft, beschränkt sich die Ausbeute an Senfölen in der *o*-Reihe auf etwa 10 pCt. der theoretischen. Als Hauptproduct entsteht hier Monothioharnstoff, entsprechend folgender Gleichung:



Es gelang nicht, die Harnstoffbildung auf ein geringeres Maass zu beschränken.

Die Einwirkung geht gut von Statten, wenn beide Ingredientien in Chloroform gelöst zur Anwendung kommen. Viel vortheilhafter ist es jedoch, die Base in Form einer verdünnten wässerigen Lösung ihres Chlorhydrates in Reaction treten zu lassen. Beim Schütteln mit der Chloroformlösung des Thiocarbonylchlorids geht die durch das Wasser allmählich in Freiheit gesetzte Base nach und nach in das Chloroform über, indess das nach einer der obigen Gleichungen zurückgebildete Chlorhydrat in die wässerige Lösung zurückgeführt wird, um hier von Neuem zerlegt zu werden u. s. f. War die Salzlösung genügend verdünnt, so ist es nicht einmal nöthig, die freigewordene Säure zu neutralisiren. In der Regel wurde aber doch, zur Beschleunigung und Controllirung des Vorganges, die entsprechende Menge verdünnter Natronlauge zugesetzt. Auf diese Weise gelingt es, in wenigen Augenblicken die Gesamtmenge der Base direct aus ihrem Chlorhydrat, sowie dasselbe in der Regel zunächst erhalten wird, in Senfölen, resp. ein Gemisch von Senfölen und Thioharnstoff überzuführen. Die in Chloroform schwerlöslichen Harnstoffe fallen während der Operation grösstentheils nieder, indess die Senföle in Lösung verbleiben.

Zum Zweck der vollständigen Trennung von Senfölen und Thioharnstoffen, sowie überhaupt zur Reindarstellung der ersteren wird der jeweiligen nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibende Rückstand mit Petroleumäther behandelt, worin die Thiocarbamide so gut wie unlöslich sind, während die Senföle in Lösung gehen und beim freiwilligen Verdunsten in meist centimeterlangen Nadeln anschliessen. Umkrystallisiren aus Eisessig erwies sich als vorzügliches Mittel, um die Verbindungen rein weiss zu erhalten.

Die so erhaltenen Dithiocarbimide geben alle für die Senföle charakteristischen Reactionen: Salzsäure zerlegt sie in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Diamin; bei den *o*-Derivaten entsteht statt des letzteren zum grössten Theil der entsprechende Harnstoff $R''(\text{NH})_2\text{CS}$, durch Salzsäure nur sehr schwierig weiter zerlegbar.

Mit Ammoniak und Aminen vereinigen sie sich unter Erwärmen zu Thioharnstoffen (die in der *o*-Reihe weiter zerfallen); mit Alkohol zu Thiourethanen.

Folgende Repräsentanten wurden dargestellt und untersucht:

1. *m*-Phenylsenföf, $C_6H_4(NCS)_2$,

aus *m*-Phenylendiamin. Farblose Nadeln von in der Kälte schwachem, nicht unangenehmem, in der Wärme an Phenylsenföf erinnerndem Geruch. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 53° (corr.); siedet unter theilweiser Zersetzung oberhalb 250° .

Es wird durch alkoholisches Ammoniak in den von Lellmann¹⁾ beschriebenen *m*-Phenylendithioharnstoff übergeführt, der aus seiner Lösung in verdünnter Essigsäure in weissen Blättchen, Schmelzpunkt 215° (corr.) erhalten wurde.

Bei längerem Kochen mit Alkohol entsteht *m*-Phenylendithiourethan, $C_6H_4(NC \cdot OC_2H_5 \cdot SH)_2$. Weisse Krystalle, aus Alkohol; Schmelzpunkt 116° . — Das Silbersalz entsteht als weisser, bald gelb werdender Niederschlag, ohne krystallinische Structur.

2. *p*-Phenylsenföf, $C_6H_4(NCS)_2$,

wird in theoretischer Ausbeute gewonnen aus *p*-Phenylendiamin. Krystallisirt aus Eisessig in mehrere Centimeter langen, glänzenden Nadeln; Schmelzpunkt 130° (corr.). Unterscheidet sich auch von seinen Isomeren durch viel geringere Löslichkeit.

p-Phenylendithioharnstoff: Feine, weisse Nadeln, Schmelzpunkt 220° .
p-Phenylendithiourethan: Weisses Krystallpulver, Schmelzpunkt 197° ; weit weniger löslich als die *m*-Verbindung. — Das Silbersalz bildet einen gelblich weissen, krystallinischen Niederschlag.

3. *m*-Toluylsenföf, $C_7H_6(NCS)_2$.

Lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 56° (corr.); unter theilweiser Zersetzung bei etwa 300° siedend. Im Uebrigen der *m*-Phenylsenföf-Verbindung durchaus ähnlich. — Mit Ammoniak, resp. Anilin vereinigt es sich zu *m*-Toluylendithioharnstoff, Schmelzpunkt 206° und Diphenyltoluylendithiocarbamid, Schmelzpunkt 168° , welche früher besprochen wurden.

m-Toluylendithiourethan, $C_7H_6(NC \cdot OC_2H_5 \cdot SH)_2$: Kleine, weisse Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt $119-120^\circ$. Die Silberverbindung bildet einen gelblich weissen Niederschlag.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221. 8.

4. *o*-Phenylsenföl, $C_6H_4(NCS)_2$.

Aus 5 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat wurden nur 0.2 bis 0.3 g Senföl erhalten. Es liess sich am besten reinigen durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen¹⁾.

Farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 59° (corr.); äusserst leicht löslich.

Vereinigt sich mit Alkohol und verhält sich gegen Ammoniak wie sein nachfolgend beschriebenes Homologes. Die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materials liess eine genauere Untersuchung der entstehenden Derivate nicht zu.

Phenylthioharnstoff²⁾, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CS}$, das Hauptproduct der Einwirkung von Thiocarbonylchlorid auf *o*-Phenylendiamin, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 298°.

5. *o*-Toluylsenföl, 1, 3, 4- $C_7H_6(NCS)_2$,

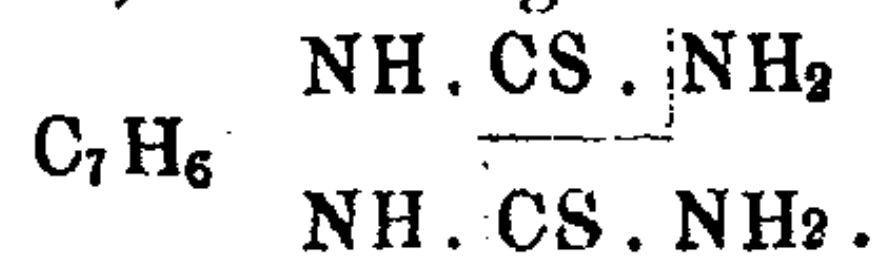
wurde aus *m-p*-Toluyldiamin in etwas besserer Ausbeute erhalten als die Phenylverbindung (bis zu 1 g Senföl aus 5 g Diamin). In derselben Weise gereinigt wie letztere krystallisirt es aus Eisessig in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 42° (corr.). Es ist ebenfalls durch sehr grosse Löslichkeit ausgezeichnet. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt wird der Körper grösstentheils in Monothioharnstoff übergeführt:



Alkoholisches Ammoniak bewirkt Umsetzung in Monothioharnstoff und Rhodanammonium:



Es ist anzunehmen, dass zunächst Toluyldithiocarbamid entsteht, welches sogleich in Toluylenmonothioharnstoff und gewöhnlichen Schwefelharnstoff zerfällt; letzterer lagert sich um zu Rhodanammonium:



o-Toluylenharnstoff bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, weisse Blättchen, die bei 285° schmelzen.

Beim Erhitzen von *m*-Phenylsenföl mit Kupferpulver auf 250° wurde in sehr geringer Ausbeute Isophthalsäurenitril erhalten als

¹⁾ Diese Operation wurde in bequemer Weise dadurch bewerkstelligt, dass zu der im Destillationskolben befindlichen Substanz eine wässrige Chlorcalciumlösung gefügt und in die kochende Lösung gewöhnlicher Wasserdampf eingeleitet wurde.

²⁾ Lellmann, loc. cit.

Sublimat schwefelfreier Nadelchen von Bittermandelölgeruch, Schmelzpunkt 156–157°.

m-Tolylensenföl lieferte bei der gleichen Behandlung einen Körper von ganz ähnlichen Eigenschaften der bei 140–141° schmilzt. Zu einer Analyse reichten die erhaltenen Mengen nicht aus. Wahrscheinlich lag das Nitril der β -Xylidinsäure vor.

In dem Vorstehenden wurde für die Thiourethane die von Liebermann³⁾ wenigstens für deren Derivate aufgestellte allgemeine Constitutionsformel angenommen.

Ein neuer Beitrag zur Lösung dieser Constitutionsfrage könnte geleistet werden, wenn es gelänge, Verbindungen darzustellen, welche unzweifelhaft von einem Urethan sich ableiteten, dem die gewöhnlich

angenommene Formel $C \begin{array}{c} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{---S} \\ \text{NR.H} \end{array}$ zukäme und welche mit den Thio-

urethanestern Liebermann's isomer wären.

Es sind Versuche im Gange, welche dieses Ziel verfolgen: Thiocarbonylchlorid liefert mit Aethylanilin ein schön krystallisirendes

Harnstoffchlorid $C \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{---S} \\ \text{NC}_6\text{H}_5 . \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, von welchem ausgehend die Auf-

gabe zu lösen sein dürfte. Die Verbindung setzt sich leicht mit Alkohol um, jedoch, wie es scheint, in nicht ganz einfacher Weise, indem eine theilweise Abspaltung von Aethylanilin stattfindet.

Ich hoffe in Bälde über den Erfolg der begonnenen Versuche berichten zu können.

Neuchâtel. Chemisches Laboratorium der Akademie.

56. A. Goske: Carbazol aus Thiodiphenylamin.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Nach Mittheilungen von Bernthsen²⁾ bleibt das Thiodiphenylamin beim Destilliren über glühenden Zinkstaub theilweise unverändert, theilweise verwandelt es sich in Diphenylamin. Carbazol scheint unter solchen Umständen nicht zu entstehen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 142 ff.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 85.

Dagegen geht, nach Resultaten des Hrn. Chr. Ris¹⁾ im hiesigen Laboratorium, das Thio- β -dinaphtylamin beim Erhitzen mit überschüssigem Kupfer in das β -Dinaphtylcarbazol über.

Hr. Prof. Merz veranlasste mich, die Entschwefelung auch des Thiodiphenylamins mit Kupfer, behufs der Gewinnung von Carbazol, zu versuchen.

Das von mir angewandte Thiodiphenylamin zeigte den normalen Schmelzpunkt 180—181°. Es wurde mit frisch reducirtem Kupfer in grossem Ueberschuss vermischt und dann eine Zeit lang am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man operirt am besten in einer aufrechtstehenden Glasbirne, durch die ein langsamer Strom von Leuchtgas gebildet wird. Für 10 g der Thioverbindung waren etwa zwei Stunden zur vollständigen Entschwefelung hinreichend, und selbst schon nach einstündigem Kochen enthielt der flüchtige Theil der Reaktionsmasse nur sehr wenig Schwefel. Ich habe das flüssige Product vom Kupfer und Schwefelkupfer abdestillirt; seine Menge betrug constant 60 pCt. vom Gewichte des Thiodiphenylamins anstatt theoretisch verlangter 84 pCt. Das Destillat wurde zum Zwecke der Reinigung nochmals destillirt, wobei es fast vollständig in den Grenzen von 335—340° überging; in der Retorte fand sich wenig Kohle.

Das so erhaltene Präparat, ein gelblichgrauer, krystallinischer Körper, dessen Quantität etwa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute betrug, lieferte schon bei einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol eine analysenreine Substanz. Sie bestand aus weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 238° des Carbazols.

Auch ergab ihre Verbrennung folgende auf diesen Körper, $C_{12}H_9N$, stimmende Werthe:

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 86.23 | 86.45 pCt. |
| Wasserstoff | 5.39 | 5.58 „ |

Dass Carbazol vorlag, bewies auch die Pikrinsäureverbindung, welche ich nach dem Vorgange von Graebe und Glaser²⁾ durch Lösen des Körpers mit Pikrinsäure in einem Gemenge von Toluol und Xylol dargestellt habe; sie zeigte die charakteristischen rothen Nadeln der Carbazol-Pikrinsäure, sowie den angegebenen Schmelzpunkt (181°).

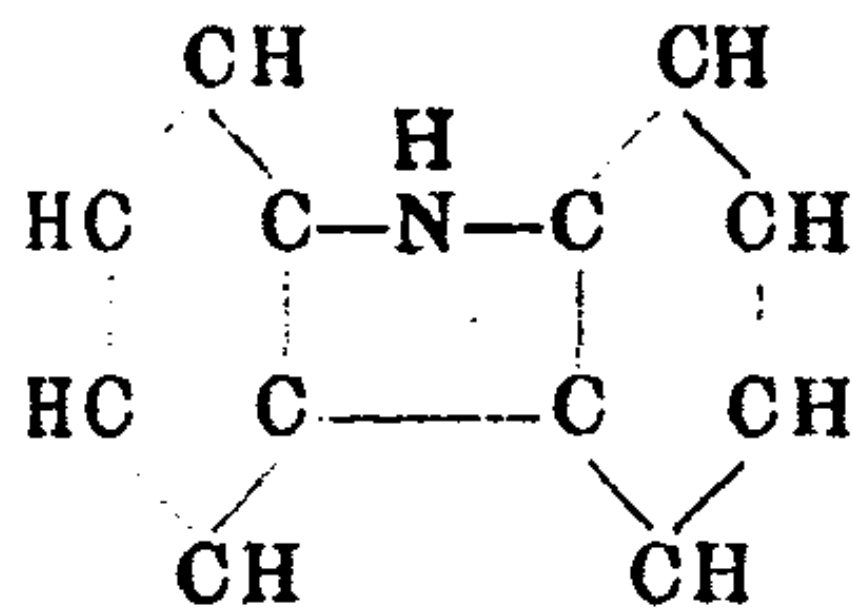
Somit steht fest, dass bei der Entschwefelung des Thiodiphenylamins durch Kupfer Carbazol gebildet wird.

Diese Bildungsweise hat ein um so erheblicheres Interesse, als Bernthsen das Thiodiphenylamin in jüngster Zeit aus Brenzcatechin

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2242.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 345.

und *o*-Amidophenylmercaptan dargestellt hat¹⁾, und sich nunmehr zuverlässig ergibt, dass auch das Carbazol den Orthoverbindungen angehört, im Sinne nachstehender Formel:



Ob nicht das Thiodiphenylamin seinen Schwefel gegen andere Elemente oder geeignete Radicale auszutauschen vermag, soll noch untersucht werden.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

57. F. Urech: Bemerkungen zur Formulierung des Einflusses der Reaktionsproducte auf die Reaktionsgeschwindigkeitsconstante.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Bis jetzt ist der Einfluss von einem Reactionssystem zum Voraus zugesetzten nicht chemisch eingreifenden Substanzen auf die Geschwindigkeitsconstante genauer bestimmt und formulirt worden, z. B. von Salz- und vermehrtem Säurezusatz bei der Inversion von Biosen (Spohr). Dass nun ebensogut wie zugesetzte Substanzen auch die im Verlaufe der Reaction entstehenden Producte in manchen Fällen influiren können, ist einleuchtend, hier muss dann aber der beschleunigende Einfluss ein successive zunehmender, entsprechend der successiven Zunahme der Producte sein. Ein Beispiel hierfür bietet die Bromirungsgeschwindigkeit der Fettsäuren²⁾, deren serielle numerischen Versuchswerthe sich nicht der hier zunächst angezeigten Normalgeschwindigkeitsformel

$$k = \log \text{nat.} \left(\frac{u_0 v}{v_0 u} \right) \frac{1}{t}$$

fügen, der Einwirkungcoefficient wächst im Verlaufe der ganzen Reaction. Combinirt man hingegen diese Formel mit dem Ausdrücke

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3255.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 531.

der je entstandenen Bromwasserstoffsäurequantität, so lässt sich bei einigen Säuren nahezu für die totale Reaktionsdauer, bei anderen wenigstens für grössere Abschnitte ein constanter Zeitcoefficient erhalten. So gaben die hier unter M (= in Reaction getretene Procente Brommoleküle) stehenden, bis jetzt noch nicht publicirten Werthe einer Versuchsserie mit reiner Isobutylameisensäure mittelst der Gleichung

$$k = \log \left(\frac{u_0^v}{v_0 u} (\bar{u})^x \cdot \frac{1}{t} \right)$$

folgende nahe übereinstimmende Werthe für $\log k$. (Es bezeichnet \bar{u} die zur Zeit t vorhandene Bromwasserstoffsäure.)

| | | | | | | | | |
|----------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t | = 72 | 145 | 160 | 175 | 210 | 255 | 265 | 375 |
| M | = 9.16 | 35.12 | 39.91 | 53.56 | 60.46 | 80.21 | 82.34 | 91.00 |
| $\log k$ | = 2.625 | 2.654 | 2.616 | 2.655 | 2.605 | 2.655 | 2.658 | 2.640 |

Eine tiefere Ueberlegung führt gleich darauf, dass der Functionsausdruck $(\bar{u})^x$ ein summatorischer Ausdruck sein muss, der auch den Einfluss der gleichzeitig in äquivalenter Menge mit Bromwasserstoff entstehenden bromirten Fettsäure in sich einschliesst, also aus

$$(\bar{u})^q \cdot (\bar{v})^p = (\bar{u})^{p+q} = (\bar{u})^x$$

entstanden ist. Weiter liegt kein zwingender Grund vor, nicht annehmen zu dürfen, dass auch die Ingredientien ihrer Abnahme entsprechend influiren, so dass der Functionsausdruck dann $\left(\frac{\bar{u}}{u^m v^r} \right)^x$ lautet.

Hiernach lässt sich dann der in diesen Berichten XIX, 1705 aufgestellte gemeinsame Ausdruck für chemische Reaktionsgeschwindigkeit in folgender Weise erweitern, um ihm eine grössere Anwendbarkeit zu geben:

$$k = \log \left[\frac{u_0}{v} \left(\frac{u' + \sum_0^{\infty} \Delta u'}{u'_0 + \sum_0^{\infty} \Delta u'} \right) \frac{1}{t} \cdot \frac{(\bar{u})^x}{u^m (u' + \sum_0^{\infty} \Delta u')^r} \right]$$

Die Entwicklung des Algorithmus, mittelst welchem sich durch Einführung von sechs einer Serie entnommenen Versuchswerthe in drei aufgestellte Gleichungen die Werthe x , m und r berechnen, will ich hier weglassen.

Für wässrige Reactionssysteme hat man den Einfluss von Salzsäure und anderen Zusätzen auf die Geschwindigkeitsconstante als in Proportionalität mit dem elektrolytischen Leitvermögen der Concentration dieser Zusätze gefunden, und obschon hier bei der Bromirung wasserfreie Mischungen von Substanzen vorliegen, die für sich kein elektrolytisches Leitvermögen zeigen, so ist ein solches doch für ihre Mischung möglicherweise vorhanden, wodurch die Functionformel speciell die Functionsexponenten eine rationelle Bedeutung erlangen,

statt bloss empirischer Werth zu bleiben. Die Bedeutung des Exponenten x kann aber auch noch von anderer Natur sein, es sind Anhaltspunkte vorhanden¹⁾, eine mit zunehmender Menge Bromwasserstoff stattfindende Zunahme des Contactes zwischen Brom und Fettsäure, annehmen zu dürfen, eines Contactes, der nach einer Potenz der Bromwasserstoffmenge auf die Geschwindigkeitsconstante influirt. [Bei dieser Gelegenheit will ich anführen, dass bei der Bromirung von Estern²⁾, wobei nur unerheblich Bromwasserstoff frei wird, da dessen Bestandtheile sich auf die Componenten des zu bromirenden Esters vertheilen, unter Alkohol und organischer Bromsäurebildung, die Geschwindigkeitscurven sich auch dem Habitus derjenigen für die Normalformeln nähern, und nicht die abweichende Form für die beschleunigte Reaction bei Bromirung der Fettsäuren zeigen.]

In stark verdünnten wässrigen Lösungen erreicht der Einfluss der entstehenden Producte auf die Reactionsgeschwindigkeitsconstante einen gegenüber dem durch die einfache Normalformel bestimmten Geschwindigkeitsverläufe sehr geringen Werth, es genügt deshalb schon letztere Formel:

$$\log \left(\frac{u_0 v}{v_0 u} \right) \frac{1}{t} = k$$

den Versuchswerthen³⁾. Es wird aber auch eine Compensation stattfinden zwischen der Zunahme der zunehmenden Producte und der gleichzeitigen Abnahme des Einflusses der abnehmenden Ingredientien. Wenn bei concentrirten Reactionssystemen oder selbst bei vollständiger Abwesenheit von Lösungswasser die einfache Normalformel Anwendung hat, so ist dies ebenfalls durch Compensationen bedingt, ein Beispiel hierfür bietet die Esterificationsgeschwindigkeit, deren Versuchswerthe bekanntlich zuerst die Normalgeschwindigkeitsformel für bimoleculare Reactionen in einfachster Gestalt ergeben hat.

¹⁾ Hell, Diese Berichte XII, 735.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1687.

³⁾ Reicher, Liebig's Annal. Bd. 228, p. 257.

Tübingen, im Januar 1887.

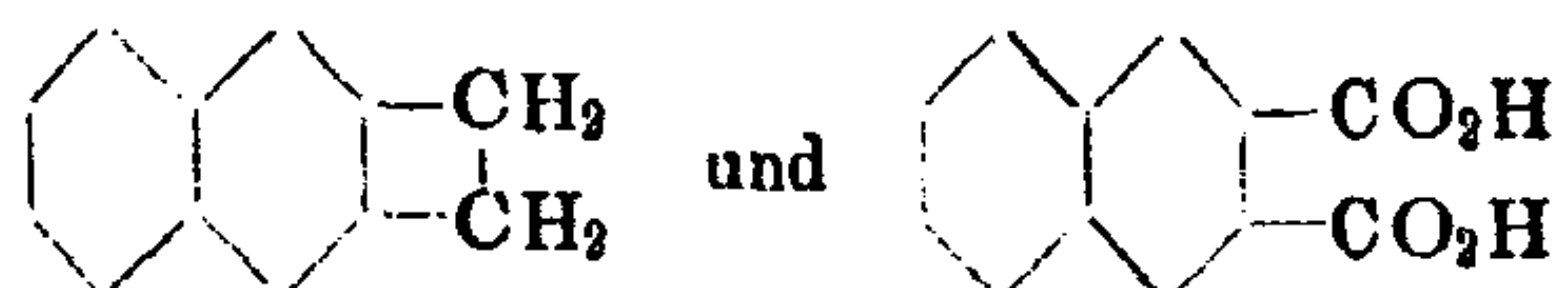
58. Eug. Bamberger und M. Philip: Ueber die Constitution des Acenaphtens und der Naphtalsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. k. Akad. der Wissensch. in München.]

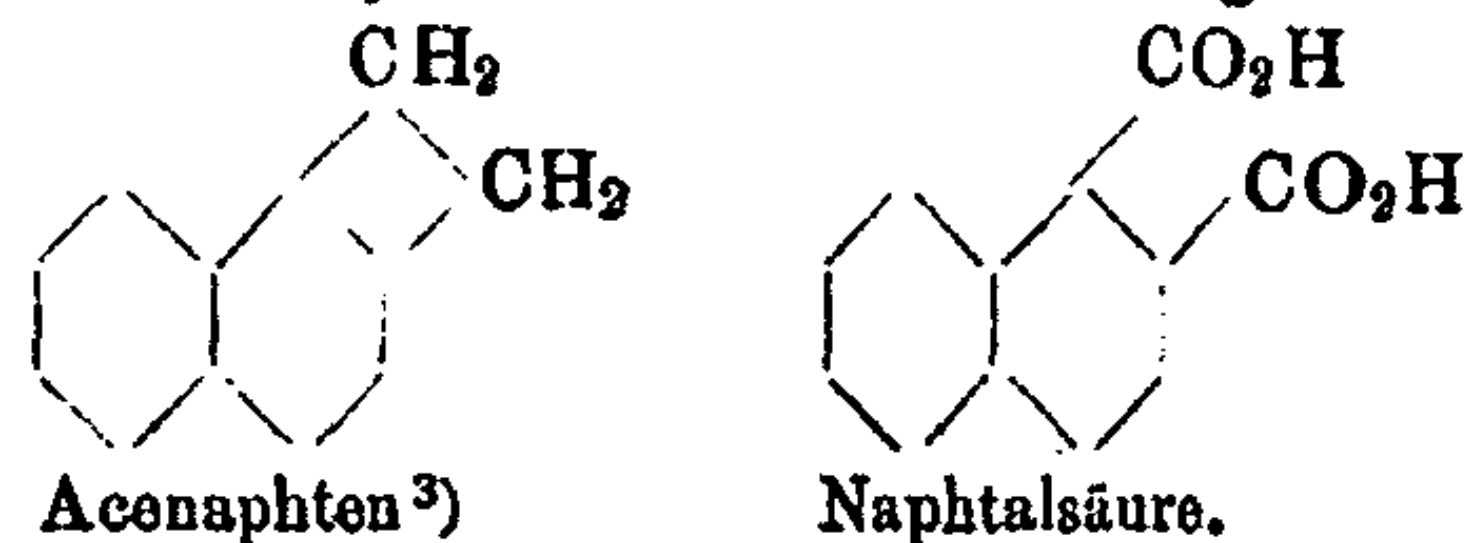
(Eingegangen am 28. Januar.)

Im Verlauf unserer Arbeiten über das Pyren ergab sich die Nothwendigkeit, diestellungsfrage der Naphtalsäure, welcher wir bei der Oxydation des Pyrenketons begegneten, durch entscheidende Versuche zu lösen; wir geben im Folgenden die Resultate unserer Untersuchung:

Die Naphtalsäure ist von Behr und van Dorp¹⁾ bei Gelegenheit der Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Acenaphtens $C_{12}H_{10}$ aufgefunden worden. Die Pyrogenese dieses Kohlenwasserstoffs aus Aethylnaphtalin, welche Berthelot kennen lehrte, führte für das Acenaphten zu der wohl niemals in Zweifel gezogenen Formel $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} >$. Die Stellung der beiden in demselben functionirenden Methylengruppen und daher auch diejenige der Carboxyle in der Naphtalsäure — beide Fragen sind ja durch Behr und van Dorp's Versuche identisch geworden — ist vor kurzer Zeit zum ersten Mal Gegenstand kritischer Beleuchtung geworden. Terrisse²⁾ machte mit Recht darauf aufmerksam, dass für die übliche Annahme, nach welcher die Constitution des Acenaphtens und der Naphtalsäure durch die Schemata



ausgedrückt zu werden pflege, experimentelle Anhaltspunkte gänzlich fehlen. Berthelot's Synthese des Kohlenwasserstoffs aus Aethylnaphtalin, das wohl sicher der α -Reihe angehört habe, führe vielmehr in Verbindung mit zahlreichen Reactionserscheinungen, welche die Naphtalsäure als Orthoderivat charakterisiren, zu der Formel eines $\alpha_1\beta_1$ -Substituenten, so dass folgende schematische Formulirung die Constitution beider Körper am treuesten wiedergebe:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 266.


²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 142.

³⁾ Trotzdem stellt Beilstein in der neuesten Auflage seines Handbuchs die ältere und die Terrisse'sche Acenaphtenformel als gleichberechtigt nebeneinander.


Die Argumentation von Terrisse, vor wenigen Jahren noch durchaus berechtigt, ist, vom Standpunkt unsrer heutigen Kenntnisse betrachtet, nicht mehr einwurfsfrei.

Ekstrand hat in seinen vortrefflichen Arbeiten über Nitronaphtoesäuren zum ersten Male erkannt, dass die $\alpha_1 - \alpha_1$ -Derivate des Naphtalins dieselben Functionen besitzen, welche wir bisher nur an Orthosubstituenten zu beobachten gewohnt waren. Er zeigte, dass die Nitronaphtoesäure vom Scmp. 215°, deren Constitution sicher dem

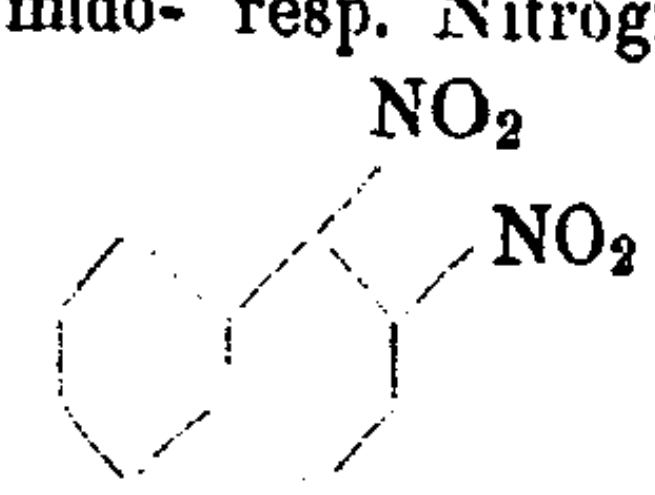


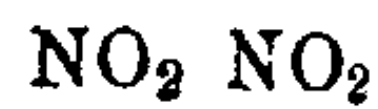
Schema  (= $\alpha_1 \alpha_1$) entspreche, bei der Reduction eine Amidosäure liefere, welche spontan in ihr inneres Anhydrid, das



sogenannte Naphtostyryl  überzugehen vermag. Im Lichte

dieser Thatsache verliert auch, wie Ekstrand hervorhebt, die Beobachtung, dass das aus β -Dinitronaphtalin (F. P. 170°) erhaltene Diamidonaphtalin Benzaldehyd gegenüber ein den Orthodiaminen analoges Verhalten zeige — eine Beobachtung, welche Ladenburg¹⁾ veranlasste, dasselbe der $\alpha_1 \beta_1$ -Reihe einzufügen — ihre stellungsbeweisende Kraft; diese Erscheinung befinde sich vielmehr in vollkommener Uebereinstimmung mit anderen Reactionen, aus welchen die $\alpha_1 - \alpha_1$ -Stellung jener zwei Amido- resp. Nitrogruppen eindeutig

hervorgehe; das frühere Schema  sei also durch

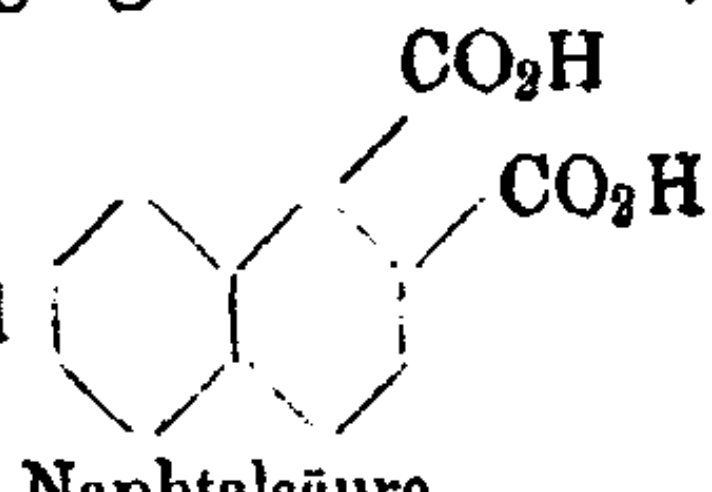


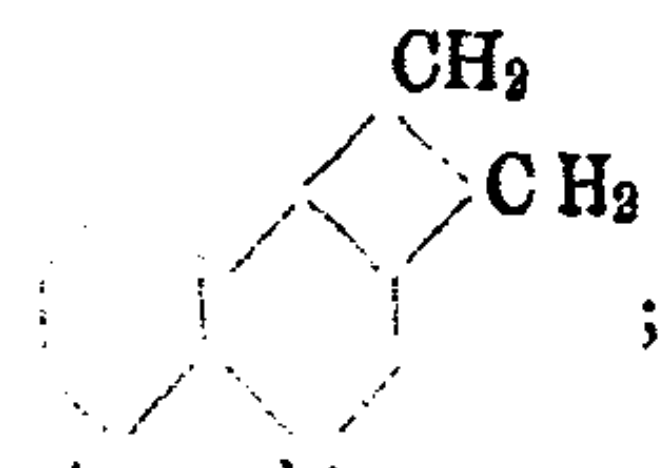
zu ersetzen.

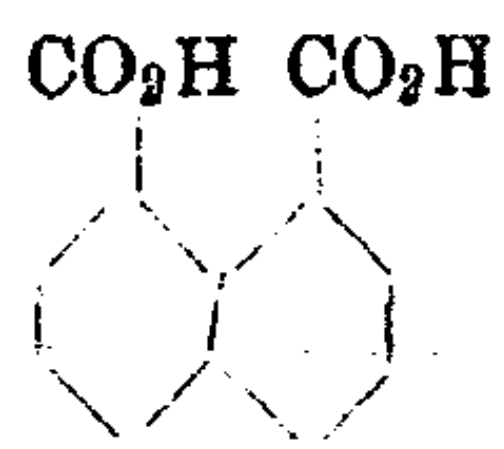
Infolge dieser wichtigen Arbeiten Ekstrand's ist eine erneute Discussion der Formel der Naphtalsäure (und des Acenaphtens) unvermeidlich geworden. Bedingung für dieselbe ist, dass sie zwei Thatsachen zum Ausdruck bringt: erstens die α -Stellung eines Carboxyls, welche sich aus der Natur des dem Acenaphten und damit der Naphtalsäure zu Grunde liegenden Aethylnaphtalins mit Nothwendigkeit ergibt; zweitens die Orthofunctionen der beiden Säuregruppen. Zur Zeit

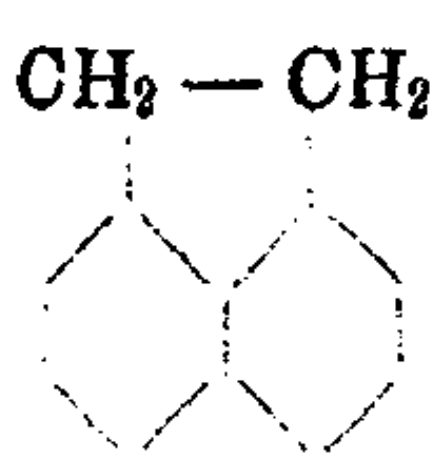
¹⁾ Diese Berichte IX. 1650.

der Terrisse'schen Arbeit genügte diesen Bedingungen nur die eine,

bereits von diesem Forscher aufgestellte Formel  Naphhtalsäure

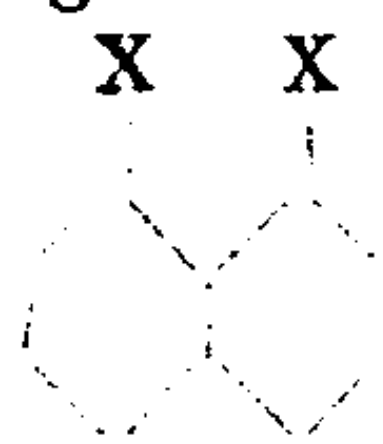
resp.  Acenaphten ; heute — wo wir den Begriff der Ortho-

stellung erweitern müssen — stellt sich ihr die folgende 

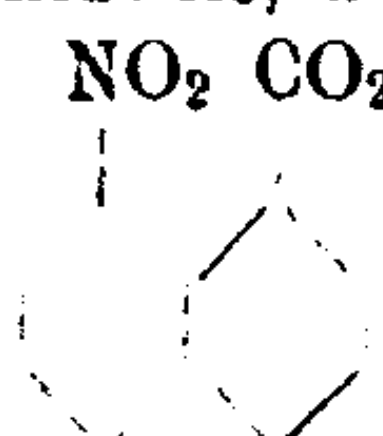
resp.  gleichberechtigt zur Seite.

Zwischen beiden konnte nur das Experiment entscheiden.¹⁾

Uns schien der synthetische Weg der geeignetste: gelang es, einen sicher als $\alpha_1 - \alpha_1$ -Derivat erkannten Naphtalinabkömmling mit Hilfe von Methoden, welche die Annahme einer Atomumlagerung (ausschliessen, in Naphtalsäure überzuführen, so war für diese — und damit zugleich auch für das Acenaphten — die von uns aufgestellte

Formel  mit der in unserer Wissenschaft zur Zeit erreichbaren Schärfe bewiesen.

Eine diesen Bedingungen genügende Substanz bot sich uns in der verhältnissmässig leicht zu gewinnenden Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt 215° dar, von welcher Ekstrand²⁾, ihr Entdecker — sich zum Theil auf eigene, zum Theil auf ältere Arbeiten Atterberg's³⁾ stützend — nachwies, dass sie der $\alpha_1 - \alpha_1$ -Reihe angehöre, also durch

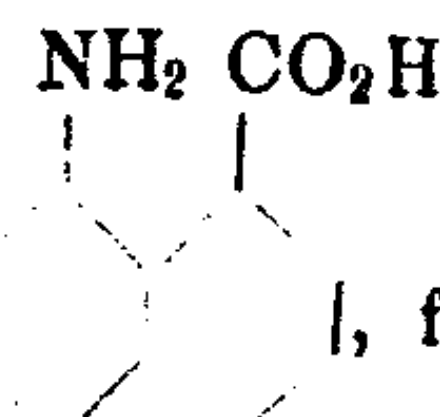
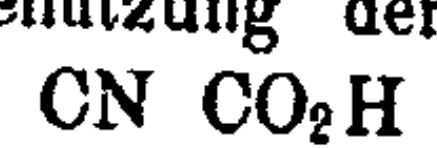
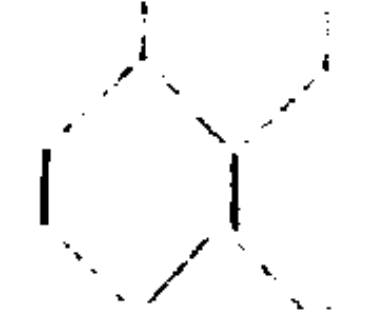
das Schema  wiederzugeben sei.

¹⁾ Hrn. Dr. Ekstrand sei auch an dieser Stelle für die Bereitwilligkeit herzlich gedankt, mit welcher er die Bearbeitung dieser sein Experimentalgebiet so nahe streifenden Frage gestattete. Bamberger.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2881.

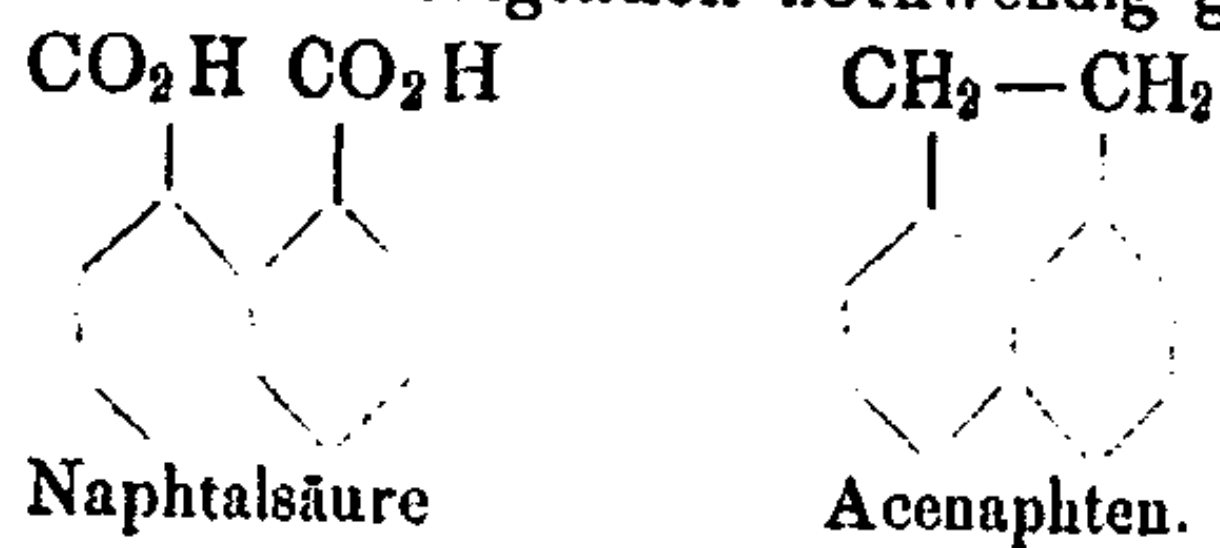
³⁾ Diese Berichte IX, 1732.

Wir reducirten die Säure nach Ekstrand's Vorgang zu der ent-

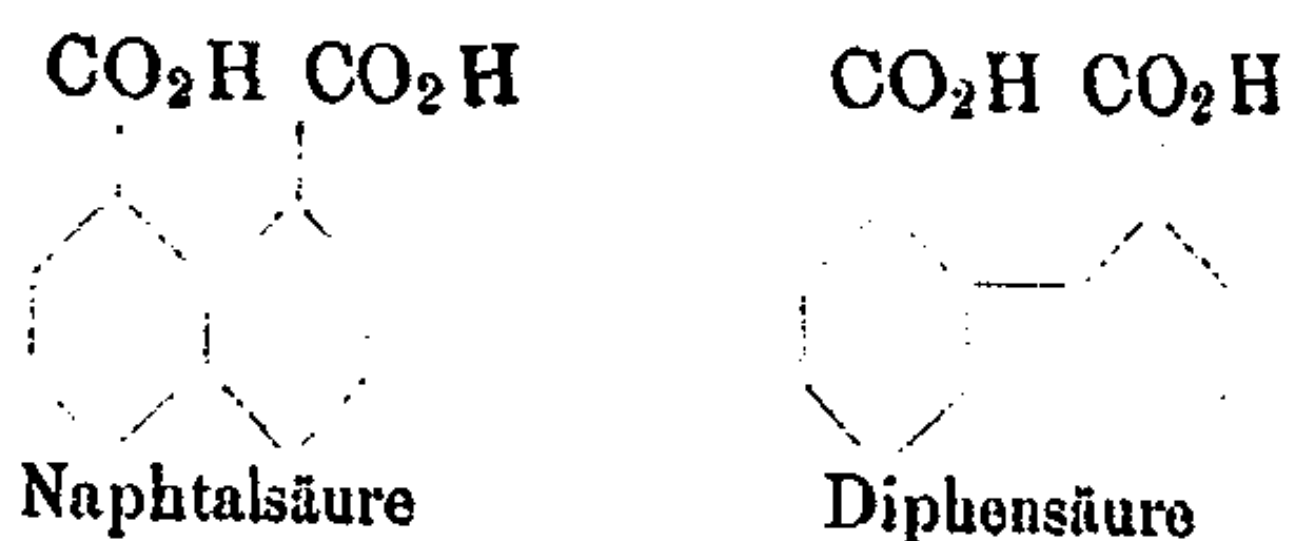
sprechenden Amidosäure , führten diese in die Diazoverbindung und die letztere mit Benutzung der Sandmeyer'schen  Reaction in die Cyannaphtoösäure  über. Durch Verseifung

der Cyangruppe entstand aus dieser eine Naphtalindicarbonsäure, welche sich in jeder Beziehung identisch mit der von Behr und van Dorp aus Acenaphten und von uns aus Pyren erhaltenen Naphtalsäure erwies.

Damit ist die Zugehörigkeit der Naphtalsäure und — infolge ihrer genetischen Beziehungen zum Acenaphten — auch die Zugehörigkeit des Acenaphtens zur $\alpha_1 - \alpha_1$ -Reihe erkannt und der Ersatz der früheren Formeln durch die folgenden nothwendig geworden:



Mit diesem Nachweis ist die Thatsache, dass den $\alpha_1 - \alpha_1$ -Kohlenstoffatomen des Naphtalinmoleküls Orthofunktionen eigenthümlich sind, an einem neuen Beispiel bestätigt worden und es ergibt sich — namentlich im Hinblick auf die der Naphtalsäure in gewissem Sinne analog gebaute Diphensäure, welche ebenfalls mit den Orthokörpern die Fähigkeit der Anhydrid- und Imidbildung¹⁾ theilt, ohne im Sinne der bisherigen Anschauungsweise in Wirklichkeit ein Orthokörper zu sein:



— es ergibt sich die Nothwendigkeit, den Begriff der Orthostellung zu erweitern, sobald wir das Gebiet des einfachen Benzolmoleküls mit demjenigen aus combinirten Benzolkernen zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe vertauschen. Eine in diesem Sinne erweiterte

¹⁾ Das Imid der Diphensäure hat Hr. Dr. Philip kürzlich dargestellt; er wird darüber selbst nächstens berichten.

Definition der Orthostellung zu geben, wird erst möglich sein, wenn unsere Kenntniss vom Verhalten der Derivate complicirterer Kohlenwasserstoffe auf breiterer Grundlage ruht, als es heute der Fall ist.

Immerhin scheint es uns angezeigt, die $\alpha_1 - \alpha_1$ -Stellung im Naphtalinmolekül, welche durch besondere Eigenschaften ausgezeichnet ist, auch durch besondere Bezeichnung hervorzuheben; wir schlagen für dieselbe das Präfix »Peri« vor und bezeichnen beispielsweise die Naphtalsäure im Folgenden als Peri-Naphtalindicarbonsäure¹⁾.

Auf dem Wege, welcher uns zur Synthese der Naphtalsäure führte, haben wir einige Erfahrungen gesammelt, welche in Kürze vorangeschickt werden mögen.

Darstellung der α -Naphtoëssäure.

Als Ausgangsmaterial diente uns α -Naphtonitril, welches wir aus α -Diazonaphtalinchlorid mittels Cyankupfer-Cyankalium bereiteten. Bei der Destillation im Dampfstrom geht es als bald erstarrendes Oel über, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol die Form silberweisser, büschelförmig angeordneter platter Nadeln vom Schmelzpunkt 37° annimmt. Diese Methode entspricht auch beim α -Naphtylamin den Anforderungen einer guten Darstellungsweise²⁾.

Die Verseifung des Nitrils zur Säure suchten wir anfangs durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (mit ein Viertel ihres Volums Wasser verdünnt) auf $140 - 150^\circ$ zu bewerkstelligen; diese Methode ist aber nicht empfehlenswerth, weil circa 50 pCt. in lösliche Sulfo-säuren übergeführt werden, während der Rest theils als α -Naphtoëssäure, theils als α -Naphtoëamid gewonnen wird. Das Amid (Stickstoff berechnet 8.18 pCt.; gefunden 8.26 pCt.) erhielten wir (Hofmann beschreibt es als feine weisse Krystallnadeln) aus Alkohol in silberweissen, atlasglänzenden grossen Tafeln vom Schmelzpunkt 202° ³⁾,

¹⁾ Die Periderivate zeigen die Functionen der Orthoderivate in noch viel ausgeprägterem Maasse als diese selbst. Das ergiebt ein Vergleich der Peri-Amidonaphtoëssäure mit der Anthranilsäure, der Naphtalsäure mit der Phtalsäure, der Naphtalintetracarbonsäure, (von welcher wir nächstens zeigen werden, dass sie ein Di-Peri-Derivat ist) mit der Pyromellithsäure. Letztere liefert, wie wir uns überzeugten, unter den gleichen Bedingungen wie die Naphtalintetracarbonsäure kein Imid.

²⁾ Den HH. Landshoff und Meyer, chemische Fabrik Grünau bei Berlin, bin ich für liberalste Ueberlassung verschiedener Naphtalinpräparate zu warmem Dank verpflichtet. In Verlauf der Arbeit wurde übrigens das Naphtonitril von Schuchardt in Görlitz in sehr reinem Zustande käuflich bezogen.

Bamberger.

³⁾ Die Angabe von Hofmann (244⁰), die auch in manche Lehrbücher übergang, beruht — worauf schon Leone (Diese Berichte XVII, Ref. 583) aufmerksam machte — auf einen Druckfehler; diejenige von Rakowski, welcher 128° angiebt (Diese Berichte V, 319), auf einem Irrthum.

über welches Herr Professor Groth uns folgende Angaben freundlichst zur Verfügung stellte:

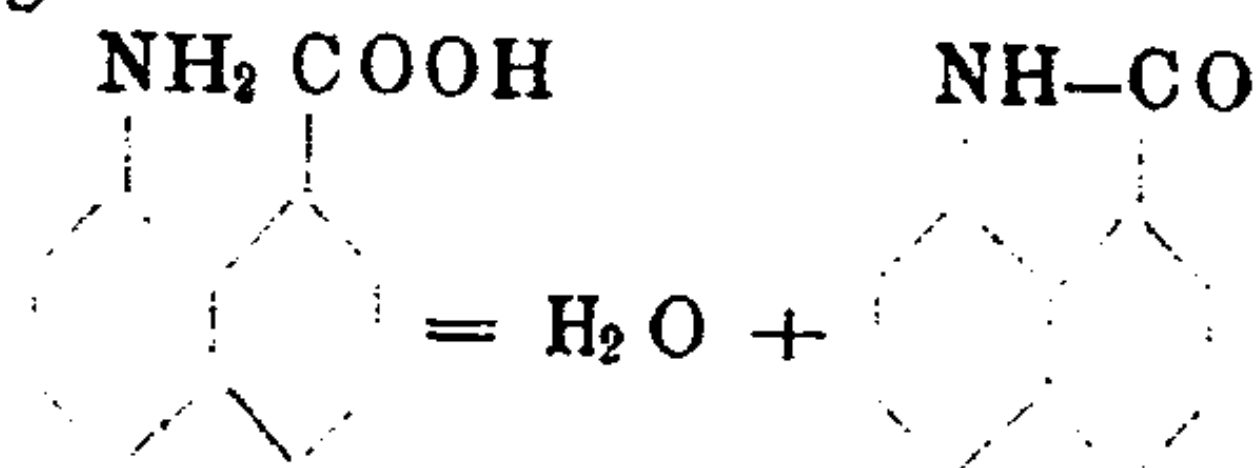
»System: monosymmetrisch.

»Aeusserst dünne, rechteckige Tafeln nach dem Orthopinakoïd, auf welchem eine optische Achse fast senkrecht austritt. Achsenebene: Symmetrieebene. Die senkrechten und horizontalen Randflächen nicht messbar. Die Tafeln sind verlängert in der Verticalachse.«

Als geeignetste Verseifungsmethode bewährte sich uns das schon von Merz und Mühlhäuser angewandte Erhitzen des Naphtonitrils mit alkoholischem Natron auf 160°; verwendet man auf 12 g Nitril 7.5 g Natriumhydrat (Merz und Mühlhäuser nahmen 12 g) und 55 ccm 90 procentigen Sprit, so findet man — ohne dass das Zerspringen der Röhren zu befürchten ist — nach dem Erkalten einen Krystallbrei von α -naphtoësaurem Natrium, der sich bis auf Spuren von Naphtoëamid leicht in Wasser auflöst. Die durch Zusatz einer Mineralsäure gefällte Naphtoësäure wird auf einem Colirtuch gesammelt, ausgewaschen und ist für die folgenden Zwecke hinreichend rein.

Darstellung der Peri-Amidonaphtoësäure und des Naphtostyrils.

Durch geeignetes Nitriren von α -Naphtoësäure entstehen — wie Ekstrand gefunden hat — zwei isomere Nitronaphtoësäuren, deren eine (Schmp. 239°) nach Ekstrand's Nachweis der α_1 — α_2 -Reihe, und deren andere (Schmp. 215°) der Peri-Reihe einzufügen ist. Die letztere, welche wir als Ausgangspunkt zur Synthese der Naphtalsäure benutzen, geht durch Reduction in die Peri-Amidonaphtoësäure über, welche sich spontan in ihr inneres Anhydrid, das Naphtostyryl, umzuwandeln vermag:



Nach unseren Erfahrungen kann das directe Nitirungsproduct der α -Naphtoësäure zur Darstellung der Peri-Amidonaphtoësäure resp. des Naphtostyrils benutzt werden, ohne dass eine nach Ekstrand's Angaben durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol zu erreichende Trennung der Isomeren zuvor nöthig wäre. Man versetzt die concentrirte Lösung des Gemenges der Nitronaphtoësäuren so lange mit Eisenvitriollösung, als der entstehende Niederschlag sich noch nach einigem Stehen rostbraun färbt und scheidet durch Zusatz von Salzsäure zum Filtrat ein Gemenge der beiden salzsauren Amidonaphtoësäuren aus. Kocht man nun nach hinreichendem Wasserzusatz auf, so wird die fast farblose Lösung gelb und beim Erkalten krystallisirt

das Naphtostyryl als ein Gewirr strohgelber, haarfeiner Nadeln aus, während die α_1 - α_2 -Amidonaphtoësäure als salzsaures Salz in Lösung bleibt. Nach dem Auswaschen mit verdünnter Soda und Wasser zeigt das Naphtostyryl den Schmelzpunkt 178° und ist — wie auf Grund einer Analyse (Stickstoff berechnet 8.28; gefunden 8.6 pCt.) festgestellt wurde — chemisch rein; Ekstrand findet den Schmelzpunkt $178-179^\circ$.

Die Umwandlung des Naphtostyryls in die zugehörige Peri-Amidonaphtoësäure gelingt leicht durch Lösen desselben in kochender Natronlauge und Zusatz von Salzsäure zur erkalteten Flüssigkeit; dabei scheidet sich das Chlorhydrat der Perisäure fast quantitativ als weisser, aus Nadeln bestehender, in Salzsäure schwer löslicher Krystallbrei aus; geschieht dagegen der Zusatz der Salzsäure zu der noch heissen Alkalilösung, so krystallisirt wieder Naphtostyryl aus — bisweilen mit sehr wenig salzsaurer Peri-Amidosäure vermengt, welche leicht durch Sodalösung entfernt werden kann.

Synthese der Naphtalsäure.

5.6 g (1 Molekül) salzsaure Peri-Amidonaphtoësäure werden mit 7.2 g (1 Molekül) krystallisirter Soda und 1.9 g (1 Molekül) Natriumnitrit in kaltem Wasser gelöst und die Mischung in 2.5 g concentrirte Schwefelsäure, die mit ihrem zehnfachen Volum Wasser verdünnt ist, tropfenweis unter Eiskühlung eingetragen. Die klare, bräunlich gefärbte Diazonaphtoësäurelösung wird nun nach viertelstündigem Stehen langsam zu einer siedenden Lösung von 6.4 g Kupfervitriol und 7 g 96 procentigem Cyankalium unter beständigem Umschütteln hinzugegeben. Jeder Tropfen erzeugt einen röthlichen Niederschlag, der sofort wieder verschwindet. Die Flüssigkeit wird bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (circa 6 Stunden) gekocht, mit Salzsäure versetzt und der dadurch erzeugte braune, flockige Niederschlag, welcher die von uns nicht isolirte Cyannaphtoësäure enthält, solange zur Verseifung der Cyangruppe mit Kalilauge gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht.

Die dunkelrothbraune Lösung wird filtrirt und zuerst mit Essigsäure, dann mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt; beide Säuren scheiden braune, amorphe Flocken ab, in welchen bereits ein Theil der Naphtalsäure enthalten ist. Man scheidet dieselbe daraus am besten in Form ihres Imids ab, indem man den Niederschlag einige Zeit mit Ammoniak kocht; beim Erkalten scheidet sich dann Naphtalimid als krystallinisches schweres Pulver ab, das durch Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt wird. Ueberlässt man nun die von dem Säureniederschlag abfiltrirte und mit weiteren Mengen Salzsäure versetzte Flüssigkeit der Ruhe, so scheiden sich nach einigem Stehen feine, wollige, schwach gelblich gefärbte Nadelchen aus, welche mehrerer Tage zu ihrer voll-

ständigen Abscheidung bedürfen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol nehmen sie die Form langer, weisser, haarfeiner Nadeln von prächtigem Seidenglanz an, welche bei 265—266° schmelzen. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak verwandeln sie sich in ein in weissen Nadeln krystallisirendes Imid, das sich unzersetzt in Alkalien löst und durch Säuren wieder ausgeschieden wird. Mit Resorcin erhitzt, geben sie Fluoresceinreaction genau wie Phtalsäure.

Löst man sie in Natronlauge und setzt zu der genau neutralisirten Flüssigkeit Chlorbaryum, so fällt — wenn die Lösung nicht zu verdünnt war — ein schwer lösliches Baryumsalz nieder, welches aus siedendem Wasser umkrystallisirt in silberweissen, glänzenden Blättchen erhalten wird, deren Formel $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{C} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ba} + H_2O$ entspricht.

Die angeführten Eigenschaften charakterisiren die aus Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt 215° erhaltene Peri-Naphtalindicarbon-säure unzweifelhaft als Naphtalsäure.

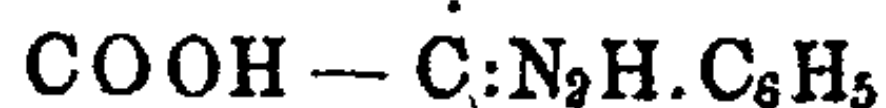
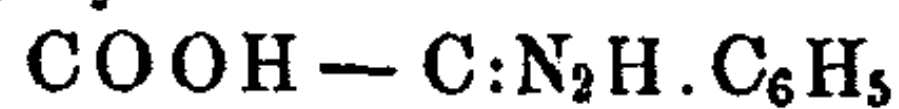
Zum Ueberfluss haben wir den Krystallwassergehalt im Baryumsalz und den Stickstoff im Imid bestimmt:

| | |
|--|-----------|
| Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{C} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ba} + H_2O$ | Gefunden |
| H ₂ O 4.87 | 4.39 pCt. |
| Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{C} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NH}$ | Gefunden |
| N 7.11 | 7.6 pCt. |

59. Julius Tafel: Ueber die Reduction der Diphenylhydrazindioxyweinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 28. Januar.)

In dem Diphenylhydrazinderivate der Dioxyweinsäure¹⁾:



lassen sich successive beide Hydrazingruppen reduciren und man gelangt neben Anilin zu Substanzen, denen ihrer Bildung gemäss folgende Formeln zukommen:



und



¹⁾ Diese Berichte XIX, Ref. 74.

Während der erste dieser beiden Körper, welcher als ein Phenylhydrazinamidderivat der Oxallessigsäure¹⁾ aufgefasst werden kann, weniger specielles Interesse beansprucht, war eine neue Gewinnungsweise und Untersuchung des letzteren, der Diamidobernsteinsäure, schon deshalb wünschenswerth, weil dieselbe vor ca. sechs Jahren von zwei Forschern auf wenig verschiedenen Wegen dargestellt, aber völlig verschieden beschrieben worden ist, ohne dass bisher eine genügende Aufklärung dieser Differenzen erfolgt wäre.

Die Diamidobernsteinsäure aus Dioxyweinsäure stimmt in allen Eigenschaften mit der von Theodor Lehrfeld²⁾ beschriebenen Verbindung überein, welche derselbe aus Bibrombernsteinsäure und Ammoniak erhielt und ist ganz verschieden von dem Körper, welchen Claus und Helpenstein³⁾ durch Verseifung des Einwirkungsproductes von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäureester dargestellt haben.

Claus hat später in Gemeinschaft mit Tenner⁴⁾ die Versuche Lehrfeld's wiederholt und ist zu ganz anderen Resultaten gekommen. Er zog daher die Richtigkeit der Angaben des letzteren in Zweifel und ist dies wohl der Grund, warum dieselben in die zweite Auflage des Beilstein'schen Handbuches, sowie in verschiedene Lehrbücher nicht übergegangen sind.

Die Angriffe des Hrn. Claus werden durch meine Resultate hinfällig. Die Versuche von Claus, Helpenstein und Tenner habe ich nicht wiederholt und bin daher nicht im Stande, über die Beziehungen des von ihnen beschriebenen Körpers zur Diamidobernsteinsäure etwas auszusagen.

Phenylhydrazinamidooxallessigsäureanhydrid.

Diphenylhydrazindioxyweinsäure löst sich in Alkali mit intensiv gelbrother Farbe auf. Diese Lösung wird unter guter Kühlung mit kleinen Portionen Natriumamalgam so lange geschüttelt, bis eben Entfärbung eingetreten ist. Die durch Abscheidung von Anilin trübe gewordene Flüssigkeit wird nun rasch in die zehnfache Menge verdünnter Schwefelsäure gegossen, welcher ziemlich viel schweflige Säure zugesetzt wird. Sofort oder nach wenigen Minuten scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welcher rasch filtrirt und mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Aether gewaschen wird. Trotz aller Vorsicht färbt sich derselbe stets mehr oder weniger braun.

Versuche, den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, schlugen fehl, weil er von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwer auf-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3225.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1817.

³⁾ Diese Berichte XIV, 626.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 1848.

genommen wird und diese Lösungen sich an der Luft sehr rasch dunkel färben. Die Lösung in Alkali nimmt beim Schütteln mit Luft eine intensiv rothviolette Farbe an.

Eine Stickstoffbestimmung der ziemlich stark gebräunten, im Vacuum getrockneten Säure gab auf die Formel $C_{10}H_{11}N_3O_4$ stimmende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 17.72 | 17.57 pCt. |

Sie ist also wahrscheinlich

Phenylhydrazinamidooxalessigsäure.

Wird die unreine Substanz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so färbt sie sich grün und löst sich beim Erwärmen im Wasserbade ohne Gasentwicklung langsam auf, indem die grüne Farbe in eine schwach braune übergeht. Wird jetzt in verdünnte schweflige Säure gegossen und die Schwefelsäure zum Theil neutralisirt, so fallen schneeweiße, fettglänzende Blättchen aus, welche sich beim Waschen mit heissem Wasser, Alkohol und Aether nur ganz schwach bräunlich färben. Sie wurden bei 60° getrocknet.

| | Ber. für $C_{10}H_9N_3O_3$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 54.79 | 54.62 pCt. |
| H | 4.11 | 4.18 > |
| N | 19.18 | 18.89 > |

Der Körper ist also ein Anhydrid der Phenylhydrazinamidooxalessigsäure:



Er ist in heissem Wasser und in Aether unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton, etwas leichter in Chloroform und warmer, concentrirter Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure, sowie freie und kohlen-saure Alkalien, ferner Ammoniak nehmen die Substanz leicht auf. Die Lösungen färben sich an der Luft röthlich oder violett. Die Säure selbst wird bei längerem Liegen an der Luft braun.

Die alkalische Lösung der Substanz scheidet aus Fehling'scher Lösung bei gelindem Erwärmen Kupferoxydul ab. Quecksilberoxyd wird schon in der Kälte reducirt und erzeugt, ohne dass Gasentwicklung bemerkbar wird, eine intensiv orangerothe Färbung.

Die Entstehung des Phenylhydrazinamidooxalessigsäureanhydrids erinnert an die Bildung eines Chinizinderivates aus dem Oxalessig-ester von Wilhelm Wislicenus¹⁾. Demgemäss wäre die Substanz als eine Amidooxychinizincarbon-säure aufzufassen, wofür auch ihre

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3227.

stark reducirenden Eigenschaften sprechen. Ganz ähnliche hat nämlich, einer gefälligen Privatmittheilung nach, Ludwig Knorr bei anderen Amidochinizinen beobachtet.

Diamidobernsteinsäure,
 $\text{CHNH}_2\text{.COOH}$
 $\text{CHNH}_2\text{.COOH}$.

Wird die Reduction der alkalischen Lösung der Phenylhydrazindioxyweinsäure so lange fortgesetzt, bis diese sich beim Schütteln mit Luft nicht mehr rasch violett, sondern nur langsam braun färbt, so enthält die Flüssigkeit das Kalisalz der Diamidobernsteinsäure. Behufs Gewinnung grösserer Mengen der letzteren verfuhr ich folgendermaassen:

70 g der Phenylhydrazinverbindung wurden in 1 L Wasser und 17.5 g Aetznatron gelöst und nun bei 2 bis 4° 1600 g 2½ procentiges Natriumamalgam unter heftigem Schütteln in kleinen Portionen eingetragen. Nach je 100 g Amalgam wurde die zur Neutralisation des gebildeten Natrons nöthige Menge Salzsäure zugegeben. Schliesslich wurde noch mit 200 g Amalgam längere Zeit tüchtig geschüttelt. Die so erhaltene Lösung ist fast farblos, aber durch ausgeschiedenes Anilin getrübt, welches durch Ausschütteln mit Aether entfernt wird. Dabei ist leider kaum zu vermeiden, dass sich die Flüssigkeit durch Oxydation an der Luft dunkler färbt. Sie wird jetzt mit Salzsäure genau neutralisirt und unter Verschluss in der Kälte stehen gelassen. Die Amidosäure scheidet sich, wenn vorsichtig gearbeitet wurde, in weissen Kryställchen aus. Wird nach etwa 24 Stunden filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt dieser geringe Mengen Harz in Lösung und es erfolgt eine weitere Krystallisation. Die Säure wird mit heissem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug 11 g entsprechend 35 pCt. der Theorie.

Zur Reinigung wurde die Verbindung in 25 procentiger Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, von wenig ungelöstem abfiltrirt und mit Ammoniak neutralisirt. Es fällt dann ein vollkommen weisses Krystallpulver nieder. Zur Analyse wurde dasselbe nach der von Lehrfeld¹⁾ angegebenen Methode behandelt, nämlich in Ammoniak gelöst und durch Kochen wieder ausgefällt, schliesslich bei 125° getrocknet.

| Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ | Gefunden |
|---|------------|
| C 32.43 | 32.64 pCt. |
| H 5.41 | 5.64 » |
| N 18.92 | 18.98 » |

Die Substanz ist nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Eisessig,

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1817.

Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol, Anilin und Phenol. Dagegen wird sie von Mineralsäuren, von Alkalien und Barytwasser, sowie von kohlensauren Alkalien leicht aufgenommen.

Wird sie aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, so fällt sie meist in mikroskopischen Prismen aus. Werden aber ganz verdünnte Lösungen der Alkalisalze mit Essigsäure angesäuert, so krystallisirt die Säure bei mehrtägigem Stehen in mehrere Millimeter langen, meist strahlig vereinigten, farblosen Prismen.

Der Körper schmilzt nicht unzersetzt. Bei raschem Erhitzen geringer Mengen sublimirt ein kleiner Theil, während das Meiste verkohlt. Bei längerem Erhitzen über 250° tritt Zersetzung ein.

Die salzsaure Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid auch in der Wärme keine Färbung.

In warmer, concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz leicht auf, die Lösung bräunt sich erst bei längerem Kochen. Gegen kochende Natronlauge, sowie heisse concentrirte Salzsäure ist die Verbindung beständig, erst beim Schmelzen mit Natron tritt Ammoniak auf.

In der Diamidobernsteinsäure sind sowohl die sauren, als die basischen Eigenschaften nur schwach ausgeprägt. Ihre Salze sind daher nur wenig beständig, zum Theil werden sie schon durch Wasser zersetzt.

Wird die feinzerriebene Säure mit Halbnormalkalilauge gekocht, so löst sich etwas mehr derselben auf, als sich für das neutrale Salz berechnet. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Wird sie mit soviel Salzsäure versetzt, als zur Bildung des sauren Salzes nöthig ist, so verschwindet die alkalische Reaction fast ganz, aber nach kurzer Zeit beginnt eine langsame Abscheidung von Säure, während die Reaction wieder stark alkalisch wird. Das saure Kalisalz ist also offenbar wenig beständig.

Wird die Säure mit der auf das saure Salz berechneten Menge Normalkalilauge gekocht, so geht ungefähr $\frac{3}{4}$ derselben in Lösung. In der doppelten Menge Kali löst sie sich schon in der Kälte vollständig auf. Auf Zusatz von Alkohol wird aus dieser Flüssigkeit ein Oel ausgeschieden.

Auch in Barytwasser löst sich die Säure leicht auf, wird aber daraus schon von Kohlensäure wieder vollkommen gefällt. Unterbricht man die Behandlung mit Kohlensäure, ehe die Zersetzung vollständig ist, filtrirt und dampft das schwach alkalisch reagirende Filtrat auf ein kleines Volumen ein, so fällt auf Zusatz vom Alkohol ein klebriger Körper aus, der rasch zu einer spröden Masse erstarrt. Dieselbe löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction auf. Sie verliert bei 100° Wasser und enthält dann eine dem sauren Salz annähernd entsprechende Menge Baryum.

| | |
|-----------|----------|
| Berechnet | Gefunden |
| 31.5 | 33.6 |

Die Lösung des neutralen diamidobernsteinsäuren Kalis erzeugt mit allen Schwermetallsalzen Niederschläge. Von diesen ist am meisten charakteristisch die Kupferverbindung. Dieselbe fällt als intensiv ultramarinblaue, flockige Masse aus und wird von Ammoniak, sowie von einem Ueberschuss des Kalisalzes mit tief blauer Farbe gelöst. Das Salz ist in heissem Wasser unlöslich, von Säuren, selbst von Essigsäure wird es zersetzt.

Mit Eisenchlorid erzeugt das neutrale Kalisalz der Amidosäure zunächst eine rothe Lösung, bei weiterem Zusatz tritt ein ockergelber Niederschlag auf, der sich im Ueberschuss des Kalisalzes wieder mit braunrother Farbe auflöst. Aehnlich verhält sich Chromalaun. Seine Lösung wird zunächst nur heller gefärbt, dann fällt ein grünlichweisser Niederschlag aus, welcher sich jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst.

Die Salze der Diamidobernsteinsäure mit Säuren sind fast noch weniger beständig, als die mit Basen. Erwärmt man die Säure mit der auf das neutrale Salz berechneten Menge 25procentiger Salzsäure, so löst sie sich allerdings auf, verdünnt man aber mit dem 25fachen Volumen Wasser, so fällt bei einigem Stehen etwa die Hälfte der Säure aus.

Salpetrige Säure wirkt auf die Diamidoverbindung, mag sie nun trocken oder in Wasser aufgeschlemmt oder endlich in Säuren gelöst sein, unter stürmischer Gasentwicklung und heftiger Erwärmung ein. Soweit stimmen meine Beobachtungen mit denen Lehrfeld's überein. Dagegen habe ich bisher unter den von letzterem l. c. angegebenen Bedingungen das Auftreten von Weinsäure nicht nachweisen können. Ich werde diese Versuche mit frischem Material fortsetzen.

60. Julius Tafel: Ueber die γ -Amidovaleriansäure. II.

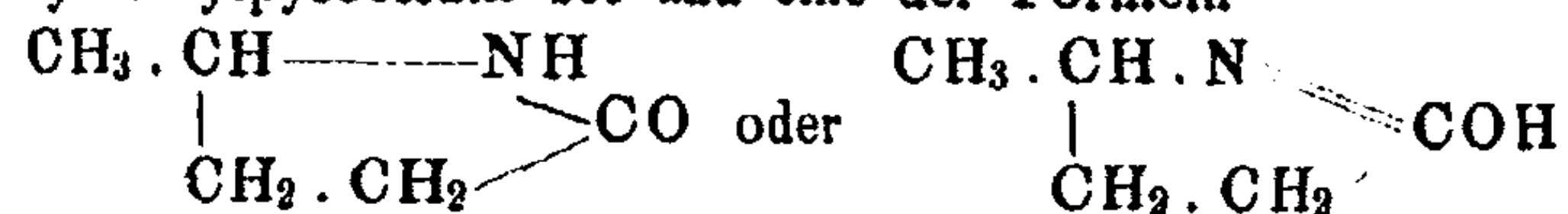
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

In meiner ersten Mittheilung über die γ -Amidovaleriansäure¹⁾ habe ich eine Verbindung beschrieben, welche beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt entsteht, indem aus letzterer ein Molekül Wasser austritt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2414.

Ich hielt es schon damals für wahrscheinlich, dass dieses Anhydrid ein Oxymethylpyrrolidin sei und eine der Formeln



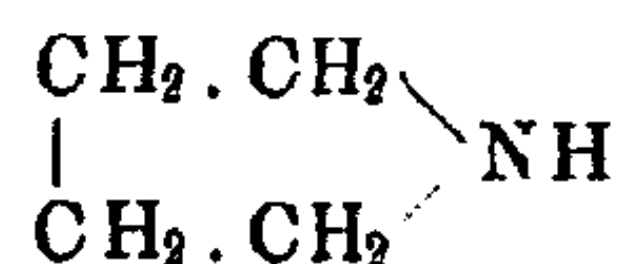
besitze.

Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, schien es geboten, durch Reduction des Körpers ein sauerstoffreies Derivat darzustellen.

Das bisher zu solchen Zwecken einzig mit Erfolg angewendete Mittel der Zinkstaubdestillation ergab hier zu geringe Ausbeuten; ich war daher genöthigt, mich nach einem anderen umzusehen und fand ein solches in der Reduction mit Natrium in siedender, alkoholischer Lösung.

Wird die Lösung des Anhydrids in Aethylalkohol mit Natrium gekocht, so tritt ein äusserst charakteristischer, betäubender Geruch auf. Es gelang mir aber nur unter Anwendung des höher siedenden Amylalkohols eine zufriedenstellende Ausbeute des reducirten Körpers zu erzielen.

Derselbe ist den Eigenschaften, wie der Analyse gemäss, ein Methylpyrrolidin der Form



damit erscheint die Auffassung des γ -Amidovaleriansäureanhydrids als Pyrrolidinderivat erwiesen. Ob in ihm die Laktim oder Laktambindung vorhanden ist, habe ich noch nicht festgestellt.

Die Anwendung der Ladenburg'schen Reductionsmethode zur Eliminirung des Sauerstoffs scheint nicht allein in der Pyrrolreihe, sondern auch in der Pyridin und Chinolinreihe allgemein durchführbar zu sein, denn nach den Versuchen der HHrn. L. Knorr und C. Klotz¹⁾, welche dieselben im hiesigen Laboratorium mit meinem Einverständnis angestellt haben, lassen sich auf diesem Wege aus Oxylepidin, Methyllepidon und Carbostyryl sauerstofffreie Basen gewinnen.

Methylpyrrolidin. — 6 g Oxymethylpyrrolidin wurden in 150 g Amylalkohol gelöst, am Rückflusskühler gekocht und so lange Natrium²⁾ in nicht sehr kleinen Portionen eingetragen, als noch lebhaftere Wasserstoffentwicklung bemerkbar war; die entweichenden Gase wurden durch verdünnte Schwefelsäure geleitet, welche geringe Mengen mitgeführter Basen zurückhält. Löste sich das Natrium nur mehr

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3299.

²⁾ Das geschmolzene Metall sinkt im Amylalkohol unter, was leicht ein Springen des Glasgefässes zur Folge hat. Man vermeidet dies, wenn man den Boden des Kolbens durch Einwerfen von grobem Sand oder dergl. von directer Berührung mit dem Metall schützt.

ganz langsam, so wurden noch 70 g Amylalkohol in mehreren Portionen zugegeben. Die Reduction nahm etwas über 3 Stunden in Anspruch. Die Flüssigkeit wurde dann in Wasser gegossen, es scheidet sich zuerst das Natriumamylat als wachsartige Masse aus, löst sich aber rasch unter Zersetzung wieder auf. Wird die Lösung direct destillirt, so geht neben Amylalkohol und Wasser ein stark alkalisch reagirender Körper über. Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach kräftigem Schütteln der Amylalkohol abgehoben.

Die saure Flüssigkeit wurde mit der zum Waschen der entwichenen Gase verwendeten vereinigt und auf ca. 100 ccm abgedampft. Nach genauer Neutralisation wurde dann im Vacuum der Rest des Wassers übergetrieben, das zurückbleibende, braune Salzgemisch in wenig Wasser gelöst und mit einem grossen Ueberschuss von gepulvertem Kali destillirt. Das Destillat wurde mit viel Baryumoxyd einige Zeit stehen gelassen, dann aus dem Oelbade wiederum abdestillirt. Um etwa vorhandene Spuren von Amylalkohol zu entfernen, wurde eine dritte Destillation über Natrium vorgenommen. Die Ausbeute an vollkommen reiner Base betrug 1.2 g.

| | Ber. für $C_5H_{11}N$ | Gefunden |
|-----------------|-----------------------|------------|
| C | 70.59 | 70.46 pCt. |
| H | 12.94 | 13.06 „ |
| N ¹⁾ | 16.47 | 16.59 „ |

Das Methylpyrrolidin ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 737 mm bei 96—97° (Faden ganz im Dampf) siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig ist und einen überaus durchdringenden, betäubenden Geruch verbreitet. Die Dämpfe erzeugen sehr rasch heftige Kopfschmerzen.

Wird die wässerige Lösung der Base mit Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisirt und abgedampft, so bleiben vollkommen weisse Salzmassen zurück; welche aber aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnten.

¹⁾ Die Stickstoffbestimmung musste unter besonderen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt werden. Da die Substanz rapide Kohlensäure absorbirt, wurde in einem stetigen Strome reinen Kohlendioxyds verbrannt, um ein Zurücksteigen des Quecksilbers in die Verbrennungsröhre zu vermeiden. Ferner war zur vollständigen Verbrennung der Substanz ein sehr starkes und anhaltendes Erhitzen nöthig.

61. L. Claisen: Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketone.

[Mittheilung aus dem Chem. Labor. der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Während Nitrosoketone bisher nur auf indirectem Wege, durch Nitrosirung von Acetessigäthern und nachherige Abspaltung von Kohlensäure, erhalten wurden, gelingt es, wie ich neuerdings gefunden habe, ziemlich leicht, solche Körper direct aus den Ketonen durch Einwirkung von freier oder nascirender salpetriger Säure darzustellen. Fügt man z. B. zu einem Gemisch von Aceton und Amylnitrit etwas Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt unter stürmischem Aufkochen eine Umsetzung ein, in welcher neben anderen Körpern auch erhebliche Mengen Nitrosoacetone $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ gebildet werden, das sich leicht durch Ausschütteln mit Natronlauge, Ansäuern der alkalischen Lösung und Extrahiren mit Aether isoliren lässt. Ebenso lebhaft reagirt Amylnitrit mit Acetophenon; nach Sättigen des (wegen der heftigen Reaction stark abzukühlenden) Gemisches mit Salzsäure erstarrt das Ganze zu einer weissen krystallinischen Masse, die bei $133 - 134^\circ$ schmilzt, leicht Salzsäure abspaltet und also ein Salzsäureadditionsproduct des Nitrosoacetophenons zu sein scheint. Auch auf Aldehyde wirkt Amylnitrit leicht ein unter Bildung von Producten, mit deren Untersuchung ich augenblicklich beschäftigt bin. Ich hoffe bald in der Lage zu sein, diese vorläufige Mittheilung, durch die ich mir die weitere Bearbeitung dieser Reaction sichern möchte, durch nähere Angaben über ihren Verlauf und die dabei gebildeten Producte ergänzen zu können.

62. H. B. Hill und Louis L. Jackson: Ueber Chlorbrenzschleimsäuren.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Vor etwa drei Jahren wurden Versuche über die Einwirkung von trockenem Chlor auf die Brenzschleimsäure in diesem Laboratorium angestellt, die auch bald zur Darstellung einer bei 168 bis 169° schmelzenden Dichlorbrenzschleimsäure führten. Aus verschiedenen Gründen konnte diese Säure damals nicht weiter studirt werden, und erst vor einem Jahre war es uns möglich, das Studium der Chlor-

brenzschleimsäuren wieder aufzunehmen. Da der eine von uns mehrere Mittheilungen¹⁾ über die substituirtten Brenzschleimsäuren schon veröffentlicht hatte, glaubten wir unsere Arbeit ruhig zu Ende führen zu dürfen. — Im 6. Hefte der *Gazetta Chimica* für 1886, welches leider etwas verspätet uns erst vor einigen Tagen in die Hände kam, beschreibt nun Hr. Denaro²⁾ die Darstellung einer bei 167 bis 168° schmelzenden Dichlorbrenzschleimsäure. Wir sehen uns dadurch veranlasst, wenigstens einen Theil der gewonnenen Resultate schon jetzt mitzutheilen.

Wird das in der Kälte bereitete Brenzschleimsäureäthyläthertetrachlorid mit concentrirter alkoholischer Natronlauge behandelt, so entsteht wesentlich nur das in Alkohol schwer lösliche Natronsalz der β - γ -Dichlorbrenzschleimsäure. Lässt man dagegen bei der Darstellung des Tetrachlorids die Temperatur zu hoch steigen, so tritt weitere Substitution ein und das erhaltene Natronsalz enthält alsdann trichlorbrenzschleimsaures Natron in nicht unbedeutender Menge; beim längeren Chloriren des Aethers in der Wärme kann letzteres sogar als Hauptproduct gewonnen werden. Die aus der wässrigen Lösung des Natronsalzes gefällte, aus siedendem Benzol umkrystallisirte Dichlorbrenzschleimsäure zeigte die folgende Zusammensetzung:

| | Ber. für $C_5H_2Cl_2O_3$ | Gefunden | |
|----|--------------------------|----------|---------|
| C | 33.15 | 33.07 | — pCt. |
| H | 1.10 | 1.19 | — „ |
| Cl | 39.22 | 39.16 | 39.31 „ |

Die β - γ -Dichlorbrenzschleimsäure löst sich leicht in Alkohol oder Aether, ziemlich leicht in kochendem Benzol oder Chloroform auf. In kaltem Benzol oder Chloroform dagegen ist sie schwer löslich. In heissem Wasser löst sie sich leicht auf und scheidet sich beim Erkalten zum grössten Teil in fein verfilzten Nadeln wieder aus. Die aus Benzol umkrystallisirte Säure schmolz constant bei 168 bis 169 pCt.

Das Barytsalz³⁾, $Ba(C_5HCl_2O_3)_2 \cdot 3H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich und scheidet sich beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in feinen Nadeln aus. Nach den folgenden Bestimmungen enthält das lufttrockne Salz 3 Moleküle Wasser. Wir möchten jedoch bemerken, dass wir bei der Analyse eines früher dargestellten Salzes Zahlen erhalten haben, die besser auf einen Gehalt von $2\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser stimmten. Wir wollen aber diese Bestimmungen nochmals wiederholen¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1130; XVII, 1759; XVIII, 2095. — *Ann. Chem. Pharm.* 232, 42. — *Gazz. Chim.* XV, 111.

²⁾ *Gazz. Chim.* XVI, 333.

³⁾ Die von Denaro veröffentlichten Analysen des Barytsalzes (eine Wasser- und eine Barytbestimmung) lassen sich keineswegs citiren. Die analytischen

| Ber. für $\text{Ba}(\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | | Gefunden | |
|--|-------|----------|---------|
| H_2O | 9.80 | 9.71 | — pCt. |
| Ba | 24.86 | 24.76 | 24.71 » |

In dem bei 100° getrockneten Salze:

| Ber. für $\text{Ba}(\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3)_2$ | | Gefunden | |
|--|-------|----------|------|
| Ba | 27.56 | 27.40 | pCt. |

Das Calciumsalz, $\text{Ca}(\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösung in unregelmässigen Krystallaggregaten, beim freiwilligen Verdunsten der kalten Lösung in langen Nadeln aus. Das an der Luft getrocknete Salz verliert bei 110° vier Moleküle Wasser.

| Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | | Gefunden | |
|--|-------|----------|------------|
| H_2O | 15.25 | 15.05 | 15.05 pCt. |

Im trockenen Salze:

| Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3)_2$ | | Gefunden | |
|--|-------|----------|-----------|
| Ca | 10.00 | 9.92 | 9.94 pCt. |

Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer kalten, wässrigen Lösung der Säure fällt das Silbersalz in feinen Nadeln nieder, die sich ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen.

| Ber. für $\text{AgC}_5\text{HCl}_2\text{O}_3$ | | Gefunden | |
|---|-------|----------|------------|
| Ag | 37.50 | 37.57 | 37.41 pCt. |

Das in Wasser ziemlich schwer lösliche Kaliumsalz bildet kleine, wasserfreie Prismen.

| Berechnet für $\text{KC}_5\text{HCl}_2\text{O}_3$ | | Gefunden | |
|---|-------|----------|------------|
| K | 17.84 | 17.83 | 17.87 pCt. |

Der Aethyläther wurde durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure bereitet. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet er feine Nadeln, die bei 63 bis 64° schmelzen.

| Ber. für $\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ | | Gefunden | |
|--|-------|----------|------------|
| Cl | 33.98 | 34.02 | 34.18 pCt. |

Daten der Wasserbestimmung stimmen auch nicht entfernt mit dem angegebenen Procentgehalt überein, und zur Erklärung der Abweichung wird man mehrere Druckfehler annehmen müssen. Der Barytgehalt (23.32) wird zwar richtig aus den angewandten und erhaltenen Gewichten berechnet, stimmt auch gut mit dem von Denaro berechneten Werth überein; dieser theoretische Werth ist jedoch zufällig vier Procent zu niedrig (23.54 statt 27.56), der Barytgehalt des Salzes also 4.24 Procent zu niedrig gefunden. Bei der Analyse des Calciumsalzes ist die Calciumbestimmung besser gelungen (gef. 10.43, ber. 10.00), die Wasserbestimmung jedoch wieder ganz unverständlich, da die analytischen Daten wiederum mit dem aus denselben abgeleiteten Wassergehalt gar nicht übereinstimmen. Es sei uns noch erlaubt zu bemerken, dass die zwei übrigbleibenden von Denaro veröffentlichten Analysen (zwei Chlorbestimmungen) richtig berechnet sind und mit den theoretischen Zahlen gut übereinstimmen.

Durch die Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak konnte der Aethyläther leicht in das entsprechende Amid übergeführt werden, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt, fein verfilzte bei 176° schmelzende Nadeln bildete.

| | |
|----------------------------|-----------|
| Ber. für $C_5HCl_2O_2NH_2$ | Gefunden |
| N 7.78 | 8.03 pCt. |

Den Dämpfen von trockenem Brom ausgesetzt, bildet die β - γ -Dichlorbrenzschleimsäure kein beständiges Additionsproduct. Es wurde vielmehr Bromwasserstoff entwickelt und eine hochschmelzende, noch nicht genauer untersuchte Säure gebildet (Dichlorbrombrenzschleimsäure). Von wässrigem Brom wird die Säure schon in der Kälte leicht angegriffen, und, mit überschüssigem Bromwasser gelinde erwärmt, wird sie unter Kohlensäureentwicklung in die Mucochlorsäure übergeführt. Diese schmolz bei 124 — 125° und zeigte den richtigen Chlorgehalt.

| | |
|-------------------------------|------------------|
| Berechnet für $C_4H_2Cl_2O_3$ | Gefunden |
| Cl 42.02 | 41.81 41.79 pCt. |

Von kochender Salpetersäure wird diese Dichlorbrenzschleimsäure etwas schwieriger angegriffen, und erst nach mehrstündigem Kochen mit mässig verdünnter Säure (1 Theil concentrirter Säure mit 2 Theilen Wasser) wird sie vollständig oxydirt. Aether entzieht der sauren Lösung Mucochlorsäure (Schmelzpunkt 124 bis 125°) und Dichlormaleinsäure. Diese konnte durch Sublimation leicht in ihr Anhydrid übergeführt werden, welches den von Ciamician und Silber¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt 119 bis 120° zeigte. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure ergab:

| | |
|-------------------------------|------------|
| Berechnet für $C_4H_2Cl_2O_4$ | Gefunden |
| Cl. 38.37 | 38.01 pCt. |

Diese Untersuchung wird fortgesetzt und eine genauere Beschreibung unserer sämtlichen Resultate an anderem Orte erscheinen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2396.

Harvard College Cambridge, U. S. A., den 15. Januar 1887.

68. O. Wurster: Beiträge zur Kenntniss der Oxydationsverhältnisse im Thierkörper.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Obwohl die in einer früheren Abhandlung¹⁾ beschriebenen Amine speciell das Tetramethylparaphenylendiamin kaum als ganz geeignete Substanzen betrachtet werden dürften, um die Oxydationsverhältnisse des Thierkörpers zu studiren, da sie schon durch Körpersecrete, wie Speichel und gewissen Schweiß, in farblose, nicht mehr leicht erkennbare Producte durch Verbrennung einzelner Methylgruppen verändert werden, so sah ich mich, um Missverständnisse, welche in der Litteratur sich vorfinden, aufzuklären, dennoch genöthigt, die betreffenden Körper einer eingehenden Untersuchung über ihr Verhalten im Thierkörper zu unterwerfen.

Das Tetramethylparaphenylendiamin Warmblütern, Tauben, Kaninchen, Meerschweinchen subcutan oder intravenös beigebracht, erzeugt den Tod des Thieres unter Auftreten von heftigen Krämpfen.

Was den Befund bei der Section anlangt, so ist derselbe in der Regel ein negativer. Bis auf wenige Stellen der Haut und an den der Injectionsstelle zunächst gelegenen Muskelschichten ist durch schwache Oxydation in saurer Lösung kein Tetramethylparaphenylendiamin mehr nachzuweisen, dasselbe ist zu dem farblosen Körper oxydirt. Zuweilen finden sich in der Leber, der Galle noch Spuren des Amins vor.

Auch frisch gefangene Frösche oxydiren das Tetramethylparaphenylendiamin, wenn die Lösungen verdünnt und das salzsaure Salz der Base angewandt wird. In essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung findet man bei subcutaner Injection zuweilen die direct unter der Haut liegenden Muskeln schon während des Lebens blauviolett. Die Farbstoffbildung geht an der Luft rach weiter. Die Haut, die schon Pigment enthält, scheint den Farbstoff langsamer zu oxydiren, wie die wenig gefärbte Haut des Bauches, welche in den meisten Fällen das Tetraderivat schon oxydirt hatte.

Nachdem die Frösche längere Zeit in der Gefangenschaft gehungert hatten, verbrannten sie das Tetramethylparaphenylendiamin weit schwieriger, auch wenn man sie zu Muskelbewegungen zwang, etwas besser jedoch, wenn dem salzsauren Salz der Base eine sehr schwache Zuckerslösung beigelegt wurde.

Bei intravenöser Injection des Tetraderivates beim Frosche findet sich nach dem Tode der unveränderte Körper im Blute, der Leber, der Galle, einzelnen Muskeln und dem Centralnervensystem vor, welche

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3195.

beim Behandeln mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether an denselben die freie Base abgeben. Auch Behandeln des Blutes, der Galle, der Leber mit einer Lösung von Kupfersulfat oder Jodwasser erzeugt die blauviolette Färbung des Tetraderivates.

Die Leber wird an der Luft tief blauviolett. Einzelne Muskelpartien, besonders die des Rumpfes sind schon während des Lebens beim Oeffnen des Frosches violett und dunkeln an der Luft nach; während die Muskeln der unteren Extremitäten, welche noch am längsten Bewegungen ausführen, frei von Farbstoff befunden werden, denselben also wahrscheinlich oxydirt haben, während die Arme des Frosches, welche zuerst schwach oder gelähmt werden und den Oberkörper niedersinken lassen, den violetten Farbstoff enthalten¹⁾.

Aeusserst interessant ist bei der intravenösen Injection der Darmtractus. Auf dem Durchschnitt des Darmes und des Magens ist die Schleimhaut farblos, von dieser scharf abgegrenzt hebt sich die Muscularis ab, welche an der Luft violett wird, um nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde sich wieder zu entfärben. Die gebläute Muscularis ist ebenfalls ein günstiges Object, um zu zeigen, wie rasch bei Luftmangel der Farbstoff durch Reduction verschwindet, um bei Luftzutritt bald wieder zu erscheinen. Das Tetramethylparaphenylendiamin beweist desshalb, dass das Protoplasma, obwohl selbst reducirend, bei Luftzutritt die stärksten Oxydationen zu vollführen vermag, dass auch nach dem Tode die überlebenden Zellen bei Zutritt von Sauerstoff weitere Oxydationen bewirken, und zwar die Organe, die im Leben Glycogen aufstapeln, wie die ruhenden Muskeln und die Leber, das Tetramethylparaphenylendiamin nur zu dem Producte, welches einer inneren Condensation im Molekül entspricht, oxydiren, die thätigen Muskeln, die Drüsen des Darmtractus, der Haut, das Centralnervensystem, das Amin zu der farblosen Verbindung weiter oxydiren.

Aehnlich verhält sich das Dimethylparaphenylendiamin. Wie bei diesem die Farbstoffbildung besonders durch Wasserstoffsperoxyd so sehr viel langsamer eintritt, wie beim Tetraderivat, so geht auch hier die Verbrennung zu dem farblosen Körper schwieriger vor sich.

20 bis 40 ccm. einer $\frac{1}{2}$ bis 3 procentigen Lösung von salzsaurem Dimethylparaphenylendiamin von drei verschiedenen Darstellungen herrührend, Warmblütern subcutan oder intravenös injicirt, erzeugt raschen, tödtlichen Ausgang unter heftigen Krämpfen, die ganz dem Bilde entsprechen, welches Brieger für die Vergiftung mit dem Tetanin giebt.

¹⁾ Tödtet man das Thier sofort nach der Injection, so gelingt es, den Sartorius farbstoffhaltig zu finden, derselbe ist zart blauviolett gefärbt, herausgeschnitten entfärbt sich der Muskel bei der Zuckung, wird an der Luft wieder blau, und kann der Versuch auch bei mechanischer Reizung des Muskels einige Male wiederholt werden.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3119.

Bei Anwendung schwacher salzsaurer Lösungen von 0.2 bis 0.5 pCt. gelingt es bei Warmblütern das Dimethylparaphenylendiamin ganz zu oxydiren. Durch Natronlauge und Aether lassen sich an den den Injectionsstellen zunächst gelegenen Muskeln noch deutliche Mengen des Diamins extrahiren und durch die rothe Färbung mit Chromsäure in Eisessig erkennen. Auch bei Anwendung einer 3 procentigen Lösung und subcutaner Injection bei kräftigen Thieren ist bis auf wenige äussere Muskellagen und zuweilen an dem Zwerchfell, welche intravitam violett und blau gefärbt sind, das Diderivat durch Oxydation in saurer Lösung nicht mehr nachweisbar, obwohl in der Thränenflüssigkeit auch nach Curarisirung und manchmal bei künstlicher Athmung in der Peritonealflüssigkeit noch das Dimethylparaphenylendiamin vorhanden ist und sich hier demonstriren lässt.

Bei intravenöser Injection des salzsauren Salzes ebenso der freien Base tritt der Tod ausserordentlich rasch ein. Die Organe, in Thätigkeit beobachtet, besonders Herz und Lunge durch die Gad'sche Freilegung des Herzens, besitzen während des Lebens alle ihre normale Farbe, nur in der Lunge wird zuweilen schon das blaue Oxydationsproduct des Dimethylparaphenylendiamins vorgefunden.

Bei hungernden Thieren färbte sich die äussere Fläche sämmtlicher Muskeln an der Luft bald violett und tief blauschwarz, ebenso die Oberfläche des Herzens und der Leber.

Im Blute ist nur das unveränderte Amin enthalten, welches daraus gewonnen werden kann, erst bei der Gerinnung oder der Zersetzung des Blutes findet die Farbstoffbildung statt.

Die Leber ist strotzend mit Blut gefüllt und wird an der Luft zuerst violett, dann blauschwarz. Eigenthümlicher Weise enthielt in den meisten Fällen die Galle kein Amin, ebensowenig der Harn.

Wichtig ist das Verhalten der Lunge. Die dem Zwerchfell zunächst aufliegenden Lungen-Lappen sind schmutzigweiss gefärbt und färben sich auch an der Luft nicht, trotz des starken Gehaltes an Diamin. Die oberen Theile der Lunge sind öfters blaugrün marmorirt bei Anwendung der freien Base, oder braun gefärbt beim salzsauren Salz. Auf dem Durchschnitt der Lunge zeigt dieselbe sich oft tief blau oder schwarz marmorirt.

Es kann demnach während des Lebens in den Lungen dasselbe blaue Oxydationsproduct entstehen wie das neutrale Wasserstoffsperoxyd der Pflanzensäfte oder neutrales chromsaures Kali dies mit den Lösungen des Dimethylparaphenylendiamins erzeugen.

Ganz dasselbe Verhalten zeigen Frösche bei subcutaner oder intravenöser Injection der Dimethylderivate. Gut genährte Frösche verbrennen 5 ccm einer 0.1- bis 0.5procent. Lösung des salzsauren Salzes des Diderivates, ausgehungerte auch dieses nicht mehr, selbst wenn man sie lebhaft excerciren lässt, auch kann das unveränderte Amin

durch Oxydation in saurer Lösung durch die fuchsinrothe Farbe, in neutraler Lösung, durch die blaue Färbung nachgewiesen werden und zwar in beinahe jedem Organe.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Frosches. Während bei den Warmblütern die Krämpfe in den Vordergrund treten, wirkt das Dimethylparaphenylendiamin auf die Frösche betäubend und lähmend ein, sie sitzen wie in tiefer Narcose oder Hypnose da.

Bei subcutaner Injection des schwefelsauren oder essigsauren Salzes von 0.3 bis 1 pCt. färben sich zuweilen während des Lebens die Muskeln und die Haut tief blauschwarz, rascher tritt diese Färbung der Muskeln, des Herzens und der Leber ein, wenn dieselben an die Luft gebracht werden.

Der gekochte Muskel wirkt nicht mehr farbstoffbildend, hingegen that dies das frische Fleisch, das beim Schlächter geholt wurde, es verhält sich also der Muskel ähnlich wie die Fibrinflocke, welche wie Scherer¹⁾ fand, in gekochtem Zustande Wasserstoffsperoxyd nicht mehr zersetzt die activirenden Eigenschaften durch das Kochen also verschwinden.

Es gehen demnach im lebenden thierischen Organismus Oxydationsprocesse vor sich, welche sowohl das Di- als das Tetramethyl-Paraphenylendiamin, wie die gewöhnlichen Oxydationsmittel durch Einwirkung eines Sauerstoffatoms in Farbstoffe überführen oder durch weitere Oxydation unter Verbrauch von 6 Sauerstoffatomen 2 Methylgruppen unter Kohlensäurebildung abspalten und die Amine in farblose Derivate verwandeln²⁾.

Die Verbrennung der Amine findet nicht im Blute, sondern in den Geweben statt.

Da die Körpersecrete noch stark oxydirend befunden wurden, so kann ausser der normalen physiologischen Verbrennung in der Zelle auch eine Oxydation ausserhalb der Zelle durch das gebildete Wasserstoffsperoxyd noch stattfinden.

¹⁾ Scherer, Liebig's Annalen 1841, Bd. XL, S. 15.

²⁾ So wünschenswerth es auch wäre, diese farblosen Producte im Körper nachzuweisen, so habe ich darauf verzichtet, da hierbei falsche Deutungen und Irrthümer kaum auszuschliessen sind. Ich habe diese farblosen Azoderivate, welche theoretisch von grossem Interesse wären, da sie wahrscheinlich als die Muttersubstanzen der Farbstoffe zu betrachten sind, welche sich vom Dimethylparaphenylendiamin und dem Phenylendiamin ableiten, in den Händen, jedoch, da die Chloride, obwohl gut krystallisirt, sehr zerfliesslich sind, bis jetzt keine analytischen Daten erhalten können. Auch zersetzen dieselben sich durch ätzende Alkalien unter Ammoniakentwicklung, und dürfte wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Körper vorliegen. Die farblosen Producte wirken ebenfalls stark toxisch rascher auf den Frosch wie auf die Kaninchen, da die subcutan applicirte Lösung nur langsam resorbirt wird und erzeugt strychninartige Krämpfe, besonders beim Frosch mit erhöhter Reflexorregbarkeit.

Da das Wasserstoffsperoxyd und der active Sauerstoff so starke desinficirende Eigenschaften besitzen, so ist das Studium der Bildung derselben im Organismus wohl auch vom klinischen Standpunkte aus von Wichtigkeit.

Die Schnelligkeit, mit welcher das Dimethylparaphenylendiamin im Thierkörper verbrannt wird, während Wasserstoffsperoxyd und verdünnte Salzsäure im Glase dies nur langsam thun, legt die Vermuthung nahe, dass im Thierkörper die Oxydation durch atomistischen Sauerstoff geschieht, wir aber in den Körpersecreten das freie Sauerstoffatom natürlich nicht nachweisen können, sondern nur unter besonderen günstigen Verhältnissen wie in den Secreten der Schweiss- und Speicheldrüsen dessen Verbindung mit Wasser das Wasserstoffsperoxyd finden.

Es spricht das Verhalten des Dimethylparaphenylendiamins unbedingt zu Gunsten der Ansicht Hoppe-Seyler's, dass das active Wasserstoffatom des Protoplasmas das Sauerstoffmolekül spaltet, das frei gewordene Sauerstoffatom erst Wasserstoffsperoxyd bildet und gegen die Ansicht von Moritz Traube, dass das Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction des Sauerstoffmoleküls entsteht durch Anlagerung zweier Wasserstoffatome an das Sauerstoffmolekül. Es würden meine Untersuchungen die Erfahrungen Baumann's¹⁾ und Richarz's²⁾ bestätigen, obwohl bei der Schnelligkeit, mit welcher das Wasserstoffsperoxyd des Speichels Ammoniak in salpetrige Säure überführt, wie ich dies jüngst gezeigt, ein Mitwirken der salpetrigen Säure bei Verbrennungsprocessen im Thierkörper durchaus nicht auszuschliessen ist.

Die oben mitgetheilten Untersuchungen treten in scharfen Gegensatz zu den Arbeiten des Herrn Professor Ehrlich, welche derselbe in seinem Buche: »Das Sauerstoffbedürfniss des Organismus. Berlin 1885« niedergelegt hat.

Ich finde in den mit Blut d. h. mit Sauerstoff versorgten Organen, während des Lebens, und nach dem Tode an der Luft starke Oxydationsvorgänge, welche auf die von mir angewandten Basen farbstoffbildend oder Methylgruppen verbrennend einwirken.

Dort wo Ehrlich den Sitz der höchsten Oxydation hinverlegt, im Herzen und im Gehirn, finde ich keine Farbstoffbildung, wohl aber eine durch Oxydation erfolgte Blaufärbung in der Lunge, welche nach Ehrlich den Ort der höchsten Reduction darstellt.

Dieser Widerspruch ist um so auffallender, als Ehrlich eigentlich mit demselben Körper gearbeitet haben will, wie ich; da nämlich das Indophenolweiss nach Ehrlich selbst im Organismus in seine Componenten in Dimethylparaphenylendiamin und Naphtol zerfallen soll, wenigstens will dies im Harne Ehrlich nachgewiesen haben.

¹⁾ Baumann, Diese Berichte XVI, 2146.

²⁾ Richarz, Verh. Phys. Gesellsch., Berlin, December 1886.

Da Ehrlich unter seinen küpenbildenden Farbstoffen die Indophenolversuche als entscheidend betrachtet und alle seine weitläufigen theoretischen Betrachtungen darauf basirt, so werde ich nur auf die Indophenolversuche Rücksicht nehmen.

Ehrlich benutzt zu seinen Injectionen nicht etwa das reine Indophenol, indem er daraus mit Traubenzucker und Natronhydrat eine Küpe bildet, sondern das Indophenolweiss des Handels und zwar soll dies nach Ehrlich selbst sowohl Zinnchlorür als Zinnchlorid enthalten.

Das Indophenolweiss, wie mir dasselbe von Cassella & Cie. in bereitwilliger Weise zur Disposition gestellt wurde, bildet ein braunschwarzes Pulver, welches sich zum grössten Theile in ausgekochtem destillirten Wasser mit braungelber Farbe löst und auf Zusatz von kohlen-saurem Natron einen unlöslichen blauen Farbstoff auch ohne Luftzutritt abscheidet, durch Essigsäure jedoch wieder braun gefärbt wird.

Durch Oxydationsmittel wird das sogenannte Indophenolweiss ebenso rasch zerstört, wie das Dimethylparaphenylendiamin.

Die wässrige Lösung des Indophenolweiss enthält schon freies Dimethylparaphenylendiamin, im Thierkörper verhält sich dieselbe wie das Diderivat, indem zugleich ein grosser Theil des Farbstoffs in den Blutcapillaren im unlöslichen Zustande niedergeschlagen ist.

Ehrlich benutzt nun das sogenannte Indophenolweiss, welches durch kohlen-saures Natron ohne Luftzutritt schon blau wird, durch Säuren sich wieder entfärbt, als küpenbildenden Farbstoff und injicirt das Gemenge von Zinnsalzen, Indophenolweiss, Paraphenylendiamin u. s. w. und knüpft an die Resultate seiner Befunde die weitgehendsten theoretischen Betrachtungen, obwohl er seine Befunde selbst zu wiederholten Malen als »paradoxe« bezeichnet.

Nur wenige Organe findet Ehrlich während des Lebens blau gefärbt, besonders das Herz und das Gehirn. Dies sind nun die Orte der höchsten Oxydation. Da das sogenannte Indophenolweiss schon durch Neutralisiren blau wird, so wird es nicht Wunder nehmen, dass die mit arteriellem alkalischem Blut versorgten Organe, wie Herz und Gehirn, den blauen Farbstoff in den Geweben oder in den Blutcapillaren in unlöslichem Zustande enthalten.

Einzelne Organe, wie die Lunge und bestimmte Muskelgruppen des Kopfes, enthalten den Farbstoff während des Lebens, theilweise in reducirtem Zustande, und verbläuen nach dem Tode durch neutrales chromsaures Kali.

Diese Orte wie die Lunge stellen nach Ehrlich die Orte der höchsten Reduction dar.

In der Mehrzahl der Organe findet Hr. Ehrlich weder primäre Bläuung noch Verbläuung durch nachträgliche Oxydation, und nimmt Hr. Ehrlich an, dass die erst genannten Organe ein Electionsvermögen für den Farbstoff besitzen und denselben in sich aufstapeln.

Ausser den zwei Möglichkeiten, dass das sogenannte Indophenolweiss nicht nur als solches, oder als das blaue Product vorhanden sein kann, scheint Ehrlich ein dritter Fall, dass dasselbe weiter im Körper verändert werden könne, gar nicht vorgeschwebt zu haben. Verbrennt das Indophenolweiss im Körper zu einer Verbindung, die durch Oxydation mit chromsaurem Kali sich nicht mehr bläut, so werden diejenigen Organe, in denen Ehrlich nichts gefunden hat, zu den Orten der höchsten Oxydation, und dies sind die grosse Mehrzahl der Körperorgane, die Orte der höchsten Reduction wie die Lungen zum Orte einer mässigen Oxydation, das Herz, das Gehirn zu den Orten mit alkalischer Reaction und geringer Oxydation.

Ehrlich nimmt selbst eine Spaltung des Indophenolweiss in Dimethylparaphenylendiamin und Naphtol im Organismus an. Das Dimethylparaphenylendiamin verbrennt jedoch im Thierkörper, wie ich bestimmt nachgewiesen habe, seine Methylgruppen.

Wie Möhlau¹⁾ gefunden, spaltet Salzsäure beim Stehen in der Kälte das Indophenolblau schon in salzsaures Dimethylparaphenylendiamin und Chinon.

Die Blaufärbung durch chromsaures Kali ist kein Beweis für das Vorliegen von Indophenol in den Geweben, da das Dimethylparaphenylendiamin durch neutrales chromsaures Kali ebenfalls in blaue Farbstoffe übergeführt wird.

Das küpenbildende Indophenol, welches also durch den Luftsauerstoff schon blau werden sollte, wird nach Ehrlich durch Oxydationsmittel, wie chromsaures Kali, nachgewiesen, während das Dimethylparaphenylendiamin, welches nur durch activen Sauerstoff sich färbt, schon an der Luft durch einzelne Gewebe postmortal Farbstoffbildung bis zum Blauschwarz zeigt.

Ebenso zweideutig sind die vitalen Indophenolsynthesen Ehrlich's aus Dimethylparaphenylendiamin und α -Naphtol, da nicht nur die Gewebe, Aether, ja auch das sich zersetzende Blut aus dem Dimethylparaphenylendiamin allein schon blaue Farbstoffe zu bilden im Stande sind.

Im höchsten Grade auffällig ist es mir, dass Herr Ehrlich, welcher so lange mit dem Dimethylparaphenylendiamin gearbeitet haben will, niemals die rothe Färbung erwähnt, welche so charakteristisch für das Diderivat ist, welche durch Oxydation in saurer Lösung entsteht, niemals die violetten Farbstoffe, welche durch Oxydation in verdünnter, niemals die blauen Farbstoffe, welche durch Oxydation in neutraler und etwas concentrirter Lösung sich regelmässig bilden und von Allen, die mit Dimethylparaphenylendiamin gearbeitet haben, angeführt werden.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2843, XVIII, 2915.

Zum Schlusse möchte ich nochmals die ausserordentlich giftige Wirkung des Dimethylparaphenyldiamins hervorheben.

Als Baumann im Verlaufe seiner schönen Arbeit über die Aetherschwefelsäuren vorschlug, bei Phenolvergiftungen schwefelsaure Salze zu verabfolgen, war derselbe hierzu wohl berechtigt, da die Wirkung dieser schwefelsauren Salze auf den Organismus seit Jahrhunderten bekannt sind.

Da Herr Ehrlich nun davon spricht, mit Hülfe der Sulfosäuren des Dimethylparaphenyldiamins Naphtolvergiftungen »thatkräftig und prompt« bekämpfen zu wollen und dieser Schluss auf die Bildung von Indophenol im Thierkörper zurückzuführen ist, obwohl Ehrlich's Indophenolthiere ebenfalls starben, so möchte ich vor der Anwendung eines solchen Arzneimittels wie das Dimethylparaphenyldiamin es ist, denn doch ausdrücklich warnen, da alle meine Thiere sowohl thatkräftig, als auch oft sehr prompt zu Grunde gingen.

Die Thierversuche wurden im Verein und unter Beihülfe des Herrn Dr. Gad ausgeführt, welcher hierüber in den Berichten der physiologischen Gesellschaft referirt hat.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.
Berlin, im Januar 1887.

64. C. Wurster: Ueber das Verhalten des Wasserstoffsperoxyds gegen Eiweiss.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ich habe vor Kurzem die eigenthümliche Thatsache schon erwähnt, dass Hühnereiweiss gegen Wasserstoffsperoxyd in alkalischer oder neutraler Lösung so ausserordentlich beständig ist, dass hingegen durch Wasserstoffhyperoxyd in saurer Lösung, und zwar benutzte ich in der Regel Milchsäure und Kochsalz, das Eiweiss oft in wenigen Minuten oder in einigen Stunden in einen, in Wasser unlöslichen, Eiweisskörper verwandelt wird. Es ist mir nun gelungen, diese Gerinnung der Eiweisslösungen durch Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Milchsäure und Kochsalz etwas genauer festzustellen.

Der rasche Eintritt der Fällung hängt einestheils ab von dem frischen Zustand der Eier, von der Concentration der Flüssigkeit, mehr jedoch von der Temperatur. Während bei einer Zimmertemperatur von 18—23° C. die Gerinnung sehr allmählich eintritt,

erst nach einigen Tagen beendet ist, fängt bei Handtemperatur von 31° C. die Trübung und die Gerinnung bei frischem Eiweiss oft an, noch sicherer und rascher erfolgt dies im Brütöfen bei 37 oder 40° C.

Zur Fällung des Eiweiss versetze ich das nicht filtrirte Weiss des Eies mit dem gleichen Volumen Wasserstoffsperoxyd, schüttle gut um, setze dann auf 100 ccm Eiweiss 1—2 ccm käufliche Milchsäure und 1—2 g Kochsalz oder 20 ccm einer 5 procentigen Kochsalzlösung hinzu. Die kalte Lösung bleibt Anfangs klar, trübt sich jedoch in der Hand und ist nach 12 Stunden im Brütöfen zu einer festen, geronnenen, käseähnlichen Masse erstarrt. Ich habe immer mit grossem Ueberschuss von Wasserstoffsperoxyd gearbeitet, doch genügt es zur Fällung des weissen Theiles eines Hühneraies 3—5 ccm H_2O_2 zuzusetzen. Ein Cubikcentimeter ist nicht genügend zur vollständigen Fällung, und werde ich versuchen, den Sauerstoffverbrauch quantitativ zu verfolgen.

Zertheilt man den Niederschlag in viel Wasser, so filtrirt die Masse rasch, lässt sich aber trotz der Anwendung grosser Mengen Waschwassers nicht ganz auswaschen, da dem Niederschlag sowohl Wasserstoffsperoxyd als auch die Milchsäure hartnäckig anhaften, das Chlor hingegen nur wenig zurückgehalten wird.

Die Mutterlauge zeigt die eigenthümlich grüngelbe Färbung, welche die Molken bei der Käsebereitung besitzen. Beim Eindampfen hinterbleibt ein geringer Rückstand in Form eines zähen, sauren Syrups, der auch nach wiederholtem Befeuchten und Eintrocknen noch Wasserstoffsperoxyd enthält, nachweisbar durch das Tetramethylparaphenyldiaminpapier und die Reaction mit Chromsäure und Aether. Alkohol fällt aus dem Syrup einen peptonähnlichen Körper, der alle Reactionen der Peptone gab, jedoch nur in geringer Menge entsteht, so dass die Fällung des Hühneraies beinahe als eine quantitative betrachtet werden darf. Ganz ebenso wie das Hühneraies verhält sich das Blutserum, das von geschlagenem Blute und vom Blutkuchen getrennt erhalten wurde. Jedoch ist hierbei der Niederschlag viel gallertiger, erinnert mehr an Acidalbumin, denn an Käsestoff.

Die Lösungsverhältnisse des mit H_2O_2 gefällten Hühneraies sind nicht so einfach zu bestimmen aus dem schon vorhin erwähnten Umstand, dass dem Niederschlag das Wasserstoffsperoxyd so zähe anhaftet, und so zugleich immer noch die Wirkung des sich zersetzenden H_2O_2 in Betracht zu ziehen ist. Chandelon¹⁾ hat die Wirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Eiweiss in saurer Lösung studirt und kam zu dem Resultate, dass letzteres hierbei rasch peptonisirt wird; Chandelon baute hierauf eine Theorie der Fermentwirkung und der Peptonisirung. Der Widerspruch zwischen den

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1999; XVII, 2144.

Resultaten Chandelon's und den von mir erhaltenen lässt sich jedoch einfach erklären, indem dieser Forscher nicht Wasserstoff-superoxyd zu seinen Versuchen benutzte, sondern Kohlensäure in aufgeschlammtes Baryumhyperoxydhydrat leitete. Da nun das Wasserstoffsuperoxyd durch das Kohlensäuregas so leicht zersetzt wird, so hat Chandelon nur die Wirkung des sich zersetzenden Wasserstoff-superoxyds, wobei activer Sauerstoff auftritt, auf das Eiweiss untersucht. Unter diesen Umständen tritt denn auch der Uebergang in Peptone rasch ein. Dies ist aber auch der Fall, wenn der wasserstoffsuperoxydhaltige Niederschlag des gefällten Eiweiss mit kohlensaurem Natron oder mit Säuren behandelt wird, wobei rasch Verflüssigung eintritt. Die Verdauung des mit H_2O_2 gefällten Hühner-eiweiss geht in neutraler Lösung, rascher jedoch in salzsaurer Lösung durch das Wittich'sche Glycerinpepsin in Peptone über. Die Verdauung in salzsaurer Lösung geschieht in der warmen Hand schon in einer viertel bis einer halben Stunde, und zwar zuweilen so vollständig, dass kaum mehr Spuren der Vorstufen der Peptone nachzuweisen sind. So ergab bei einer Verdauung im Brütöfen mit Pepsin und Salzsäure nach 24 Stunden nur Sättigen mit Ammoniumsulfat einen nennenswerthen Niederschlag, alle anderen Reagentien auf Vorstufen der Peptone nicht mehr. Die Peptonisation ist also eine sehr vollständige.

Um die Wirkung des anhaftenden H_2O_2 aufzuheben, löste ich den Niederschlag vorsichtig in Natronlauge und neutralisirte hierauf mit Essigsäure. Der gefällte Eiweisskörper schwärzt eine alkalische Bleilösung und löst sich nicht in essigsurem oder weinsaurem Natron, ist also nicht die Oxyprotsulfonsäure Brücke's und Maly's. Er ist unlöslich in Wasser und Salzlösungen, schwer, aber deutlich löslich in kochendem Alkohol, grösstentheils löslich in kohlensaurem Natron und concentrirten Säuren in der Kälte, ganz löslich in kohlensaurem Natron und verdünnten Säuren beim Erwärmen auf $70-80^\circ C.$, hingegen sehr leicht löslich in ätzenden Alkalien, besonders in Ammoniak.

Ich muss darauf verzichten mit Bestimmtheit anzugeben, welches bekannte Eiweissderivat dem von mir erhaltenen, in Wasser unlöslichen Eiweiss entspricht. Aus allen meinen Versuchen muss ich schliessen, dass ein Gemenge von wenig schwer löslichem, durchsichtigen, gelatinösen Acidalbumins, welches an in Salzsäure gequollenes Fibrin erinnert, mit viel eines weissen, derb flockigen, caseinähnlichen Eiweisskörpers, vorliegt.

Hinzufügen möchte ich noch, dass die gelbe Farbe des Eidotters durch Wasserstoffsuperoxyd, Milchsäure und Kochsalz ganz verschwindet, der Blutfarbstoff des Blutkuchens bei der gleichen Behandlung im Brütöfen entweder schmutzig weiss oder schmutzig gelb wird.

Die Untersuchung über das Verhalten des Eiweiss zu dem Wasserstoffsuperoxyd in milchsaurer Lösung bei Gegenwart von Kochsalz

wurde unternommen als Theil meiner Studien über die Circulationsverhältnisse der Haut. Wasserstoffsperoxyd allein coagulirt das Eiweiss nicht oder kaum zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung, ebensowenig thut dies Milchsäure oder Milchsäure und H_2O_2 im Brütofen, erst wenn zu der letzteren Mischung Kochsalzlösung gesetzt wird, tritt die Fällung mehr oder minder rasch ein. Ebenso wie Milchsäure verhalten sich Essigsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure; Salzsäure für sich allein coagulirt Hühnereiweiss im Brütofen rasch bei einem Gehalt von 5—10 pCt. Salzsäure langsam bei $\frac{1}{2}$ —1 pCt. Doch ist der hierbei entstehende gallertartige Niederschlag nur Acidalbumin.

Milchsäure und Kochsalz sind im Schweiss nachgewiesen. Aus den von mir mitgetheilten Beobachtungen¹⁾ über die Entfärbung des Tetramethylparaphenylendiaminpapieres durch manche Arten von Schweiss dürfte die Anwesenheit des Wasserstoffsperoxyds im Schweiss und den Geweben als sicher festgestellt zu betrachten sein. Die Frage die ich mir vorlegte, ob bei saurem Schweiss, in der Haut und dem Unterhautzellgewebe Gerinnung von Eiweiss und eine mehr oder minder bedeutende Störung der Circulation der Gewebsflüssigkeit durch die Fällung des Eiweiss im subcutanen und cutanen Gewebe oder den ersten Anfängen der Lymphgefässe entstehen könne, glaube ich in bejahendem Sinne beantworten zu müssen.

Da dieses unlösliche Eiweiss wieder in Lösung gehen kann, so bald durch vermehrten Blutzufuss die Gewebe alkalisch werden, oder durch vermehrte Oxydationen verdauende Fermente entstehen oder dahin gelangen können, jede Erkältung gewöhnlich durch eine intensive Contraction der Hautmuskulatur, also vermehrter Säuerung bei schon vorhandener, schwitzender, saurer Haut eingeleitet wird, und oft durch einfaches Erweitern der Blutgefässe, sei es durch Alkohol oder Erhöhung der Temperatur, Schwitzen etc. gehoben werden kann, so glaube ich mit meinen Laboratoriumsversuchen die Ansichten bestätigt zu haben, zu denen mich absichtliche Erkältungsversuche an meinem Körper drängten.

Ob die Bildung des Caseïns, wenigstens des phosphorfreien Käsestoffes der Milch aus dem circulirenden Eiweiss des thierischen Organismus auf einem ähnlichen Process durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd in schwach saurer Lösung zurückzuführen sei, will ich vorerst dahingestellt sein lassen, ebenso wie die Frage der Gerinnung des Muskelmyosins und des Blutes noch nicht eingehender erörtern, obwohl meine Beobachtungen über die nahezu quantitative Fällung des Eiweiss durch Wasserstoffsperoxyd, Milchsäure und Kochsalz eine Erklärung der Gerinnung des Blutes nahe legen. Mit der Entfernung des Blutes

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3195.

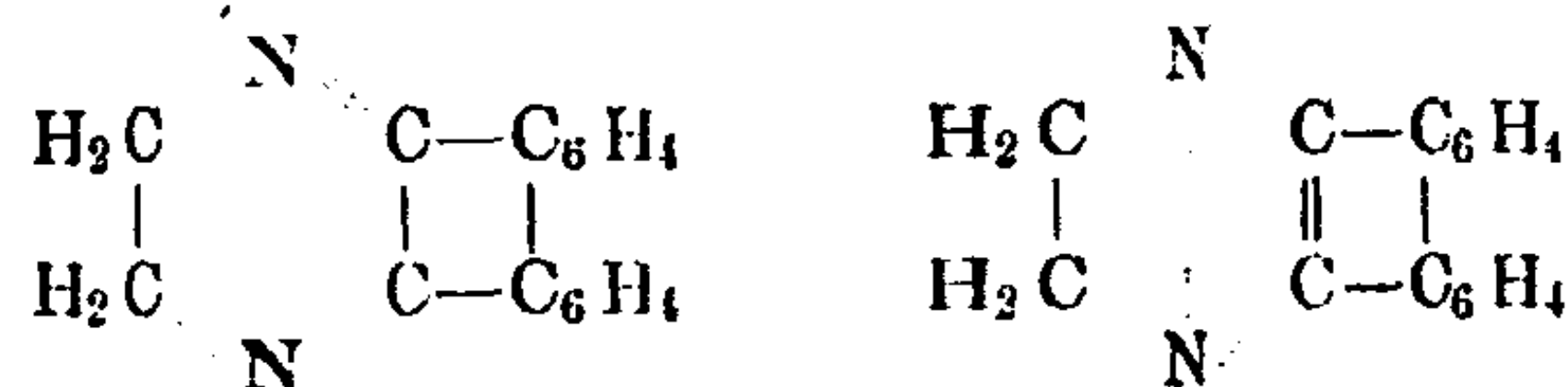
aus der Gefässwand beginnt die Verminderung der Alkaleszenz des Blutes, welche bei dauernder Berührung mit den Geweben, durch deren, auch noch postmortal stattfindenden, oxydirenden Wirkung, hintangehalten wird, welche aber ausserhalb des Organismus im Blute nachgewiesen ist. Hiermit tritt die Bedingung ein, unter welcher das Wasserstoffhyperoxyd, welches sich in dem sich zersetzenden Blute, wie ich mit Hilfe meiner Reagentien wahrscheinlich gemacht habe, bildet, zu einer Eiweisgerinnung Veranlassung geben kann.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.
Berlin, den 25. Januar 1887.

65. Arthur T. Mason: Ueber Condensationsderivate des Aethylendiamins.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich früher¹⁾ mitgetheilt habe, condensirt sich das Aethylendiamin leicht mit dem Phenanthrenchinon zu einem gut krystallisirenden Körper, dessen Entstehungsweise auf die eine oder andere der folgenden zwei Formeln schliessen lässt:

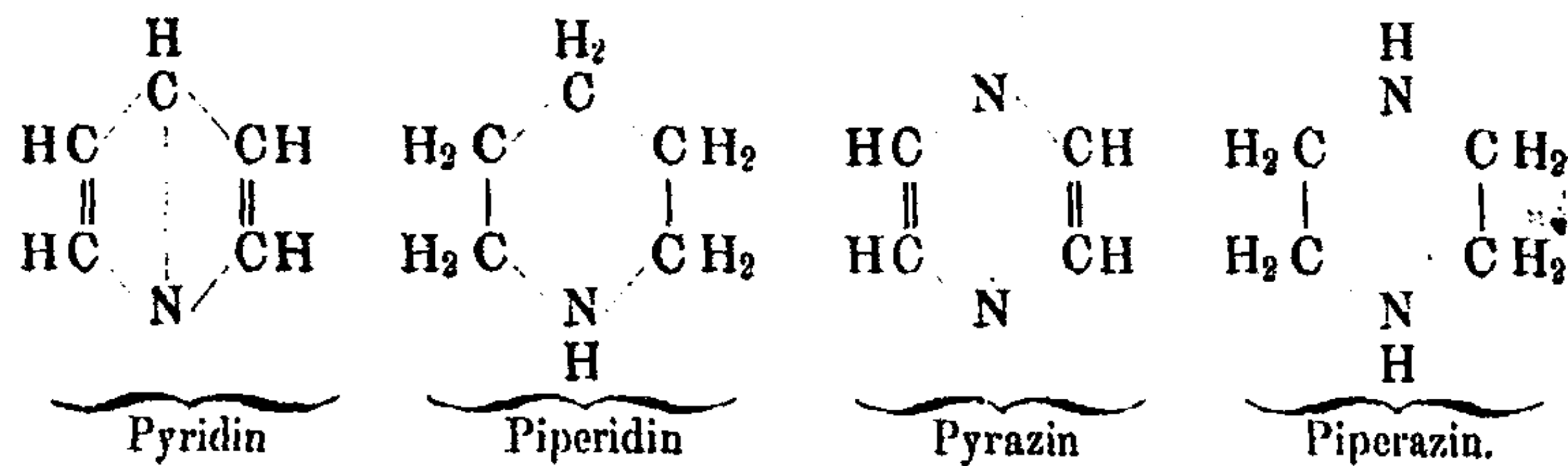


Dieser Körper erscheint als das Xenylenderivat (Xenylen gleich Diphenylen) einer vom Diäthylendiamin um minus vier Atome Wasserstoff verschiedenen Substanz. Letztere Substanz selbst ist offenbar ein Durchgangsproduct vom Diäthylendiamin zu einer zweiseitigen Nitrilbase, welche sich zum Diäthylendiamin so verhält wie das Pyridin zum Piperidin.

Nach Vorschlag des Hrn. Prof. Merz heisse ich die zweiseitige Nitrilbase, weil stickstoffreicher als das Pyridin, kurzweg »Pyrazin« und demgemäss ihr Hexahydrür, das Diäthylendiamin, welches dem Piperidin gegenübersteht, »Piperazin«²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 112.

²⁾ Nach der von Öekonomides über die Natur der Ketino ausgesprochenen Ansicht (diese Berichte XIX, 2524) erscheinen diese Basen als directe Homologe des Pyrazins — und wäre z. B. das einfache Ketin ein dimethylirtes Pyrazin, beziehungsweise ein Lutazin.

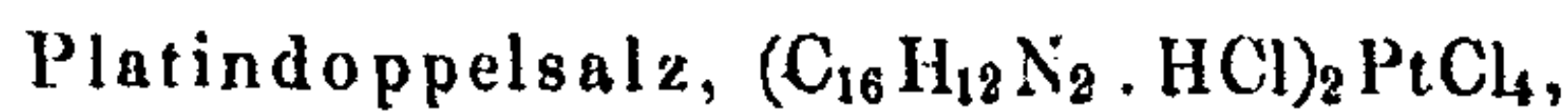


Das Product aus Aethylendiamin und Phenanthrenchinon ist hier-
nach zu bezeichnen als:

Xenylendihydropyrazin.

Von dieser Substanz wurde bereits erwähnt, dass sie nur schwach basische Eigenschaften besitzt. Ihre Salzsäureverbindung zersetzt sich in der That auch in trockener Luft, im Exsiccator, und verliert andauernd Chlorwasserstoff.

Dagegen lässt sich das



unschwer rein darstellen.

Wird die Lösung des Xenylendihydropyrazins in absolutem Alkohol mit concentrirter Salzsäure und dann mit Platinchlorid versetzt, so scheiden sich bald kleine, feine, lichtgelbe Nadeln aus, welche mit salzsäurehaltigem Weingeist abgewaschen wurden.

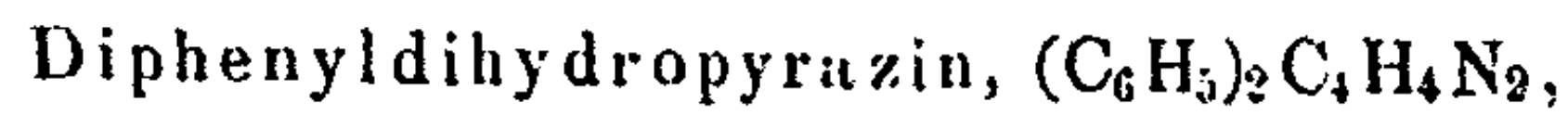
Der Platiningehalt der bei 90° getrockneten Verbindung stimmte auf obige Formel.

| | Berechnet | Gefunden | |
|--------|-----------|----------|------------|
| Platin | 22.26 | 22.32 | 22.07 pCt. |

Das Platindoppelsalz ist in Salzsäure spärlich, in Weingeist fast gar nicht löslich, durch heisses Wasser wird es unter Ausscheidung von Base zersetzt.

Jodmethyl wirkte auf die Base bei 130° noch nicht ein. Hochgradig beständig erwies sich diese gegen concentrirte Salzsäure — so zwar, dass nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° , ja 230° noch keine Zersetzung erfolgt war.

Ganz anders verhält sich überraschender Weise das Condensationsproduct des Aethylendiamins mit dem Benzil, welches daher nur vorläufig:



heissen mag.

Gleiche Moleküle reines Benzil (Schmelzpunkt 94 bis 95°) und Aethylendiaminhydrat (soll fernerhin kurzweg Aethylendiamin genannt sein) werden in alkoholischer Lösung circa eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt. Beim Erkalten krystallisiren schöne gelbe Prismen aus. Sie liessen sich selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus

warmem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, nicht völlig entfärben, sondern blieben schwach, aber nicht weiter veränderlich gelblich. Schmelzpunkt constant 160 bis 161°. — Ebendenselben Körper lieferten die verschiedenen Mutterlaugen.

Die Analyse des Präparats (bei 100° getrocknet) stimmte auf die erwartete Formel.

| | | | | |
|-----------------|-----|-------|--------|------------|
| C ₁₆ | 192 | 82.05 | 81.72 | 81.93 pCt. |
| H ₁₄ | 14 | 5.98 | 6.18 | 5.94 » |
| N ₂ | 28 | 11.96 | 12.15 | — |
| | 234 | 99.99 | 100.05 | |

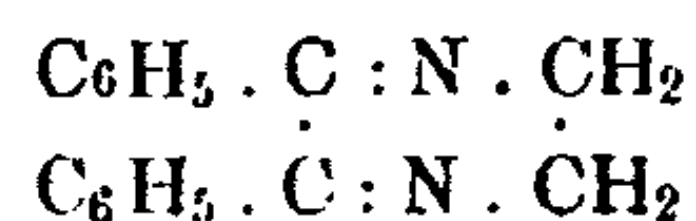
Der obige Körper löst sich nicht in Wasser, spärlich in kaltem, reichlich in warmem Alkohol und leicht in Aether oder Benzol. Durch selbst concentrirte Mineralsäuren wird er in der Kälte nicht aufgenommen, dagegen beim Erhitzen sofort in die Ausgangssubstanzen zersetzt. Ganz ähnlich verhielt sich der Körper in seinen Lösungen. Chlorwasserstoff fällt aus denselben (angewandt wurden die ätherische und benzolische Lösung) weisses, krystallinisches salzsaures Aethylendiamin und die Untersuchung des Filtrats führte zu einer mit dem Benzil offenbar identischen Substanz.

Ich habe das Diamin übrigens auch durch die Feststellung des Metallgehaltes seines Platindoppelsalzes, das Benzil (Schmelzpunkt 95°) elementaranalytisch nachgewiesen.

Berechnet für (C₇H₈N₂ · 2HCl)PtCl₄ 41.42 pCt. Platin; gefunden 41.22 pCt.

Berechnet für C₁₄H₁₀O₂ 80.0 und 4.76 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff; gefunden 79.62 und 5.11 pCt.

Vorausgeschickt sei hier, dass die Condensationsproducte des Aethylendiamins auch mit einwerthigen Aldehyden oder Ketonen von Mineralsäuren leicht zersetzt werden. Dadurch wird ziemlich wahrscheinlich gemacht, dass die Structurverhältnisse des Products aus Benzil und Aethylendiamin nicht denen des sehr beständigen Xenylen-dihydropyrazins, sondern eher denen jener leicht zersetzlichen Verbindungen analog sein dürften, welcher Ansicht die folgende Formel entspricht:



Aethylendiamin und Aldehyde.

Die obigen Substanzen reagiren leicht, zum Theil schon in der Kälte unter Austritt von Wasser und Bildung von Producten, welche meistens gut krystallisiren. Säuren gegenüber sind sie, wie bereits erwähnt wurde, nur wenig beständig.

Benzaldehyd und Aethylendiamin.

Di-benzyliden-äthylendiamin: $C_2H_4(N:CH.C_6H_5)_2$.

Das Aethylendiamin und der Aldehyd wurden zu 1 und 2 Molekülen zusammengebracht, wobei sich eine geringe Erwärmung zeigte. Behufs Durchführung der Reaction habe ich circa eine halbe Stunde auf 120° erhitzt. Hierbei entwich Wasserdampf. Beim Erkalten erstarrte das obige Product zu einer krystallinischen Masse. Diese löste sich in Aether bis auf etwas öligen Rückstand. Ich habe die Lösung mit Chlorcalcium behandelt, dann in trockener Luft¹⁾ abtrocknen lassen. Sie setzte grosse schwach gelbliche Tafeln ab, welche bei erneuter Krystallisation wieder aus Aether ganz farblos wurden. Die Krystalle schmolzen bei constant 53 bis 54° .

Zur Analyse diente über Schwefelsäure getrocknete Substanz.

| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|-----------|-------|-------------|
| C ₁₆ | 192 | 81.35 | 81.21 pCt. |
| H ₁₆ | 16 | 6.78 | 7.15 » |
| N ₂ | 28 | 11.86 | 11.90 » |
| | 236 | 99.99 | 100.26 pCt. |

Die Benzylidenverbindung löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Benzol. Sie verändert sich rasch beim Kochen mit Wasser, auch schon beim Lagern an feuchter Luft und entwickelt mit verdünnten Säuren sofort den Geruch nach Benzaldehyd, der sich in Oeltropfen ausscheidet, während die Lösung Aethylendiamin enthält.

Dasselbe ist auch durch Ausfällung mit Platinchlorid und Untersuchung des Niederschlags ermittelt worden.

Berechnet für $[C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl]PtCl_5$ 41.42, gefunden 41.45 pCt. Platin.

Cuminol und Aethylendiamin.

Di-isopropylbenzyliden-äthylendiamin:

 $C_2H_4(N:CH.C_6H_4.C_3H_7)_2$.

Cuminol und Aethylendiamin wurden in berechneter Menge circa $\frac{1}{4}$ Stunde auf 120° erhitzt. Die beim Erkalten fest und krystallinisch gewordene Reactionsmasse ging durch Aether sehr leicht in Lösung und hinterblieb daraus in langen lichtgelblichen Nadeln. Da sich dieser Körper auch in Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther leicht löste, so wurde er behufs Reinigung mit nur wenig Aether angefeuchtet, scharf abgepresst und dieses Verfahren wiederholt. Ich erhielt ihn nahezu weiss und vom constanten Schmelzpunkt 63 bis 64° .

Analysirt wurde schwefelsäuretrockenes Präparat.

¹⁾ Durch den Ausschluss aller Feuchtigkeit werden sonst mögliche Zersetzungen vermieden. Ganz gleich, wie oben angegeben, verfuhr ich übrigens auch bei der Reindarstellung der Condensationsproducte anderer Aldehyde (als Bittermandelöl) mit dem Aethylendiamin.

| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|-----------|--------|------------|
| C ₂₂ | 264 | 82.50 | 82.24 pCt. |
| H ₂₈ | 28 | 8.75 | 8.80 „ |
| N ₂ | 28 | 8.75 | 8.90 „ |
| | 320 | 100.00 | 99.94 pCt. |

Ganz ähnlich wie das Dibenzyliden-äthylendiamin wird auch das Cuminolderivat beim Erhitzen mit Wasser und augenblicklich durch Säuren in die Ausgangsmaterialien unter Ausscheidung von Cuminol zersetzt.

Zimmtaldehyd und Aethylendiamin.
Di-phenylallyliden-äthylendiamin:
 $C_2H_4(N:CH:CH:CHC_6H_5)_2$.

Zimmtaldehyd und Aethylendiamin, je 1 und 2 Moleküle, reagiren beim Durchschütteln unter starker Wärmeentwicklung, so dass weitere Erwärmung unnöthig wird. — Die grosskrystallinisch erstarrte und kaum gefärbte Masse krystallisirte aus absolutem Aether in grossen farblosen Tafeln. Schmelzpunkt 109 bis 110°.

Zur Elementaranalyse diente schwefelsäuretrockene Substanz.

| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|-----------|--------|-------------|
| C ₂₀ | 240 | 83.33 | 82.98 pCt. |
| H ₂₀ | 20 | 6.95 | 7.28 „ |
| N ₂ | 28 | 9.72 | 9.99 „ |
| | 288 | 100.00 | 100.25 pCt. |

Das Di-phenylallyliden-äthylendiamin löst sich nur mässig in Aether, aber reichlich in Weingeist und Benzol. Mit Säuren reagirt es leicht und scheidet Zimmtaldehyd aus.

Salicylaldehyd und Aethylendiamin.
Di-orthoxybenzyliden-äthylendiamin:
 $C_2H_4(N:CH:C_6H_4.OH)_2$.

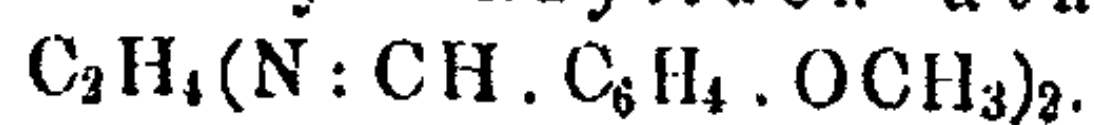
Werden der Salicylaldehyd und das Diamin (berechnete Mengen) in alkoholischer Lösung vermischt, so erfolgt sofort Gelbfärbung. Ich habe die Lösung noch kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt. Sie krystallisirte beim Erkalten in grossen gelben Tafeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, selbst unter Zusatz von Thierkohle, noch immer gleich gefärbt waren. Schmelzpunkt constant 125 bis 126°. Verbrannt bei 100° getrocknetes Präparat.

| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|-----------|-------|------------|
| C ₁₆ | 192 | 71.64 | 71.63 pCt. |
| H ₁₆ | 16 | 5.97 | 6.39 „ |
| N ₂ | 28 | 10.44 | 10.59 „ |
| O ₂ | 32 | 11.94 | — |
| | 268 | 99.99 | |

Das Di-orthoxybenzyliden-äthylendiamin löst sich in kaltem Alkohol und Aether nur wenig, aber leicht beim Erwärmen und auch schon leicht in kaltem Benzol. Kalte verdünnte Mineralsäuren scheinen auf den Diorthokörper nicht einzuwirken, warme entfärben ihn rasch und zugleich erscheinen nach Salicylaldehyd riechende Oeltropfen. Die gelbe alkoholische Lösung der Oxybenzylidenverbindung wird schon durch wenige Salzsäuretropfen farblos — ohne Zweifel in Folge Zerfalls in die Ausgangssubstanzen.

Methylsalicylaldehyd und Aethylendiamin.

Di-orthomethoxybenzyliden-äthylendiamin:



Die berechneten Mengen Aethylendiamin und Methylsalicylaldehyd wurden kurze Zeit auf 120° erhitzt. Ich habe das beim Erkalten ölig gebliebene Product aus absolutem Alkohol in schön ausgebildeten, zunächst schwach bräunlichen, aber nach wiederholter Krystallisation ganz farblosen Rhomboëdern erhalten. Schmelzpunkt circa 113° . Bei Wasserbadtemperatur färbten sich die Krystalle etwas gelblich.

Analysenergebniss:

| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|-----------|-------|------------|
| C ₁₈ | 216 | 72.97 | 72.66 pCt. |
| H ₂₀ | 20 | 6.75 | 6.69 > |
| N ₂ | 28 | 9.45 | 9.45 > |
| O ₂ | 32 | 10.82 | — |
| | 296 | 99.99 | |

Das Derivat des Methylsalicylaldehyds löst sich ziemlich spärlich in Aether, aber leicht in Alkohol und Benzol. Säuren zersetzen es leicht.

Anisaldehyd und Aethylendiamin.

Di-paramethoxybenzyliden-äthylendiamin:



Bei der Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich zunächst wie bei derjenigen des isomeren Orthokörpers. Die (mittelst Chlorcalcium) von aller Feuchtigkeit befreite Reaktionsmasse krystallisirte aus einer Mischung von Benzol mit wenig Petroläther in grossen, nur schwach gelblichen Tafeln, deren Färbung sich beim wiederholten Umkrystallisiren nicht änderte. Schmelzpunkt 110 bis 111° .

Analysenergebniss mit bei 90° getrockneter Substanz.

| | Kohlenstoff | Wasserstoff | Stickstoff |
|---|-------------|-------------|------------|
| Gefunden | 72.71 | 6.61 | 9.63 pCt. |
| Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ s. a. a. O. | | | |

Das Di-paramethoxybenzyliden-äthylendiamin wird von Alkohol, Aether, auch von warmem Benzol leicht, von kaltem Benzol nur

spärlich gelöst. Mit Säuren zerfällt es rasch in Anisaldehyd und Aethylendiamin.

Phenylmethylketon und Aethylendiamin.

Di-methylbenzyliden - äthylendiamin: $C_2H_4(N:C\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix})_2$

Das Diamin und Keton — angewandt je 1 und 2 Moleküle — wirken unschwer auf einander ein. Sie wurden schliesslich kurze Zeit auf 120° erhitzt, bis das bei ihrer Reaction gebildete Wasser nahezu vollständig entwichen war. Beim Erkalten blieb das Reactionsproduct ölig. Ich habe es in Aether aufgenommen, von noch etwa vorhandener Feuchtigkeit durch Chlorecalcium befreit, die Lösung stark concentrirt und dann freiwilliger Verdunstung überlassen. Sie schied ganz weisse, in Nadeln krystallisirte und, wie die Analyse zeigte, direct reine Substanz aus.

Angewandt schwefelsäuretrockenes Präparat.

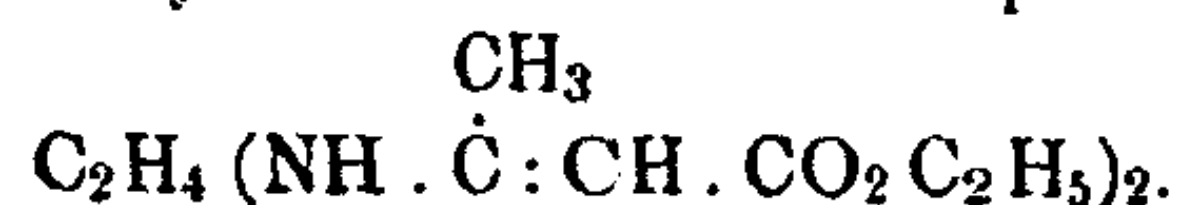
| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|-----------|--------|------------|
| C ₁₈ | 216 | 81.82 | 81.50 pCt. |
| H ₂₀ | 20 | 7.58 | 7.97 » |
| N ₂ | 28 | 10.60 | 10.61 » |
| | 264 | 100.00 | 100.08 |

Das Di-methylbenzyliden-äthylendiamin sintert von etwa 95° an, schmilzt aber völlig erst bei 103 bis 105° . Von Alkohol und Benzol wird es leicht gelöst, nur spärlich von Aether.

Nach Art der Condensationsproducte des Benzils und der Aldehyde mit dem Aethylendiamin ist auch das Derivat des Acetophenons leicht veränderlich. Beispielsweise krystallisirt es aus verdünntem Weingeist zunächst in Nadeln, aber die Krystalle verwandeln sich über Nacht in Oel — offenbar in Folge der Bildung des ursprünglichen Ketons und Diamins. Durch Säuren tritt diese Zersetzung sofort ein.

Acetessigester und Aethylendiamin.

Ester der Aethylendi-betaamidoalphacrotonsäure:



Dieser Ester ist, wie ich einer Mittheilung entnehme, zuerst von Hrn. Professor Gnehm in Basel dargestellt worden.

Ich habe, in der Hauptsache nach seinem Verfahren, Aethylendiamin in wenig Wasser gelöst, mit der theoretischen Menge Acetessigester versetzt und tüchtig geschüttelt. Bald, und schon in der Kälte, entstand eine weisse krystallinische Substanz, deren Menge rasch zunahm, so dass die Flüssigkeit förmlich erstarrte. Die Temperatur stieg hierbei nicht unerheblich.

Rascher noch vollzog sich obige Metamorphose beim gelinden Erwärmen.

An Hand der Erfahrung durch variierte Versuche ziehe ich aber doch vor, den Acetessigester im gleichen Volumen Weingeist zu lösen und mit der berechneten Menge Aethylendiamin zu vermischen. Die Mischung erwärmt sich und nach wenigen Minuten beginnt eine rasch fortschreitende Krystallisation aus grossen, ganz weissen Prismen.

Das in der einen oder andern Weise dargestellte Präparat wurde noch aus warmem Weingeist umkrystallisirt, so völlig rein in gut ausgebildeten Prismen erhalten. Schmelzpunkt constant 126 bis 127°.

Die Analyse (von bei 100° getrockneter Substanz) entsprach der erwarteten Formel:

| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|-----------|------------|------------|
| C ₁₄ | 168 | 59.15 | 58.84 pCt. |
| H ₂₄ | 24 | 8.45 | 8.67 » |
| N ₂ | 28 | 9.85 | 9.90 » |
| O ₄ | 64 | 22.53 | — |
| | 284 | 99.99 pCt. | |

Der Ester der Aethylendi-betaamidoalphacrotonsäure¹⁾ löst sich nicht in Wasser, wenig in Ligroin, ziemlich spärlich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leicht in den warmen Flüssigkeiten.

Durch verdünnte kalte Salzsäure geht der Ester klar in Lösung, aber concentrirte Säure bewirkt dessen Zerfall in Acetessigester, welcher sich ausscheidet, und in salzsaures Aethylendiamin. Letzteres ist mit Platinchlorid gefällt worden.

Platingehalt des scharf getrockneten Niederschlages 41.33 pCt., berechnet für das Doppelsalz des Diamins 41.42 pCt.

Die dem Ester zu Grunde liegende Aethylendi-amidocrotonsäure kann unschwer isolirt werden und ohne dass es nöthig wäre, jenen Ester separat darzustellen, sondern es reicht aus, Acetessigester und Aethylendiamin unter Verschluss über 100° zu erhitzen.

Ohne Zweifel entsteht zunächst der Ester der Aethylendi-amidocrotonsäure und ausserdem Wasser, welches diesen Ester in die Säure und in Weingeist zersetzt.

Behufs Erlangung der Säure wird Aethylendiamin mit dem dreifachen Gewicht Acetessigester etwa 3 Stunden auf 120° oder besser nur eine Stunde auf 140° erhitzt. Die erkaltete Versuchsröhre enthielt eine feste rothbraune, aus Krystallschuppen gebildete Masse. Beim Oeffnen des Rohres entwich ziemlich viel Kohlendioxyd. Die

¹⁾ Nach neueren Mittheilungen, besonders von Kuckert (diese Berichte XVIII, 618) über die gleichmässige Einwirkung des Methyl- und Diäthylamins auf den Acetessigester, ist die sonst nächste Annahme, dass sich der Ester der Aethylendi-betaamidobuttersäure gebildet haben wird, nicht mehr plausibel.

Krystalle wurden unter Absaugen, mit etwas Alkohol gewaschen, hierbei grossentheils entfärbt und schliesslich durch einmalige Krystallisation aus warmem Alkohol in rein weissen, seidenglänzenden Schuppen erhalten. Schmelzpunkt constant 167—168°.

Analysenergebniss:

| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|-----------|-------|------------|
| C ₁₀ | 120 | 52.63 | 52.54 pCt. |
| H ₁₆ | 16 | 7.01 | 7.22 » |
| N ₂ | 28 | 12.28 | 12.46 » |
| O ₄ | 64 | 28.07 | — |
| | 228 | 99.99 | |

Die Aethylendi-amidocrotonsäure wird schon von kaltem Wasser und von warmem Weingeist leicht gelöst, aber nur wenig von kaltem Weingeist, von Aether und von Benzol. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schön und intensiv violett. Aehnlich den Amidofettsäuren wirkt die Aethylendiamidocrotonsäure auf Lackmuspapier nicht ein.

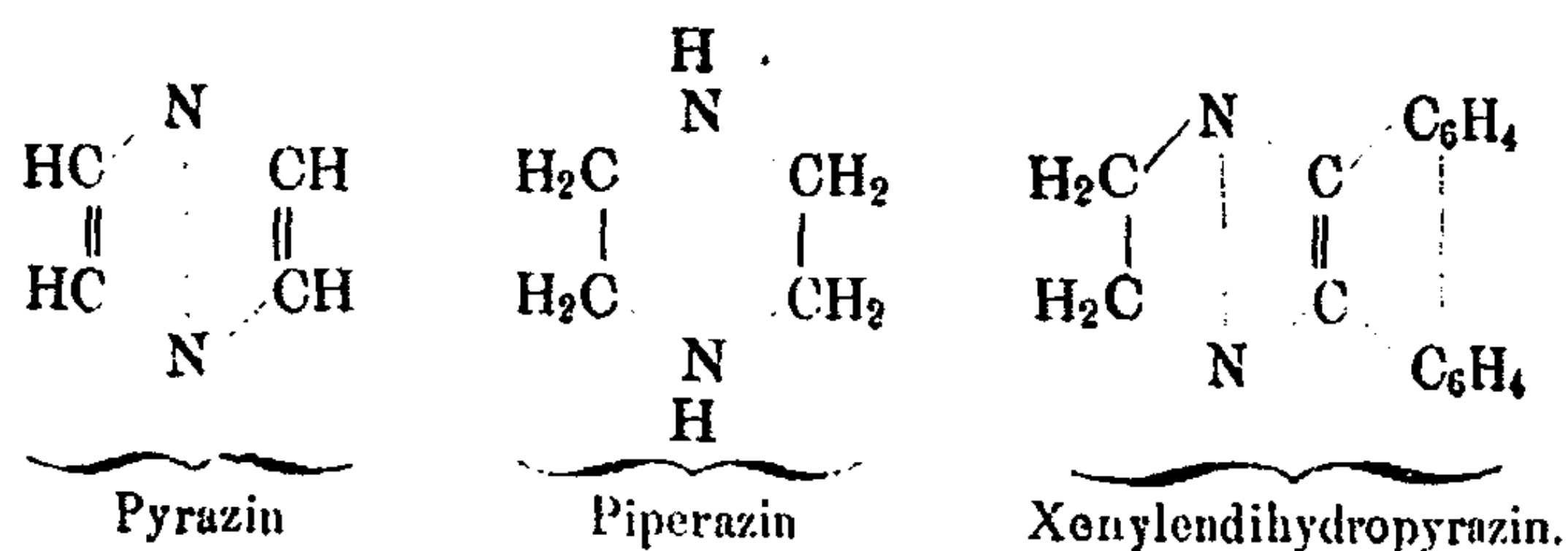
Die Ausbeute am Ester der Aethylendi-amidocrotonsäure kommt der Theorie nahe, nicht aber diejenige an freier Säure. Angeführt wurde schon, dass bei der Verseifung des Esters Kohlendioxyd auftritt — und jedenfalls zerfällt ein Theil der Säure in diesen Körper und vermuthlich in ein Aethylendi-amidopropylen. In der That hinterlässt der zum Abwaschen der rohen Säure benutzte Alkohol ein braunes Oel, welches ausser freier Säure auch obigen Diamidkörper enthalten wird.

Höhere Temperatur führt zur Zersetzung auch des Esters der Diamidosäure. Bei seiner Destillation entsteht ausser viel Essigester ein dickes braunes Oel, dessen Verarbeitung (unter Ausziehen mit Salzsäure, Uebersättigen mit Lauge und Ausschütteln mit Aether) eine basische, leichte, lichtgelbliche Flüssigkeit ergab, die zwischen 200 bis 240° destillirte, übrigens pyrrolartig roch, auch an der Luft rasch dunkelte und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn schön roth färbte.

Zusammenfassung.

Zunächst sei auf eine frühere Angabe hingewiesen, dass aus Aethylendiamin und Phenanthrenchinon leicht ein sauerstofffreier Körper, C₁₆H₁₂N₂, entsteht.

Dieser Körper lässt sich auffassen als das Xenylendihydroderivat einer Substanz, welche zum Pyridin so steht wie dieses zum Benzol. Sie soll, weil stickstoffreicher als Pyridin, »Pyrazin« und ihr Hexahydroderivat, das Diäthylendiamin, auch »Piperazin« heissen.



Das Xenylendihydropyrazin ist eine schwache Base. Rein konnte dargestellt werden das in feinen Nadeln krystallisirende Platindoppelsalz $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$.

Die Xenylenverbindung widersteht Mineralsäuren vollständig — so z. B. concentrirter Salzsäure selbst bei 230° .

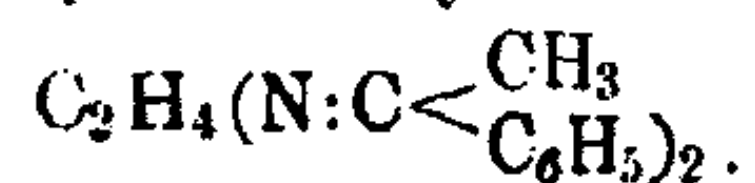
Ganz gleich wie mit dem Phenanthrenchinon reagirt das Aethylendiamin auch mit dem Benzil. Das gut charakterisirte Condensationsproduct, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, zersetzte sich jedoch mit Säuren, unerwarteter Weise, leicht in die Ausgangssubstanzen — und auch kochendes Wasser wirkte zersetzend.

Das Aethylendiamin wechselwirkt ferner glatt mit einer Reihe von einwerthigen Aldehyden, wobei Wasser austritt und meistens gut krystallisirende Substanzen entstehen.

Dargestellt wurden die Condensationsproducte des Diamins mit Benzaldehyd, Cuminol, Zimmtaldehyd, Salicylaldehyd, Methylsalicylaldehyd und Anisaldehyd, also das Di-benzyliden-äthylendiamin $\text{C}_2\text{H}_4(\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, Di-isopropylbenzyliden-äthylendiamin $\text{C}_2\text{H}_4(\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$ u. s. w.

Diese Verbindungen alle zerfallen durch Mineralsäuren leicht in die Ausgangssubstanzen und werden zum grösseren Theil auch durch Wasser verändert, weshalb bei ihrer Darstellung auf dessen Ausschluss zu achten ist.

Acetophenon und Aethylendiamin liefern das gut charakterisirte, aber wie die aldehydischen Condensationsproducte gegen Säuren nicht beständige Di-methylbenzyliden-äthylendiamin:



Werden Aethylendiamin und Acetessigester mit Wasser oder Weingeist zusammengebracht, so bildet sich in nahezu theoretischer Menge die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$, der Ester vermuthlich der Aethylendi-

$$\text{CH}_3$$
 betaamidoalphacrotonsäure: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Beim Erhitzen von Aethylendiamin und Acetessigester auf 120 bis 140° wird der zunächst entstandene Ester durch das mitentstandene Wasser in die Aethylendi-amidocrotonsäure und in Weingeist zersetzt.

Doch verändert sich ein Theil der Säure weiter unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

Der Ester der Aethylendi-amidocrotonsäure bildet farblose Prismen, die Säure selbst weisse, seidenglänzende Schuppen. Jene schmelzen bei 126—127°, diese bei 167—168°.

Der Blick über die mitgetheilten Resultate zeigt, dass das Aethylendiamin auf Phenanthrenchinon, Benzil, Acetophenon und zahlreiche Aldehyde nicht anders einwirkt als die aromatischen Orthodiamine, aber nur das Derivat mit Phenanthrenchinon ist säurefest; alle anderen Condensationsproducte werden, im Gegensatz zu denen der Orthodiamine, leicht zersetzt, wobei die ursprünglichen Substanzen entstehen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

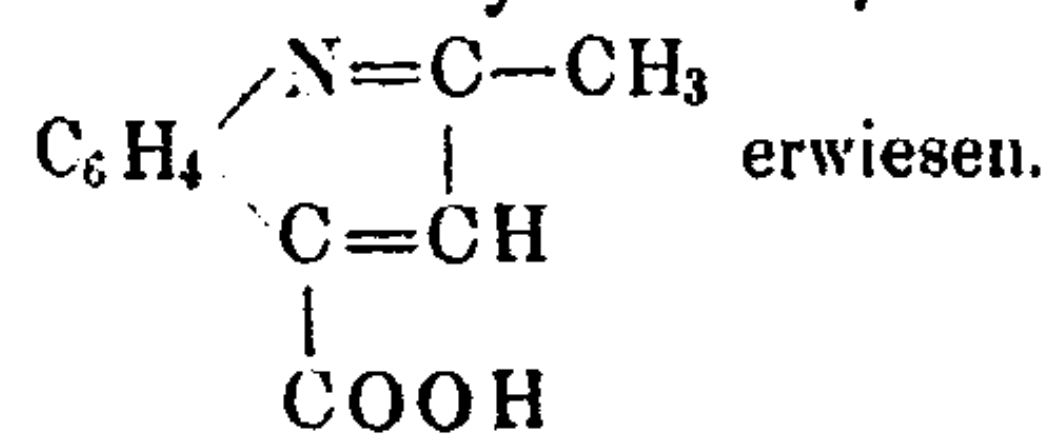
Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

66. O. Doebner: Ueber α -Alkylcinchoninsäuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 15. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus Brenztraubensäure und Anilin hat C. Böttinger¹⁾ vor längerer Zeit eine Methylchinolincarbonsäure, die sogenannte Aniluvitoninsäure erhalten, welche beim Erhitzen mit Kalk ein Methylchinolin lieferte. Schon vor Jahresfrist hat im hiesigen Laboratorium Hr. Gieseke auf meine Veranlassung dieses Methylchinolin untersucht und dessen Identität mit α -Methylchinolin (Chinaldin) constatirt. Die gleiche Beobachtung ist inzwischen von C. Beyer²⁾ sowie A. Küsel³⁾ mitgetheilt worden. Die Aniluvitoninsäure wurde hierdurch als eine α -Methylchinolin- γ -carbonsäure oder α -Methylcinchoninsäure

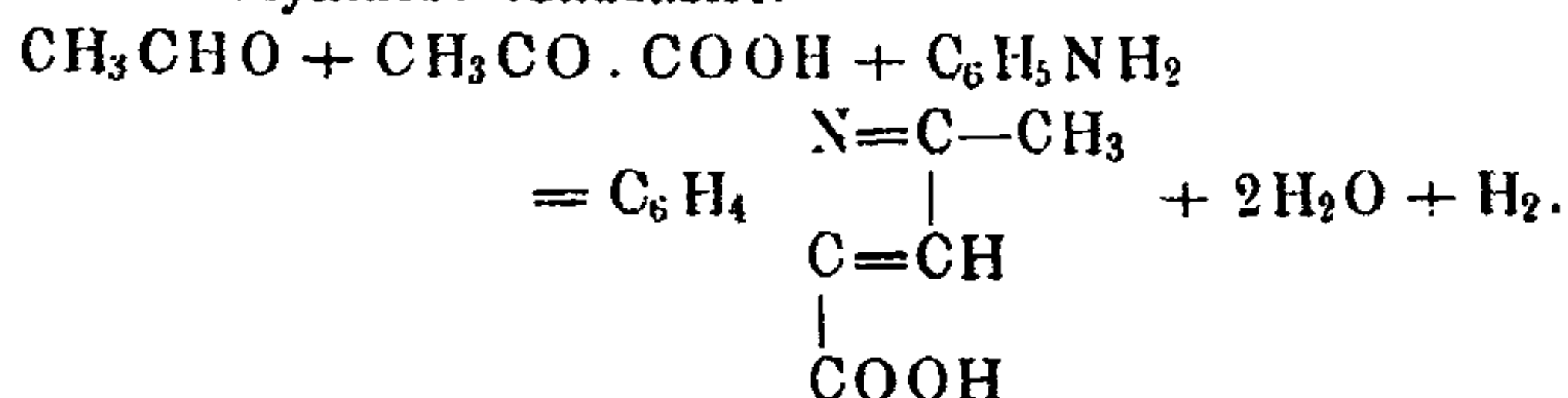


¹⁾ C. Böttinger, Ann. Chem. Pharm. 188. 336; 191, 321. — Diese Berichte XVI, 2359.

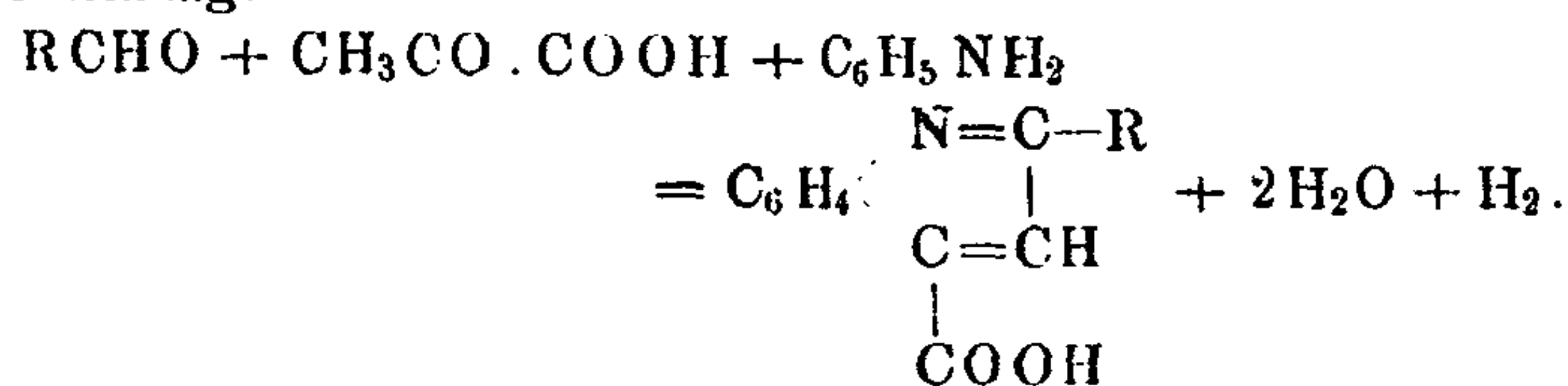
²⁾ C. Beyer, Journ. für pract. Chem. 33, 393.

³⁾ A. Küsel, Diese Berichte XIX, 2249.

Nach den über die Wirkung der Aldehyde auf Anilin gewonnenen Erfahrungen findet die Bildung der Aniluvitoninsäure eine sehr einfache Erklärung in der Annahme, dass durch Spaltung eines Moleküls Brenztraubensäure sich Acetaldehyd intermediär bildet, welcher mit einem zweiten Molekül Brenztraubensäure und Anilin sich nach Art der Chinaldinsynthese condensirt:



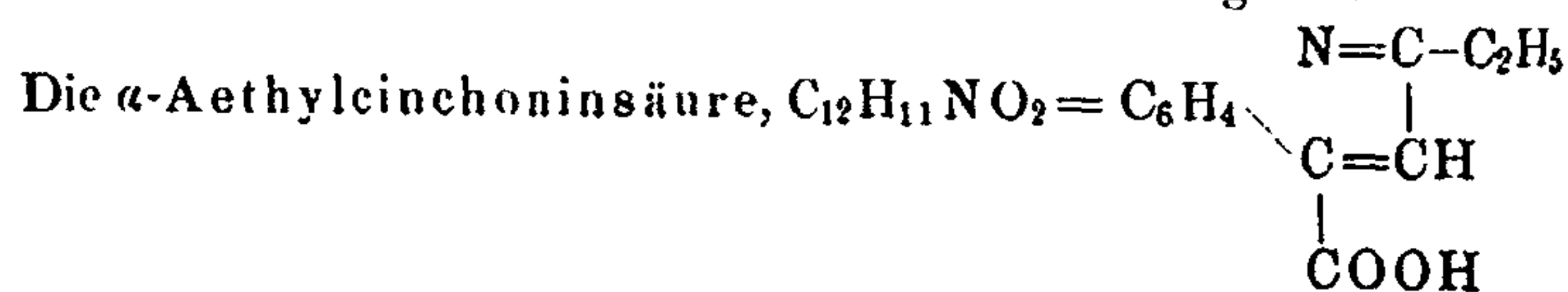
Die Richtigkeit dieser Auffassung wird dadurch bestätigt, dass es gelingt, durch Einwirkung eines Gemisches von Brenztraubensäure mit den Homologen des Acetaldehyds auf Anilin die ganze Reihe der α -Alkyleinchoninsäuren darzustellen. Durch Destillation dieser Säuren mit Kalk werden unter Abspaltung von Kohlensäure glatt die α -Alkylchinoline gewonnen. Die Reaction vollzieht sich allgemein im Sinne der Gleichung:



Die ausführliche Beschreibung dieser Reaction und ihrer Producte wird demnächst erfolgen, hier seien nur einige Resultate der Untersuchung kurz mitgetheilt.

Wenn Brenztraubensäure mit Aldehyden und Anilin in ätherischer oder alkoholischer Lösung in der Kälte in Wechselwirkung tritt, so entstehen neutrale, krystallisirende Verbindungen, welche zur Chinolinreihe in keiner Beziehung stehen, vielmehr leicht wieder Anilin abspalten, — über welche an anderem Orte berichtet werden soll.

Dagegen bilden sich die α -Alkyleinchoninsäuren, wenn je ein Molekül Brenztraubensäure, des betreffenden Aldehyds und Anilin in alkoholischer Lösung etwa vier Stunden im Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt werden. Die Säuren scheiden sich theils beim Erkalten aus, theils werden sie durch Eindampfen der Lösung gewonnen und lassen sich durch Krystallisiren aus Eisessig oder Alkohol leicht rein darstellen. Die Ausbeute ist eine relativ befriedigende.



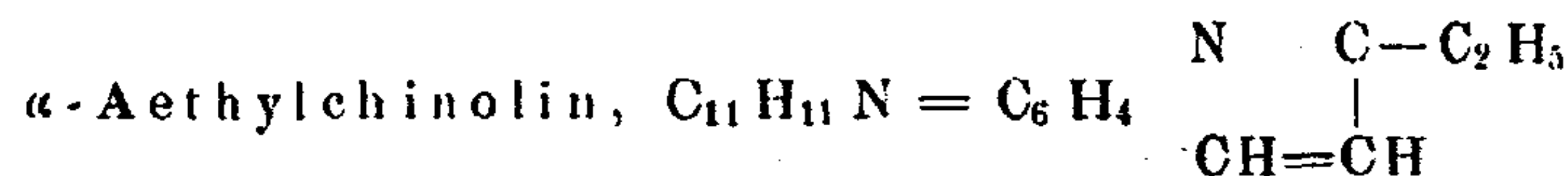
wird aus Propylaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin gewonnen.

Sie krystallisirt aus Alkohol sowie aus heissem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 173°, löst sich sowohl in Säuren als in Alkalien auf.

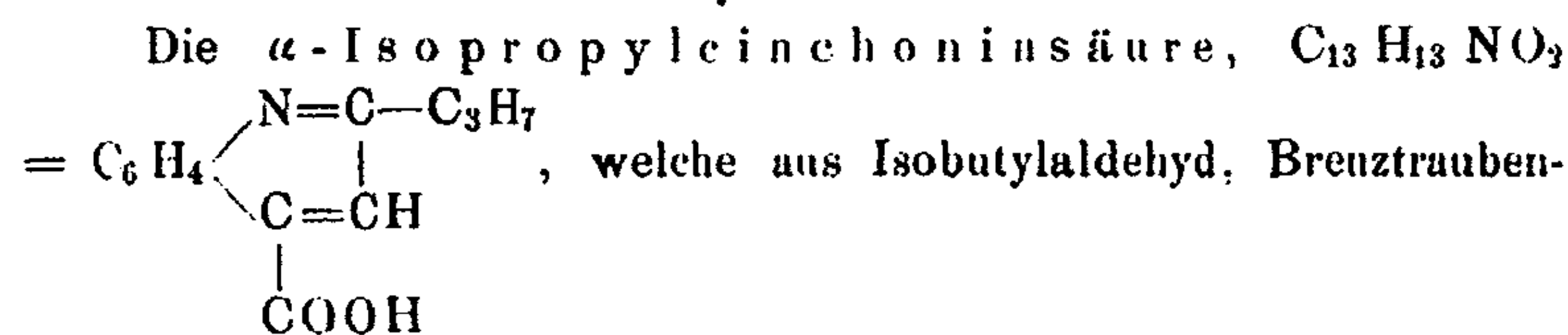
| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 71.79 | 71.64 pCt. |
| H | 5.39 | 5.47 » |
| N | 7.23 | 6.96 » |

Ihr Silbersalz bildet schwer in Wasser lösliche, weisse Blättchen, von der Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}NO_2Ag$.

Beim Erhitzen der Säure mit trockenem Natronkalk wird sie in Kohlensäure und



zerlegt. Letzteres ist ein dem Chinaldin ähnlich riechendes, farbloses Oel, welches bei 245—246° siedet und ein in orangeröthen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_{11}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ bildet.

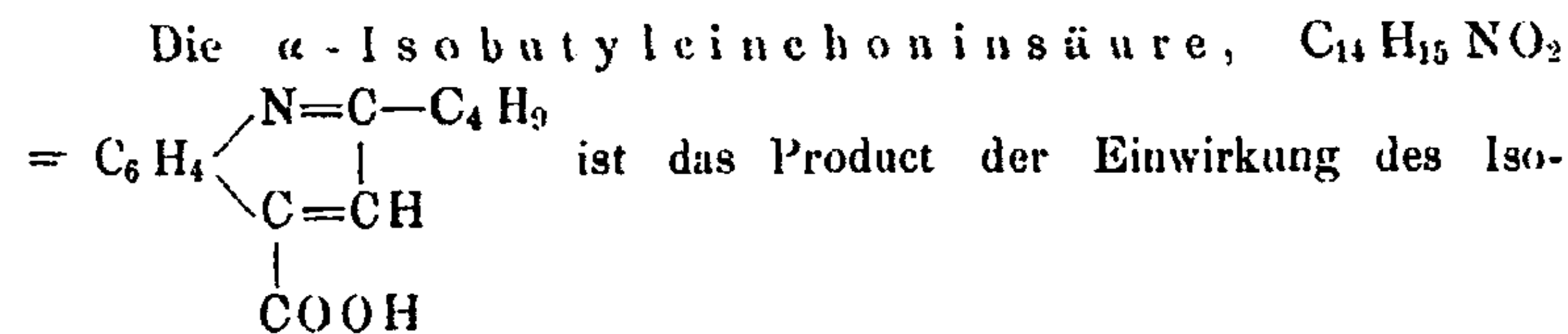


säure und Anilin gewonnen wird, krystallisirt aus Alkohol und aus Wasser in gut ausgebildeten Krystallen, welche bei 146° schmelzen.

| | Gefunden | Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 72.60 | 72.55 pCt. |
| H | 6.03 | 6.04 » |
| N | 6.51 | 6.51 » |

Natronkalk spaltet beim Erhitzen die Säure quantitativ in Kohlensäure und α -Isopropylchinolin, $C_6H_4 \begin{array}{l} N \quad C-C_3H_7 \\ | \\ CH=CH \end{array}$, ein farbloses, bei 255° siedendes Oel. Das in schönen gelben Nadeln aus Wasser krystallisirende Platinsalz $(C_{12}H_{13}N, HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ verliert bei 100° sein Krystallwasser.

| | Gefunden | Ber. für $(C_{12}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$ |
|----|----------|---|
| Pt | 26.00 | 25.93 pCt. |



valeraldehyds auf Brenztraubensäure und Anilin. Sie krystallisirt sowohl aus Alkohol, wie aus heissem Wasser in atlasglänzenden, weissen Blättern; Schmelzpunkt 186°.

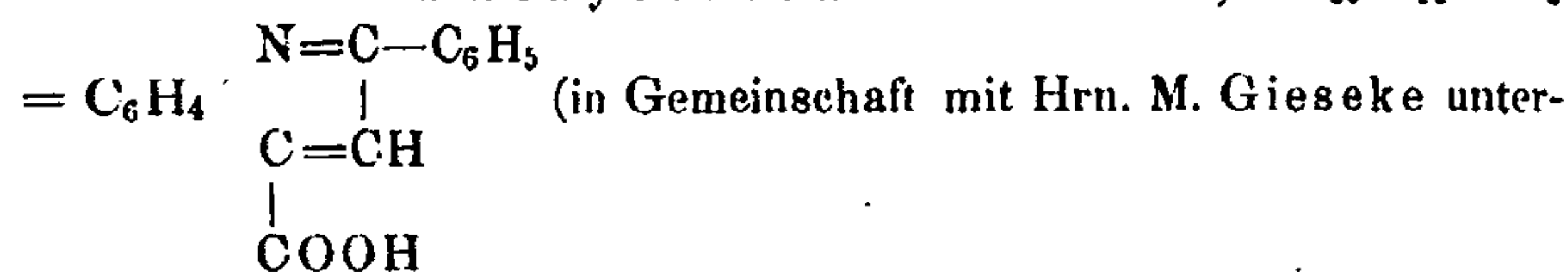
| | Gefunden | Ber. für C ₁₄ H ₁₅ NO ₂ |
|---|----------|--|
| C | 73.33 | 73.76 pCt. |
| H | 6.58 | 6.55 » |

α -Isobutylchinolin, C₆H₄ $\begin{matrix} \diagup \text{N} & \text{C}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ & | \\ & \text{CH}=\text{CH} \end{matrix}$, wird aus der Säure

durch Erhitzen mit Natronkalk erhalten; es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche bei 270—271° siedet. Das Platinsalz der Base krystallisirt in grossen, orangeröthen Nadeln.

| | Gefunden | Ber. für (C ₁₃ H ₁₅ N, HCl) ₂ PtCl ₄ |
|----|----------|--|
| Pt | 24.94 | 25.00 pCt. |

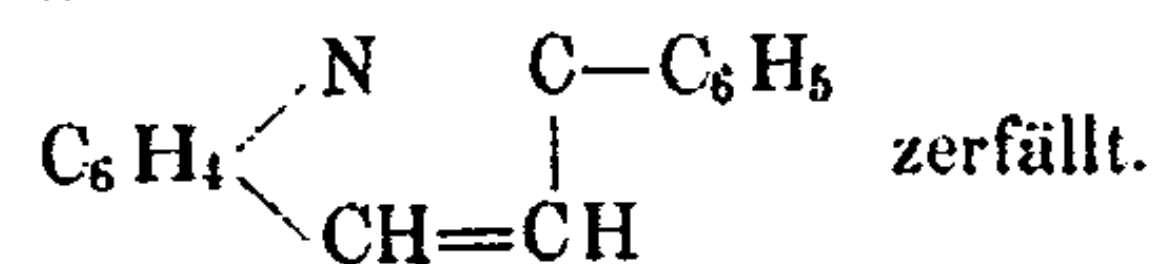
Die α -Phenylcinchoninsäure, C₁₆H₁₁NO₂



sucht) entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn gleiche Moleküle von Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade 2—3 Stunden digerirt werden und scheidet sich beim Erkalten der Lösung grösstentheils aus. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln, bei 202—203° schmelzend.

| | Gefunden | Ber. für C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ |
|---|----------|--|
| C | 76.96 | 77.11 pCt. |
| H | 5.14 | 4.42 » |
| N | 5.96 | 5.62 » |

Die Säure bildet ein schwer lösliches Platinsalz, aus orangeröthen Nadeln bestehend. Die Constitution der Säure wird durch ihre Spaltung mittelst Natronkalk vollkommen klargelegt, indem sie in Kohlensäure und das bereits bekannte α -Phenylchinolin



Letzteres erwies sich durch Schmelzpunkt (83—84°), seine Krystallform und durch die Analyse als identisch mit dem aus Zimmtaldehyd und Anilin¹⁾ dargestellten α -Phenylchinolin.

| | Gefunden | Ber. für C ₁₅ H ₁₁ N |
|---|----------|--|
| C | 87.77 | 87.80 pCt. |
| H | 5.97 | 5.37 » |
| N | 7.17 | 6.83 » |

¹⁾ Doebner und v. Miller, Diese Berichte XVI, 1664, XIX, 1194.

Im Gange befindliche Versuche bestätigen die allgemeine Anwendbarkeit dieser zwischen Brenztraubensäure, Aldehyden und Aminen sich vollziehenden Reaction; ich behalte mir vor, ausführlicher über diesen Gegenstand zu berichten.

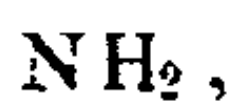
Bei den mitgetheilten Versuchen bin ich theilweise von Herrn H. Griepentrog unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

87. Peter Griess und G. Harrow: Ueber die Einwirkung aromatischer Diamine auf Zuckerarten.

[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 4. Februar.)

Bekanntlich hat E. Fischer gezeigt, dass sich das Phenylhydrazin mit verschiedenen Zuckerarten zu eigenthümlichen Verbindungen vereinigt, die er mit dem Namen Phenylglukoazone belegt hat. Wir haben gefunden, dass auch die mit dem Phenylhydrazin isomeren Diamidobenzole, ja sogar auch deren Carbonsäuren fähig sind, mit gewissen Zuckerarten neue Verbindungen zu bilden, von denen namentlich diejenigen, welche vermittelt der Orthodiamine entstehen, besonders interessant sind, indem sie sich verhältnissmässig sehr leicht darstellen lassen und durch sehr gute physikalische Eigenschaften ausgezeichnet sind. Werden z. B. die concentrirten, wässrigen Lösungen von 1 Gewichtstheil *o*-Phenylendiamin und 2 Gewichtstheilen Traubenzucker mit einander vermischt, der Mischung darauf einige Tropfen Salzsäure zugesetzt und dann ungefähr 8 Tage lang an einem mässig warmen Orte sich selbst überlassen, so bildet sich eine schwach basische Verbindung, die in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich ist und daraus beim Erkalten in schönen, weissen, glänzenden Nadeln fast vollständig wieder auskrystallisirt. Auch schon in kalter, verdünnter Salzsäure ist sie sehr leicht löslich und wird daraus durch Ammoniak unverändert wieder ausgefällt. Sie hat einen bitteren Geschmack und reducirt die Fehling'sche Lösung. Ersetzt man in der vorigen Reaction das *o*-Phenylendiamin durch die früher von dem einen von uns beschriebene γ -Diamidobenzoësäure,



so erhält man eine neue Verbindung, die den Charakter einer Amidosäure besitzt. Dieselbe ist selbst in kochendem Wasser und namentlich in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich und krystallisirt aus ersterem in weissen, glänzenden Blättchen, die merkwürdigerweise die Fehling'sche Lösung nicht reduciren, sich aber beim Erhitzen für sich in einem Probirrohre ganz ähnlich den Zuckerarten verhalten.

Eine der zuletzt erwähnten ähnliche Säure haben wir mit nahezu gleicher Leichtigkeit auch mittelst Maltose erhalten können.

Wir hoffen alsbald im Stande zu sein, ausführliche Angaben über die genannten und ähnliche Verbindungen veröffentlichen zu können.

68. Heinrich Kiliani: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 24. Jan.; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die vor Kurzem¹⁾ von mir beschriebene Arabinosecarbonsäure liefert bei der Reduction mittelst Jodwasserstoff neben einem bei 220° siedenden Lacton eine geringe Menge von normaler Capronsäure. Demnach hätte das Lacton der Arabinosecarbonsäure nicht die früher angenommene Formel $C_7H_{12}O_7$; seine Zusammensetzung entspräche vielmehr der Formel $C_6H_{10}O_6$, aus welcher sich fast genau derselbe Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet wie aus $C_7H_{12}O_7$. Da ferner auch die Analyse der bei 158° schmelzenden Phenylhydrazinverbindung der Arabinose Zahlen ergab, welche ziemlich genau zu der Formel $C_{17}H_{20}O_3N_4$ passen, ist es sehr wahrscheinlich, dass das Molekül der Arabinose selbst nur 5 Kohlenstoffatome enthält. Ausführliche Mittheilung soll folgen, sobald die Untersuchung des ausgezeichnet krystallisirenden Oxydationsproductes der Arabinosecarbonsäure beendet ist.

München, den 21. Januar 1887.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3033.

69. G. v. Knorre: Ueber die Verwendbarkeit des Nitroso- β -naphtols in der quantitativen Analyse.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Anschliessend an die in Gemeinschaft mit M. Ilinski beschriebenen neuen Methoden zur Trennung von Kobalt und Nickel¹⁾, sowie von Eisen und Aluminium²⁾ mittelst Nitroso- β -naphtol habe ich das Verhalten dieses Körpers gegen einige andere Metalle näher untersucht.

Es ergab sich, dass in essigsaurer Lösung ausser Kobalt und Eisen auch Kupfer durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgefällt wird, während Aluminium, Blei, Cadmium, Calcium, Magnesium, Mangan, Nickel, Quecksilber, Zink u. s. w. in Lösung bleiben.

Vor der Beschreibung der verschiedenen Trennungen mögen die Eigenschaften des

Kupfernitroso- β -naphtols

angeführt werden.

Versetzt man eine neutrale Kupferlösung mit einer Lösung von Nitroso- β -naphtol in 50proc. Essigsäure, so entsteht ein kaffeebrauner, metallglänzender Niederschlag von Kupfernitrosonaphtol, $(C_{10}H_6O.NO)_2Cu$ (berechnet 15.52 pCt. Kupfer, gefunden 15.39 pCt.³⁾); ist Nitrosonaphtol in genügender Menge zugegen, so ist das Kupfer quantitativ ausgefällt. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen den Körper beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung je nach der Concentration der Säure mehr oder weniger vollständig wieder aus. Die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure zeigen die folgenden Versuche:

a) 50 ccm einer Kupfersulfatlösung (enthaltend 0.2133 g Kupfer) wurden mit 25 ccm 50 proc. Essigsäure, darauf mit einer Lösung von 2 g Nitrosonaphtol in 25 ccm Essigsäure und mit 10 ccm Salzsäure (sp. G. 1.12) versetzt. Nach 12 stündigem Stehen enthielt der entstandene Niederschlag 0.2198 g Kupferoxyd entsprechend 0.1837 g Kupfer.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 699.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2728; die Methode ist von Em. Breutel (Ber. d. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind., Bd. 8 [1886], S. 129) geprüft und warm empfohlen worden.

³⁾ Das zur Analyse verwandte Präparat wurde erhalten durch Vermischen einer Lösung von Nitrosonaphtol in Essigsäure mit einer essigsäurehaltigen, im Ueberschuss hinzugesetzten Kupfersulfatlösung; der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Essigsäure, zum Schluss mit Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

b) Verfahren wurde wie sub a, aber statt 10 ccm wurden nur 2 ccm Salzsäure hinzugefügt. Gefunden 0.2401 g Kupferoxyd entsprechend 0.1918 g Kupfer.

Eisessig löst den Körper in der Wärme leicht und auch in der Kälte in nicht unbeträchtlicher Menge. In 50 proc. Essigsäure ist die Verbindung in der Kälte spurenweise, in der Wärme etwas löslich. In Wasser und Alkohol ist die Verbindung unlöslich, dagegen leicht löslich in Chloroform und Anilin. Durch längeres Erwärmen mit Kalilauge wird der Körper in Kupferoxyd und Nitrosonaphtol-Kalium versetzt.

I. Trennung des Kupfers vom Blei Cadmium, Magnesium Mangan, Quecksilber, Zink u. s. w.

Die Metalle müssen als Sulfate oder Chloride zugegen sein. Die Lösung, welche event. vorher durch Eindampfen auf ein geringes Volum gebracht worden ist, wird — wenn freie Mineralsäure zugegen ist — durch Ammoniak neutralisirt und mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert. Darauf erwärmt man fast bis zum Sieden und fügt einen Ueberschuss von Nitroso- β -naphtol¹⁾ — in siedender 50 proc. Essigsäure gelöst — hinzu (auf 1 Theil etwa vorhandenes Kupfer ungefähr 5 Theile der Verbindung); zweckmässig filtrirt man die heisse Nitrosonaphtollösung durch ein angeässtes Filter und lässt das Filtrat unter Umrühren in die heisse, die Metalle enthaltende Lösung einfließen. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden in der Kälte gestanden hat, filtrirt man das ausgeschiedene Kupfernitrosonaphtol ab und wäscht es mit kaltem Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats, auf dem Platinblech verdunstet, keinen festen Rückstand mehr hinterlässt. Da der Kupferniederschlag freies Nitrosonaphtol beigemengt enthält, so läuft das Waschwasser bis zuletzt gelb gefärbt ab, was aber die Resultate nicht weiter beeinflusst. — Nach dem Trocknen bringt man das Filter mit dem Niederschlag in einen geräumigen tarirten Porzellantiegel, schliesst das Filter, stellt den Tiegel lose bedeckt auf ein Eisenblech und erhitzt vorsichtig mit einer kleinen Flamme bis keine Dämpfe mehr entweichen (bei grösseren Mengen von Kupfernitrosonaphtol ist beim Veraschen ein Zusatz von reiner Oxalsäure oder von reinem Ammoniumoxalat zum Niederschlag zu empfehlen, um eine ruhige Zersetzung zu bewirken). Darauf steigert man die Temperatur allmähig, glüht schliesslich bei Luftzutritt bis die Kohle verbrannt ist und wägt das gebildete Kupferoxyd. Auf diese Weise gelingt es bei einiger Uebung leicht den Niederschlag ohne jeden Verlust zu veraschen.

¹⁾ Käuflich aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin zu beziehen.

Wäscht man mit kaltem Wasser aus, so befinden sich im Filtrat nur geringe Mengen von Nitrosonaphtol (1 L Wasser löst bei 20° ca. 0.2 g der Verbindung auf).

Beleganalysen:

Dass Kupfer durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgeschieden wird zeigen die folgenden Versuche:

| Versuch No. | Angewandt 50 ccm Kupfersulfatlösung, enthaltend Kupfer | G e f u n d e n | |
|----------------|--|-----------------|----------|
| | | Kupferoxyd | Kupfer |
| 1 | 0.2133 g | 0.2670 g | 0.2132 g |
| 2 | 0.2133 g | 0.2665 g | 0.1128 g |
| 3 | 0.2133 g | 0.2666 g | 0.2129 g |

Zu weiteren Versuchen wurde eine Kupfersulfatlösung benutzt, welche in 50 ccm 0.2031 g Kupfer enthielt.

a) 50 ccm der Lösung werden mit 20 ccm einer Cadmiumsulfatlösung (enthaltend 1.7550 g Cadmium) versetzt. Gefunden 0.2541 g Kupferoxyd entsprechend 0.2029 g Kupfer.

b) 50 ccm der Kupferlösung lieferten mit 20 ccm einer Magnesiumsulfatlösung (enthaltend 0.5350 g Magnesia) versetzt, 0.2546 g Kupferoxyd oder 0.2033 g Kupfer. Im Filtrat lässt sich das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat quantitativ ausfällen.

c) 50 ccm der Kupferlösung lieferten mit 20 ccm einer Manganchlorürlösung (enthaltend 0.6079 g Mangan) versetzt, 0.2530 g Kupferoxyd, entsprechend 0.2021 g Kupfer. — Im Filtrat wird das Mangan am besten durch bromhaltige Luft als Mangansuperhydroxyd ausgefällt (das Nähere s. weiter unten bei Trennung von Eisen und Mangan).

d) 50 ccm der Kupfersulfatlösung wurden mit 20 ccm einer Zinksulfatlösung (enthaltend 1.2076 g Zinkoxyd) versetzt; gefunden 0.2530 g Kupferoxyd oder 0.2021 g Kupfer. — Im Filtrat lässt sich das Zink durch Natriumcarbonat quantitativ ausfällen.

In Messingdraht wurde der Kupfergehalt nach dieser Methode zu 63.04 und 63.07 pCt. ermittelt; durch Ausfällung des Kupfers mittelst Schwefelwasserstoff wurden 63.10 pCt. gefunden.

e) 50 ccm einer Kupferammoniumchloridlösung (enthaltend 0.1323 g Kupfer) wurden mit 0.5884 g Quecksilberchlorid versetzt; gefunden 0.1662 g Kupferoxyd oder 0.1327 g Kupfer und bei einem zweiten Versuche 0.1664 g Kupferoxyd entsprechend 0.1329 g Kupfer.

f) Gewogene Mengen von Kupferammoniumchlorid und von Bleiacetat wurden in Wasser gelöst und die Lösung des ersteren Salzes mit soviel Essigsäure versetzt, dass beim Vermischen der beiden Lösungen kein Niederschlag von Bleichlorid entstand. Darauf wurde das Kupfer wie beschrieben ausgefällt.

| No. | Angewandt | | | | Gefunden Kupfer |
|-----|--|--------|---|--------|--------------------|
| | $\text{CuCl}_2 + 2\text{AmCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ | Kupfer | $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ | Blei | |
| 1 | 1.1000 | 0.2502 | 0.4584 | 0.2512 | 0.2499 |
| 2 | 1.1000 | 0.2502 | 0.4584 | 0.2512 | 0.2503 |
| 3 | 0.6530 | 0.1491 | 2.2761 | 1.2427 | 0.1493 |
| 4 | 0.6530 | 0.1491 | 2.2761 | 1.2427 | 0.1490 |

Im Filtrat vom Kupfernitronaphtol lässt sich das Blei durch Schwefelwasserstoff quantitativ ausfällen; im Versuch 4 wurden 1.4338 g Schwefelblei entsprechend 1.2414 g Blei (statt 1.2427 g) gefunden.

g) Bei Gegenwart von Silber ist der Kupferniederschlag silberhaltig. Die Lösung von 0.3992 g Kupferammoniumsulfat (enthaltend 0.0793 g Kupferoxyd) wurde mit 0.3400 g Silbernitrat und Nitronaphtol versetzt. Der Glührückstand wog 0.2454 g; er enthielt demnach 0.1661 g Silber.

II. Trennung des Eisens vom Chrom, Mangan, Nickel, Zink u. s. w.

Aus neutralen und schwach sauren Lösungen von Ferrisalzen wird das Eisen durch Nitronaphtol quantitativ als Ferrinitronaphtol ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O.N.O.}_3\text{Fe}$), abgeschieden; die darauf begründete Trennung des Eisens vom Aluminium habe ich in Gemeinschaft mit M. Ilinski bereits vor längerer Zeit beschrieben.¹⁾ Es lässt sich nun das Eisen mittelst Nitronaphtol ausser von Aluminium auch von den oben genannten Metallen trennen; bezüglich der Eigenschaften des dabei in Betracht kommenden Ferrinitronaphtols sei auf die erwähnte frühere Arbeit verwiesen.

Die Ausfällung des Eisens, welches als Ferrisulfat oder Chlorid zugegen sein muss, erfolgt ebenso wie es bei der Abscheidung des

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2728.

Kupfers angegeben ist. Kleinere Mengen von Eisenoxydul hindern die quantitative Abscheidung des Eisens nicht.

Auf 0.1 g etwa vorhandenes Eisen ist mindestens 1 g Nitrosnaphtol zu verwenden. — Sind erheblichere Mengen freier Säure zugegen, so versetzt man mit Ammoniak bis eben ein Niederschlag entsteht und löst denselben in einigen Tropfen Salzsäure auf. — Bezüglich des Auswaschens und Veraschens gilt das beim Kupfernitrosnaphtol Mitgetheilte; es sei aber noch erwähnt, dass man keine zu kleinen Filter anwenden darf, weil der Eisenniederschlag ziemlich voluminös ist. Das nach dem Veraschen erhaltene Eisenoxyd bildet ein schön rothes, lockeres Pulver. — Von der zu analysirenden Substanz ist soviel anzuwenden, dass nicht mehr als höchstens 0.3 g Eisen zugegen sind, da sonst das Volumen des Ferrinitrosnaphtals zu bedeutend wird.

Beleganalysen:

a) Die Trennung des Eisens vom Mangan

nach dieser Methode liefert ausgezeichnete Resultate und führt schneller und bequemer zum Ziele als die meisten übrigen gewichtsanalytischen Methoden.

Um im Filtrat vom Ferrinitrosnaphtol das Mangan zu bestimmen, wird die Flüssigkeit eingedampft, in einen geräumigen Erlenmeyer-Kolben gespült und mit Chlorammonium und Ammoniak (im starken Ueberschusse, versetzt. Darauf fällt man das Mangan nach der sehr empfehlenswerthen Methode von Nic. Wolff¹⁾ durch einen bromhaltigen Luftstrom als Mangansuperhydroxyd aus, indem man in geeigneten Gefässen Luft durch gesättigtes Bromwasser und dann in die ammoniakalische Lösung treten lässt. Nach 15—20 Minuten ist die Fällung des Mangans beendet, worauf man noch 10—15 Minuten durch die Flüssigkeit einen starken Luftstrom leitet, welcher vorher eine Waschflasche mit Ammoniak passirt hat. — Nach einigem Absitzen filtrirt man das Mangansuperhydroxyd ab, wäscht mit Wasser sorgfältig aus, entfernt den an der Einleitungsröhre sitzenden Niederschlag mittelst eines Stückchen Fliesspapiers und giebt letzteres mit auf das Filter. Der Niederschlag enthält geringe Mengen von organischer Substanz, daher ist das Waschwasser bis zuletzt schwach gelblich gefärbt, was aber die Resultate nicht weiter beeinflusst. Das Filter wird mit dem Niederschlage in einen Platintiegel gebracht und zuerst bei bedecktem Tiegel erhitzt; darauf verascht man bei Luftzutritt und wägt das gebildete Manganoxydoxydul.

Zu den folgenden Versuchen wurden Lösungen von Eisenoxyd- und Mangansalzen von bekanntem Gehalt verwandt.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie [1883] Bd. 22, S. 550.

| Versuch No. | Angewandt | | Gefunden | |
|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | Eisen in Gramm | Mangan in Gramm | Eisen in Gramm | Mangan in Gramm |
| 1 | 0.1806 | 0.0476 | 0.1802 | — |
| 2 | 0.1053 | 0.1584 | 0.1052 | — |
| 3 | 0.2018 | 0.6079 | 0.2023 | — |
| 4 | 0.2018 | 0.6079 | 0.2019 | — |
| 5 | 0.1009 | 0.3541 | 0.1013 | — |
| 6 | 0.1009 | 0.3541 | 0.1006 | — |
| 7 | 0.1190 | 0.0639 | 0.1192 | 0.0635 |
| 8 | 0.1190 | 0.0639 | 0.1193 | 0.0633 |
| 9 | 0.1190 | 0.0639 | — | 0.0640 |
| 10 | 0.1190 | 0.0639 | 0.1193 | 0.0635 |
| 11 | 0.1190 | 0.0639 | — | 0.0640 |
| 12 | 0.0982 | 0.0639 | 0.0982 | 0.0635 |
| 13 | 0.0982 | 0.0639 | 0.0980 | 0.0635 |

b) Trennung des Eisens vom Zink.

1. Zu einer Lösung von Ferriammoniumsulfat (enthaltend 0.1395 g Eisenoxyd) wurden 0.5210 g Zinkvitriol gesetzt. Gefunden 0.1398 g Eisenoxyd.

2. In 50 ccm einer Ferriammoniumsulfatlösung (enthaltend 0.1806 g Eisen) wurden 0.4308 g Zinkvitriol gelöst. Gefunden 0.2580 g Eisenoxyd entsprechend 0.1806 g Eisen.

3. 50 ccm einer Eisenchloridlösung (enthaltend 0.2018 g Eisen) wurden mit 20 ccm einer Zinksulfatlösung (enthaltend 1.2076 g Zinkoxyd) versetzt. Gefunden 0.2890 g Eisenoxyd entsprechend 0.2023 g Eisen. Das Zink wurde im Filtrat mit Natriumcarbonat gefällt; gefunden 1.2081 g Zinkoxyd.

c) Trennung des Eisen vom Nickel.

Die Scheidung dieser beiden Metalle bietet nach der beschriebenen Methode nicht die geringste Schwierigkeit. Das Nickel wird im Filtrat vom Ferrinitrosonaphtol am zweckmässigsten mit reiner Kalilauge und Bromwasser als Nickelsesquihydroxyd gefällt.

Die Analyse eines nickelplattirten Eisenbleches lieferte folgende Ergebnisse:

| | I. | II. |
|--------|-------|-------|
| Eisen | 87.05 | 87.15 |
| Nickel | 12.70 | 12.81 |
| | 99.84 | 99.96 |

Maassanalytisch wurde 87.15 pCt. Eisen gefunden.

d) Trennung des Eisens vom Chrom.

Versetzt man eine essigsäurehaltige Chromoxydsalzlösung mit einer Lösung von Nitrosonaphtol in Essigsäure, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar, bei längerem Stehen und noch schneller beim Erwärmen auf Siedhitze entsteht ein rother, in Wasser unlöslicher Niederschlag von Chromnitrosonaphtol $(C_{10}H_6O \cdot NO)_3Cr$.

Fällt man daher Eisen bei Gegenwart von Chrom durch Nitrosonaphtol aus, so erhält man zu hohe Resultate.

50 ccm einer Ferriammoniumsulfatlösung (enthaltend 0.1700 Eisenoxyd) wurden mit 50 ccm einer Chromalaunlösung (enthaltend 0.1420 g Chromoxyd) versetzt. Das Eisen wurde wie bei den übrigen Trennungen durch Nitrosonaphtol ausgefällt. Das Gewicht des Glührückstandes betrug bei 4 Versuchen 0.2116, 0.1981, 0.1808 und 0.1757 g. Mit dem Eisen war demnach stets mehr oder weniger Chrom ausgefallen.

Eine Trennung von Eisen und Chrom lässt sich aber ausführen, wenn man die Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert (kleine Mengen dieser Säure hindern die quantitative Ausfällung des Eisens nicht).

Man wendet auf die 100 ccm der Eisen und Chrom enthaltenden Flüssigkeit etwa 5 ccm Salzsäure (spec. G. 1.12) an und verfährt bei der Fällung sonst genau wie beschrieben.

Im Filtrat vom Eisenniederschlage lässt sich das Chrom durch Ammoniak anscheinend nicht vollständig ausfällen. Man muss daher die ursprüngliche Flüssigkeit im Messkolben auf ein bestimmtes Volumen verdünnen, in einem aliquoten Theil das Eisen mittelst Nitrosonaphtol bestimmen, in einem zweiten Chrom zusammen mit dem Eisen durch Ammoniak ausfällen und den Chromgehalt aus der Differenz ermitteln.

1. 50⁰ ccm einer Ferriammoniumsulfatlösung (enthaltend 0.1403 g Eisenoxyd) wurden mit 50 ccm Chromalaunlösung (enthaltend 0.1420 g Chromoxyd) und mit 5 ccm Salzsäure versetzt. Gefunden 0.1404 g Eisenoxyd.

2. Verfahren wie sub. 1.; gefunden 0.1406 g Eisenoxyd.

3. Verfahren wie sub. 1., aber in Lösung befanden sich 0.1505 g Eisenoxyd um 0.2620 g Chromoxyd. Gefunden 0.1503 g Eisenoxyd.

Um mich von der praktischen Anwendbarkeit der beschriebenen Trennungen zu überzeugen, habe ich einige der angeführten Bestimmungen von den HHrn. Blücher, Ebel, Feld, Hoffmeister und Nadjarianz ausführen lassen, welchen ich an dieser Stelle für Ihre freundliche Unterstützung meinen besten Dank ausspreche.

Das Studium des Verhaltens von Nitrosonaphtol gegen die Metalle ist indessen mit dieser Arbeit noch nicht endgültig abgeschlossen und

behalte ich mir vor, in einer späteren Mitteilung einige Punkte zu vervollständigen. Vielleicht wäre es nicht uninteressant auch das Verhalten anderer Nitrosoverbindungen gegen Metalle näher zu prüfen; z. B. giebt Dinitrosoresorcin mit Kobalt- und Ferrisalzen braunrothe, resp. dunkelgrüne, in Wasser unlösliche Fällungen. Herr Stud. A. Hoffmeister gedenkt das Verhalten dieses Körpers gegen Metalle näher zu untersuchen.

Berlin. Anorganisches Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule.

70. E. Schulze und E. Steiger: Ueber Paragalactin.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Vor Kurzem berichtete der Eine von uns¹⁾ über ein in Galactose überführbares dextrinartiges Kohlehydrat, das β -Galactan²⁾, welches in den Samen von *Lupinus luteus* enthalten ist. Neben demselben findet sich in den gleichen Samen auch noch eine in Wasser unlösliche Substanz vor, welche beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Galactose liefert.

Extrahirt man die von den Schalen befreiten Lupinensamen, nachdem sie fein gepulvert und mittelst Aether entfettet worden sind, mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge, so gehen ausser den in Wasser löslichen Bestandtheilen auch die Eiweisssubstanzen in Lösung; es bleibt ein starker Rückstand, welcher eine etwas gallertartige Beschaffenheit zeigt. Als wir eine Probe desselben mit verdünnter Schwefelsäure erhitzten, erhielten wir eine zuckerreiche, die Fehling'sche Lösung stark reducirende Flüssigkeit.

Um den bei dieser Reaction entstehenden Zucker in einer zur genaueren Untersuchung ausreichenden Quantität zu gewinnen, verarbeiteten wir ungefähr ein Kilo fein gepulverte und entfettete Lupinensamen. Dieselben wurden in der Kälte wiederholt mit sehr verdünnter

¹⁾ Diese Berichte XIX, S27.

²⁾ Dasselbe ist sehr ähnlich einem von Müntz aus Luzernesamen dargestellten Kohlehydrat, besitzt aber ein weit stärkeres Drehungsvermögen. Dass ähnliche, in Galactose überführbare Kohlehydrate auch noch von Anderen aus Pflanzen abgeschieden wurden, ist in der citirten Abhandlung erwähnt; wir sehen davon ab, die betreffenden Untersuchungen an dieser Stelle aufzuzählen.

Kalilauge¹⁾, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction extrahirt. Den bei der Extraction gebliebenen Rückstand erhitzten wir $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 10procentiger Schwefelsäure, verdünnten die vom Ungelösten (Holzfaser etc.) abfiltrirte Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser und kochten sie noch 2 Stunden lang, um die Verzuckerung zu vollenden; nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durch Eintragen von Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit und sodann im Wasserbade bei gelinder Wärme zum Syrup eingedunstet. Diesen Syrup kochten wir mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand wieder mit heissem absolutem Alkohol behandelt. Nur ein Theil des Rückstands löste sich auf; die Lösung lieferte bei längerem Stehen krystallinische Ausscheidungen von Zucker, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wurden. Den bei der Behandlung mit absolutem Alkohol ungelöst gebliebenen Theil des oben näher beschriebenen Rückstands, welcher eine pulverige Beschaffenheit besass und der Hauptsache nach noch aus Zucker bestand, lösten wir in heissem Weingeist von ca. 90 Volumprocent. Die Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit durch Thierkohle entfärbt und sodann zur Syrupsconsistenz verdunstet. Der Syrup verwandelte sich nach längerem Stehen in eine Krystallmasse. Die Krystalle wurden durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der Mutterlauge befreit, dann mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Die in der beschriebenen Weise erhaltenen beiden Zuckerpräparate bestanden, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus der gleichen Substanz und zwar aus Galactose. Die Identificirung geschah durch Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens, des Schmelzpunktes der reinen Substanz sowohl wie ihrer Phenylhydrazinverbindung, ferner durch den Nachweis, dass der Zucker beim Erhitzen mit Salpetersäure eine reichliche Menge von Schleimsäure liefert, endlich durch Untersuchung des Products, welches bei der Oxydation mittelst Brom aus ihm entsteht. Die Details sollen in einer ausführlicheren Publication mitgetheilt werden.

¹⁾ Bei der ersten Extraction verwendeten wir eine Kalilösung von nur 0.2 pCt. Gehalt, bei den späteren Extractionen solche von 0.5—1.0 pCt. Die Lupinensamen wurden vor der Extraction sehr fein zerrieben. Die Samenschalen waren in diesem Falle nicht vollständig, aber doch zum grossen Theil beseitigt; ein grosser Theil derselben blieb nämlich zurück, als wir die Samen, nachdem sie grob gepulvert worden waren, durch ein Sieb gehen liessen. Die bei Einwirkung der Kalilösung auf die gepulverten Samen entstandenen Extracte wurden mittelst eines Hebers vom Ungelösten getrennt. Die Gefässe, in denen die Extraction ausgeführt wurde, standen während der Dauer derselben in einem Eisschrank.

Wir wollen den in Wasser unlöslichen Bestandtheil der Lupinensamen, welcher in der beschriebenen Weise Galactose liefert, als Paragalactin bezeichnen. Dieser Bestandtheil findet sich in den genannten Samen in beträchtlicher Quantität vor. Extrahirt man diese Samen, nachdem sie entschält und fein gepulvert worden sind, mit Wasser, Alkohol und Aether, so bleibt ein Rückstand, welcher Eiweissstoffe, Holzfaser, Aschenbestandtheile und Paragalactin einschliesst. Bringt man vom Gesamtgewicht desselben das Gewicht der Eiweissstoffe (deren Quantität sich aus dem Stickstoffgehalt annähernd berechnen lässt), der Holzfaser und der Mineralstoffe in Abzug, so bleibt eine Differenz von etwa 25 pCt.¹⁾ Der Annahme, dass diese Gewichts-differenz im Wesentlichen durch das Paragalactin gedeckt wird, entspricht ungefähr auch die Zuckermenge, welche man beim Erhitzen eines Rückstands mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erhält²⁾.

Allem Anschein nach liefert das Paragalactin bei der oben beschriebenen Behandlung neben Galactose keine andere Zuckerart.

Auf die Eigenschaften des Paragalactins kann man einige Rückschlüsse aus dem Verhalten machen, welches der bei Behandlung der Lupinensamen mit verdünnter Kalilauge übrig bleibende paragalactinhaltige Rückstand zeigt. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck liess sich aus diesem Rückstand keine in Zucker überführbare Substanz in Lösung bringen; auch war bei Behandlung desselben mit Diastaselösung keine Zuckerbildung zu constatiren. Als der Rückstand 2 Stunden lang auf dem Wasserbade mit 10 procentiger Weinsäurelösung erhitzt wurde, ging ein Theil in Lösung. Die filtrirte Flüssigkeit reducirte schwach die Fehling'sche Lösung, weit stärker, nachdem sie zuvor mit Salzsäure erhitzt worden war. Auf Zusatz von Weingeist erfolgte in dieser Flüssigkeit eine weisse Fällung. Dieselbe wurde, nachdem sie abfiltrirt und mit Weingeist ausgewaschen worden war, mit Wasser behandelt. Sie löste sich darin nicht vollständig auf. Die filtrirte Lösung wurde wieder mit Weingeist versetzt, das so erhaltene Präcipitat unter absoluten Alkohol gebracht, nach einigen Tagen abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet. Es bildete nun eine weisse, leicht zerreibliche Masse, welche in Wasser löslich war, die Lösung reducirte die Fehling'sche Flüssigkeit, nachdem sie zuvor mit Salzsäure erhitzt worden war.

Als der einmal mit 10 procentiger Weinsäurelösung behandelte und dann ausgewaschene Rückstand zum zweiten Male mit solcher

¹⁾ Bezogen auf das Gewicht der ganzen Samen beträgt diese Differenz 19—20 pCt.

²⁾ Es muss hier erwähnt werden, dass die Lupinensamen kein Stärkemehl enthalten.

Lösung erhitzt wurde, resultirte wieder eine Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Weingeist eine weisse Fällung gab und nach dem Erhitzen mit Salzsäure die Fehling'sche Lösung stark reducirte. Daraus geht hervor, dass das Parapalactin durch die Weinsäure nur langsam in Lösung übergeführt wird.

Ein ähnliches Resultat ergab sich, als der paragalactinhaltige Rückstand mit kalter 10 procentiger Salzsäure behandelt wurde. Die nach 24stündiger Einwirkung vom Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Weingeist eine weisse Fällung; sie reducirte nur schwach, nach dem Erhitzen aber stark, die Fehling'sche Lösung.

Als der bei Extraction mit Lupinensamen mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge gebliebene paragalactinhaltige Rückstand mit 10 procentiger Kalilauge 1 1/2 bis 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde, resultirte eine gelb gefärbte Lösung¹⁾. Als dieselbe nach der Filtration mit Weingeist versetzt wurde, entstand eine flockig-gallertartige Fällung. Die gefällte Substanz löste sich in heissem Wasser zu einer etwas schleimigen, schwer filtrirbaren Flüssigkeit. Wir versetzten dieselbe wieder mit Weingeist. Das nun erhaltene Präcipitat bildete, nachdem es unter absolutem Alkohol entwässert und dann über Schwefelsäure getrocknet worden war, eine wenig gefärbte, leicht zerreibliche Masse, welche beim Verbrennen eine beträchtliche Aschenmenge hinterliess und wohl eine Kaliumverbindung war. Wir wandelten dieselbe durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid²⁾ in eine Acetylverbindung. Die bei Elementaranalyse der letzteren erhaltenen Zahlen liegen den von der Formel $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ geforderten Werthen nahe (gefunden im Mittel 49.61 pCt. Kohlenstoff und 5.67 pCt. Wasserstoff, berechnet 50.00 pCt. Kohlenstoff und 5.55 pCt. Wasserstoff). Diese Acetylverbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und einem zuvor erwärmten Gemisch von Alkohol und Essigsäure³⁾; beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt sie bei circa 225° sich zu zersetzen, ohne zuvor zu schmelzen; sie unterscheidet sich in ihrem Verhalten scharf von der Triacetylverbindung des β -Galactans, welche bei 101 bis 102° schmilzt und in Aether, Alkohol und dem oben erwähnten Gemisch von Essigsäure und Alkohol löslich ist.

¹⁾ Da heisse verdünnte Kalilauge (auch solche von nur 2 pCt.) das Paragalactin in Lösung bringt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei der Behandlung der Samen mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge schon ein Theil geringe Menge des genannten Stoffes gelöst wird.

²⁾ Unter Berücksichtigung der von Liebermann und Hörmann (diese Berichte XI, 1619) gegebenen Vorschrift.

³⁾ Welches Gemisch nach A. Herzfeld (Inauguraldissertation, Halle a.S., 1879) ein vorzügliches Lösungsmittel für die Acetylverbindungen mancher Kohlehydrate ist.

Im Hinblick auf die im Vorigen mitgetheilten Thatsachen kann man es wohl für wahrscheinlich erklären, dass das Paragalactin ein nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetztes Kohlehydrat ist. Den sicheren Beweis dafür beizubringen, ist deshalb schwierig, weil man kein Mittel besitzt, um das Paragalactin unverändert von den neben ihm vorhandenen Substanzen zu trennen und für sich zu untersuchen. Die oben beschriebenen Substanzen, welche wir bei Einwirkung von Weinsäure, kalter verdünnter Salzsäure und heisser verdünnter Kalilauge auf das Paragalactin erhielten, sind doch wohl sämmtlich als Umwandlungsproducte desselben anzusehen.

Ueber den Ort, an welchem das Paragalactin in den Lupinensamen sich findet, gab eine mikroskopische Untersuchung Aufschluss, welche Herr Prof. C. Cramer in Zürich auf unsere Bitte vorzunehmen die Güte hatte. Es zeigte sich, dass die genannte Substanz in den Verdickungsschichten der Endospermzellen enthalten ist.

Wir werden uns angelegen sein lassen, zu prüfen, ob das Paragalactin auch noch in anderen Samen sich findet und werden auch die Umwandlungsproducte desselben noch weiter untersuchen.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

71. W. Will: Ueber das Naringin.

[Zweite Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Januar 1887.)

Vor etwa einem Jahre habe ich in dieser Zeitschrift über eine Untersuchung berichtet, welche den Abbau des Naringins, eines Glukosids aus den Blüten von *Citrus decumana* zum Gegenstand hatte. Es wurde nachgewiesen, dass das wasserlösliche Spaltungsproduct, welches beim Erwärmen des Naringins mit verdünnten Säuren entsteht, identisch ist mit Isodulcit und dass der hierbei entstehende, in Wasser nicht lösliche Körper, das Naringenin, wenn man ihn in concentrirter Natronlauge kocht, zerfällt in Phloroglucin und Naringensäure, welche letztere aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure als ein krystallinischer Niederschlag erhalten wurde.

Es wurde damals auch versucht durch einige Reactionen diese Säure näher zu charakterisiren, doch war das zu Verfügung stehende

| | | | |
|--|------|----------|------------|
| Ber. für Verlust von 3 Mol. H ₂ O | | Gefunden | |
| H ₂ O | 13.2 | I. | II. |
| | | 13.11 | 13.30 pCt. |

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

| | | | |
|---|-------|----------|------------|
| Ber. für C ₂₁ H ₂₆ O ₁₁ + 1 H ₂ O | | Gefunden | |
| C | 53.39 | 53.29 | 52.91 pCt. |
| H | 5.93 | 5.61 | 5.70 „ |

Dasselbe verlor beim Trocknen bei 120° noch:

| | | |
|------------------|----------|-----------|
| | Gefunden | Berechnet |
| H ₂ O | 3.52 | 3.84 pCt. |

Das vollkommen reine Naringin ist weiss und löst sich leicht in Alkohol und warmem Wasser zu einer schwach gelblichen Lösung. Ueber das optische Verhalten dieser Lösung habe ich schon die Angaben von de Vry in der letzten Arbeit mitgeteilt.

Meine Bestimmungen, welche ich mit bei 120° getrocknetem also ganz wasserfreiem Material ausgeführt habe, ergaben ein grösseres Drehungsvermögen des Glukosids. Ich habe die Drehung in wässriger Lösung und in alkoholischer Lösung studirt. Das erstere ist trotz der fast völligen Unlöslichkeit des Naringins in kaltem Wasser möglich, weil sich dasselbe nur sehr langsam aus in der Wärme dargestellter und dann abgekühlter wässriger Lösung abscheidet.

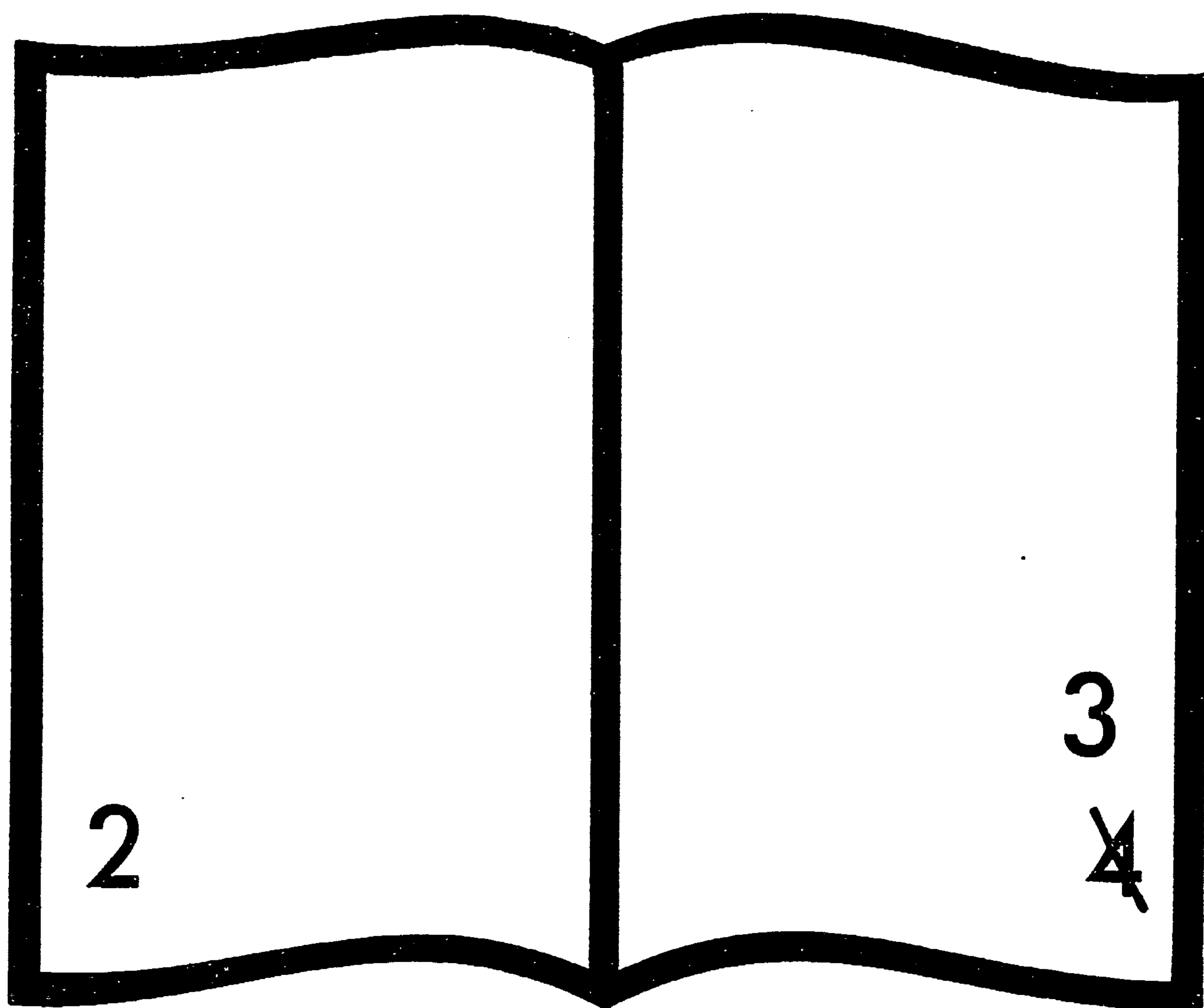
1.023 g zu 50 cbcm in Wasser gelöst drehen bei 17° im Soleil-Scheibler in einer Röhre von 2 Decimeter 10° nach links; daraus berechnet sich $\alpha_D = 84.5$.

In alkoholischer Lösung fand ich die Drehung noch stärker.

3.6494 g zu 50 cbcm in absolut. Alkohol bei 17° gelöst drehen im Soleil-Scheibler'schen Apparat in einer 200 mm Röhre 37° nach links. Daraus ergibt sich $\alpha_D = 87.6$.

Im Besitze solcher Mengen der Substanz wurden zunächst die Angaben über die Eigenschaften der reinen Verbindung controllirt und im Allgemeinen bestätigt. Die Zersetzung des Glukosids geschah im Wesentlichen nach dem früher beschriebenen Verfahren.

Nur hat es sich als zweckmässig erwiesen statt einer 20 procentigen eine nur 2 bis 3 procentige Schwefelsäure anzuwenden und die Lösung des Naringins in dieser Säure 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen, so dass sie nicht zum Sieden kommt. Man erhält dann das Naringenin in einer Ausbeute von nahezu 45 pCt. als fast weisse Krystallmasse, welche nach 1 bis 2 maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein ist. Die vom Naringenin abgetrennte wässrige Lösung ist schwach gelb gefärbt und liefert nach der Neutralisation mit Baryumsulfat ein farbloses Filtrat, welches auf dem Wasserbade zu einem Syrup eingedampft werden kann, aus dem sich nach längerem Stehen die Isodulcitkrystalle direct abscheiden.



Material nicht ausreichend, um die Frage nach der Constitution derselben endgültig beantworten zu können.

Inzwischen hat sich Herr Dr. de Vry auf das freundlichste bemüht, mir die Mittel zur Beendigung der Arbeit zu verschaffen und seiner gütigen Vermittelung habe ich es zu danken, dass Herr van Leersum, der Director der Gouvernements-Chinapflanzungen in Bandong auf Java meine Wünsche nach neuen Naringinmengen erfuhr. Derselbe liess in dankenswerthester Gefälligkeit sofort eine grosse Quantität von Blumen von *Citrus decumana*, welche gerade in voller Blüthe stand, sammeln und sorgfältig trocknen und schon im Februar war ich im Besitz von 30 k der getrockneten Blumen.

Es ist mir eine Freude, diesen beiden Herren für ihre freundliche Unterstützung mit dieser Untersuchung danken zu können.

Die Blumen wurden genau in der Weise auf Naringin verarbeitet, welche de Vry im Jahre 1857 beschrieben hat, und über welche ich schon d. Ber. XVIII, 1313 berichtet habe. Da mir so umfangreiche Gefässe, um solche Quantitäten des Rohproducts zu verarbeiten, nicht zur Verfügung standen, hat Herr H. Born, dem ich schon so vielfach für seine Unterstützung bei meinen Arbeiten zu danken habe, die Extraction in der Simon'schen Apotheke ausgeführt. de Vry gibt an, dass etwa 2 pCt. Naringin in den völlig aufgeblühten und dann getrockneten Blumen enthalten sind. Wir haben bei sorgfältigster Extraction 600 g des lufttrockenen Glukosids erhalten, müssen also die von de Vry gemachte Angabe vollkommen bestätigen.

Die zahlreichen Analysen des bei 120° getrockneten Materials bestätigen die schon früher angegebenen Zahlen. Sie ergeben als Mittel:

| | |
|---|------------|
| C | 55.45 pCt. |
| H | 5.73 » |

Aus diesen Zahlen wurde früher auf die Zusammensetzung $C_{26}H_{28}O_{12}$ geschlossen.

| | |
|-----------|------------|
| Berechnet | |
| C | 55.62 pCt. |
| H | 5.64 » |

Es hat sich indess durch die vorliegende Untersuchung herausgestellt, dass dem Naringin die Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_{11}$ zukommt. Dafür berechnet sich:

| | |
|----------|-------------|
| C_{21} | 55.51 pCt. |
| H_{26} | 5.73 » |
| O_{11} | 38.76 » |
| | <hr/> |
| | 100.00 pCt. |

Das Naringin, wie man es durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält, entspricht lufttrocken der Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_{11} + 4H_2O$. Es verliert über Schwefelsäure im Exsiccator 3 Moleküle Wasser.

Ueber den Isodulcit habe ich meinen früheren Beobachtungen nichts Neues hinzuzufügen, abgesehen von der Prüfung der Lösung auf ihr Vermögen die Polarisationssebene zu drehen, welche schon Dehn ausgeführt und ich jetzt mit ganz reinem Material wiederholt habe.

6.2914 g in Wasser gelöst zu 25ccm drehten im Soleil-Scheibler'schen Apparat in einem Rohr von 200 mm Länge 12° nach rechts, daraus berechnet sich $\alpha_D = +8.2$. Dehn fand für den Naringinzucker + 8. Liebermann für den Isodulcit aus Xanthoramnin + 8.07. Die Resultate bestätigen die Angaben Dehn's und die Identität des Naringinzuckers mit Isodulcit und ergänzen so meine frühere Mittheilung.

Eingehender als in meiner letzten Arbeit, in welcher mir nur wenige Gramme zur Verfügung standen, konnte ich jetzt das Naringenin studiren und so theils die früheren Angaben verbessern, theils die Versuche ausführen, von welchen ich mir damals eine Aufklärung der chemischen Natur der Verbindung versprach.

Das ganz reine Product zeigt die in der ersten Abhandlung beschriebenen Reactionen, der Schmelzpunkt wird aber etwas höher gefunden, nämlich zu 248° ; bei dieser Temperatur tritt gleichzeitig Zersetzung ein.

Die Analysen ergaben einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt.

| | | Gefunden: | | | | | |
|--|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|------------|
| C | 66.06 | 66.10 | 66.01 | 66.19 | 65.86 | 65.84 | 65.77 pCt. |
| H | 4.89 | 5.40 | 4.81 | 5.2 | 4.78 | 4.87 | 4.66 » |
| Ber. für $C_{21}H_{26}O_{11} - C_6H_{14}O_6 = C_{15}H_{12}O_5$ | | | | | | | |
| | | | | C | 66.18 | | |
| | | | | H | 4.41 | | |

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Naringenin in perlmutterglänzenden farblosen Blättchen, welche nicht mehr den so intensiv bitteren Geschmack des Naringins zeigen.

Die Zersetzung des Naringenins in Phloroglucin und Naringensäure geschieht am zweckmässigsten genau nach der früher beschriebenen Methode. Herr Stud. Eigel hat darnach grössere Mengen ganz reinen Phloroglucins dargestellt und dasselbe analysirt. Es ist vollständig identisch mit dem Phloroglucin aus Hesperidin, wurde wie jenes durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und in schön krystallisirten farblosen Tafeln erhalten, welche im Schmelzröhrchen bei 209° bei raschem Erhitzen bei 117° schmolzen¹⁾. Dieselben sind zusammengesetzt nach der Formel $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. Die Wasserbestimmung ergab:

| | |
|----------------------------|------------|
| Ber. für $C_6H_6O_3 + 2aq$ | Gefunden |
| H ₂ O 22.22 | 22.41 pCt. |

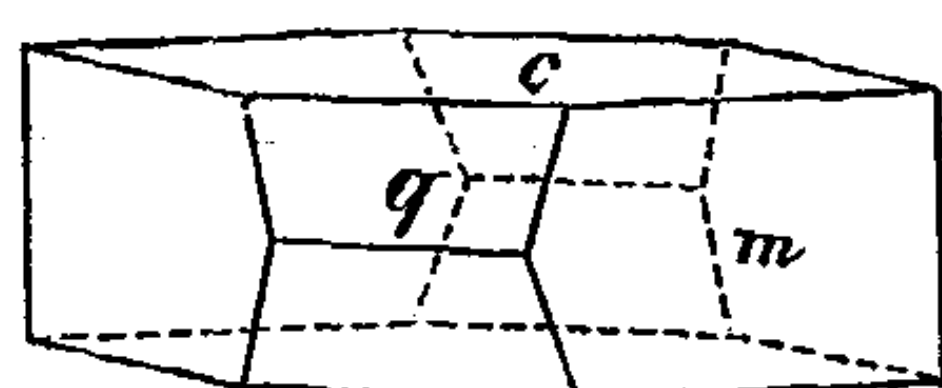
¹⁾ Siehe auch Baeyer, diese Berichte XIX, 2186.

Die bei 100° getrocknete Verbindung lieferte bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

| | Theorie | | Versuch |
|----------------|---------|-------|------------|
| C ₆ | 72 | 57.14 | 57.11 pCt. |
| H ₆ | 6 | 4.76 | 5.00 » |
| O ₃ | 48 | 38.10 | — » |

Hr. Dr. Wülfing hat auf meine Bitte die aus ätherischer Lösung gewonnenen, wasserhaltigen Krystalle des Phloroglucins einer Untersuchung unterworfen, welche das folgende Resultat ergeben hat.

Phloroglucin aus Naringenin.



Aus Aether krystallisiert. Schmp. 117°.

Krystalssystem: rhombisch.

a : b : c = 0.8246 : 1 : 3.4172.

Die beobachteten Formen lassen sich deuten als $c = oP(001)$, $m = \infty P(110)$, $q = \bar{P}\infty(101)$;

| | beobachtet | berechnet |
|---------------------------------|------------|-----------|
| m : m = 110 : $\bar{1}\bar{1}0$ | 79° 1' | — |
| q : q = 101 : $10\bar{1}$ | 27° 8' | — |
| m : q = 110 : 101 | 41° 36' | 41° 25' |

Spaltbarkeit nach $\infty \bar{P}\infty(100)$ vollkommen.

Ebene der optischen Axen oP(001).

Erste Mittellinie a.

2 Ea für Li-Licht 62° 58'

» Na- » 63° 49'

» Tl- » 64° 34'

Doppelbrechung negativ

Pleochroismus kräftig; a fast farblos, b bräunlich gelb, c hellgelb, also Absorption $b > c > a$.

Die mehr oder minder intensiv honiggelb gefärbten Krystalle zeigen nach oP(001) dick tafelförmigen Habitus. Die Prismenflächen sind am wenigsten gut ausgebildet, besonders bei den vielleicht durch grösseren Gehalt an Mutterlauge stärker gefärbten Krystallen. Bei diesen weichen deshalb infolge einer Krümmung gegen oP(001) die gemessenen Winkel $\infty P(110) : oP(001)$ nicht unerheblich von 90°, während die Zone c : q, sowie der Winkel $\infty \bar{P}\infty(100)$ (Spaltungsfläche) : oP(001) durchaus befriedigende Werthe lieferte. Aus dem optischen Verhalten geht jedoch mit genügender Sicherheit das rhombische System hervor.

Naringeninsäure ($C_9H_8O_3$).

Diese Säure wird am einfachsten gereinigt, indem man die aus der alkalischen Phloroglucinlösung mit verdünnter Schwefelsäure abgetrennten Krystalle einmal in kalter Natriumbicarbonatlösung aufnimmt, das Filtrat mit Schwefelsäure zersetzt und die krystallinische Fällung aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Bei diesem Verfahren zeigte es sich, dass nach dem Erkalten einer heissen wässrigen Lösung, auch wenn nur ganz reines Material bei der Anfertigung derselben verwandt wurde, stets zweierlei Krystalle ausgeschieden waren; neben schweren körnigen Krystallaggregaten fanden sich, die ganze Flüssigkeit durchsetzende, feine, seideglänzende Nadeln. Beide Arten von Krystallen hatten denselben Schmelzpunkt und die durch mechanische Auslese mühsam getrennten beiden Formen zeigten stets wieder das ganz gleiche Verhalten beim Umkrystallisiren. Dasselbe fand schliesslich seine Erklärung in der merkwürdigen Wahrnehmung, dass die Säure aus heisser wässriger Lösung in wasserfreien Zustand, aus kalter wässriger Lösung mit einem Molekül Wasser krystallisiert, so dass beim allmählichen Abkühlen beide neben einander sich ausscheiden, und in der That gelang es, nachdem dies erkannt worden war, leicht einerseits die wasserfreie Form rein zu erhalten durch Eindampfen der wässrigen Lösung und Abfiltriren des Niederschlags mit Hilfe eines Heisswassertrichters, andererseits die wasserhaltige Form im reinen Zustand zu isoliren durch starke Abkühlung bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösungen.

Die Analysen ergaben:

| Berechnet für $C_9H_8O_3$ | | Gefunden | | | |
|--|-------|----------|-------|-------|------------|
| ($= C_{15}H_{12}O_5 - C_6H_6O_3 + H_2O$) | | I. | II. | III. | IV. |
| C ₉ | 65.86 | 65.82 | 66.02 | 65.92 | 65.36 pCt. |
| H ₈ | 4.88 | 5.02 | 5.17 | 5.16 | 5.32 » |
| O ₃ | 29.26 | | | | |

Wasserbestimmung in der aus kalter wässriger Lösung sich ausscheidenden Säure:

| Berechnet | | Gefunden | |
|------------------------|-----|----------|-----------|
| für $C_9H_8O_3 + H_2O$ | | I. | II. |
| H ₂ O | 9.9 | 9.91 | 9.75 pCt. |

Die Säure schmilzt bei 207°. Mit Eisenchlorid giebt sie eine gelb bis rothbraune Färbung.

Hydronaringeninsäure ($C_9H_{10}O_3$).

Lässt man Naringeninsäure in wässriger Lösung mit Natriumamalgam einige Stunden stehen, so geht sie schon in der Kälte über in eine um 2 Wasserstoffatome reichere Säure, welche bei 126° schmilzt,

in kaltem Wasser mässig, in warmem Wasser leicht löslich ist und mit Eisenchlorid eine blaue Färbung giebt.

Analyse:

| Berechnet für $C_9H_{10}O_3$ | Gefunden |
|------------------------------|------------|
| 65.06 | 64.67 pCt. |
| 6.02 | 6.37 » |
| 38.92 | — » |
| 100.00. | |

Methylnaringeninsäure ($C_{10}H_{10}O_3$).

Die Naringeninsäure lässt sich, wie schon früher erwähnt, leicht methylieren.

5.5 g der Säure werden in Methylalkohol gelöst und mit 2.8 g Kalihydrat und 7.1 g Jodmethyl bis zum Eintritt der neutralen Reaction am Rückflusskühler erhitzt; aus der mit Wasser versetzten und schwach alkalisch gemachten Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether der schon früher kurz beschriebene neutrale Dimethyläther der Naringeninsäure erhalten. Die reine Substanz schmilzt exakt bei 90° .

Die Analysen ergaben:

| Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$ | Gefunden |
|---------------------------------|-----------|
| C 68.7 | 67.8 pCt. |
| H 6.25 | 6.4 » |

Diese Verbindung lässt sich leicht durch Kochen mit alkoholischem Kali, das so lange fortgesetzt wird, als durch Wasser in der Lösung noch ein Niederschlag hervorgerufen wird, verseifen.

Bei diesem Process wird die eine der während der Methylierung aufgenommenen Methylgruppen wieder abgespalten und es entsteht das Kalisalz der Mono-Methylnaringeninsäure. Die Säure wird aus der wässrigen Lösung ihres Kalisalzes mit Salzsäure abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie so leicht in schönen, glänzenden, wasserfreien Krystallen, welche bei 169° schmelzen und bei der Verbrennung die folgenden Zahlen liefern:

| Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$ | Gefunden | |
|----------------------------|----------|------------|
| | I. | II. |
| C 67.40 | 67.47 | 67.28 pCt. |
| H 5.62 | 6.00 | 5.99 » |

Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes fällt Silbernitrat ein weisses, lichtbeständiges Salz, welches aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann, auch bei gewöhnlicher Temperatur sich in wasserfreiem Zustande ausscheidet und bei der Analyse folgendes Resultat giebt:

| Ber. für $C_{10}H_9AgO_3$ | Gefunden |
|---------------------------|------------|
| Ag 37.80 | 37.44 pCt. |

Oxydation der Methylnaringeninsäure.

Die Idee einer Verwandtschaft der Naringeninsäure mit der Hesperetinsäure liess vermuthen, dass auch der Naringeninsäure eine Zimmtsäure zu Grunde liege, eine Annahme, welche durch die Fähigkeit 2 Atome Wasserstoff zu addiren unterstützt wurde. Die Oxydation musste dann den entsprechend substituirten Benzaldehyd resp. die entsprechende Benzoësäure liefern. Diese Vermuthung hat sich bestätigt.

Die Oxydation wurde mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vollzogen.

3.4 g Säure wurden in möglichst wenig kohlensaurem Natron gelöst, auf 0.3 L verdünnt, auf 60° erwärmt und allmählich eine 60° warme Lösung von 8 g Kaliumpermanganat in 0.8 L Wasser hinzugefügt. Man erhält ein farbloses, wasserhelles Filtrat, das nach dem Eindampfen auf Zusatz von Schwefelsäure eine schön krystallisirte Säure ausscheidet.

Der rückständige Braunstein wird mit Alkohol ausgekocht und liefert so ein neutrales Product, welches auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit eine farblose, krystallisirte Bisulfitverbindung giebt. Die wässrige Lösung derselben wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aldehyd durch kohlensaures Natron wieder in Freiheit gesetzt. Man erhält ein farbloses, bei 248° siedendes Oel, das den intensiven Geruch nach Anisaldehyd hat. Die Analyse zeigt, dass in der That, als Hauptproduct der Oxydation diese Verbindung entstanden ist.

| | Ber. für $C_8H_8O_2$ | Gefunden |
|---|----------------------|------------|
| C | 70.59 | 69.72 pCt. |
| H | 5.88 | 6.36 » |

Die bei der Oxydation gebildete Säure krystallisirt in langen, glänzenden, wasserfreien Nadeln aus der alkoholischen Lösung aus, sie schmilzt bei 175° und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. Oft ist sie mit noch etwas unveränderter Methylnaringeninsäure verunreinigt, von der sie durch fractionirte Krystallisation getrennt werden kann.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die für die Formel der Anissäure berechneten Zahlen:

| | Ber. für $C_8H_8O_3$ | Gefunden |
|---|----------------------|------------------|
| C | 63.15 | 63.21 63.12 pCt. |
| H | 5.26 | 5.59 5.40 » |

Die Entdeckung, dass bei der Oxydation der Methylnaringeninsäure nichts anders als Anisaldehyd und Anissäure auftreten, führt sofort zur Erkenntniss der Natur der Naringeninsäure selbst.

Die Anissäure ist eine Paramethoxybenzoësäure. Die Methylnaringeninsäure, aus welcher sie durch Aboxydation von 2 CH entstanden ist, ist die entsprechende Zimmtsäure, die Paramethylcumarsäure, die Naringeninsäure endlich ist nichts anders als Paracumarsäure.

Die Paracumarsäure ist schon lange bekannt und schon nach sehr verschiedenen Methoden dargestellt worden. Zuerst hat sie Rochleder¹⁾ aus der Aloe durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge in allerdings sehr geringer Ausbeute erhalten. Dann hat 1865 Hlasiwetz²⁾ gezeigt, dass sie sich auch beim Behandeln von Aloe mit verdünnter Schwefelsäure bildet. Später ist die Säure durch Tiemann und Herzfeld³⁾ mittelst der Chloroformreaction aus Paraoxybenzaldehyd, von Jobst und Hesse⁴⁾ aus der Cotorinde durch Ausziehen mit Aether und Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Kalilauge und von Gabriel⁵⁾ aus Paraamidozimmtsäure durch Diazotirung dargestellt worden. Die als Schmelzpunkt angegebenen Zahlen und die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit dem, was ich für die Naringensäure beobachtet habe.

Nur Rochleder hat gefunden, dass die Säure aus wässriger Lösung mit einem Molekül Wasser krystallisirt, und Hlasiwetz findet in diesem Verhalten der von Rochleder untersuchten Verbindung sogar einen wesentlichen Unterschied von denjenigen der Säure, welche er dargestellt, so dass ihm die Identität derselben trotz völliger Uebereinstimmung der übrigen Eigenschaften zweifelhaft erscheint. Die oben beschriebene Wahrnehmung, dass die Säure aus kalter, wässriger Lösung mit Wasser, aus heisser ohne Wasser krystallisirt, liefert den Schlüssel zur Lösung des scheinbaren Widerspruchs in der Beobachtung der beiden Gelehrten und tilgt jeden Zweifel an der Identität der Naringensäure und der Paracumarsäure.

Auch die aus letzterer von Malin⁶⁾ und von Hlasiwetz⁷⁾ erhaltene Hydroparacumarsäure ist, soweit Angaben über sie vorliegen, identisch mit der Hydronaringensäure. Die Methylparacumarsäure ist von W. H. Perkin⁸⁾ durch Condensation von Anisaldehyd mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid erhalten worden und sowohl die Eigenschaften der Säure selbst, wie auch diejenigen ihres Methylnaethers sind von ihm genau beschrieben worden. Sie stimmen mit denjenigen, welche die Methylnaringensäure und ihr Methylnaether zeigen, völlig überein. Zur besseren Uebersicht stelle ich die Angaben über die Eigenschaften der bekannten Derivate der Paracumarsäure und Naringensäure tabellarisch zusammen.

1) Rochleder, Ann. Chem. Pharm. 136, 35.

2) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 136, 31.

3) Tiemann und Herzfeld, diese Berichte X, 65.

4) Jobst und Hesse, diese Berichte X, 249.

5) Gabriel, diese Berichte XV, 2301.

6) Bull. soc. chim. IX, 503.

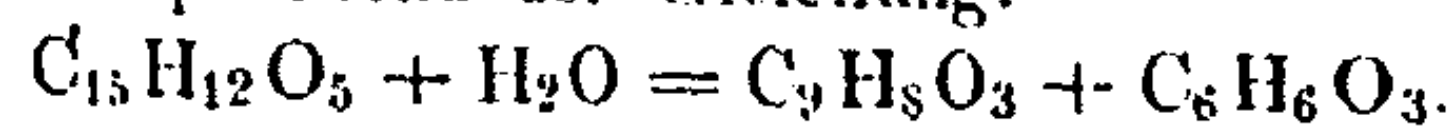
7) Ann. Chem. Pharm. 142, 352.

8) Jahresberichte 1877, 792.

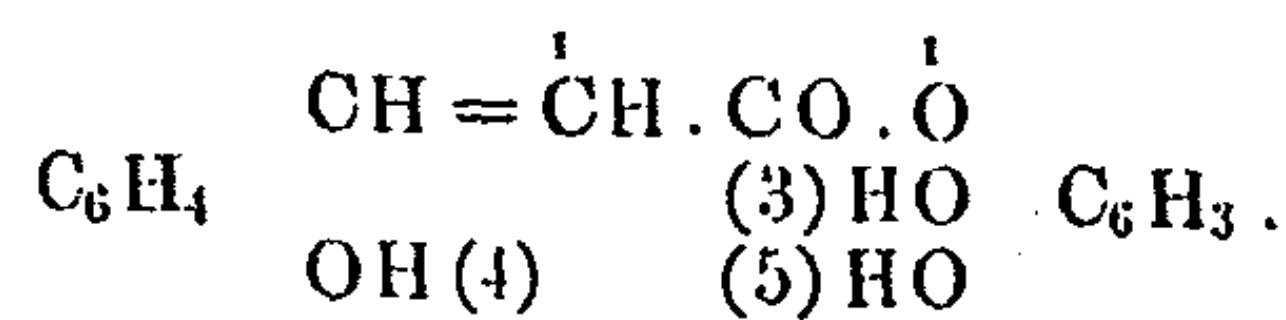
| | Zusammensetzung | Schmelzpunkt | Reactionen mit Fe_2Cl_6 | Löslichkeit in Krystallform |
|----------------------------------|--------------------|--------------|---------------------------|----------------------------------|
| Paracumarsäure | $C_9H_8O_3 + H_2O$ | 206° | rothbraune Färbung | wasserhaltig lange dünne Nadeln. |
| Naringeninsäure | $C_9H_8O_3 + H_2O$ | 207° | desgl. | wasserfrei körnige Krystalle. |
| Hydroparacumarsäure | $C_9H_{10}O_3$ | 126° | blaugrüne Färbung | derbe Prismen. |
| Hydronaringeninsäure | $C_9H_{10}O_3$ | 126° | desgl. | |
| Methylparacumarsäure | $C_{10}H_{10}O_3$ | 169° | keine Färbung | glänzende Nadeln. |
| Methylnaringeninsäure | $C_{10}H_{10}O_3$ | 169° | desgl. | |
| Methylparacumarsäuremethyläther | $C_{11}H_{12}O_3$ | 89°-90° | desgl. | Blättchen mit Perlmutterglanz. |
| Methylnaringeninsäuremethyläther | $C_{11}H_{12}O_3$ | 90° | desgl. | |

Von Hrn. stud. Eigel sind noch eine Anzahl Derivate der Naringeninsäure dargestellt worden, welche sie unzweifelhaft als Oxyzimmtsäure charakterisiren und hat derselbe die entsprechende Untersuchung auch auf die noch wenig studirte Paracumarsäure ausgedehnt. Die Resultate welche Hr. Eigel bald selbst mittheilen wird, weisen eine völlige Uebereinstimmung im Verhalten beider Säuren nach.

Somit ist also festgestellt, dass die Naringeninsäure identisch ist mit der Paracumarsäure. Die Säure ist neben Phloroglucin aus dem Naringenin erhalten worden durch Kochen mit Kalilauge unter Wasseraustritt entsprechend der Gleichung:



Da das Naringenin nicht mehr die ausgesprochen sauren Eigenschaften der Naringeninsäure zeigt, so kann es keine freie Carboxylgruppe mehr enthalten, es ist daher zu betrachten als der Phloroglucinester der Paracumarsäure und seine Zusammensetzung lässt sich wiedergeben durch die Formel:



Das Naringin endlich liess sich durch verdünnte Schwefelsäure spalten in Naringenin und Isodulcit, und zwar fand diese Spaltung in ganz analoger Weise wie die des Hesperidins statt, ohne dass Wasser aufgenommen wurde. Bezüglich dieser Thatsache muss auf die Be-

trachtungen, welche am Schlusse der Arbeit über das Hesperidin¹⁾ angestellt wurden, verwiesen werden. Die Analysen zeigen, dass dem Naringin die Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_{11}$ zukommt. Es zerfällt hier nach bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure nach der Gleichung:



Die Beziehungen des Naringins zum Hesperidin sind sonach sehr einfache. Während das Hesperidin eine Verbindung von Zucker mit dem Phloroglucinester der Metoxyparamethoxyzimmtsäure (Isoferulasäure) ist, ist das Naringin eine Isodulcitverbindung des Phloroglucinesters der Paracumarsäure und der aus dem ähnlichen Verhalten der beiden Glukoside und ihrem analogen Vorkommen hergeleitete Schluss auf eine verwandte Constitution hat sich also insofern bestätigt, als in beiden mit Zucker oder Mannit gepaarte Phloroglucinester von Oxymzimtsäuren vorliegen.

Ich will nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass auch Aesculetin, Daphnetin und Umbelliferon mit Naringenin und Hesperetin eine gewisse Analogie in der chemischen Zusammensetzung zeigen. Alle drei kommen, ersteres nachweislich, letztere sehr wahrscheinlich, in der Pflanze mit Zucker gepaart in der Form von Glucosiden vor. In diesen Verbindungen ist, wie im Hesperetin und im Naringenin noch ein Zimmtsäurerest vorhanden. Die beiden ersten leiten sich von einer Trioxymzimtsäure, Hesperetin von einer Dioxy-, Naringenin und Umbelliferon endlich von einer Monoxyzimmtsäure ab. Alle können betrachtet werden als Phenolester der betreffenden Zimmtsäuren, nur ist im Aesculetin, Daphnetin und Umbelliferon die Aetherifizierung vor sich gegangen zwischen dem in der Ortho-Beziehung zu der Seitenkette des Zimmtsäurerest stehenden Phenolhydroxyl und der Carboxylgruppe; es sind hydroxylierte Cumarine. Im Hesperetin und Naringenin befinden sich die Hydroxyle in der Meta- oder Parabeziehung zum Acrylsäurerest. Nur in der Orthostellung scheint eine lactonartige Bindung zwischen Carboxyl und Phenolhydroxyl leicht möglich zu sein. Daher muss die Esterifizierung in diesem Fall mit einem anderen Phenol statt haben und als solches scheint hauptsächlich das Phloroglucin zu dienen. Was sich bei diesen genannten Producten des Pflanzenlebens als ihnen gemeinschaftlich erweist, scheint auch noch bei einer Anzahl von anderen Glucosiden wenigstens annähernd (z. B. beim Glycyrrhizin Phloridzin u. a.) sich wiederzufinden.

¹⁾ Diese Berichte XIV, S. 970.

Berichtigungen:

- Jahrg. XIX, No. 18, S. 3291, Z. 5 v. u. lies: »97⁰« statt »27⁰«.
» » » » » 3266, » 1 v. u. lies: »Aethylmerkaptan«
statt »Aethylenmercaptan«.
» » » » » 3298, » 24 v. o. lies: »Zink« statt »Zinck«.

Nächste Sitzung: Montag, 14. Februar 1887, Abends 7¹/₂ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 14. Februar 1887.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Miller, John P., Berlin;
Buttles, Prof. E. K., Geneva;
Hedrick, W. H.,
Mindeleff, C.,
Dohme, A. R. L.,
Liengfeld, F.,
Zeckendorf, Aloys,
Schulthees, Walter,
Hobbs, Perry L.,
Pulvermacher, Georg,
Quincke, F.,
Marx, Dr. Hermann, Uerdingen a./Rh.;
Haslam, A. R.,
Gerhardt, C.,
Amphlett, Edward Greenhill, London;
Ferguson, Hubert, Manchester;
O'Neill, Edmond, Strassburg;
Seyferth, Justus, Erlangen;
Wolck, Frank X., Philadelphia;
Jaenke, Heinrich,
Grede, Heinrich,
Haselhoff, Emil,
Schnunk, Ludwig,
Küster, Fritz,
Oppenheim, Rudolf,
Paepeke, Victor,
Braun, Erich,
Wichmann, Georg,

} Baltimore;

} Baltimore;

} Berlin;

} Bonn a./Rh.;

} Marburg;

} Göttingen;

Süllwald, A.,
 Ruhnau, Otto,
 Krekeler, K.,
 Knövenagel, E.,
 Kaiser, H.,
 Gebzer, Karl, Zürich;
 Bennett, Prof. W. Z., Woosten;
 Zaloziecki, Roman, Lemberg;
 Maquenne, Dr., Paris;
 Kolotow, Sergey, St. Petersburg;
 Sartori, Dr.,
 Urban, Carl, } Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Kein, Reinhold,
 Benedict, Hans,
 Kunath, Heinrich,
 Kircheisen, Theodor,
 Heise, Ernst,
 Tillmanns, Heinrich,
 Buschony, Frank W.,
 Meger, Hugo,
 Ruhle, Johannes,
 Charlton, James, 25 New Chamber St., New-York (durch
 A. Liebmann und A. Studer);
 Salzberger, Georg, Windmühlenstr. 27, Leipzig (durch
 E. Beckmann und V. Wachter);
 Peterson, Walfrid, } Upsala (durch A. G. Ekstrand
 Ahenius, P. W., } und O. Widman);
 Schöler, Dr. Ernst, Oedarweg 40, Frankfurt a./M. (durch
 E. Erlenmeyer und L. Belli);
 Baum, Dr. R., Ludwigshafen a./Rh., Bad. Anilin- und Soda-
 fabrik (durch J. B. Burkhardt und H. Kreis);
 Krauz, Dr. R., Platz vor dem neuen Thor, Berlin (durch
 Ferd. Tiemann und J. Biedermann);
 Harden, Arthur, Owens College, Manchester (durch T. B.
 Cohen und H. Baker);
 Siefert-Schwab, Eduard,
 Werner, Paul,
 Guender, Charles,
 Tempé, Joseph,
 Löffler, Raimund, Offenbach, Anilinfarbenfabriken Euler
 (durch H. Köhler und F. V. Kallab);

- Agretini, Dr. Angelo, Prof. a. d. freien Univers. Urbino
(durch G. Ciamician und G. Magnanini);
- Novy, F. G., Assist. a. chem. Labor. Ann Arbor, Mich.
(durch T. J. Wrampelmeier und J. F. Holtz);
- Strecker, Johannes, p. Adr. C. Merck in Darmstadt
(durch E. Mennel und C. Scriba);
- Rodatz, Dr. P., } Assist. a. land. physiol. Institut, Leipzig
Herzberg, Dr. W. } (durch Fr. Stohmann und
E. Beckmann);
- Schütze, Dr. Robert, } Assist. a. Labor. f. angew. Chemie,
Böttiger, Dr. August, } Erlangen (durch A. Hilger und
O. Fischer);
- Burk, C. H., Apotheker,
Wolf, Otto,
Kaufmann, Albert,
Mayer, Wilhelm,
Güntert, Ottmar von,
Gärthner, G., Assistent,
Kuttle, Charles Whitiomb, }
Bürgerstr. 15a }
Keith, Walter J., Allee, } Stuttgart, chem. Labor. d. Poly-
technikums (durch C. Hell und
E. A. Kehrler);
- Talbot, H. P., } Boston, Mass., U. S. A., Institute of Tech-
Martin, Henri, } nology (durch L. M. Norton und Ferd.
Williams, H. G., } Tiemann);
- Evers, Ferd., Berlin N., Gartenstr. 176, II (durch W. Will
und H. Leymann);
- Bowman, Frederic Hungerford, D. Sc. F. R. S. E. F. C.,
Westend Mount, Halifax [England] (durch A. Hess und
Ferd. Tiemann);
- Afremoff, Basil, Schlegelstr. 15, I, N., } Berlin (durch
Lucas, Lorenz, Steinmetzstr. 18, I, W., } S. Kleemann und
A. Bistrzycki.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

20. Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie.
6. Aufl. Zweiter Band. Erste Abthlg. Lfg. 14—16. Heidelberg 1886.
559. Ladenburg, A. Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie
in den letzten hundert Jahren. 2. Aufl. Braunschweig 1887.
560. Freie Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten
Chemie. Bericht über die 4. Versammlung (Nürnberg 1885). Bericht
über die 5. Versammlung (Würzburg 1886). Herausg. von A. Hilger,
R. Kayser, E. List, D. Egger, Th. Weigle. Berlin 1886; 1887.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

72. Otto Antrick: Das optische Verhalten des Cocaïns und eine Methode zur Prüfung seines salzsauren Salzes auf Reinheit.
(Eingegangen am 15. Jan.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vielfache Anwendung des Cocaïns in Form seines salzsauren Salzes und die dadurch bedingte fabrikatorische Gewinnung des letzteren, hat mich veranlasst, nach einer Methode zu suchen, welche es ermöglicht, in relativ kurzer Zeit mit genügender Genauigkeit die Reinheit eines fraglichen Präparates zu bestimmen, denn die Ermittlung des Schmelzpunktes allein, sowie die von der Pharmacopöe-Commission des Deutschen Apothekervereins geforderten Reactionen — Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.84 und beim Verbrennen auf Platin — sind immerhin keine Kriterien der absoluten Reinheit, und letztere muss man unter allen Umständen von einem Präparat, welches innerlich und subcutan gegeben wird, verlangen. Auch die organische Elementaranalyse führt nicht immer zu ganz scharfen Resultaten, abgesehen davon, dass mit ihrer Ausführung relativ grosse Zeitverluste verknüpft sind.

Ich habe daher versucht, das optische Verhalten des Cocaïns analytischen Zwecken nutzbar zu machen.

Das Cocaïn theilt mit vielen organischen Pflanzenstoffen die Eigenschaft, in seinen Lösungen die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken und zwar nach links (—). Da aber die Grösse dieser Ablenkung nicht nur von der Menge der sogenannten activen Substanz allein abhängig ist, sondern auch noch von verschiedenen anderen Factoren — Temperatur, Dichte, Lösungsmittel — beeinflusst wird, so war es nöthig, die Rotationswinkel von Lösungen des Cocaïns und seines Chlorhydrates verschiedener Concentration zu bestimmen, um aus den erhaltenen Zahlen die Constanten einer Formel, in diesem Falle:

$$[\alpha]_D = A + B \cdot q \text{ und } [\alpha]_D = A - B \cdot c$$

zu berechnen.

Ich habe diese Bestimmungen ausgeführt und theile weiter unten die erhaltenen Zahlen sowie die Art der Beobachtungen mit.

Zunächst verwandte ich ein aus der chemischen Fabrik von Benno Jaffé & Darmstaedter, Charlottenburg, stammendes Prä-

parat, von welchem mir die genannte Firma ein genügendes Quantum zur Untersuchung überliess. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle den Herren Dr. Jaffé, und Dr. Darmstaedter für ihre Bereitwilligkeit und Liebenswürdigeit meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Das untersuchte Cocaïnsalz kommt unter dem Namen

I. *Cocaïn muriatic solubile crystallisat.*

in den Handel und entsprach allen, von der Pharmacopöe-Commission des deutschen Apothekervereins gestellten Anforderungen. Es löste sich in concentrirter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.84 ohne jede Spur von Färbung; auch die Lösungen in concentrirter Salpetersäure und Salzsäure blieben farblos. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrannte es mit russender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; im Uebrigen zeigte es die Reactionen mit Pikrinsäure und Jodlösung; erstere erzeugte eine gelbe, letztere eine braunrothe Fällung, welche noch bei einer Concentration von 1 Theil Cocaïnsalz in 10 000 Theilen Wasser eintrat. Durch diese Reaction unterscheidet sich das Cocaïn von dem Coffein.

Der Schmelzpunkt des untersuchten Präparates, der sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol auch nicht änderte, lag bei 181.5° ; in Wasser löste es sich mit einer ganz geringen Trübung; es wurde deshalb und weil Präparate aus anderen Fabriken ein ähnliches Verhalten zeigten, verdünnter Alkohol von der unten angegebenen Concentration als Lösungsmittel zu den optischen Versuchen genommen. Zum Ueberfluss wurden von dem umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Präparat Verbrennungen und eine Chlorbestimmung gemacht.

| | | | | | |
|------|-------------------|-------|-----------------|--------------|-----------------------|
| I. | 0.1708 g Substanz | gaben | 0.1042 g Wasser | und | 0.3751 g Kohlensäure. |
| II. | 0.0962 g | » | 0.0580 g | » | 0.2112 g |
| III. | 0.3722 g | » | 0.1554 g | Chlorsilber. | |

| Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ | | Gefunden | | |
|--|-------|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 60.09 | 59.89 | 59.87 | — |
| H | 6.48 | 6.77 | 6.70 | — |
| Cl | 10.46 | — | — | 10.33 |

Die Verbrennungen wurden mit Bleichromat im einseitig geschlossenen Rohr ausgeführt; die hierbei erhaltenen Zahlen stimmen ziemlich gut mit der von Lossen¹⁾ angegebenen Formel $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, überein. Die Differenzen bewegen sich innerhalb der Fehlergrenzen; jedenfalls passen die gefundenen Werthe viel besser zu der Lossen'schen Formel als zu der von Niemann²⁾ aufgestellten $C_{16}H_{20}NO_4HCl$, welche 58.81 pCt. C, 6.43 pCt. H und 10.87 pCt. Cl

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 134, 358.

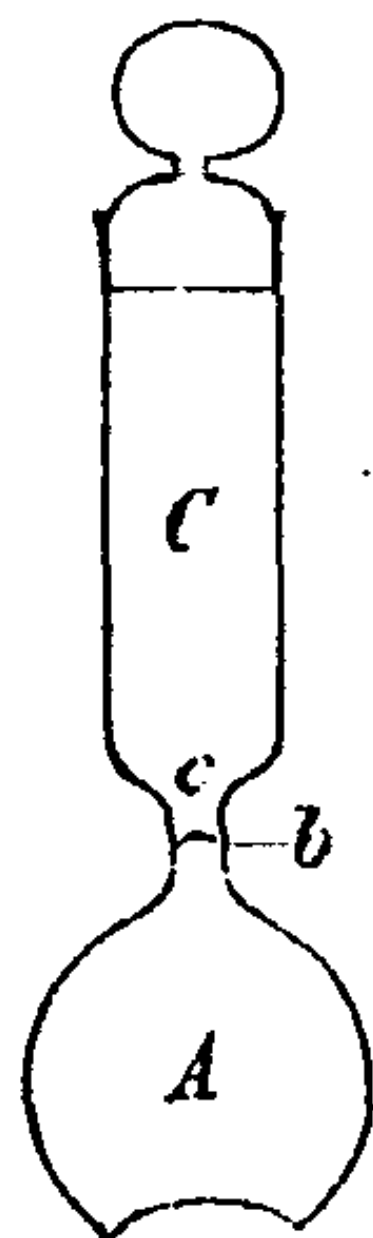
²⁾ Annal. Chem. Pharm. 114, 213 u. ff.

verlangt. Durch diese Analysen findet die Formel $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ aufs Neue ihre Bestätigung.

Die so nach allen Richtungen hin auf ihre Reinheit geprüfte Substanz diene mir zur Ermittlung der Constanten A u. B der Formeln:

$$[\alpha]_D = A + B \cdot q \text{ und } [\alpha]_D = A - B \cdot c,$$

worin q das Lösungsmittel, hier Alkohol vom spec. Gew. 0.93529 bei 20° (bezogen auf Wasser von 4° als Einheit) bedeutet und den man leicht durch Mischen von 60 Gewichtstheilen absoluten Alkohols mit 90 Gewichtstheilen Wasser erhält; c ist die Concentration der Lösungen, d. h. die Anzahl Gramme des Cocaïnsalzes in 100 ccm Lösung.



Zur Herstellung der Lösungen dienten mir Kälbchen von nebenstehender Form, die ich mir eigens für diese Bestimmungen habe anfertigen lassen; sie ermöglichen die Ermittlung des Procentgehaltes und des specifischen Gewichts der Lösungen in einer Operation und sind namentlich für schnelles Arbeiten empfehlenswerth.

Das Kälbchen A , welches 25 ccm fasst, hat einen Hals von nur 5 mm lichter Weite, welcher ein genaues Einstellen auf die Marke b ermöglicht; bei c erweitert sich derselbe zu einem cylindrischen Gefäss C , welches durch einen gut eingeschliffenen Stopfen verschliessbar ist und nahezu die gleiche Capacität hat wie A . Diese Anordnung gestattet ein inniges Mischen der Lösungen

dadurch, dass man die letzteren wiederholt aus A nach C und umgekehrt fließen lässt. Soll das Kälbchen gleichzeitig als Pyknometer dienen, so ermittelt man den Wasserinhalt von A bei 20° .

Bei Herstellung der Lösungen schüttet man die Substanz in C und sucht soviel wie möglich von der letzteren durch Rütteln nach A zu bringen — bei trockenem Gefäss und gepulvertem Material gelingt dies sehr leicht — spült mit dem Lösungsmittel die Reste aus C in A , bringt Kälbchen mit Inhalt auf 20° , füllt bei dieser Temperatur bis zur Marke auf und wägt. Das so gefundene Gewicht dient zur Ermittlung des Procentgehaltes sowie zur Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Die Drehungswinkel der Lösungen sind mit einem von der Firma Schmidt & Haensch, Berlin, nach Landolt's¹⁾ Angaben angefertigten Polaristrobometer mit Lippich'schem Polarisator bestimmt, welcher 0.01° abzulesen gestattete und dessen wahrscheinlicher Fehler ± 1 Minute beträgt. Als Lichtquelle dienten Natriumflammen und demnach beziehen sich alle späteren Angaben von Drehungswinkeln

¹⁾ Zeitschrift für Instrumentenkunde 1883, 121.

auf gelbe Lichtstrahlen. Die Lösungen wurden in mit Wasserbadmünteln versehenen Röhren beobachtet, die während der Beobachtung durch genau temperirtes Wasser auf 20° gehalten wurden. Zur Vermeidung des Druckes, durch den möglicherweise Polarisation der Deckgläschen eintreten konnte, wurden die Verschlusschrauben der Röhren mit doppelten weichen Lederringen versehen; sämtliche anderen Operationen sind nach Landolt's¹⁾ Angaben ausgeführt.

Die specifischen Gewichte sind mit einem Sprengel'schen Pyknometer ermittelt, zum Theil auch gleichzeitig mit dem oben beschriebenen Kölbchen bestimmt worden, wobei sich übereinstimmende Resultate ergeben haben.

Specifisches Drehungsvermögen des Cocain muriat. solub. cryst.
Jaffé & Darmstaedter²⁾.

| No. | p | q | d ₄ ²⁰ | L | α _D ²⁰ | Spec. Drehung [α] _D | | Differenz |
|-----|--------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| | | | | | | gefunden | berechnet | |
| 1 | 6.331 | 93.669 | 0.95217 | 199.95 | - 8.065 | - 66.909 | - 66.963 | - 0.054 |
| 2 | 10.560 | 89.440 | 0.96089 | » | - 13.473 | - 66.401 | - 66.306 | + 0.095 |
| 3 | 13.873 | 86.127 | 0.97190 | » | - 13.730 | - 65.760 | - 65.791 | - 0.031 |

Trägt man die für die specifische Drehung [α]_D gefundenen Werthe und diejenigen für q in ein Coordinatennetz ein, so bildet die Verbindungslinie der drei Schnittpunkte eine fast gerade Linie und es ist daher die Formel [α]_D = A + B . q anwendbar, für die sich folgende Werthe berechnen:

$$[\alpha]_D = 52,414 + 0.15532 \cdot q,$$

wobei [α]_D wegen der Linksdrehung negativ zu nehmen ist.

Multipliziert man p mit d, so erhält man c. Die so ermittelten Werthe giebt die folgende Tabelle:

¹⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen etc. Braunschweig 1879.

²⁾ Bezüglich der Zeichen ist zu bemerken, dass

p die Procente Cocainsalz in 100 Gewichtstheilen Lösung,

q » » verdünnten Alkohols in 100 Gewichtstheilen Lösung,

d₄²⁰ das specifische Gewicht der Lösung bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit,

c = p . d die Concentration,

L die Länge der Flüssigkeitsröhre in Millimetern,

α_D²⁰ der bei der Temperatur 20° ermittelte Ablenkungswinkel,

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha_D^{20} \cdot 10^4}{L \cdot p \cdot d} \text{ oder } \frac{\alpha_D^{20} \cdot 10^4}{L \cdot c}$$

bedeutet.

| No. | c | L | α_D^{20} | Specifische Drehung $[\alpha]_D$ | | Differenz |
|-----|--------|--------|-----------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| | | | | gefunden | berechnet | |
| 1 | 6.028 | 199.95 | - 8.065 | - 66.909 | - 66.961 | - 0.052 |
| 2 | 10.147 | » | - 13.473 | - 66.401 | - 66.316 | + 0.085 |
| 3 | 13.483 | » | - 17.730 | - 65.760 | - 65.793 | - 0.033 |

aus der sich für die Formel $[\alpha]_D = A - B \cdot c$ die Werthe:

$$[\alpha]_D = 67.904 - 0.15654 \cdot c$$

ableiten.

Die nach beiden Formeln berechneten specifischen Drehungen schliessen sich den gefundenen gut an.

In genau der nämlichen Weise habe ich für verschiedene andere Cocaïnsorten des Handels die specifische Rotation ermittelt; zunächst diejenige des

II. *Cocaïn hydrochloric solubil.* Merck.

Dieses Präparat schmolz bei 182.5° ; seine Lösung in Wasser war trübe, auch in verdünntem Alkohol löste es sich nicht ganz klar auf. Eine Chlorbestimmung ergab 10.19 pCt. Cl, während die Formel $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ 10.46 pCt. Cl verlangt. Den von der oben genannten Pharmacopöe-Commission gestellten Anforderungen entsprach das Präparat vollständig.

Specifisches Drehungsvermögen des Cocaïn hydrochloric. Merck.

| No. | p | q | d_4^{20} | L | α_D^{20} | Spec. Drehung $[\alpha]_D$ | | Differenz |
|-----|--------|--------|------------|--------|-----------------|----------------------------|-----------|-----------|
| | | | | | | gefunden | berechnet | |
| 1 | 6.309 | 93.691 | 0.95177 | 199.95 | - 8.046 | - 67.018 | - 67.095 | - 0.077 |
| 2 | 9.417 | 90.583 | 0.95965 | » | - 12.050 | - 66.688 | - 66.604 | + 0.084 |
| 3 | 11.879 | 88.121 | 0.96644 | » | - 15.212 | - 66.267 | - 66.216 | + 0.051 |
| 4 | 14.809 | 85.191 | 0.97409 | 100.15 | - 9.419 | - 65.695 | - 65.754 | - 0.059 |

Die graphische Darstellung der für $[\alpha]_D$ gefundenen Werthe führt auch hier zu einer geraden Linie; die daraus berechnete Gleichung ist:

$$[\alpha]_D = 52.208 + 0.15783 \cdot q.$$

Aus der folgenden Tabelle ergeben sich für die Formel $[\alpha]_D = A - B \cdot c$:

| No. | c | L | α_D^{20} | Specifische Drehung $[\alpha]_D$ | | Differenz |
|-----|--------|--------|-----------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| | | | | gefunden | berechnet | |
| 1 | 6.004 | 199.95 | - 8.046 | - 67.018 | - 67.069 | - 0.051 |
| 2 | 9.037 | » | - 12.050 | - 66.688 | - 66.586 | + 0.102 |
| 3 | 11.481 | » | - 15.212 | - 66.267 | - 66.198 | + 0.069 |
| 4 | 14.452 | 100.15 | - 9.419 | - 65.695 | - 65.730 | - 0.035 |

Die Werthe: $[\alpha]_D = 68.023 - 0.15898 \cdot c$.

III. Das Cocain muriatic. Boehringer.

Schmelzpunkt 185° , war ebenfalls nicht ganz klar in Wasser löslich; in verdünntem Alkohol dagegen löste es sich vollkommen klar. Eine Chlorbestimmung ergab 10.17 pCt. Cl (Theorie 10.46 pCt. Cl). Gegen concentrirte Schwefelsäure sowie beim Verbrennen auf Platinblech verhielt es sich wie das aus der Fabrik von Jaffé & Darmstaedter hervorgegangene Cocain muriat. solub. cryst.

Specifisches Drehungsvermögen des Cocain muriatic. Boehringer.

| No. | p | q | d_4^{20} | L | α_D^{20} | Spec. Drehung $[\alpha]_D$ | | Differenz |
|-----|--------|--------|------------|--------|-----------------|----------------------------|-----------|-----------|
| | | | | | | gefunden | berechnet | |
| 1 | 6.898 | 93.102 | 0.95347 | 199.95 | - 9.018 | - 68.574 | - 68.628 | - 0.054 |
| 2 | 10.288 | 89.712 | 0.96192 | » | - 13.483 | - 68.140 | - 68.044 | + 0.096 |
| 3 | 13.292 | 86.708 | 0.97034 | » | - 17.404 | - 67.483 | - 67.526 | - 0.043 |

Hieraus berechnet sich für B der Werth: 0.17245, für A 52.573; demnach:

$$[\alpha]_D = 52.573 + 0.17245 \cdot q.$$

| No. | c | L | α_D^{20} | Specifische Drehung $[\alpha]_D$ | | Differenz |
|-----|--------|--------|-----------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| | | | | gefunden | berechnet | |
| 1 | 6.577 | 199.95 | - 9.018 | - 68.574 | - 68.624 | - 0.050 |
| 2 | 9.896 | » | - 13.483 | - 68.140 | - 68.047 | + 0.093 |
| 3 | 12.898 | » | - 17.404 | - 67.483 | - 67.524 | - 0.041 |

Für die Formel $[\alpha]_D = A - B \cdot c$ erhält man aus obiger Tabelle:

$$[\alpha]_D = 69.769 - 0.17407 \cdot c.$$

IV. Cocain hydrochloric crystall. puriss. E. Schering.

Dieses Präparat löste sich ebenfalls trübe in Wasser; die Lösung in Alkohol von der oben angegebenen Concentration war jedoch ganz

klar. Der Schmelzpunkt lag bei 184°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure blieb farblos; im Uebrigen entsprach es allen von der Pharmacopöe-Commission des deutschen Apothekervereins gestellten Anforderungen; nur beim Verbrennen blieb ein ganz geringer Rückstand.

Der Chlorgehalt dieses Präparates wurde zu 10.65 pCt. gefunden gegen 10.46 pCt. der Theorie.

Specifisches Drehungsvermögen des Cocain hydrochloric cryst. E. Schering.

| No. | p | q | d_4^{20} | L | α_D^{20} | Spec. Drehung $[\alpha]_D$ | | Differenz |
|-----|--------|--------|------------|--------|-----------------|----------------------------|-----------|-----------|
| | | | | | | gefunden | berechnet | |
| 1 | 13.086 | 86.914 | 0.96911 | 199.95 | - 16.73 | - 65.978 | - 66.005 | - 0.027 |
| 2 | 18.744 | 81.256 | 0.98483 | » | - 24.05 | - 65.158 | - 65.098 | + 0.060 |
| 3 | 24.753 | 75.247 | 1.00171 | » | - 31.72 | - 64.101 | - 64.134 | - 0.033 |
| 4 | » | » | » | 100.12 | - 15.91 | - 64.088 | - 64.134 | - 0.046 |

Auch hier führt die graphische Darstellung der ermittelten Werthe zu einer fast geraden Linie; die Rechnung ergibt:

$$[\alpha]_D = 52.068 + 0.16036 \cdot q.$$

Für die Formel $[\alpha]_D = A - B \cdot c$ ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

$$[\alpha]_D = 67.951 - 0.15458 \cdot c.$$

| No. | c | L | α_D^{20} | Specifische Drehung $[\alpha]_D$ | | Differenz |
|-----|--------|--------|-----------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| | | | | gefunden | berechnet | |
| 1 | 12.682 | 199.95 | - 16.73 | - 65.978 | - 65.991 | - 0.013 |
| 2 | 18.460 | » | - 24.05 | - 65.158 | - 65.097 | + 0.061 |
| 3 | 24.795 | » | - 31.72 | - 64.101 | - 64.118 | - 0.018 |
| 4 | 24.795 | 100.12 | - 15.91 | - 64.088 | - 64.118 | - 0.033 |

Endlich wurde noch das

V. *Cocain hydrochlor. puriss. anhydric. Jaffé & Darmstaedter*, dessen Schmelzpunkt bei 181.5 lag, untersucht. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure von 1.84 spec. Gewicht blieb vollkommen farblos und ähnlich verhielt sich die Lösung in Salz- und Salpetersäure. Die wässrige Lösung war vollkommen klar und blank; beim Verbrennen auf Platinblech blieb ein ganz geringer Rückstand. Der Chlorgehalt entsprach nahezu dem von der Theorie geforderten. Es wurden 10.26 pCt. und 10.33 pCt. Cl gefunden; die Formel $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ verlangt 10.46 pCt. Cl. Bei der Verbrennung mit Bleichromat wurden gefunden: 59.93 pCt. C und 6.69 pCt. H. (Theorie 60.09 pCt. C, 6.48 pCt. H.)

Specifices Drehungsvermögen des Cocain hydrochlor. puriss. anhydric.
Jaffé & Darmstaedter. ' 1

| No. | p | q | d ₄ ²⁰ | L | α _D ²⁰ | Spec. Drehung [α] _D | | Differenz |
|-----|--------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| | | | | | | gefunden | berechnet | |
| 1 | 7.309 | 92.691 | 0.95390 | 199.95 | - 9.322 | - 66.869 | - 66.916 | - 0.047 |
| 2 | 11.276 | 88.724 | 0.96431 | 100.15 | - 7.224 | - 66.340 | - 66.275 | + 0.065 |
| 3 | 14.725 | 85.275 | 0.97346 | » | - 9.414 | - 65.577 | - 65.717 | - 0.140 |
| 4 | 23.844 | 76.156 | 0.99978 | » | - 15.349 | - 64.290 | - 64.243 | + 0.047 |

Die graphische Darstellung der beobachteten Werthe giebt auch in diesem Falle eine gerade Linie; es resultirt für die Formel: [α]_D = A + B . q

$$[\alpha]_D = 51.931 + 0.16167 . q.$$

Aus der folgenden Tabelle ergibt sich für die Formel [α]_D = A - B . c:

| No. | c | L | α _D ²⁰ | Specifiche Drehung [α] _D | | Differenz |
|-----|--------|--------|------------------------------|-------------------------------------|-----------|-----------|
| | | | | gefunden | berechnet | |
| 1 | 6.972 | 199.95 | - 9.322 | - 66.869 | - 66.915 | - 0.046 |
| 2 | 10.873 | 100.15 | - 7.224 | - 66.340 | - 66.280 | + 0.060 |
| 3 | 14.334 | » | - 9.414 | - 65.577 | - 65.715 | - 0.138 |
| 4 | 23.838 | » | - 15.349 | - 64.290 | - 64.166 | + 0.024 |

$$[\alpha]_D = 68.052 - 0.163 . c.$$

Die für die verschiedenen Cocainarten ermittelten Zahlen mögen nochmals in übersichtlicher Weise geordnet hier eine Stelle finden.

| No. | Bezeichnung | Constanten für A + B . q = [α] _D | | Constanten für A - B . c = [α] _D | |
|------|---|---|---------|---|---------|
| | | A | B | A | B |
| I. | Cocain muriat. solub. cryst. Jaffé & Darmstaedter | 52.414 | 0.15532 | 67.904 | 0.15654 |
| II. | Cocain hydrochl. solub. Merck | 52.308 | 0.15783 | 68.023 | 0.15898 |
| III. | Cocain muriat. Boehringer . . | 52.573 | 0.17245 | 69.769 | 0.17407 |
| IV. | Cocain hydrochloric cryst. puriss. E. Schering | 52.068 | 0.16036 | 67.951 | 0.15458 |
| V. | Cocain hydrochlor. puriss. anhyd. Jaffé & Darmstaedter. . . | 51.931 | 0.16167 | 68.052 | 0.16300 |

Vergleicht man die correspondirenden Werthe mit einander, so ergibt sich eine Uebereinstimmung derselben, welche in Anbetracht der erheblichen Extrapolationen als eine sehr nahe bezeichnet werden kann; man darf daher wohl die untersuchten Präparate unbedenklich für rein halten. Nur die für das Boehringer'sche Präparat ermittelten Zahlen scheinen mir etwas zu hoch zu sein, insbesondere die beiden Werthe 0.17245 und 0.17407 für B, weshalb ich behufs Feststellung der Mittelwerthe für A und B dieses für das Boehringer'sche Cocaïnchlorhydrat ermittelten Zahlen ausschliesse und nur aus I, II, IV und V das Mittel nehme. Hiernach ist die spezifische Drehung des salzsauren Cocaïns von der Formel $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ in verdünnter alkoholischer Lösung ausgedrückt durch die Gleichung:

$$[\alpha]_D = 52.180 + 0.1588 \cdot q.$$

Für die Formel $[\alpha]_D = A - B \cdot c$ ergeben sich aus I, II, IV und V folgende Constanten:

$$[\alpha]_D = 67.982 - 0.15827 \cdot c.$$

In beiden Fällen ist $[\alpha]_D$, wie schon oben erwähnt, negativ zu nehmen.

Setzt man in obigen Formeln $q = 0$, so bezeichnen die dadurch erhaltenen Zahlen die spezifische Drehung der reinen Substanz und diese Zahlen sind charakteristische Merkmale für das salzsaure Cocaïn; sie ändern sich mit dem Zusatz von verdünntem Alkohol als Lösungsmittel und diese ganze Veränderung wird ersichtlich, wenn man $q = 100$ setzt.

| $[\alpha]_D$ der reinen Substanz $q = 0$ | $[\alpha]_D$ beim Maximum der Verdünnung $q = 100$ |
|--|--|
| I. 52.414 | 67.946 |
| II. 52.308 | 68.091 |
| III. 52.573 | 69.818 |
| IV. 52.068 | 68.104 |
| V. 51.931 | 68.098 |
| Mittel aus I, II, IV, V 52.180 | 68.060 |

Die ganze Veränderung ist also 15.88° .

Setzt man $c = 0$, so ist A im Mittel = 67.982.

Wie schon oben erwähnt, kann man mit Hülfe der für die Constanten ermittelten Werthe andere Präparate auf Reinheit untersuchen man braucht zu dem Ende nur den Winkel zu messen, um den die Ebene des polarisirten Lichtes durch eine Lösung des fraglichen Cocaïnsalzes in verdünntem Alkohol von dem oben angegebenen spezifischen Gewicht abgelenkt wird. Zweckmässig wird man sich hierbei des beschriebenen Kölbchens bedienen und eine Lösung her-

stellen, welche in 100 ccm (bei 20°) 10 oder 20 g des fraglichen, getrockneten Cocaïnsalzes enthält. Eine solche Lösung muss im 2 dem Rohr ¹⁾ bei 20° C und unter Anwendung von Natriumlicht im Polarisationsapparat beobachtet eine Ablenkung nach links zeigen und zwar von 13.280°, wenn die Concentration der Lösung $c = 10$ ist und von 25.927° » » » » » $c = 20$.

Man wird diese Zahlen nie ganz genau erhalten, zumal wenn man nur eine Beobachtung macht; es empfiehlt sich daher, bei der nämlichen Temperatur für dieselbe Lösung mehrere Messungen des Ablenkungswinkels zu machen und aus den erhaltenen Zahlen das Mittel zu nehmen.

Ergibt sich hierbei ein Werth, welcher bei einer Lösung von der Concentration:

$c = 10$ zwischen 13.25° und 13.31° und für
 $c = 20$ » 25.90° und 25.96°

liegt, so ist das Präparat zweifellos rein.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werthe für $[\alpha]_D$ und die nach der Gleichung: $[\alpha]_D = 67.982 - 0.15827 \cdot c$ berechneten gegenüberstellt; ferner die bei 20° gemessenen Ablenkungswinkel α_D^{20} und die nach der Formel: $\alpha_D^{20} = \frac{[\alpha]_D \cdot l \cdot c}{100}$ berechneten.

(Siehe umstehende Tabelle.)

Wie man sieht, zeigt die Lösung 4 des Merck'schen Präparates die grösste Abweichung: $0.072^\circ = 4.3$ Minuten; die Differenzen bei den übrigen Lösungen sind erheblich niedriger: $0.04^\circ = 2.4$ Minuten ist hier das Maximum.

Der wahrscheinliche Fehler einer Bestimmung ist $\mp 0.028^\circ$ oder 1.68 Minuten und man wird diese Zahl als äusserst zulässige Grenze der Abweichung gelten lassen müssen, welche ein reines Präparat unter den oben angegebenen Bedingungen beobachtet, zeigen darf.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die spezifische Rotation der Cocaïnbase in Chloroform bestimmt. Zur Darstellung der letzteren wurden nur die optisch untersuchten Lösungen der salzsauren Cocaïne benutzt, aus denen durch Natriumcarbonat die freie Base gefällt wurde. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lieferte dieselbe im Zustande völliger Reinheit; ihr Schmelzpunkt lag bei 98° .

¹⁾ Sind die Röhren nicht genau 2 dem lang, so lässt sich der für jede andere Länge l gefundene Winkel mittelst einfacher Proportion auf den für 2 dem reduciren; die Ablenkung ist der Dicke der Schicht (Länge der Röhre) direct proportional.

| Bezeichnung des Präparates | Lösg. No. | [α] _b | | Differenz | | α _D ^{20°} | | Differenz |
|--|--------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------------------------------|-----------|-----------|
| | | gefunden | berechnet | gefunden | berechnet | gefunden | berechnet | |
| I. Cocain mur. solub. cryst. Jaffé & Darm- staedter. | 1 | -66.909 | -67.028 | 0.119 | | -8.065 | -8.079 | 0.014 |
| | 2 | -66.401 | -66.376 | 0.025 | | -13.473 | -13.467 | 0.006 |
| | 3 | -65.760 | -65.848 | 0.088 | | -17.730 | -17.752 | 0.022 |
| II. Cocain hydrochl. Merck. | 1 | -67.018 | -67.032 | 0.014 | | -8.046 | -8.047 | 0.001 |
| | 2 | -66.688 | -66.552 | 0.136 | | -12.050 | -12.026 | 0.024 |
| | 3 | -66.267 | -66.165 | 0.102 | | -15.212 | -15.189 | 0.023 |
| | 4 | -66.695 | -65.699 | 0.004 | | -9.419 | -9.491 | 0.072 |
| IV. Cocain hydrochloric cryst. puriss. Schering. | 1 | -65.978 | -65.975 | 0.003 | | -16.73 | -16.73 | 0.000 |
| | 2 | -65.158 | -65.060 | 0.098 | | -24.05 | -24.01 | 0.04 |
| | 3 | -64.101 | -64.058 | 0.043 | | -31.72 | -31.76 | 0.01 |
| | 4 | -64.088 | -64.058 | 0.030 | | -15.91 | -15.90 | 0.01 |
| V. Cocain hydrochlor. puriss. anhydric. Jaffé & Darmstaedter. | 1 | -66.869 | -66.878 | 0.009 | | -9.322 | -9.323 | 0.001 |
| | 2 | -66.340 | -66.261 | 0.079 | | -7.224 | -7.215 | 0.009 |
| | 3 | -65.577 | -65.713 | 0.136 | | -9.414 | -9.433 | 0.019 |
| | 4 | -64.290 | -64.209 | 0.081 | | -15.349 | -15.329 | 0.020 |

Zur Analyse sowie zu den optischen Versuchen wurde gut krystallisirtes Cocaïn verwandt, welches vor seiner Verwendung kurze Zeit im Schmelzen erhalten war, da es im krystallisirten Zustande hartnäckig geringe Mengen Lösungsmittel zurückhält¹⁾; das geschmolzene wurde nach dem Erstarren schnell gepulvert und noch einige Zeit über Chlorcalcium getrocknet.

- I. 0.2752 g Substanz gaben 0.1621 g Wasser und 0.6762 g Kohlensäure.
 II. 0.3673 g Substanz gaben 0.2219 g Wasser und 0.9015 g Kohlensäure.

| Berechnet für C ₁₇ H ₂₁ NO ₄ | | Gefunden | |
|---|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 67.33 | 67.01 | 66.93 pCt. |
| H | 6.93 | 6.54 | 6.71 » |

Specificsches Drehungsvermögen des Cocaïns in Chloroform bei 20°.

| No. | p | q Chloro- form | d ₄ ²⁰ | L | α _D ²⁰ | Specif. Drehung [α] _D | | Differenz |
|-----|--------|----------------------|------------------------------|--------|------------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| | | | | | | gefunden | berechnet | |
| 1 | 9.925 | 90.075 | 1.4480 | 199.95 | - 4.700 | - 16.356 | - 16.354 | + 0.002 |
| 2 | 15.643 | 84.357 | 1.4293 | » | - 7.295 | - 16.319 | - 16.320 | - 0.001 |
| 3 | 18.793 | 81.207 | 1.4190 | » | - 8.691 | - 16.299 | - 16.302 | - 0.003 |
| 4 | 20.242 | 79.758 | 1.4126 | » | - 9.310 | - 16.283 | - 16.293 | - 0.010 |
| 5 | 25.484 | 74.516 | 1.3971 | » | - 11.590 | - 16.280 | - 16.263 | + 0.017 |

Die graphische Darstellung dieser Resultate führt zu einer geraden Linie; es lässt sich mithin die spezifische Rotation des Cocaïns ausdrücken durch die Formel $[\alpha]_D = A + B \cdot q$, welche sich durch Einfügung der Werthe für A und B so gestaltet:

$$[\alpha]_D = -15.827 + 0.005848 \cdot q, \text{ wobei } [\alpha]_D \text{ negativ zu nehmen ist.}$$

Die beobachteten Werthe schliessen sich den berechneten sehr gut an, so dass man als spezifische Drehung für die eine Substanz ($q = 0$ gesetzt) den Werth $- 15.827$ erhält.

Eine nachträgliche Bestimmung, die zur Controlle ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

| p | q | d ₄ ²⁰ | L | α _D ²⁰ | Specifische Drehung [α] _D | | Diff. |
|--------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------------------------------------|-----------|---------|
| | | | | | gefunden | berechnet | |
| 18.977 | 81.023 | 1.4181 | 100.15 | 4.400 | - 16.325 | - 16.300 | + 0.025 |

welches mit der Rechnung ziemlich gut übereinstimmt.

Wünschenswerth wäre es, zu untersuchen, ob das schon von Lossen dargestellte Spaltungsproduct des Cocaïns, das Ecgonin, optisch activ ist und bejahendenfalls die spezifische Rotation dieses

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 134, 354.

Körpers zu ermitteln. Gern würde ich dieser Frage im Anschluss an die vorstehende Untersuchung näher getreten sein, allein die Veränderung meiner Lebensstellung hindert mich an der Ausführung der diesbezüglichen Versuche.

Berlin. Chemisches Laboratorium der Königl. Landwirtschaftlichen Hochschule.

73. R. Nietzki und Fr. Kehrman: Zur Kenntniss der secundären und tertiären Chinone.

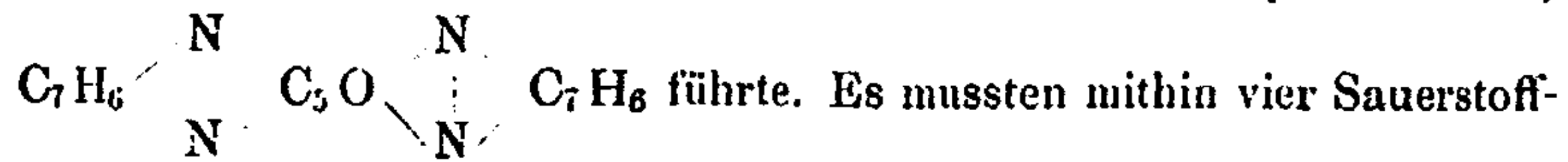
(Eingegangen am 3. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben Nietzki und Benckiser unter dem Namen »Trichinoyl«¹⁾ einen Körper beschrieben, welcher als das tertiäre Chinon der Benzolreihe aufgefasst wurde.

Das Trichinoyl (die Oxycarboxylsäure von Lerch) ist der Bruttoformel $C_6H_{16}O_{14}$ gemäss zusammengesetzt. Die Thatsache, dass es durch Reduction zunächst in Rhodizonsäure $C_6H_2O_8$ (das secundäre Dioxychinon des Benzols) und schliesslich in Hexaoxybenzol $C_6H_6O_6$ übergeht, führte zu der Ansicht, dass dem Körper die Formel $C_6O_6 + 8H_2O$ zukommt.

Diese Ansicht gewann eine weitere Stütze durch das analoge Verhalten der Leukonsäure, welche der Formel $C_5H_{10}O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt ist, und bei welcher der Nachweis geführt werden konnte, dass diese Formel in C_5O_5 und $5H_2O$ zerlegt werden muss.

Dieser Nachweis gelang einerseits durch die Darstellung eines Pentoxims $C_5(NO_2)_5$, andererseits durch die von Hinsberg entdeckte Chinoxalinreaction, welche zu einem Diazin (Dichinoxalin)

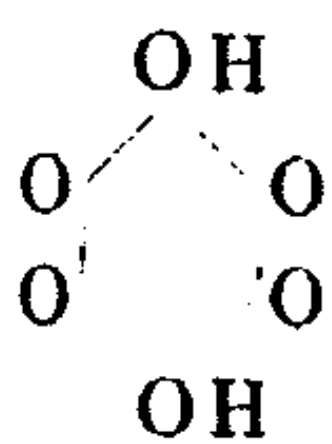


fürte. Es mussten mithin vier Sauerstoffatome der wasserfreien Leukonsäure C_5O_5 durch vier zweiwertige Stickstoffreste substituirt sein.

Es war dadurch die Existenz eines solchen Polymeren des Kohlenoxyds bewiesen, obwohl dasselbe vermuthlich nur in Form seines Hydrates bestehen kann, und wir versuchten deshalb einen ähnlichen Beweis für die Richtigkeit unserer Ansicht über das Trichinoyl beizubringen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 499 und 1833.

Versuche, welche wir mit dem Trichinoyl selbst anstellten, scheiterten an der grossen Zersetzlichkeit dieser Substanz. Wurde der Körper in Lösungen von Hydroxylamin oder von Orthodiaminen suspendirt, so fand allerdings eine Einwirkung statt. Die reichliche Entwicklung von Kohlensäure, und die wenig zur weiteren Untersuchung einladende Natur der entstehenden Producte zeigte jedoch, dass hier eine tiefgreifende Zersetzung stattfand. Wir versuchten deshalb von der Rhodizonsäure ausgehend, zum Ziel zu gelangen. Die Rhodizonsäure (das Dioxydichinoyl $C_6(OH)_2O_4$) geht bei der Oxydation in Trichinoyl über, sie enthält zwei Hydroxyle und zwei Chinongruppen und wenn die Sauerstoffatome der Letzteren wie wohl zu vermuthen ist, die Parastellung einnehmen, müssen ebenso je zwei und zwei derselben, wie die Formel



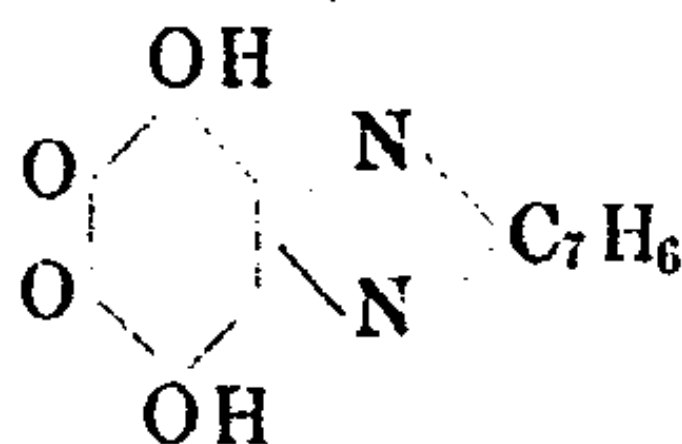
zeigt, in der für die Azinreaction nöthigen Orthostellung stehen.

Auf Orthotoluyldiamin reagirt die Rhodizonsäure mit grosser Leichtigkeit.

Löst man das rhodizonsaure Natron in verdünnter Salzsäure und fügt die Lösung eines *o*-Toluyldiaminsalzes hinzu, so geseht die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einer braunen, structurlosen Gallerte. Der entstehende Körper ist wenig löslich in Wasser, Alkohol löst ihn leicht mit brauner Farbe, doch scheidet er sich daraus stets wieder gallertartig ab. Erwärmt man ihn mit Eisessig, so geht er zunächst in Lösung, fällt aber, meistens schon in der Hitze in Gestalt feiner, gelbbrauner Nadeln aus. Die Substanz löst sich in diesem krystallinischen Zustande nur schwierig in Eisessig.

Alkalien lösen den Körper mit schön violetter Farbe, es konnten jedoch keine krystallinischen Salze erhalten werden.

Die Analysen zeigten, dass hier zwei Sauerstoffatome durch den Toluyldiaminrest ersetzt waren, der Substanz mithin die Formel

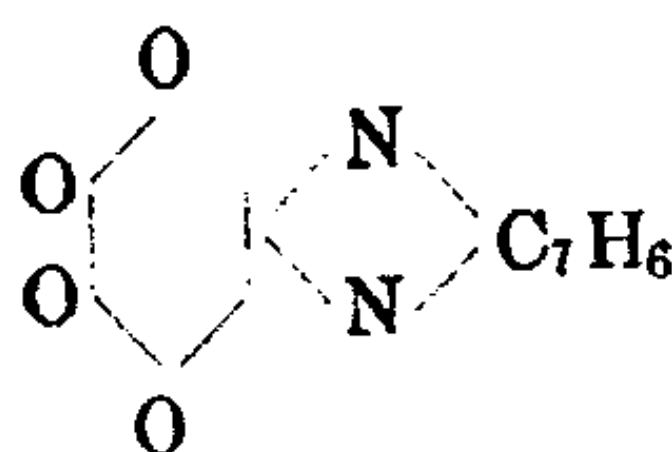


zukommt.

| | Ber. für $C_{13}H_8N_2O_4$ | Gefunden | | pCt. |
|---|----------------------------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 60.93 | 60.50 | — | |
| H | 3.12 | 3.60 | — | |
| N | 10.93 | — | 10.94 | |

Wir versuchten zunächst durch Oxydation die beiden Hydroxylwasserstoffe zu entfernen und so zu einem Derivat des Trichinoyls zu gelangen. Es gelang dieses, wie bei der Ueberführung der Rhodizonsäure in Trichinoyl, durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure. Man rührt am besten das direct erhaltene gallertartige Product mit Wasser zu einem Brei und fügt unter Kühlung solange gewöhnliche Salpetersäure hinzu, bis die leicht erkennbare Einwirkung eben beginnt. Der Körper löst sich unter schwacher Entwicklung von rothen Dämpfen und die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Brei von hellgelben Nadeln. Die gebildete Substanz ist in kaltem Wasser, sowie in Aether und Alkohol fast unlöslich. In heissem Wasser löst sie sich ziemlich leicht, lässt sich jedoch nicht ohne Veränderung umkrystallisiren. In warmem Eisessig ist der Körper leicht löslich, Zusatz von Wasser scheidet ihn daraus in Krystallen ab.

Durch Erwärmen mit wässriger, schwefliger Säure wird die Verbindung in das oben beschriebene Ausgangsproduct zurückverwandelt, welches sich in Form der erwähnten braunen Gallerte abscheidet, und durch die Violettfärbung mit Alkalien leicht zu identificiren ist. Die Analyse zeigte, dass hier die um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung



gebildet ist, welche ähnlich wie das Trichinoyl, Wasser zurückhält. In diesem Fall betrug der Wassergehalt der bei 100° getrockneten Substanz 2 Moleküle.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-------------------------------|----------|-------|--------|
| | für $C_{13}H_6N_2O_4 + 2H_2O$ | I. | II. | III. |
| C | 53.78 | 54.20 | 53.97 | — pCt. |
| H | 3.44 | 3.82 | 3.93 | — » |
| N | 9.65 | — | — | 9.87 » |

Wir versuchten nun die hier vorhandenen Chinongruppen durch weitere stickstoffhaltige Reste zu ersetzen. Erwärmt man die letztbeschriebene Verbindung gelinde mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem Orthotoluyldiaminsalz, so verwandeln sich die Krystalle zunächst in gelbbraune Flocken, welche schliesslich wieder krystallinisch werden.

Die entstandene neue Verbindung ist sehr unrein, ihre Reinigung hat uns erhebliche Schwierigkeiten bereitet, und viel Material erfordert.

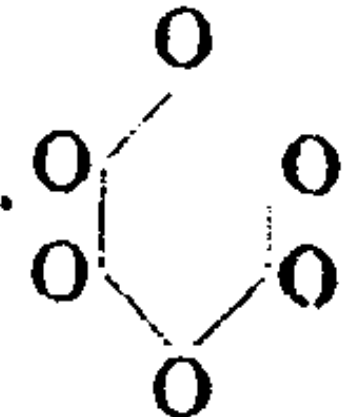
Im Gegensatz zu der vorhin beschriebenen löst sich die gebildete Substanz sehr leicht in Alkohol und wird durch Aether aus dieser Lösung in Form eines gelblichen, krystallinischen Niederschlages ab-

geschieden. Trotz mehrfacher Wiederholung des Auflörens und Fällens, konnte eine völlige Reinigung der Substanz auf diesem Wege nicht erzielt werden. Es war dazu eine mehrmalige Krystallisation aus Chloroform nöthig, welche wegen der grossen Löslichkeit des Körpers in diesem Medium mit starkem Verlust verbunden ist. Beim Erkalten der warmen Chloroformlösung erhält man einen Brei von langen, schwefelgelben Nadeln. Es zeigte sich, dass letztere Krystallchloroform enthalten, eine Thatsache, welche ebenfalls bei dem Azin der Leukonsäure beobachtet wurde. In diesem Falle entweicht das Chloroform erst gegen 160° vollständig.

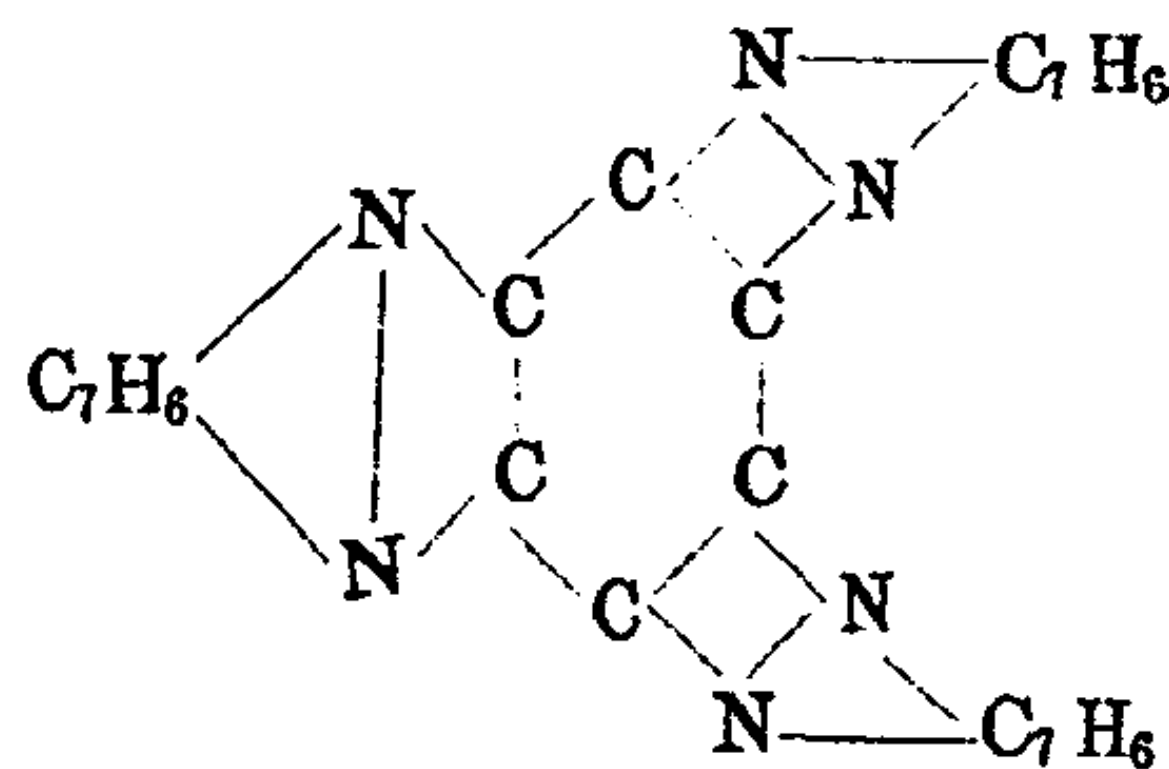
Die Analyse zeigte, dass hier in der That aller vorhandene Sauerstoff durch Toluylendiaminreste ersetzt ist, dass mithin hier ein Triazin des Benzols vorliegt.

| Ber. für $C_{27}H_{18}N_6$ | | Gefunden | | |
|----------------------------|-------|----------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 76.05 | 76.33 | 76.30 | — pCt. |
| H | 4.22 | 4.86 | 4.62 | — „ |
| N | 19.72 | — | — | 20.08 „ |

Man kann sich die Verbindung wohl nur so constituirt denken, dass hier die drei benachbarten Sauerstoffpaare in dem Trichinoyl



durch drei Toluylenreste vertreten sind, und dem Körper muss demnach die folgende, sieben sechsgliedrige Ringe enthaltende Constitutionsformel zukommen:



Die Existenz des wasserfreien Trichinoyls C_6O_6 , ist durch die Darstellung dieser Verbindung wohl über allen Zweifel festgestellt.

Der erwähnte Chloroformgehalt der Substanz scheint, wie die Gewichtsabnahme der lufttrockenen Substanz bei 160° zeigte, 1 Molekül zu betragen.

| Ber. für $C_{27}H_{18}N_6CCl_3H$ | | Gefunden |
|----------------------------------|-------|------------|
| $CHCl_3$ | 21.89 | 23.15 pCt. |

Der getrocknete Körper verbindet sich mit Chloroform unter Wärmeentwicklung.

Die Substanz zeigt, wie die gewöhnlichen Azine, die Eigenschaften einer schwachen Base. In concentrirten Säuren löst sie sich mit orangegelber Farbe, Wasser scheidet sie aus der Lösung in gelben Flocken ab. Sie löst sich nicht in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig, wenig in Benzol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in hübschen gelblichen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb der Thermometergrenzen. Ein Platinsalz konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden.

Beim Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung verwandelt sich der Körper in ein braunes Reductionsproduct, welches beim Waschen mit Wasser, vermuthlich unter Säureverlust, eine grüne Farbe annimmt. Der Körper oxydirt sich an der Luft ziemlich schnell zu dem ursprünglichen gelben Triazin.

Eine titrimetrische Bestimmung des zur Reduction verwandten Zinnchlorürs zeigte, dass der Körper $C_{27}H_{18}N_6$ vier Wasserstoffatome aufgenommen hatte. Dem entstandenen Reductionsproduct muss demnach die Formel $C_{27}H_{22}N_6$ zukommen.

Während die Rhodizonsäure bei Gegenwart von Mineralsäuren nur auf 1 Molekül eines Orthodiamins reagirt, verläuft der Process ganz anders, wenn man in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung operirt.

Löst man rhodizonsaures Natron in Wasser und fügt einen Ueberschuss von *o*-Toluyldiaminsalz und Natriumacetat hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit ein grünlich grauer Niederschlag aus. Es ist uns nicht gelungen, die Zusammensetzung dieser Substanz durch die Analyse festzustellen, da dieselbe wenig krystallisirbar und leicht veränderlich ist, ein Studium ihres Oxydationsproducts hat jedoch die merkwürdige Thatsache ergeben, dass hier drei Toluyldiaminreste in die Rhodizonsäure eingetreten waren, dass also entweder zwei Hydroxyle durch Imidgruppen vertreten, oder ein Triazin des Benzoldihydriärs gebildet worden war.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ging der Körper nämlich in das oben beschriebene Triazin: $C_{27}H_{18}N_6$, über.

Dasselbe war in allen Eigenschaften dem früher Beschriebenen völlig gleich und wurde schliesslich nochmals analysirt.

| | Ber. für $C_{27}H_{18}N_6$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 76.05 | 75.93 pCt. |
| H | 4.22 | 4.45 » |
| N | 19.22 | — » |

Obige Thatsachen haben nun zwar das Vorhandensein von sechs Chinonsauerstoffatomen im Trichinoyl constatirt, sie haben bisher jedoch noch immer nicht den directen Beweis ermöglicht, dass die Chinongruppen und Hydroxyle der Rhodizonsäure wirklich in der Parastellung stehen. Letzteres kann nur aus der Thatsache geschlossen

werden, dass in der Benzolreihe bisher keine Orthochinone dargestellt werden konnten, und dass der Nitranilsäure, sowie dem daraus dargestellten Nitroamidodioxychinon unzweifelhaft die Parastellung zukommen.

Nimmt man die Parastellung der Chinongruppen an, so könnte man in dem Umstand, dass benachbarte Sauerstoffatome wie eine Orthochinongruppe reagieren, sich also von den Parasauerstoffen ganz unabhängig verhalten, eine wichtige Stütze für die Ketonformel der Chinone erblicken.

Die successive Einführbarkeit dreier in Parastellung stehender Chinongruppen in das Benzol setzt aber alsdann das Vorhandensein dreier lösbarer Parabindungen in demselben voraus. Die einzige Benzolformel, welche dieser Anforderung entspricht, ist die von Claus aufgestellte Diagonalformel:



Doch wird wohl mit Recht dieser Formel der Vorwurf gemacht, dass sie einen eigentlichen Unterschied zwischen Ortho- und Parastellung nicht verdeutlicht. Man wird hier also wohl vorläufig zu der Annahme einer verlegbaren Bindung greifen müssen, wie sie ja auch in der ursprünglichen Fittig'schen Chinonformel ursprünglich



angenommen wurde.

Da die Nomenclatur der beschriebenen Körper einige Schwierigkeiten bereitet, möchten wir hier etwas näher auf die im letzten Hefte dieser Berichte XX, S. 21 von Hinsberg gemachten Vorschläge eingehen.

Es zeigt sich, dass die von Hinsberg vorgeschlagene Nomenclatur für obige Azinverbindungen nicht ausreichend ist. Herr Hinsberg bezeichnet die aus zwei Benzol- oder zwei Naphtalinresten gebildeten, einfachen Azine, Phenazin und Naphtazin. Bei gemischten Körpern bezeichnet er die beiden Kerne mit Namen (z. B. Tolunaphtazin). Die Existenz von Verbindungen, welche die Azingruppe mehrmals an einem Kohlenwasserstoffrest enthalten, ebenso die Möglichkeit einer Substitution in einem oder beiden Kernen, führen das Bedürfniss herbei, Letztere in allen Fällen namhaft zu machen. Es würden dann Phenazin und Naphtazin als Diphenazin und Dinaphtazin zu bezeichnen sein. Bei mehrfachen Azinen würde die

Silbe Di- oder Tri- vor denjenigen Kohlenwasserstoffrest zu setzen sein, welcher in der mehrfachen Zahl vorkommt.

Der Körper $C_6(N_2C_7H_6)_3$ hiesse alsdann Pheno- oder Benzo-Tritolazin, der Körper $(HO)_2O_2C_6N_2C_7H_6$ Dioxychinontolazin, der Körper $O_4C_6N_2C_7H_6$ Dichinoyltolazin, oder richtiger Dichinoylbenzotolazin.

Basel. Universitätslaboratorium.

74. R. Nietzki und Eduard Hagenbach: Ueber Tetramidobenzol und seine Derivate.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ist es bisher nicht gelungen, mehr als drei Amidogruppen in das Benzol einzuführen, obwohl bereits verschiedene Nitroamidokörper bekannt sind, welche zu einem Tetraamidobenzol führen müssten, sobald eine Ueberführung der vorhandenen Nitrogruppen in Amidogruppen gelänge.

Solche Körper sind vor allem das Trinitranilin und die Dinitrophenylendiamine. Da erfahrungsgemäss zwei Nitrogruppen stets leichter zu reduciren sind als drei, haben wir bei den nachfolgenden Versuchen auf die letzterwähnten Körper unser Hauptaugenmerk gerichtet.

Ein Dinitrophenylendiamin wurde von Norton und Elliot¹⁾ durch partielle Reduction des Trinitranilins (Pikramid's) dargestellt. Ein Anderes beschreiben Biedermann und Ledoux²⁾. Wir versuchten nun zunächst nach den Angaben der letzteren Chemiker zu arbeiten und durch das von ihnen beschriebene Dinitroparaphenylendiamin zum Tetraamidobenzol zu gelangen.

Biedermann und Ledoux haben das Paraphenylendiamin acetylirt und nitriert und geben an, aus dem Dinitroacetylderivat durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak das Dinitroparaphenylendiamin erhalten zu haben.

Für die Darstellung des Dinitroproducts erwies es sich als zweckmässig, das Diacetyl-*p*-Phenylendiamin in ca. 5 Theile rauchende Salpetersäure von 1.53 specifischem Gewicht unter Eiskühlung einzu-

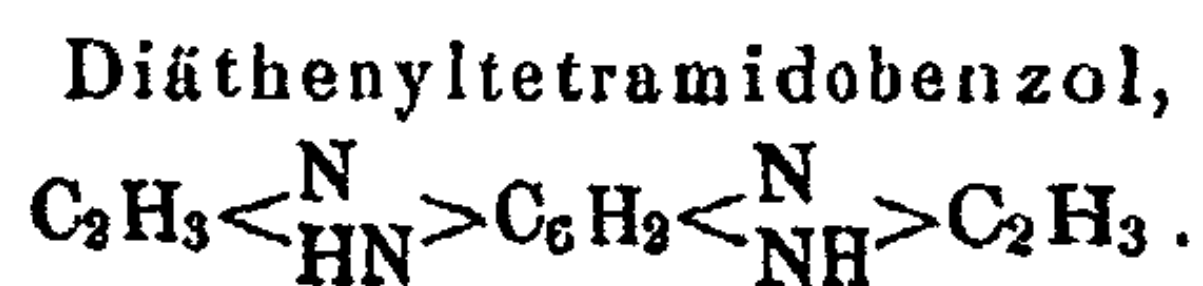
¹⁾ Diese Berichte XI, 327.

²⁾ Diese Berichte VII, 1532.

tragen. Man lässt die Temperatur zuletzt auf etwa 15° steigen und giesst auf Eis. Von etwa vorhandenem Mononitroderivat kann der Körper durch Waschen mit kaltem Alkohol befreit werden. Wir erhielten durch Umkrystallisiren mit Eisessig das Dinitrodiacetylparaphenylendiamin mit den von genannten Chemikern angegebenen Eigenschaften.

Da das Arbeiten mit alkoholischem Ammoniak unter Druck keine sehr angenehme Operation ist, versuchten wir die Acetylgruppen in der jetzt allgemein gebräuchlichen Weise durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure abzuspalten. Es zeigte sich jedoch, dass der Nitrokörper dabei eine tiefer gehende Zersetzung erleidet. Es trat eine starke Gasentwicklung auf und schliesslich resultirte ein brauner, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper. Concentrirte Salzsäure ergab kein besseres Resultat, und hier trat ein starker Geruch nach gechlorten Chinonen auf, welcher eine Oxydationswirkung der Nitrogruppe auf die Substanz vermuthen liess.

Wir haben deshalb zunächst die Diacetylverbindung direct reducirt. Trägt man dieselbe in ein Gemisch von Zinnchlorid, Salzsäure und metallischem Zinn ein, so geht sie unter Erwärmen in Lösung, und aus dieser krystallisirt auf Zusatz von überschüssiger concentrirter Salzsäure ein farbloses Zinnchloriddoppelsalz. Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff konnte daraus ein farbloses ziemlich leicht lösliches Chlorhydrat erhalten werden. Die grosse Beständigkeit des Körpers, namentlich seine Widerstandsfähigkeit gegen oxydirende Einflüsse, liessen schon erkennen, dass derselbe kein Tetraamidobenzol sein konnte. Die Analyse der Base, sowie der Salze zeigten, dass hier eine sogenannte Anhydrobase: ein Diäthentetramidobenzol, vorliegt. Die Reduction des Diacetyldinitroparaphenylendiamins war also nach derselben Reaction verlaufen, wie Hombrecker¹⁾ sie zuerst an dem Orthonitroparacetoluid beobachtete, mit dem Unterschied, dass hier statt einer zwei Acetylgruppen in Aethenylgruppen verwandelt werden. Sowohl die Base als die Salze (mit Ausnahme des Pikrats) enthielten ein Molekül Wasser, welches sich ohne Zersetzung der Körper nicht austreiben liess, eine Thatsache, die auch schon an andern Anhydrobasen beobachtet wurde.

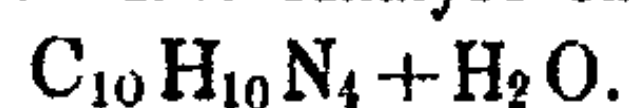


Setzt man zu einer warmen concentrirten Lösung des oben erwähnten Chlorhydrats oder des Sulfats, Ammoniak, so krystallisirt die Base beim Erkalten in langen farblosen Nadeln aus. Sie ist wenig

¹⁾ Diese Berichte V, 920.

löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem und noch mehr in Alkohol. In Aether ist sie fast unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°.

Die bei 100° getrocknete Substanz ändert ihre Zusammensetzung auch bei 180—200° nicht. Die Analyse führte zu der Formel:



| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 58.82 | 58.49 | 58.85 pCt. |
| H | 5.88 | 5.65 | 5.72 » |

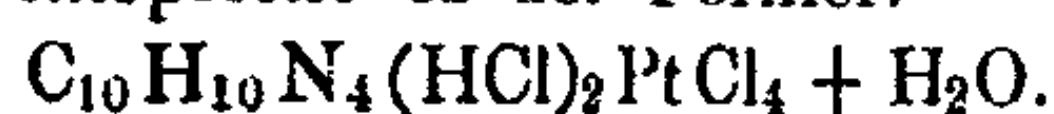
Das Chlorhydrat

besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4(\text{HCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

| | Berechnet | Gefunden | |
|----|-----------|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 43.31 | 43.90 | — pCt. |
| H | 5.05 | 5.10 | — » |
| Cl | 25.63 | 25.90 | 25.74 » |

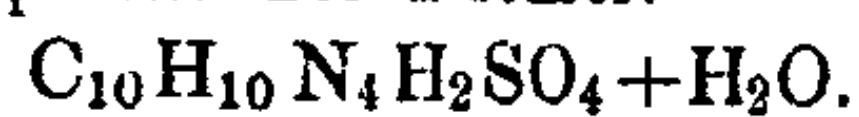
Das Platindoppelsalz

bildet lange goldgelbe Nadeln. Es scheint zwei Moleküle Wasser zu enthalten, von denen eines bei etwa 130° entweicht. Bei dieser Temperatur getrocknet entspricht es der Formel:



| | Berechnet | Gefunden | |
|----|-----------|----------|-----------|
| | | I | II. |
| Pt | 31.6 | 31.2 | 31.3 pCt. |

Das Sulfat erhält man durch Abdampfen des Chlorhydrats mit der berechneten Schwefelsäuremenge und Versetzen des in Wasser gelösten Rückstands mit Weingeist. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, welche in Weingeist fast unlöslich sind. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



| | Berechnet | Gefunden | | |
|--------------------------------|-----------|----------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 39.73 | 40.00 | — | — pCt. |
| H | 4.66 | 4.51 | — | — » |
| N | 18.54 | — | 19.00 | — » |
| H ₂ SO ₄ | 32.45 | — | — | 32.16 » |

Das Pikrat $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3.\text{OH})$ fällt in gelben Nadeln beim Versetzen der Lösung eines dieser Salze mit wässriger Pikrinsäurelösung.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 40.12 | 40.41 | 40.15 pCt. |
| H | 2.32 | 2.86 | 2.90 » |

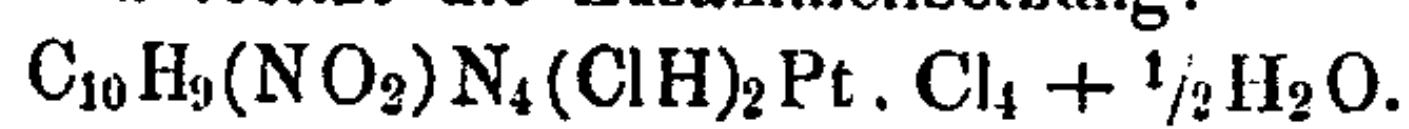
Das Diäthyltetramidobenzol zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Alle Versuche, die Aethenylgruppen daraus zu entfernen, schlugen fehl. Es verträgt ein Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf fast 300° und wird auch durch siedende concentrirte Schwefelsäure nicht bedeutend angegriffen. Durch verdünnte Chromsäurelösung wird es, wenigstens bei gelindem Erwärmen, nicht oxydirt, und bildet ein krystallinisches Chromat. Von concentrirter Salpetersäure von 1.48 specifischem Gewicht wird es zunächst nicht verändert.

Löst man jedoch das Sulfat in 5 Theilen rauchender Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht und lässt etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so füllt beim Neutralisiren der verdünnten Flüssigkeit mit Ammoniak ein neuer Körper in schön orangerothern Nadeln aus. Diese Substanz schmilzt bei 276°.

Die Analyse zeigte, dass ein Mononitroderivat des Diäthyltetramidobenzols vorliegt. Wie die Ursubstanz enthielt dasselbe Wasser, und zwar ein halbes Molekül.

| | Berechnet für $C_{10}H_9N_4(NO_2) + \frac{1}{2}H_2O$ | Gefunden | |
|---|---|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 50.00 | 50.44 | — pCt. |
| H | 4.17 | 4.37 | — » |
| N | 29.16 | — | 28.87 » |

Der Körper ist eine ausgesprochene Base und bildet gelbe, schön krystallisirende Salze. Das Platinsalz krystallisirt in langen goldgelben Nadeln und besitzt die Zusammensetzung:



| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Pt | 30.10 | 59.95 pCt. |

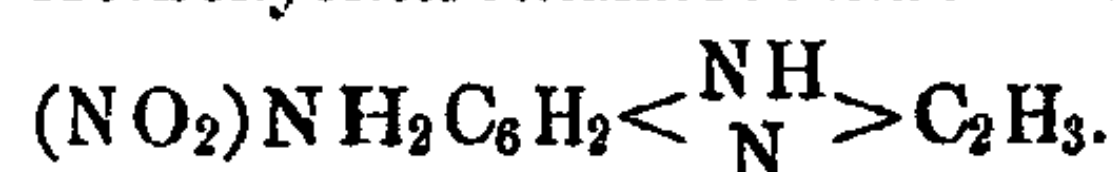
Versuche, diesen Körper durch Reduction in eine Pentamidoverbindung zu verwandeln, schlugen bisher fehl. Es wurde stets die Nitrogruppe in Form von Ammoniak abgespalten und das Diäthyltetramidobenzol zurückgebildet.

Wir versuchten nun durch Reduction des von Biedermann und Ledoux als Dinitroparaphenylendiamin beschriebenen Körper zum Tetraamidobenzol zu gelangen. Nach Angabe dieser Chemiker erhitzen wir das Diacetyldinitrophenylendiamin mit alkoholischem Ammoniak auf 150° und erhielten eine in rothen Nadeln krystallisirende basische Substanz, welche bei etwa 295° schmilzt.

Biedermann und Ledoux haben wohl nur eine Platinbestimmung in dem Platindoppelsalz dieser Base vorgenommen, und auf diese hin den Körper für Dinitroparaphenylendiamin gehalten. In der That lassen die Platinzahlen diese Annahme zu, eine Verbrennung der Base zeigte jedoch, dass der Körper etwa 14 pCt. Kohlenstoff mehr enthält, als für die Formel $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$ verlangt werden.

Kocht man die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Essigsäure abgespalten. Die Quantität derselben beträgt jedoch nur einige Procente, und es ist daraus wohl der Schluss zu ziehen, dass die Substanz nicht einheitlicher Natur ist.

Der ursprüngliche Körper und der mit Schwefelsäure behandelte ergaben bei der Analyse annähernd dieselben Zahlen. Gleichwohl weichen beide in ihren Eigenschaften etwas von einander ab. Die ursprüngliche, aus Alkohol wiederholt krystallisirte Substanz löst sich in Säure, lässt sich jedoch durch Alkalien aus dieser Lösung nur unvollständig abscheiden, während sie nach der Behandlung mit Schwefelsäure beim Uebersättigen mit Ammoniak sofort in rothen Nadeln ausfällt. Es scheint dieses Verhalten im ersten Falle durch die geringe Beimengung eines Acetylderivates bedingt zu werden, welches beim Kochen mit Säure zerfällt. Beide Substanzen schmelzen zwischen 295 und 300°. Die Untersuchung hat ergeben, dass durch das Ammoniak keineswegs beide Acetylgruppen entfernt werden. Dieses ist zunächst bloß bei einer der Fälle. Ausserdem wirkt aber das Ammoniak auf eine Nitrogruppe ein und substituirt dieselbe durch die Amidogruppe, eine Reaction, welche zuerst von Laubenheimer ¹⁾ am Dinitrochlorbenzol beobachtet wurde. Die entstandene Amidogruppe condensirt sich aber sofort mit Acetyl unter Wasserzutritt, und die entstehende Verbindung ist ein Aethylnitrotriamidobenzol von der Formel:



| | Berechnet | Gefunden | | | pCt. |
|---|-----------|----------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | |
| C | 50.00 | 49.77 | 49.99 | — | |
| H | 4.16 | 4.62 | 4.51 | — | » |
| N | 29.16 | — | — | 29.14 | » |

Das Platindoppelsalz entspricht der Formel:



| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Pt | 24.68 | 24.80 pCt. |

(Das Platinsalz des Dinitrophenylendiamins verlangt 24.31 pCt. Pt.)

Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet der Körper hellgelbe, gut krystallisirende Salze. Die nicht mit Schwefelsäure behandelte, sondern nur aus Alkohol krystallisirte Substanz ergab:

50.87 pCt. C 4.60 pCt. H 28.5 pCt. N.

Das Platinsalz 28.6 pCt. Platin.

Nach den Versuchen von Laubenheimer werden nur diejenigen Nitrogruppen leicht durch Amidogruppen, Hydroxyl etc. ersetzt, welche zu einer zweiten Nitrogruppe in der Orthostellung stehen. Diese

¹⁾ Diese Berichte IX, 1826.

Thatsache spricht dafür, dass dem Dinitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin, und mithin auch den davon abgeleiteten Körpern, die benachbarte Stellung zukommt. Da die Amidogruppen des *p*-Phenylendiamins in 1 und 4 stehen, müssen die Nitrogruppen die Plätze 2 und 3 einnehmen.

Monoäthyltetramidobenzol, $C_2H_3\langle\begin{smallmatrix} HN \\ N \end{smallmatrix}\rangle C_6H_2 = (NH_2)_2$.

Diese Base entsteht aus dem Äthylnitrotriimidobenzol durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. Durch Einleiten von Salzsäuregas wird aus dem Reductionsproduct das zinnfreie Chlorhydrat in Form von farblosen Blättern gefällt. Die Analyse desselben ergab die Formel: $C_8H_{10}N_4(HCl)_2$

| | Berechnet | Gefunden | | |
|----|-----------|----------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 40.85 | 40.77 | 40.65 | — pCt. |
| H | 5.10 | 5.64 | 5.36 | — „ |
| Cl | 30.21 | — | — | 29.92 „ |

Die Base liess sich in freiem Zustande nicht erhalten, da sie sich an der Luft sofort zu einem braunen Körper oxydirt. Eisenchlorid und Platinchlorid bewirken in der wässrigen Lösung sofort Braunfärbung. Es konnte aus diesem Grunde auch kein Platindoppelsalz dargestellt werden.

Mit Pikrinsäure bildet es ein in gelben Nadeln krystallisirendes schwerlösliches Pikrat. Mit den Chinonen der Orthoreihe liefert die Base, wie alle Orthodiamine, Azinderivate (Chinoxaline).

Tetramidobenzol, $C_6H_2(NH_2)_4$.

Die Darstellung eines Tetramidobenzols ist uns vermittelt des Dinitrometaphenylendiamins gelungen.

Vor längerer Zeit hat Barbaglia das Metaphenylendiamin acetyliert, und aus dem Diacetylderivat durch Einwirkung von Salpetersäure ein Mononitroderivat erhalten, welches beim Abspalten der Acetylgruppen mit Kalilauge, Nitrometaphenylendiamin liefert. Unsre auf ein Dinitroderivat gerichteten Versuche hatten Anfangs wenig Erfolg, und führten selbst bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure, sowie rauchender Salpetersäure von 1.52 specifischem Gewicht, nur zu der Mononitroverbindung. Erst als wir reines Salpetersäurehydrat, wie es am leichtesten durch Destillation rauchender Salpetersäure mit der doppelten Schwefelsäuremenge erhalten wird, und dessen specifisches Gewicht beiläufig zu 1.533 bei 15° gefunden wurde, anwandten, gelang es, ein Dinitrodiacetylphenylendiamin zu erhalten.

Ein Theil der Acetylverbindung wurde in sechs Theile der Säure unter Eiskühlung eingetragen. Man hält die Temperatur auf etwa + 10° und giesst das Gemisch nach vollständiger Lösung auf Eis. Der

ausfallende Körper ist grösstentheils Dinitrodiacetylphenylendiamin und dieses kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten werden. Die Dinitroverbindung bildet im reinen Zustande schwach gelblich gefärbte bei 228° schmelzende Nadeln.

| Ber. für $C_6H_2(NO_2)_2(NHC_2H_3O)_2$ | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| C | 42.55 | 43.04 pCt. |
| H | 3.54 | 3.99 » |

Der Körper spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure die Acetylgruppen ab, und das Verhalten des entstehenden Dinitrometaphenylendiamins erlaubt eine sichere Unterscheidung und Trennung von der etwa gleichzeitig vorhandenen Mononitroverbindung. Man erwärmt den Körper zweckmässig mit einem Gemisch von 2 Volumen Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser auf dem Wasserbade. Höheres Erhitzen führt leicht zur Zersetzung. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der entstandenen Lösung die Dinitroverbindung vollständig ab, während das stärker basische Mononitroderivat in Lösung bleibt, und daraus durch Uebersättigen mit Ammoniak gewonnen werden kann.

Das Dinitrometaphenylendiamin fällt aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser in Form goldgelber Flocken aus. Es ist wenig löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig. Aus letzterem krystallisirt es in orangegelben kugligen Aggregaten, welche gegen 300° schmelzen.

Da es durch sein Reductionsproduct genügend charakterisirt wird, wurde seine Analyse unterlassen.

Trägt man den frisch gefällten Nitrokörper in eine erwärmte stark saure Zinnchloridlösung ein, in welcher sich überschüssiges metallisches Zinn befindet, so geht er in Lösung und beim Einleiten von Salzsäuregas scheiden sich farblose kleine Prismen eines Chlorhydrats aus. Dasselbe wurde durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure zinnfrei erhalten; an der Luft nimmt es durch Oxydation stets eine schwachbräunliche Färbung an.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes zeigte, dass hier das Tetrachlorhydrat eines Tetramidobenzols $C_6H_2(NH_2HCl)_4$ vorlag.

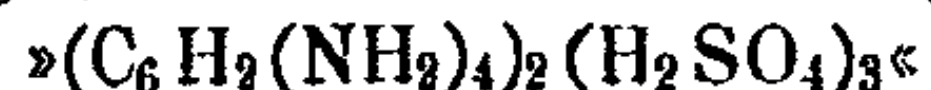
| Berechnet | Gefunden | | | |
|-----------|----------|-------|-------|---------|
| | I. | II. | III. | IV. |
| O 25.35 | 25.40 | — | — | — pCt. |
| H 4.92 | 5.22 | — | — | » |
| N 19.75 | — | — | — | 20.03 » |
| Cl 50.00 | — | 50.61 | 49.72 | » |

Das Salz ist in Wasser ausserordentlich löslich, schwerlöslich in concentrirter Salzsäure. Versetzt man seine Lösung mit verdünnter

¹⁾ Diese Berichte VII, 1297.

Schwefelsäure, so scheiden sich schwerlösliche, ziemlich grosse Blättchen eines Sulfats ab.

Die Analyse zeigte, dass hier das dreisäurige Salz



vorlag.

| | Berechnet | Gefunden |
|--------------------------------|-----------|------------|
| H ₂ SO ₄ | 51.57 | 51.34 pCt. |

Versucht man dieses Salz aus heissem Wasser umzukrystallisiren, so erhält man statt der ursprünglichen Blättchen lange, ebenfalls ziemlich schwerlösliche Nadeln, welche das zweisäurige Salz



repräsentiren.

| | Berechnet | Gefunden | | | |
|--------------------------------|-----------|----------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | |
| C | 30.50 | 30.97 | — | — | pCt. |
| H | 5.05 | 5.18 | — | — | » |
| N | 23.72 | — | 23.62 | — | » |
| H ₂ SO ₄ | 41.52 | — | — | 41.49 | » |

Es gelingt nicht, aus diesen Salzen die Base abzuscheiden, da dieselbe sich in der Luft ausserordentlich leicht oxydirt. Die Lösung sämtlicher Salze zeigt ebenfalls eine grosse Verwandtschaft zum Luftsauerstoff, und zwar färben sich dieselben bei Gegenwart eines Säureüberschusses braun, bei Abwesenheit desselben, schön blauviolett. Diese Färbungen beruhen auf der Bildung einer Imidverbindung, welche wir näher untersucht haben.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Eisenchlorid, so scheidet sich ein aus braunschillernden Nadeln bestehender Niederschlag ab.

Der entstandene Körper löst sich in Wasser schwierig mit schön blauvioletter Farbe. Durch Säuren wird diese Lösung braun gefärbt. Durch Reduktionsmittel wird er in Tetramidobenzol zurückgeführt. Die Analyse der mit verdünnter Salzsäure gewaschenen und über Kalk getrockneten Substanz zeigte, dass hier das Dichlorhydrat eines Diamido-Diimidobenzols: $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_2(\text{HCl})_2$ vorliegt.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|----|-----------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 34.44 | 34.22 | — | pCt. |
| H | 4.79 | 5.14 | — | » |
| Cl | 33.97 | — | 34.17 | » |

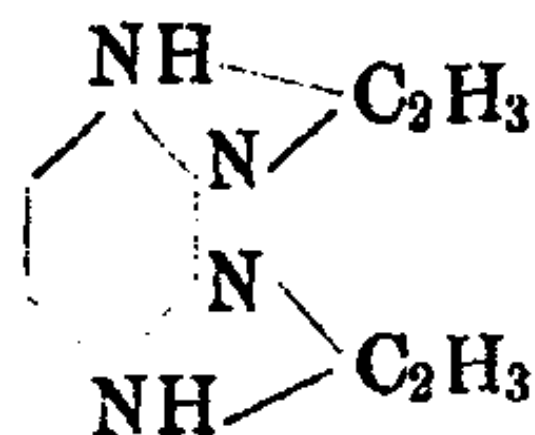
Versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Tetramidobenzols mit concentrirter Salpetersäure, so scheiden sich unter Entwicklung von rothen Dämpfen kleine grüne Nadelchen aus. Die Analyse des Körpers, welchen wir Anfangs für ein höheres Oxydationsproduct hielten, zeigte, dass hier das Dinitrat des Diamido-Diimidobenzols: $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_2(\text{NO}_3\text{H})_2$ vorlag.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 27.48 | 27.76 pCt. |
| H | 3.81 | 3.80 » |
| N | — | — » |

Aus dem Nitrat sowohl, als aus dem Chlorhydrat, lässt sich durch Abwaschen mit Natriumcarbonatlösung die entsprechende Base in Form von kleinen braunen Nadelchen erhalten.

Constitution des Tetramidobenzols.

Die Bildung des Tetramidobenzols aus Metaphenylendiamin giebt über die Constitution desselben keinen directen Aufschluss, denn es konnten hier, je nach der Stellung der eintretenden Nitrogruppen, alle drei theoretisch mögliche Isomere entstehen. Bei dem aus Paraphenylendiamin entstandenen Diäthentetramidobenzol war an und für sich die unsymmetrische Constitution ausgeschlossen. Das oben erwähnte Verhalten der einen in das Paraphenylendiamin eingetretenen Nitrogruppe, liess mit ziemlicher Sicherheit darauf schliessen, dass der beschriebenen Diäthethylbase die benachbarte Stellung, mithin die Constitution



zukommt.

Es war nun demnächst zu versuchen, ob das Dinitrodiacetylmetaphenylendiamin, welches als Ausgangsmaterial für das Tetramidobenzol diente, sich ebenfalls in eine Aethenylbase überführen lässt.

Da nach den Versuchen von Ladenburg die Aethenylgruppe nur zwischen zwei Stickstoffatome tritt, welche sich in der Orthostellung befinden, so war die Bildung einer Diäthethylverbindung bei der Reduction des Nitrokörpers nur dann zu erwarten, wenn hier die benachbarte oder die symmetrische Stellung der Stickstoffgruppen vorlag.

Eine unsymmetrische Verbindung konnte nur ein Monoäthethylderivat bilden.

Standen die Gruppen in benachbarter Stellung, so musste das erhaltene Diäthentetramidobenzol mit dem aus Paraphenylendiamin dargestellten identisch sein, bei einer symmetrischen Constitution dagegen nicht.

Die Reduction des Dinitrodiacetylmetaphenylendiamins verlief in derselben Weise, wie die der entsprechenden Paraverbindung. Der entstandene Körper wurde aus dem Reductionsproduct in Form seines Zinnchloriddoppelsalzes durch Salzsäure abgeschieden. Die Analysen

des Sulfats und des Platindoppelsalzes zeigten, dass hier ein Diäthentetramidobenzol vorlag. Dasselbe ist jedoch von der aus Paraphenyldiamin erhaltenen Base völlig verschieden.

Letztere schmolz bei 210°, die aus den Salzen der vorliegenden Verbindung durch Ammoniak abgeschiedene Base bildet gleichfalls farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt jedoch oberhalb der Thermometergrenzen liegt.

Ausserdem fehlte den analysirten Salzen das für die isomere Verbindung charakteristische Wassermolekül. Sie liessen sich durch Trocknen auf 120° wasserfrei erhalten.

Das Sulfat krystallisirt in farblosen Nadeln und ist nach dem Trocknen bei 120° der Formel $C_{10}H_{10}N_4H_2SO_4$ entsprechend zusammengesetzt.

| | Berechnet | Gefunden | | | | pCt. |
|--------------------------------|-----------|----------|-------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | IV. | |
| C | 42.25 | 42.03 | — | — | — | pCt. |
| H | 4.22 | 4.32 | — | — | — | » |
| N | 19.71 | — | 19.59 | — | — | » |
| H ₂ SO ₄ | 34.50 | — | — | 34.88 | 34.40 | » |

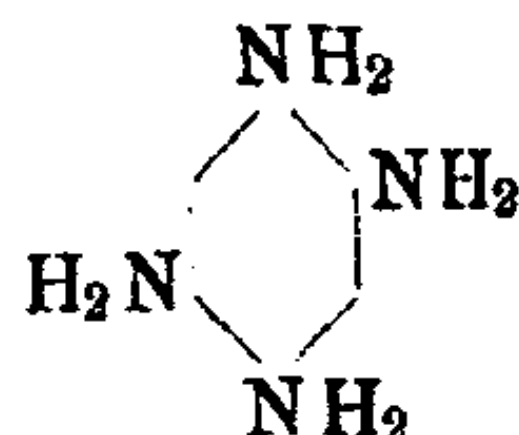
Das Platindoppelsalz bildet gelbe Nadeln, welche beim Trocknen unter Wasserverlust orangeroth werden. Die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Verbindung entspricht der Formel: $C_{10}H_{10}N_4(HCl)_2PtCl_4$.

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| Pt | 32.55 | 32.54 pCt. |

Die Verschiedenheit der Diäthentylbase von der aus Paraphenyldiamin erhaltenen, lässt nun mit ziemlicher Sicherheit auf die symmetrische Constitutionsformel schliessen, welche schon einigermaassen durch die Bildung des Körpers vorauszusehen war.

Erfahrungsgemäss tritt eine Nitrogruppe zu einer vorhandenen Amidogruppe in die Parastelle, so lange diese frei ist. Erst bei besetzten Parastellen wird die Orthostelle angegriffen.

Es war deshalb aus Metaphenyldiamin nur die Bildung des symmetrischen Tetramidobenzols



zu erwarten.

Vergleichsweise haben wir das Dinitrodiacetylmetaphenyldiamin einer Behandlung mit alkoholischem Ammoniak bei 150° ausgesetzt. Dasselbe wird augenscheinlich wenig verändert, und es findet höchstens eine theilweise Abspaltung der Acetylgruppen statt. Dass aber die Nitrogruppen völlig intact bleiben, beweist die Thatsache, dass beim

Verseifen der Substanz mit Schwefelsäure glatt Dinitrometaphenylen-diamin entsteht.

Die Nitrogruppen stehen hier eben nicht in Orthostellung zu einander, was bei der entsprechenden Paraverbindung wohl zweifellos der Fall ist. Das Tetramidobenzol muss sich, seiner Constitution gemäss, einerseits wie ein Para- andererseits wie ein Orthodiamin verhalten. Nach Art der Letzteren reagirt es auf Orthochinone unter Bildung von Azinen (Chinoxalinen).

Man hätte hier die Bildung von doppelten Azinen erwarten können, doch zeigte es sich, dass nur zwei Stickstoffatome auf einen Chinonrest reagierten und zwei Amidogruppen intact blieben.

Die mittelst Phenanthrenchinon erhaltene Verbindung bildet orangegelbe, in Eisessig fast unlösliche Nadeln deren Zusammensetzung der

Formel $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_{14}\text{H}_8 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ entspricht.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 77.41 | 77.55 pCt. |
| H | 4.51 | 4.55 |

Der Körper besitzt einen nur schwachen Basencharakter, und schliesst sich in seinen Eigenschaften den um eine Amidogruppe ärmeren Eurhodinen Witt's an. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grünblauer Farbe, welche beim Verdünnen durch Violett in Roth übergeht. Grösserer Wasserzusatz scheidet aus dem Salz schliesslich die orangegelbe Base ab.

Krokonsäure und Leukonsäure bilden mit Tetramidobenzol schwarze, in allen Lösungsmitteln unlösliche Azinkörper. Aus den zu ihrer Bildung verbrauchten Mengenverhältnissen der Componenten, lässt sich schliessen, dass hier ebenfalls gleiche Moleküle derselben in Reaction treten.

Wir setzen das Studium des Tetramidobenzols fort.

Basel. Universitätslaboratorium.

75. **Heinrich Kiliani: Ueber die Zusammensetzung und Constitution der Arabinosecarbonsäure bezw. der Arabinose.**

(Eingegangen am 9. Februar.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In einer vom 27. November 1886 datirten Abhandlung¹⁾ habe ich einerseits darauf hingewiesen, dass die durch Oxydation der Arabinose entstehende Arabonsäure die Formel $C_5H_{10}O_6$ besitzt, andererseits aber verschiedene Derivate der Arabinosecarbonsäure beschrieben, welcher ich die Formel $C_7H_{14}O_8$ zutheilte, weil ich damals keinen Grund hatte, an der Richtigkeit der allgemein angenommenen Zusammensetzung der Arabinose — $C_6H_{12}O_6$ — zu zweifeln und weil auch die von mir erhaltenen analytischen Resultate jener Annahme nicht widersprachen. Schon am 3. December konnte ich jedoch gelegentlich eines in der Münchener chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages die Vermuthung aussprechen, dass das Molekül der Arabinosecarbonsäure vielleicht nur 6 Kohlenstoffatome enthalte, die Zusammensetzung derselben also durch $C_6H_{12}O_7$ auszudrücken sei, und der weitere Verlauf der Untersuchung hat dann mit aller Bestimmtheit zu Gunsten dieser letzteren Auffassung entschieden; die Beweise hierfür sollen in der folgenden Abhandlung erbracht werden.

Kocht man das Lacton der Arabinosecarbonsäure mit 15 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure und $\frac{2}{3}$ Theilen rothem Phosphor 2 Stunden am Rückflusskühler und isolirt hierauf die Reductionsproducte nach dem Verfahren, welches bei der analogen Behandlung der Dextrosecarbonsäure in Anwendung kam²⁾, so erhält man in der Hauptsache ein Lacton, nebenbei aber auch in geringer Menge eine Fettsäure.

Der Siedepunkt des in Kältemischung nicht erstarrenden Lactons wurde zu 220.5 (corr.) gefunden.

0.2213 g lieferten 0,5177 g Kohlensäure und 0.1714 g Wasser.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|--------------------|--------------------|------------|
| | für $C_7H_{14}O_8$ | für $C_6H_{10}O_7$ | |
| C | 65.62 | 63.16 | 63.80 pCt. |
| H | 9.37 | 8.77 | 8.58 » |

Diese Resultate deuteten darauf hin, dass das fragliche Lacton normales Caprolacton war, welches noch geringe Mengen von irgend einer Verunreinigung enthielt, und diese Schlussfolgerung wurde alsbald bekräftigt durch die Untersuchung der gleichzeitig entstandenen Fettsäure, welche ohne Schwierigkeit mit der normalen Capronsäure identificirt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3029.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1128.

Das Baryumsalz derselben krystallisirte in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

0.1626 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz ergaben 0.0871 g kohlen-saures Baryum.

| Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ba$ | Gefunden |
|-------------------------------|------------|
| Ba 37.33 | 37.26 pCt. |

Das Kalksalz schied sich beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure sehr leicht in Nadeln bzw. feinen Prismen mit recht-winklig abgestumpften Enden aus.

1) 0.124 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0.0243 g Calciumoxyd.

2) 0.1499 g verloren bei zweistündigen Erhitzen auf 105° 0.0096 g Wasser.

| Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$ | Gefunden |
|--------------------------------------|------------|
| CaO 19.44 | 19.59 pCt. |
| H ₂ O 6.25 | 6.40 » |

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass 100 Theile Lösung bei $19^\circ C$. 2.69 Theile wasserfreies Salz enthielten, während Lieben und Rossi¹⁾ 2.7 Theile fanden.

Wenn demgemäss bei der Reduction der Arabinosecarbon-säure Verbindungen der Gruppe C₆ entstehen, so muss jene selbst unbedingt in die gleiche Gruppe gehören; sie kann nicht, wie früher angenommen, eine Hexaoxyheptylsäure, C₇H₁₄O₈ sein, sie ist vielmehr als Pentoxycapronsäure C₆H₁₂O₇ aufzufassen. Die Zahlen, welche ich seinerzeit bei der Analyse des Amids und des Lactons der Säure erhielt und publicirte, harmoniren mit der neuen Formel ebensogut wie mit der alten:

| Berechnet | | Gefunden |
|---|---|------------|
| für C ₇ H ₁₃ O ₇ N | für C ₆ H ₁₃ O ₆ N | |
| C 37.33 | 36.92 | 37.00 pCt. |
| H 6.66 | 6.66 | 6.89 » |
| Berechnet | | Gefunden |
| für C ₇ H ₁₂ O ₇ | für C ₆ H ₁₀ O ₆ | |
| C 40.38 | 40.44 | 40.41 pCt. |
| H 5.77 | 5.61 | 5.60 » |

Dagegen würde der damals gefundene Metallgehalt des Kalksalzes entschieden für die Formel C₇H₁₄O₈ sprechen.

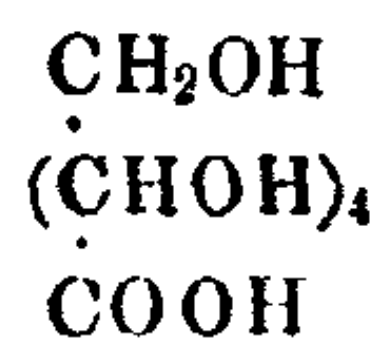
| Berechnet | | Gefunden |
|--------------------------|--------------------------|------------|
| für $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$ | für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ | |
| CaO 11.43 | 13.02 | 11.26 pCt. |

Da aber wegen der amorphen Beschaffenheit des Salzes ein äusseres Kriterium seiner Reinheit fehlte, lag die Vermuthung nahe, es möchte das betreffende Salz noch etwas unverändertes Lacton ent-halten haben. Deshalb stellte ich die Verbindung von Neuem dar und kochte diesmal $\frac{1}{2}$ Stunde (früher nur $\frac{1}{4}$ Stunde) mit kohlen-

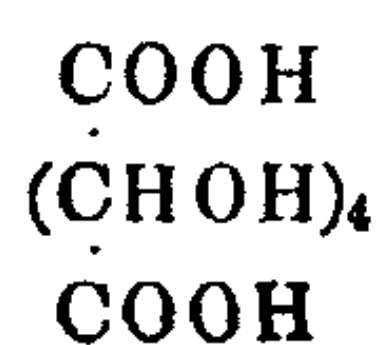
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 118.

saurem Kalk. Das Product enthielt nun in der That 12.82 bezw. 13.10 pCt. Calciumoxyd d. h. die der Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ entsprechende Menge.

Demnach hat die Arabinosecarbonsäure die gleiche Zusammensetzung wie die Gluconsäure und die Galactonsäure und da sie ebenso wie letztere Verbindungen eine normale Kohlenstoffkette enthält, ohne Aldehyd- oder Ketonensäure zu sein, muss man ihr auch dieselbe Constitution¹⁾ zuschreiben:



Wir kennen nun andererseits drei wohlcharakterisirte zweibasische Säuren von folgender Constitution:



die Zuckersäure, Schleimsäure und Isozuckersäure und wissen, dass die Gluconsäure der Zuckersäure, die Galactonsäure der Schleimsäure entspricht, während die zur Isozuckersäure gehörige Pentoxycapronsäure bis jetzt nicht bekannt ist. In Folge dessen hielt ich es für sehr wahrscheinlich, dass die Arabinosecarbonsäure dieses bisher fehlende Glied sein würde, d. h. ich hoffte durch Oxydation meiner Säure Isozuckersäure zu erhalten. Das Experiment hat jedoch diese Vermuthung als unzutreffend erwiesen.

Digerirt man das Lacton der Arabinosecarbonsäure mit der andert-halb-fachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 während 24 Stunden bei 50°, verdünnt dann und verdampft auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren, bis keine Untersalpetersäure mehr entweicht, so bleibt ein in der Wärme dickflüssiger, nach dem Erkalten zäher, fadenziehender Rückstand. Löst man diesen in wenig warmem Wasser auf und rührt die im kalten Raume stehende Lösung fleissig um, so erstarrt sie binnen Kurzem zu einem harten Krystallkuchen. Von diesem reservirt man sich einen kleinen Theil behufs Einleitung späterer Krystallisationen; die Hauptportion wird in warmem Wasser gelöst, die geringe Menge der vorhandenen Oxalsäure genau durch Kalk gefällt und das Filtrat verdampft, bis die erkaltete Flüssigkeit auf Zusatz eines Körnchens der ursprünglichen Krystallmasse eine reichliche Krystallisation, bestehend aus langen, farblosen Nadeln, liefert, welche von der Mutterlauge durch Absaugen und Nachwaschen mit absolutem Alkohol leicht befreit werden kann.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1296 und XVIII, 1555.

Ist man einmal im Besitze von etwas reiner Substanz, so gestaltet sich die Darstellung wesentlich einfacher: Nach beendigter Oxydation giesst man die Flüssigkeit in eine Schale, ohne den Kolben mit Wasser nachzuspülen, fügt ein Krystallfragment hinzu und lässt 12 Stunden im kalten Raum stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden von der Mutterlauge durch Absaugen, Nachwaschen mit möglichst wenig Wasser (tropfenweiser Zusatz!) und schliesslich Abpressen getrennt; ihr Gewicht beträgt ca. $\frac{1}{3}$ des angewendeten Arabinosecarbonsäurelactons. Das Filtrat verdampft man auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens, lässt erkalten, setzt wieder einen Krystallsplitter hinzu und erhält so eine zweite Krystallisation, welche durch Aufstreichen auf Thonplatten sofort fast völlig rein erhalten wird und ebenfalls ca. $\frac{1}{3}$ vom Gewichte des Ausgangsmaterials repräsentirt. Die reine Substanz hat im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung der Zuckersäure:

| | |
|---|------------|
| 0.2139 g lieferten 0.268 g Kohlensäure und 0.0935 g Wasser. | |
| Ber. für $C_6H_{10}O_4$ | Gefunden |
| C 34.28 | 34.17 pCt. |
| H 4.76 | 4.86 » |

Sie unterscheidet sich aber von dieser Säure, sowie von Schleimsäure und Isozuckersäure sofort durch ihre neutrale Reaction und ihren Krystallwassergehalt.

0.2756 g verloren im Vacuum über Schwefelsäure innerhalb zwei Stunden 0.047 g oder 17.05 pCt. Wasser. Erhitzung auf 100° veranlasste dann keine weitere Gewichtsabnahme mehr. Hiernach ist dem Oxydationsproducte der Arabinosecarbonsäure die rationelle Formel $C_6H_6O_6 + 2H_2O$ zuzuerkennen, welche einen Wassergehalt von 17.14 pCt. verlangt. Im Einklange hiermit steht die Analyse der wasserfreien Substanz:

| | |
|---|------------|
| 0.2191 g ergaben 0.331 g Kohlensäure und 0.0732 g Wasser. | |
| Ber. für $C_6H_6O_6$ | Gefunden |
| C 41.38 | 41.21 pCt. |
| H 3.45 | 3.69 » |

Diese Zusammensetzung, die erwähnte neutrale Reaction und die später anzuführende Fähigkeit, 2 Aequ. Metalloxyd aufzunehmen, charakterisiren die Verbindung als das Doppellacton einer neuen isomeren Zuckersäure, welche ich Metazuckersäure nennen will.

Das lufttrockene Doppellacton schmilzt bei 68° , die wasserfreie Substanz beginnt bei 160° sich gelb zu färben und erweicht dann unter völliger Zersetzung allmählig gegen 180° . Die Krystalle sind unlöslich in Aether und schwer löslich in Alkohol; zu ihrer völligen Auflösung braucht man ca. 8 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur, dagegen äusserst wenig heisses Wasser. Sie besitzen sehr grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, welche aber nach

Berührung mit einem Krystallsplitter in wenigen Minuten völlig erstarren unter Ausscheidung langer, radial angeordneter, farbloser Nadeln.

Kocht man die stark verdünnte (ca. 1:70) Lösung des Doppellactons $\frac{1}{4}$ Stunde mit kohlensaurem Kalk, dann noch 10 Minuten mit Thierkohle und filtrirt kochend heiss, so scheidet sich beim Erkalten ein schwer lösliches Kalksalz in Form von mikroskopischen Kügelchen aus.

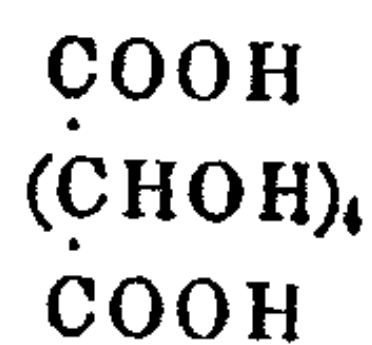
0,2031 g über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergaben 0.0432 g Calciumoxyd.

| | |
|-------------------------------|------------|
| Ber. für $C_6H_8O_8Ca + H_2O$ | Gefunden |
| CaO 21.05 | 21.27 pCt. |

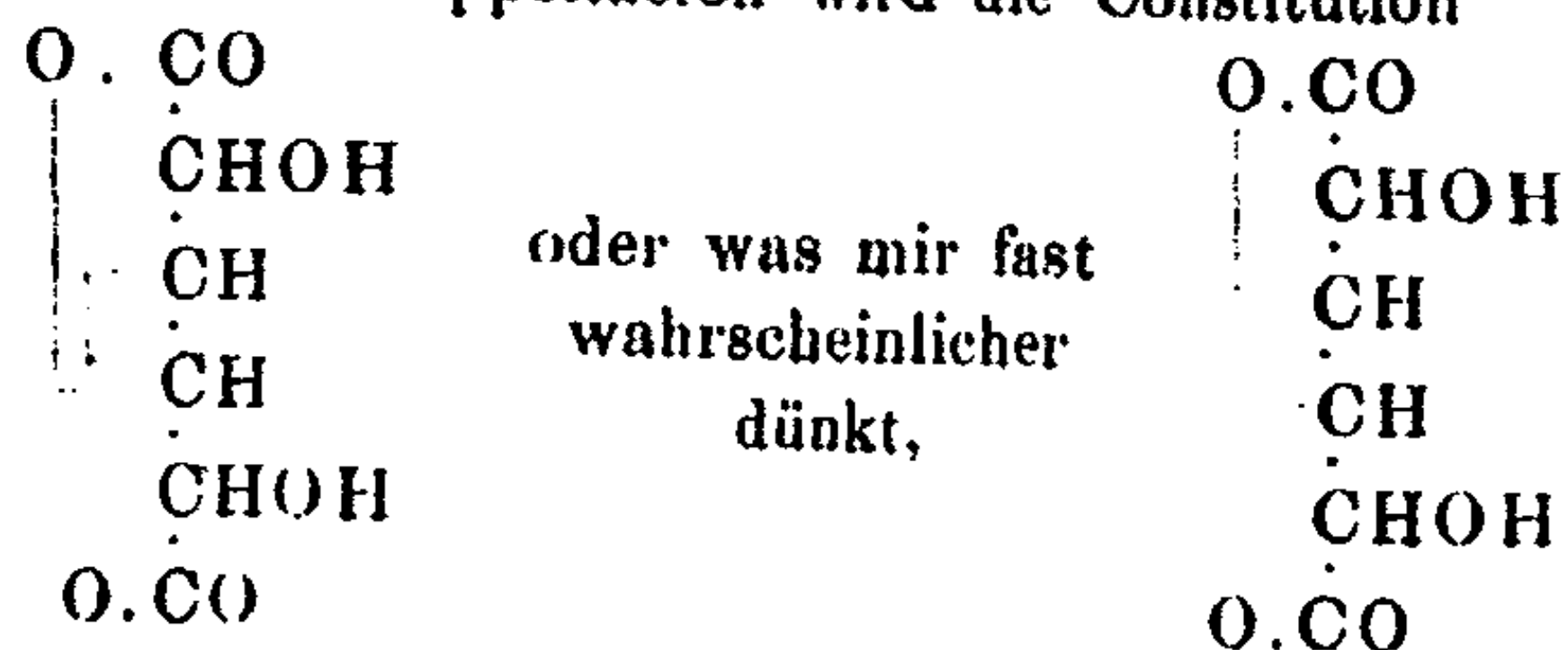
Behufs Gewinnung eines sauren Kaliumsalzes löste ich das genau abgewogene Doppellacton in der entsprechenden Menge $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge und brachte die anfangs alkalische Lösung sofort in's Vacuum über Schwefelsäure. Nach 2 Stunden beobachtete ich stark saure Reaction, erhielt aber schliesslich einen amorphen Rückstand. Ebenso wenig konnten das in analoger Weise bereitete neutrale Kali-, das saure und neutrale Natronsalz in krystallisirter Form gewonnen werden. Lässt man die Lösungen dieser Salze an der Luft verdunsten oder erhitzt man dieselben, so nehmen sie, auch wenn kein Ueberschuss von Alkali vorhanden ist, eine intensiv rothe Farbe an. Es erfolgt also offenbar eine eigenthümliche Zersetzung, welche sich auch dadurch documentirt, dass das Doppellacton der Metazuckersäure im Gegensatz zu allen bisher von mir untersuchten ähnlichen Verbindungen sehr leicht alkalische Kupferlösung reducirt¹⁾. Dieses auffallende Verhalten hatte mich ursprünglich vermuthen lassen, es möchte das Lacton einer Aldehydsäure, vielleicht $C_6H_8O_6 + 2H_2O$, vorliegen. Allein mehrfach wiederholte Analysen, zu welchen Material von verschiedener Darstellung, sowie unzweifelhafter Reinheit verwendet wurde, sprachen entschieden gegen diese Auffassung. Ich kann noch hinzufügen, dass ich bei der Reduction des Doppellactons durch Jodwasserstoff eine geringe Menge einer Säure erhielt, welche im rohen Zustande bei ca. 200° schmolz, durch Behandlung mit Natriumamalgam aber in eine Säure vom Schmelzpunkte 149° verwandelt wurde. Das Kalksalz der letzteren Säure enthielt 27.55 pCt. Calciumoxyd; aus der Formel des adipinsäuren Kalks $C_6H_8O_4Ca + H_2O$ berechnen sich 27.72 pCt. Calciumoxyd.

Sonach müssen wir wohl die Metazuckersäure ebenso wie ihre Isomeren als normale Tetroxyadipinsäure

¹⁾ Ich beabsichtige, die Einwirkung von überschüssigem Alkali bzw. Aetzkali auf die Metazuckersäure zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung zu machen.

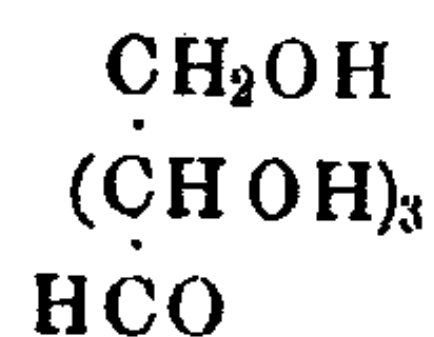


betrachten und ihr Doppellacton wird die Constitution

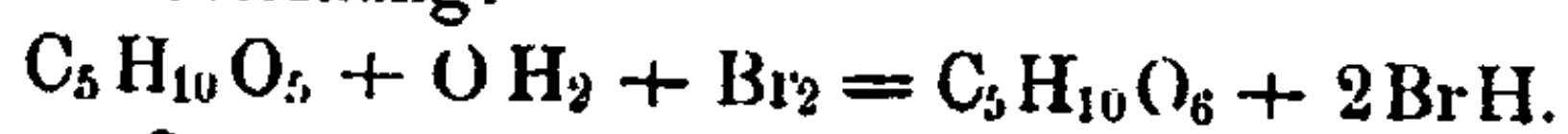


besitzen.

Die bisher mitgetheilten Thatsachen zwingen aber nun weiter zu dem Schlusse, dass der Arabinose selbst nicht die bisher allgemein angenommene Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ zukommen kann. Ihr Molekül enthält bestimmt 1 Atom Kohlenstoff weniger als das der Arabinosecarbonsäure, ihre Formel muss folglich $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ sein, und da sie bei der Anlagerung von Blausäure eine Verbindung mit normaler Kohlenstoffkette liefert, ist man berechtigt, sie als den Aldehyd des normalen Pentoxypentans d. h. als



zu bezeichnen. Unter dieser Voraussetzung findet auch die Bildung der Arabonsäure eine ganz einfache Erklärung. Ausgehend von der alten Arabinoseformel und gestützt auf die Thatsache, dass neben der Arabonsäure Ameisensäure auftritt, hatte ich früher angenommen, dass die Arabinose durch das Brom quantitativ gespalten wird unter Bildung jener beiden Säuren. Ein inzwischen angestellter quantitativer Versuch zeigte aber, dass die Menge der gebildeten Ameisensäure eine verschwindend geringe ist, so dass von einer derartigen Spaltung keine Rede sein kann; die Arabonsäure entsteht vielmehr analog der Gluconsäure nach der Gleichung:



Bei dieser Sachlage hielt ich es für geboten, einerseits eine neue Garantie dafür zu gewinnen, dass mein Ausgangsmaterial wirklich Arabinose gewesen, andererseits aber noch auf anderem Wege einen Beweis für die Richtigkeit der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ beizubringen.

In ersterer Hinsicht constatirte Herr Prof. Haushofer gütigst durch krystallographische Messung die Identität meines Präparates mit dem von Scheibler entdeckten Zucker und in letzterer Beziehung wurde in der Analyse der Phenylhydrazinverbindung eine neue Stütze für die Richtigkeit obiger Deduction gefunden.

Wird eine Auflösung von 1 Theil Arabinose, 2 Theile salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Theile essigsäurem Natrium in 20 Theile Wasser¹⁾ im Wasserbade erwärmt, so beginnt bald die Abscheidung eines gelben Niederschlages, dessen Farbe an die des Schwefelarsens und dessen Form an diejenige des geronnenen Eiweisses erinnert. Nach einstündiger Digestion wurde der voluminöse Niederschlag auf einem Saugtrichter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und schliesslich in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung erhielt ich wieder eine voluminöse gelbe Fällung, welche beim Trocknen über Schwefelsäure compact und braungelb wurde. Die trockene Substanz schmolz, der Angabe Scheibler's²⁾ entsprechend, bei 158° ihre Analyse ergab folgendende Zahlen:

1) 0.1673 g lieferten 0.3839 g Kohlensäure und 0.0966 g Wasser.

2) 0.1605 g lieferten 25.2 ccm Stickstoff bei 16° C und 727 mm Druck.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|--------------------------|--------------------------|------------|
| | für $C_{18}H_{22}O_4N_4$ | für $C_{17}H_{20}O_3N_4$ | |
| C | 60.23 | 62.19 | 62.58 pCt. |
| H | 6.12 | 6.09 | 6.39 » |
| N | 15.47 | 17.07 | 17.44 » |

Also führt auch dieses Ergebniss zu dem Schlusse, dass die seit langem bekannte Arabinose das bisher vermisste natürliche Zwischenglied zwischen Erythrit und Dextrose repräsentirt und ein solch überraschendes Resultat erregt unwillkürlich den Gedanken, dass vielleicht bei genauerer Untersuchung noch mehrere der zahlreichen Körper, welche man bisher ohne Weiteres unter die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ einreichte, sich als Glieder einer anderen Gruppe von Verbindungen mit niedrigerem oder auch höherem Kohlenstoffgehalte erweisen dürften.

Anhangsweise mögen noch einige Notizen über die Arabonsäure, sowie über die Darstellung der Arabinosecarbonsäure Platz finden.

Die früher gemachte Annahme, dass die von Bauer analysirten Krystalle nicht aus der freien Arabonsäure, sondern aus deren Lacton bestanden, hat sich bei der experimentellen Prüfung als völlig richtig erwiesen. Die erstarrte Masse zeigte zwar selbst nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure noch saure Reaction; als aber die kalt bereitete wässrige Lösung derselben mittelst $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge genau neutralisirt und dann erwärmt wurde, nahm sie sehr rasch abermals saure Reaction an und zur Erzielung bleibender Neutralität musste noch die achtfache Menge des ursprünglich verbrauchten Alkalis hinzugegeben werden. Die untersuchte Masse enthielt folglich nur mehr ca. 12 pCt. freie Säure, dagegen ca. 88 pCt. Lacton.

¹⁾ Nach E. Fischer, Diese Berichte XVII, 579.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1732.

Durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen der Säure mit Strontiumcarbonat und vorsichtiges Vermischen der filtrirten Lösung mit Alkohol erhielt ich das Strontiumsalz in farblosen glänzenden Krusten, welche aus mikroskopischen, sehr regelmässig ausgebildeten Prismen zusammengesetzt waren.

I. 0.27 g lufttrockenes Salz lieferte 0.0788 g kohlensaures Strontium.

II. 0.2667 g verloren bei einstündigem Erhitzen auf 120° 0.0466 g Wasser.

| Ber. für $(C_5H_9O_6)_2 Sr + 5 H_2O$ | Gefunden |
|--------------------------------------|------------|
| Sr 17.20 | 17.29 pCt. |
| H ₂ O 17.74 | 17.47 „ |

Zur Darstellung kleinerer Mengen (20—30 g) von Arabinosecarbonsäure eignet sich am besten das folgende Verfahren:

Nach beendigter Ausscheidung des Amids sättigt man die durch Eis gekühlte Mischung mit trockenem Chlorwasserstoffgas, lässt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, verjagt dann das Ammoniak durch Eindampfen mit der nöthigen Menge von Baryhydrat, fällt das Baryum durch Schwefelsäure, hierauf die Salzsäure durch Silberoxyd und verdampft endlich zum Syrup. Man erhält so 70—80 pCt. Ausbeute.

Für die Verarbeitung grösserer Quantitäten von Arabinose ist diese Methode weniger zweckmässig, weil dabei relativ sehr viel Silberoxyd verbraucht wird. In solchem Falle wird man die früher beschriebene Darstellung vorziehen, welche 40—50 pCt. Ausbeute liefert.

Es dürfte noch von Interesse sein, beizufügen, dass ein Kilo des von mir verarbeiteten, aus einer hiesigen Drogenhandlung bezogenen Kirschgummis ca. 200 g Arabinose ergab und dass bei deren Gewinnung das Auftreten eines zweiten krystallisirbaren Zuckers nie beobachtet wurde.

München, den 8. Februar 1887.

76. P. Jannasch: Ueber das Vorkommen von Strontian im Heulandit.

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

Das Vorkommen grösserer Mengen von Strontian in der Natur beschränkt sich bekanntlich auf das Carbonat und das Sulfat dieses Elementes und deren isomorphe Gemische mit den entsprechenden Barium- und Calciumsalzen. Ausserdem kennt man nur noch ein zur

Gruppe der Zeolithe gehörendes Strontiansilicat, den Brewsterit von der Zusammensetzung



Als ich vor einigen Jahren den verschiedenen Wassergehalt von Heulandit und von Epistilbit auffand¹⁾, beobachtete ich auch das Auftreten geringer Mengen von Strontian in ersterem Mineral, ohne dieser Thatsache eine besondere Beachtung zu schenken. Die chemische Untersuchung weiterer Stilbitvorkommnisse unterblieb inzwischen im Interesse anderer Arbeiten; als mir aber unlängst mein College Rinne die Mittheilung machte²⁾, dass die Heulandite von Andreasberg und aus dem Fassathale optische Anomalien zeigten, glaubte ich ihre Analysen nicht länger verzögern zu dürfen und entdeckte hierbei den hohen Strontiangehalt derselben.

Bezüglich der Trennung des Kalkes vom Strontian will ich nur bemerken, dass es am zweckmässigsten ist, beide zunächst entweder in ganz schwach essigsaurer, oder vielleicht besser in schwach ammoniakalischer Lösung als Oxalate auszuscheiden, den Niederschlag wieder zu lösen und die Fällung zu wiederholen, um kein Alkali zu verlieren. Das geglühte Gemisch der Erden wird sodann in die Nitratsäure übergeführt und die Trennung mit Aether-Alkohol (gleiche Gewichtstheile nach H. Rose) bewerkstelligt. Das ungelöst bleibende Strontiannitrat wurde auf dem Filter in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure unter Alkoholzusatz gefällt, um als Sulfat gewogen zu werden. Die Methode hat mir vollkommen gute und sichere Resultate geliefert. Durch Zurückverwandlung des Strontiansulfates in das Chlorid konnte ich mich von der spectralanalytischen Reinheit meines Präparates überzeugen, wogegen der vorliegende Kalk Spuren von Strontian enthielt. Es muss im Gange der Analyse beachtet werden, dass bei der Zusammenfällung von Kalk und Strontian geringe Mengen von Strontian in Lösung bleiben; dieselben finden sich wieder als Carbonat nach der Verjagung der Ammonsalze zum Zweck der Alkali-Bestimmung, ferner bei der Behandlung der Alkalichloride mit Quecksilberoxyd, um etwaige Magnesiaspuren abzuscheiden, oder es ist noch ein geringer Strontiangehalt des dargestellten Natriumsulfates zu berücksichtigen.

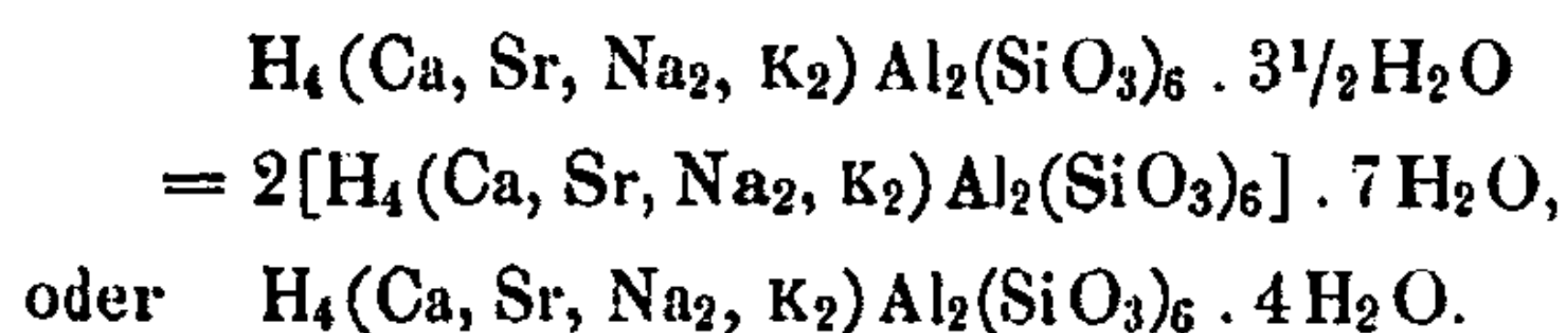
¹⁾ N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1882 Bd. II, 269 u. 1884 Bd. II, 206.

²⁾ Cf. hierüber seine demnächst im N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. erscheinende Abhandlung.

Procentische Zusammensetzung der analysirten Heulandite.

| | Andreasberg: | | Fassa- | Beru- | Toigar- |
|--|--------------|--------|--------------------|---------------------|--------------------|
| | I. | II. | thal ¹⁾ | fjord ²⁾ | horn ³⁾ |
| | pCt. | pCt. | pCt. | pCt. | pCt. |
| Si O ₂ | 56.11 | 56.10 | 60.07 | 57.71 | 58.43 |
| Al ₂ O ₃ | 17.07 | 17.24 | 14.75 | 16.42 | 16.44 |
| Fe ₂ O ₃ | Spuren | desgl. | 0.62 | — | — |
| Ca O | 4.25 | 4.27 | 4.89 | 6.96 | 7.00 |
| Sr O | 3.62 | 3.65 | 1.60 | 0.54 | 0.35 |
| Mg O | Spuren | desgl. | — | — | — |
| Na ₂ O | 3.49 | 3.14 | 2.36 | 1.49 | 1.40 |
| K ₂ O | 0.36 | 0.18 | 0.44 | 0.35 | 0.21 |
| Li ₂ O | Spuren | desgl. | desgl. | desgl. | desgl. |
| H ₂ O | 16.19 | 16.37 | 15.89 | 16.50 | 16.45 |
| | 101.09 | 100.95 | 100.62 | 99.97 | 100.28 |

Die obigen Analysen zeigen klar und deutlich, dass im Heulandit isomorphe Gemische eines Calcium-Aluminium-Silikates mit einer analogen Strontianverbindung vorliegen bei gleichzeitigen Vertretungen zweiwerthiger Bestandtheile durch Natrium und Kalium. Der richtigste Ausdruck für die chemische Formel des Heulandits würde somit sein:



Da sämmtliche von mir bis jetzt neu analysirte Heulandite einen Strontiangehalt aufweisen, so steht mit ziemlicher Gewissheit zu erwarten, dass auch die übrigen Vorkommnisse des Silikats nicht frei davon sind, und gedenke ich deshalb meine Arbeit in der gegebenen Richtung weiter zu verfolgen. Ausserdem habe ich eine umfassende

¹⁾ Bereits früher von Lemberg analysirt, aber ohne dass der Strontian darin aufgefunden wurde (cf. Mineralchemie von Rammelsberg, Ergänzungsheft zur II. Aufl., pag. 225).

²⁾ Mittlere Zahlen meiner früheren Analysen a. a. O. 190 u. 195.

³⁾ Ein neuerdings ausgebeutetes prachtvolles isländisches Vorkommen des Silikates. Das Material zur Analyse, welche einer meiner Schüler, stud. H. Biltz aus Berlin, ausgeführt hat, stammt von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz.

Reihe von Versuchen zu einer rationellen Erledigung der Frage begonnen, ob das über Calciumchlorid entweichende Wasser von Stilbit als hygroskopisches, im gewöhnlichen Sinne des Wortes genommen, aufzufassen ist, oder mit in die Constitution des Minerals, wofür ja Alles spricht, gehört. Darüber werde ich später berichten.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

77. Peter Klason: Ueber den Ersatz der Amidogruppe in aromatischen Verbindungen gegen Hydrothion resp. Oxysulfuryl mittelst Diazoverbindungen.

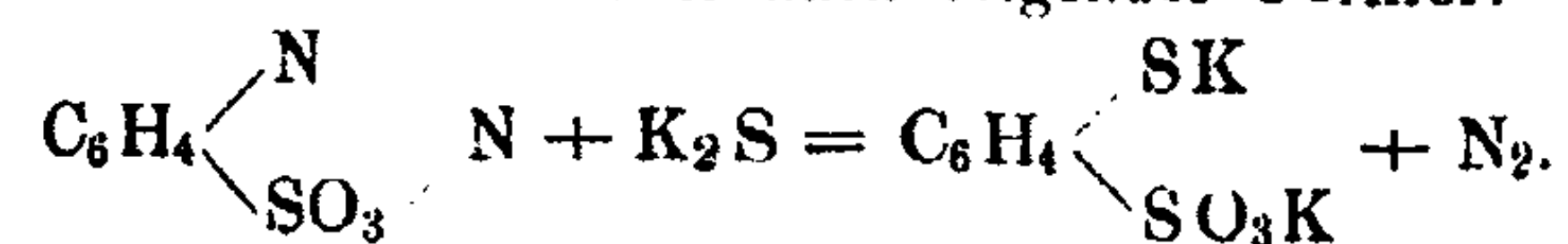
(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon längst sind die Diazoverbindungen, dank den Untersuchungen von Griess, benutzt, um die Amidogruppen in den aromatischen Verbindungen gegen Wasserstoff, Hydroxyl, Chlor, Brom, Jod, Fluor auszutauschen. In neuester Zeit hat Sandmeyer durch die Anwesenheit von Kupferchlorür bei der Reaction diese sehr wesentlich verbessert und auch die Einführung von Cyan anstatt Amid mittelst Diazoverbindungen gelehrt. Bis jetzt kennt man noch keine Methoden um die Amidogruppen durch andere Elemente oder anorganische Gruppen zu ersetzen. Namentlich wäre es wünschenswerth, Hydrothion und Oxysulfuryl an den Platz von Amid einführen zu können. In einigen wenigen Diazoverbindungen gelingt es allerdings Oxysulfuryl mittelst schwefliger Säure einzuführen, aber die Methode ist lange nicht generell. In den Diazosulfosäuren z. B. gelingt es gar nicht. Ich habe daher Versuche angestellt, um eine Methode zum obengenannten Zweck auszufinden und erlaube mir hier eine solche kurz anzugeben. Ich habe sie bis jetzt nur geprüft bei den Amidosulfosäuren, glaube aber, dass die Reaction allgemein ist, was jedoch künftigen Untersuchungen zu bestätigen vorbehalten ist.

Lässt man Diazosulfosäuren in kleinen Portionen nach einander auf erwärmtes Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung einwirken, so tritt bei jedem Zusatz lebhafte Gasentwicklung ein. Die Lösung färbt sich roth, was zum Theil von gebildetem Mehrfachschwefelkalium herrührt. Bis jetzt habe ich noch nicht versucht, sämtliche Reactionsproducte näher zu verfolgen.

Nur eines habe ich isolirt und näher untersucht. Die Reaction geht zum Theil in der Richtung, dass die Diazogruppe gegen SH vertreten wird und Thiokresolsulfosäure entsteht.

Die Reaction verläuft deutlich nach folgender Formel:



Höchstens etwa 30 pCt. von der Diazoverbindung unterliegt dieser Reaction. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass durch besser gewählte Bedingungen die Ausbeute sich erhöhen lässt. Ein Theil der Diazoverbindung unterliegt der Reduction, wie man aus dem gebildeten Mehrfachschwefelkalium schliessen kann. Unter die dabei entstehenden Körpern gehören jedenfalls solche, in welchen die Diazogruppe gegen Wasserstoff vertreten ist.

Die bei der Reaction gebildeten Thiophenolsulfosäuren können sehr leicht durch ammoniakalische Bleiacetatlösung von den übrigen gebildeten Verbindungen isolirt werden. Die Thiophenolsulfosäuren werden nämlich dadurch als amorphe weisse Bleisalze niedergeschlagen. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Wiederholung dieser Operationen können diese Säuren rein erhalten werden.

Werden die so erhaltenen Thiophenolsulfosäuren mit Kaliumpermanganat in der Kälte behandelt, so erhält man Toluoldisulfosäuren, in welchen Oxysulfuryl den Amidplatz der zur Reaction benutzten Amidosulfosäuren einnimmt.

Bis jetzt habe ich hauptsächlich nur mit Amidotoluolsulfosäuren gearbeitet. Die Resultate davon werden in Kürze im nächsten Aufsatz angegeben.

Zu erwähnen verdient noch, dass wahrscheinlich die Methode einen Weg bildet zur Einführung von Selen und Tellur in die aromatischen Verbindungen. Vorläufige Versuche mit Selen haben dies wenigstens bestätigt.

78. Peter Klason: Ueber die sechs isomeren Toluoldisulfosäuren.

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

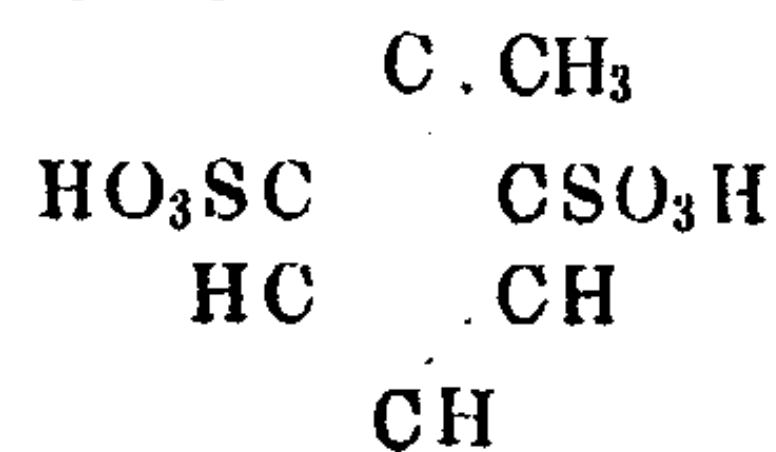
Bekanntlich verlangt die Benzoltheorie die Existenz von sechs isomeren Toluoldisulfosäuren. Bis jetzt sind fünf solche dargestellt, die Constitution kennt man aber nur von zweien. Ich habe nun die noch fehlende Säure dargestellt und die Constitution sämtlicher Toluoldisulfosäuren festgestellt und erlaube mir hier die Darstellungsmethoden

der Säuren, die Beweise für ihre Constitution und die Eigenschaften ihrer charakteristischen Verbindungen in Kürze anzugeben.

In der Benennung der Säuren ist die Stellung der Sulfogruppe zur Methylgruppe angegeben.

Erste Toluoldisulfosäure.

Toluol-*o*₁-*o*₂-disulfosäure (1, 2, 6)



Diese Säure wurde von Kornatzki¹⁾ dargestellt. *p*-Bromtoluol wurde in rauchender Schwefelsäure gelöst und in das Gemisch Schwefelsäureanhydrid geleitet. Es wurde dabei nur eine Disulfosäure erhalten. Aus dem Natriumsalz wurde durch Natriumamalgam das Brom eliminirt. Die von Kornatzki dargestellten Verbindungen sind folgende:

Kaliumsalz, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_3\text{K})_2$, ist wasserfrei und krystallisirt in leicht löslichen, farblosen Blättern.

Baryumsalz, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist äusserst leicht löslich und krystallisirt in seideglänzenden, langen Nadeln.

Chlorid, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, Schmelzpunkt 86.5° .

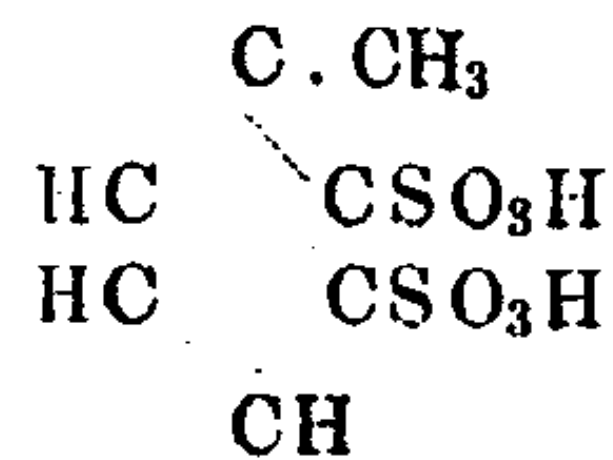
Amid, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, Schmelzpunkt über 260° .

Aus folgenden Gründen lässt sich obenstehende Constitution für diese Säure feststellen. Da die Säure aus *p*-Bromtoluol entstanden ist, kann folglich keine Sulfogruppe in der *p*-Stellung stehen. Sie kann auch keinen Sulfoncomplex in der *m*-Stellung haben, da die Säure mit keiner der drei Disulfosäuren übereinstimmt, welche nachweislich einen Sulfoncomplex in der *m*-Stellung haben.

Nur obenstehende Constitution ist somit der Säure zuzutheilen.

Zweite Toluoldisulfosäure.

Toluol-*o*-*m*₁-disulfosäure (1, 2, 3)



Diese Säure wurde von mir neben der Toluol-*o*-*m*₂-disulfosäure erhalten bei Erhitzung von Toluol-*m*-Sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure während 3—4 Stunden bis etwa 180° .²⁾ Sie wurde auch von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 191.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2887.

Limpricht und Richter¹⁾ in folgender Weise erhalten: *p*-Toluidin-*m*-Sulfosäure wurde in Disulfosäure²⁾ übergeführt. Mittelst der Diazoverbindung wurde Jodtoluodisulfosäure dargestellt und hieraus durch Elimination des Jods mittelst Natriumamalgam eine Toluoldisulfosäure erhalten, welche, wie ich gezeigt habe, identisch ist mit der von mir erhaltenen Säure.

Die Darstellung dieser Säure aus *p*-Toluidin zeigt, dass kein Sulfoncomplex die *p*-Stellung einnehmen kann, die Entstehung aber aus Toluol-*m*-Sulfosäure, dass der eine Schwefelsäurerest die *m*-Stellung zum Methyl einnimmt.

Aus der Nichtidentität mit den Säuren 1, 3, 5 und 1, 3, 6 geht die Stellung 1, 2, 3 hervor.

Kaliumsalz, $C_7H_6(SO_3K)_2 + H_2O$, krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln.

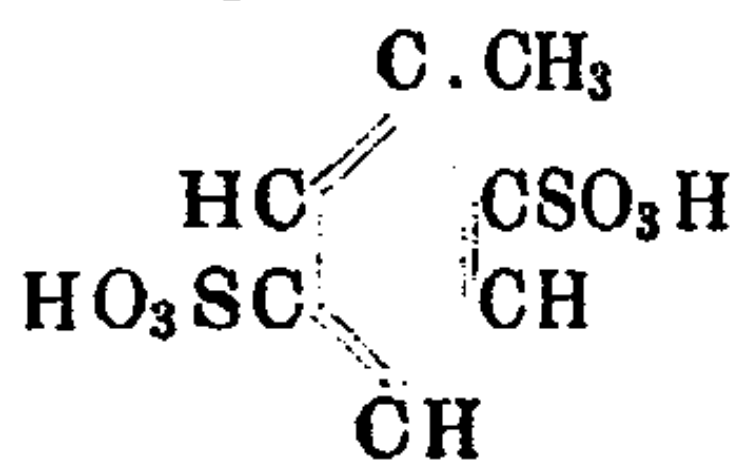
Baryumsalz, $C_7H_6(SO_3)_2 Ba + 3\frac{1}{2} H_2O$, ist leicht löslich und krystallisirt in Prismen.

Chlorid, $C_7H_6(SO_2Cl)_2$, krystallisirt in Prismen. Schmelzpunkt $95^\circ (K)$, $94^\circ (L)$.

Amid, $C_7H_6(SO_2NH_2)_2$, krystallisirt in Prismen. Schmelzpunkt $214^\circ (K)$, $210-216^\circ (L)$.

Dritte Toluoldisulfosäure.

Toluol-*o*-*m*₂-disulfosäure (1, 2, 5)



Diese Säure wurde zuerst von Håkansson³⁾ in unreinem Zustande erhalten aus der Mutterlauge von Toluol-*p*-*o*-disulfonsaurem Kali. Sie wurde β -Toluoldisulfosäure genannt.

Ich erhielt diese Säure als Hauptproduct beim Erhitzen von Toluol-*m*-monosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure bei etwa 180° .⁴⁾ Die Säure hat somit einen Schwefelsäurerest in der *m*-Stellung.

In folgender Weise habe ich die Constitution dieser Säure endgiltig festgestellt. Beim Erhitzen von *o*-Toluidin mit engl. Schwefelsäure zu gleichen Molekülen entsteht nur eine Monosäure, nämlich *o*-Toluidin-*m*-Sulfosäure (1, 2, 5), wie Nevile und Winther⁵⁾ gezeigt

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2177.

²⁾ Die Constitution dieser Säure ist folgenden Erörterungen nach *p*-Toluidin-*o*-*m*₁-disulfosäure (1, 2, 3, 4).

³⁾ Diese Berichte V, 1088.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2888.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 2993.

haben. In folgender Weise habe ich nun die Amidogruppe dieser Säure gegen den Schwefelsäurerest ausgetauscht.

o-Toluidin-*m*₂-Sulfosäure, nach dem Verfahren von Nevile und Winther dargestellt, wurde in die Diazoverbindung übergeführt durch Einleiten von salpetriger Säure in die in Wasser aufgeschlemmte Amidosäure. Die Diazoverbindung entsteht dabei leicht, wobei das Ganze zu einem weissen Brei von äusserst feinen Nadeln geseht. Die Diazoverbindung wurde abgesaugt, mit Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen.

Die getrocknete Verbindung muss vorsichtig behandelt werden, da sie bei gelindem Druck explodirt. 2 Moleküle Kalihydrat werden in absolutem Alkohol gelöst, die eine Hälfte davon mit Schwefelwasserstoff gesättigt und die andere Hälfte nachher zugesetzt. Diese Lösung von Kaliumsulfid in Alkohol wird gelinde erwärmt und die Diazoverbindung dann in kleinen Portionen und unter Umschütteln zugesetzt. Für jede Portion zugesetzte Diazoverbindung tritt eine kräftige Gasentwicklung ein. Das entwickelte Gas ist Stickstoff. Nachdem alles zugesetzt ist und keine Gasentwicklung mehr stattfindet, wird mit Wasser verdünnt und essigsäures Blei zugesetzt. Hierdurch wird das überschüssige Kaliumsulfid und das bei der Reaction gebildete Kaliumpolysulfid unter Bildung von Bleisulfid zersetzt. Es wird nun von dem entstandenen Bleisulfid abfiltrirt und zu dem Filtrate ammoniakalisches Bleiacetat zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Der entstandene Niederschlag ist gelblich und anscheinend amorph, lässt sich aber leicht auswaschen. Nach dem Auswaschen wird er in Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, was leicht vor sich geht. Das Filtrat von dem entstandenen Bleisulfid wird abgedampft, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist.

Es enthält nun in noch nicht reinem Zustande *o*-Thiokresol-*m*₂-Sulfonsäure (1, 2, 5). Ich habe bis jetzt diese Säure noch nicht näher untersucht. Sie wurde mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu Toluol-*o*-*m*₂-disulfosäure oxydirt. Das Filtrat von entstandenem Mangansuperoxyd, welches das Kaliumsalz dieser Säure enthält, wird zur Trockniss verdunstet und mit Phosphorpentachlorid behandelt. Das entstandene Chlorid wird einige Mal aus Chloroform umkrystallisirt. Nach jeder Umkrystallisation wird mit kleinen Mengen Aether gewaschen. Hierdurch werden gelbe syrupartige Verunreinigungen abgeschieden. Das erhaltene Chlorid wird durch Erhitzen mit Wasser während mehrerer Stunden auf etwa 140° in die entsprechende Säure übergeführt.

Diese so erhaltene Säure ist eine Toluoldisulfosäure, in welcher ein Schwefelsäurerest die Amidogruppe der *o*-Toluidin-*m*₂-Sulfosäure ersetzt hat, und folglich ist die Constitution 1, 2, 5 dieser Säure gegeben. Sie ist identisch mit der β -Toluoldisulfosäure, welche als Haupt-

product entsteht bei Behandlung von Toluol-*m*-Sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure.

Kaliumsalz, $C_7H_6(SO_3K)_2 + H_2O$, ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt in ballförmigen Anwachsungen von spitzigen Prismen.

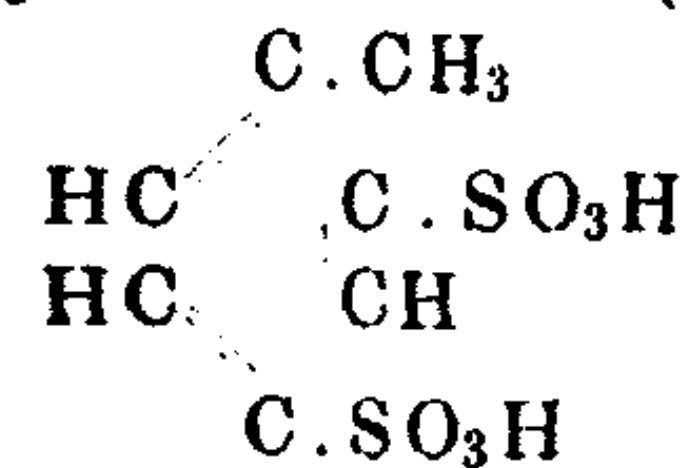
Baryumsalz, $C_7H_6(SO_3)_2Ba + H_2O$, ist ein undeutliches Krystallpulver, sehr schwerlöslich in sowohl kaltem wie warmem Wasser. 100 Theile Wasser von 15° lösen 3.9 Theile Salz.

Chlorid, $C_7H_6(SO_2Cl)_2$, krystallisirt in glänzenden rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 96° .

Amid, $C_7H_6(SO_2NH_2)_2$, ist in Wasser schwerlöslich und krystallisirt in kleinen Prismen. Schmelzpunkt 224° .

Vierte Toluoldisulfosäure.

Toluol-*o-p*-disulfosäure (1, 2, 4)



Diese Säure ist die zuerst dargestellte Toluoldisulfosäure, die sogenannte α -Toluoldisulfosäure. Sie wurde aus Toluol und Schwefelsäure etwa gleichzeitig von Blomstrand¹⁾ und von Senhofer²⁾ dargestellt. Die von Senhofer dargestellte Säure ging eine Zeit lang als eine von der α -Säure verschiedene — die γ -Toluoldisulfosäure — bis ich zeigte, dass diese Säuren identisch sein müssen³⁾. Von Häkansson⁴⁾ wurde diese Säure ausführlicher untersucht. Nach ihm wird die Säure zweckmässig in folgender Weise dargestellt. Das rohe trockene Gemisch der toluolmonosulfosauren Baryumsalze wird mit $2\frac{1}{2}$ Theilen rauchender Schwefelsäure 3—4 Stunden bei etwa 160° behandelt. Nach dem Entfernen der Schwefelsäure werden die erhaltenen Säuren in Kaliumsalze übergeführt. Bei Abdampfen auf dem Wasserbade setzt sich das toluol-*o-p*-disulfosaure Kaliumsalz als eine feste Kruste auf dem Boden des Gefässes ab.

Häkansson stellte folgende Salze und Verbindungen dar.

Kaliumsalz, $C_7H_6(SO_3K)_2 + H_2O$, krystallisirt auf dem Boden des Gefässes in festen Krusten von kleinen Prismen mit gekrümmten Flächen.

Natriumsalz, $C_7H_6(SO_3Na)_2 + 7 H_2O$, krystallisirt in grossen viereckigen Prismen.

¹⁾ Diese Berichte IV, 717.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 129.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2889.

⁴⁾ Diese Berichte V, 1084.

Ammoniumsalz, $C_7H_6(SO_3NH_4)_2 + H_2O$, wasserhelle sechsfächige Prismen.

Silbersalz, $C_7H_6(SO_3Ag)_2$, ziemlich grosse Krystalle mit gekrümmten Flächen.

Baryumsalz, $C_7H_6(SO_3)_2Ba + 2H_2O(?)$, leicht löslich, krystallisiert schwierig in Prismen.

Magnesiumsalz, $C_7H_6(SO_3)_2Mg + 8H_2O$, krystallisiert in ziemlich grossen, wasserklaren sechseckigen Prismen.

Zinksalz, $C_7H_6(SO_3)_2Zn + 8H_2O$, krystallisiert in derselben Weise wie das Magnesiumsalz.

Kupfersalz, $C_7H_6(SO_3)_2Cu + 8H_2O$, krystallisiert in breiten, langen, vierseitigen Prismen.

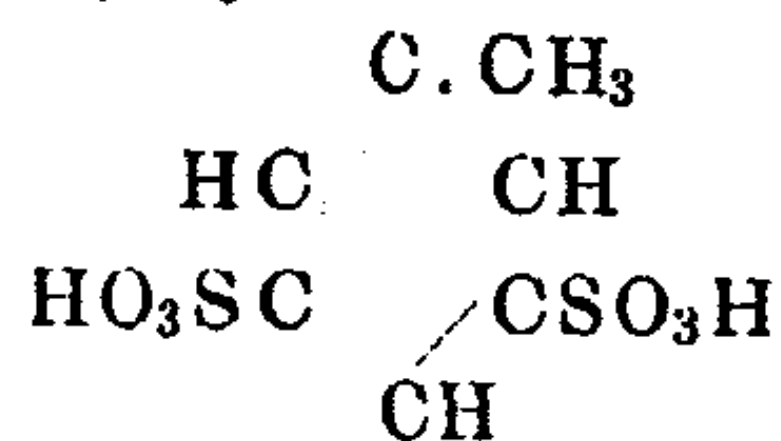
Chlorid, $C_7H_6(SO_2Cl)_2$, ist in Aether leicht löslich und krystallisiert in grossen, vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkt $51-52^\circ$.

Amid, $C_7H_6(SO_2NH_2)_2$, krystallisiert in Prismen, leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Schmelzpunkt 186° .

Sulfhydrat, $C_7H_6(SH)_2$, Siedepunkt 263° , Schmelzpunkt 36 bis 37° .

Da diese Säure allein entsteht sowohl bei Behandlung von Toluol-*p*-sulfosäure¹⁾, wie von Toluol-*o*-sulfosäure²⁾, so ist obenstehende Constitution dieser Säure damit angekündigt.

Fünfte Toluoldisulfosäure.
Toluol-*m*₁-*m*₂-disulfosäure (1, 3, 5)



Diese Säure wurde von Limpricht und Hasse³⁾ dargestellt. *o*-Toluidin-*m*₂-sulfosäure wurde in *o*-Toluidindisulfosäure übergeführt. Diese Disulfosäure hat nach Nevile und Winther⁴⁾ die Constitution 1. 2. 3. 5. Sie wurde mittelst der Diazoverbindung in die entsprechende Jodtoluoldisulfosäure übergeführt und hieraus durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure das Jod eliminirt.

Kaliumsalz, $C_7H_6(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist leicht löslich in Wasser.

Chlorid, $C_7H_6(SO_2Cl)_2$, schmilzt bei 132° .

Amid, $C_7H_6(SO_2NH_2)_2$, schmilzt über 240° .

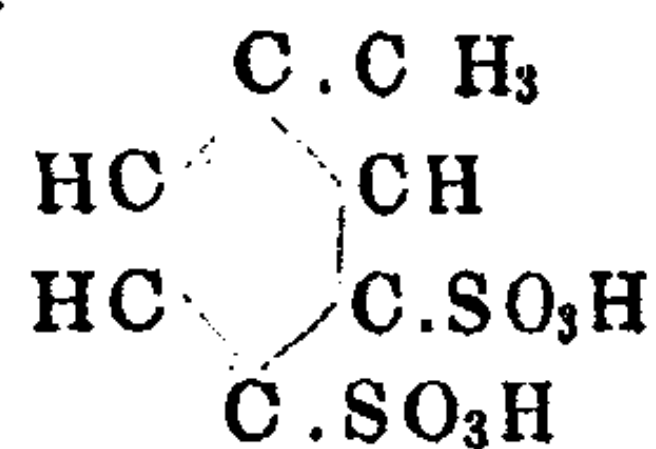
¹⁾ Fahlberg, diese Berichte XII, 1052.

²⁾ Klason und Berg, diese Berichte XIII, 1170.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2177.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2993.

Sechste Toluoldisulfosäure.
Toluol-*m-p*-disulfosäure (1, 3, 4)



Diese Säure, welche noch nicht dargestellt worden ist, habe ich in folgender Weise erhalten. *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure wurde in ähnlicher Weise wie *o*-Toluidin-*m*-sulfosäure in eine Toluoldisulfosäure übergeführt. Es wurde somit zuerst die Diazoverbindung dargestellt und diese durch alkoholisches Schwefelkalium in eine *p*-Thiokresol-*m*-sulfosäure verwandelt, welche mit ammoniakalischer Bleiacetat-lösung gefällt wurde. Die Säure, hieraus durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, wurde durch Permanganat oxydirt und das Kaliumsalz in Chlorid übergeführt. Dieses wird aus Chloroform wiederholt umkrystallisirt. Nach jeder Umkrystallisation wird mit kleinen Mengen Aether gewaschen. Das Chlorid wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf 140° in die freie Säure übergeführt. Diese ist wie alle Toluoldisulfosäuren äusserst leicht löslich.

Kaliumsalz, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$, ist leicht löslich und krystallisirt in Nadeln.

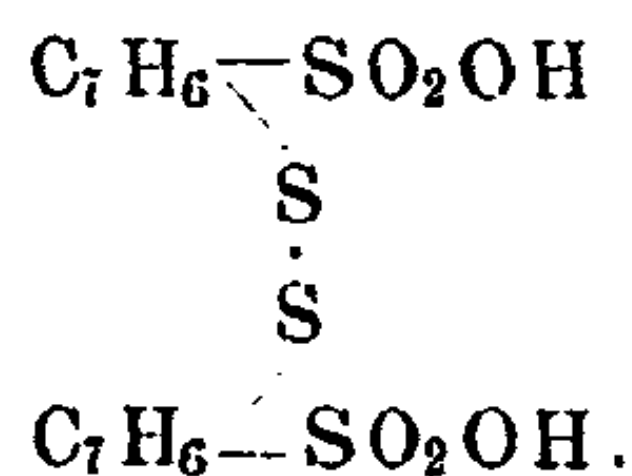
Baryumsalz, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, ist für diese Säure sehr charakteristisch. In reinem Zustande ist es in kaltem und warmem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt während der Abdampfung seiner Lösung in schönen Krystallindividuen von glänzenden Prismen. 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0.15 Theile Salz. In kochendem Wasser ist das Salz nicht viel mehr löslich.

Chlorid, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, ist in Chloroform leicht löslich, schwieriger in Aether. Schmp. 111°.

Amid, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 235—239° unter geringer Zersetzung.

Die Constitution dieser Säure geht unmittelbar aus obiger Darstellung hervor.

Bisweilen habe ich in kleiner Menge eine Säure erhalten, welche in nahem Zusammenhang mit *p*-Thiokresol-*m*-sulfosäure steht, nämlich Dithiokresolsulfosäure:



Das Chlorid dieser Säure ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 192° und ist den Analysen zufolge als Chlorid der genannten Säure anzusehen.
Lund, den 6. Februar 1887.

79. J. V. Janovsky und L. Erb: Zur Kenntniss der Halogensubstitutionsproducte des Azobenzols und Hydrazobenzols.

(Eingegangen am 15. Februar.)

In der letzten Arbeit über Bromazobenzole¹⁾ haben wir drei Bromide des Azobenzols beschrieben, welche bei der Bromirung des Azobenzols in Eisessig entstehen und zwar ein Orthobromazobenzol vom Schmelzpunkt 87° C.²⁾, ein Metabromazobenzol vom Schmelzpunkt 56—58° C. und ein Parabromazobenzol vom Schmelzpunkt 82° C. Dem schwer löslichen Orthobromid ist, wie wir durch Analysen constatirt haben, ein Dibromid zugesellt, dessen Schmelzpunkt nach wiederholtem Waschen mit absolutem Alkohol zu 185° C. gefunden wurde.

Die in der oben citirten Abhandlung gewonnenen Bromazobenzole wurden mit Zinn und Salzsäure abgebaut und lieferten Bromaniline vom Schmelzpunkte 29—30° (ortho), 15—18° (meta) und 63° C. (para).

Wir haben nun die Reactionen dieser Substitutionsproducte untersucht und auch die ihnen entsprechenden Nitrokörper, welche wir durch Bromirung der Nitroazobenzole nicht erhalten konnten.

Die Nitroazobenzole reagiren entweder (wie das Paranitroazobenzol) mit Brom gar nicht oder aber sehr schwierig — dagegen gelingt es leicht Bromnitroazokörper durch Nitriren der Bromsubstitutionsproducte zu erhalten.

Parabromazobenzol.

Das Parabromazobenzol entsteht in grösster Menge bei der Bromirung von Azobenzol in Eisessig. Es krystallisirt in orangegelben Blättern, die bei 82° unverändert schmelzen und sublimirbar sind, und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, weniger leicht in Petroleumbenzin. Wird dasselbe in alkoholischer Lösung mit Ammoniak und

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2155.

²⁾ Der Schmelzpunkt desselben ist irrthümlich mit 187° angegeben.

nachher mit Schwefelwasserstoff behandelt, so reducirt es sich zu einem Hydrazobromproduct, das in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirt und an der Luft sehr beständig ist. — Dieses Product schmilzt bei ca. 115° C. (uncorrigirt).

Durch Nitriren des Parabromazobenzols entstehen zwei Producte, eines das in Alkohol schwer löslich ist und in orangerothen wolligen Nadeln krystallisirt — und ein in Alkohol leicht lösliches Product, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die concentrisch gruppirt sind. Das erste schwer lösliche Product ist ein Dinitromonobromazobenzol, $C_{12}H_7(NO_2)_2Br.N_2$, und liefert beim Abbau mit Zinn und Salzsäure Parabromanilin neben einem von uns nicht näher untersuchten Triamidobenzol. Das zweite Product ist ein Nitro-*p*-bromazobenzol, $C_{12}H_8(NO_2).Br.N_2$, und enthält die Nitrogruppe in der Parastellung.

Die Analysen ergaben für das Dinitrobromazobenzol:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| C | 41.55 | 41.03 pCt. |
| H | 2.13 | 1.99 » |
| Br | 23.04 | 22.81 » |

Die Brombestimmung des Mononitrobromazobenzols war = 26.21 pCt. Br.

Reducirt man das Dinitrobromazobenzol mit Ammonhydrosulfid, so scheidet sich ein in orangegelben perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirendes Reductionsproduct aus, das die Lösungen stark färbt und mit Säuren purpurroth wird — dasselbe ist wahrscheinlich ein Diamidobromazobenzol. Da beim Nitriren der Parasubstitutionsproducte des Azobenzols die eine Nitrogruppe in die Parastellung geht — die zweite in die Orthostellung, (wie einer von uns a. a. O. für die Parasulfosäure nachgewiesen), so ist es wahrscheinlich, dass dieses Reductionsproduct identisch ist mit Bromchrysoïdin; die Versuche über letzteres behalten wir uns für eine spätere Arbeit vor.

Löst man das *p*-Bromazobenzol in rauchender Schwefelsäure (14° activ) bei 140° C. und verdünnt nach einigen Minuten mit Wasser, so krystallisirt eine Sulfosäure heraus, welche identisch ist mit der von uns früher¹⁾ beschriebenen Parabromparasulfosäure des Azobenzols; die Identität beider Säuren wurde sowohl durch den Abbau, bei welchem beide Sulfanilsäure und Parabromanilin liefern, als durch die Gleichheit ihrer Kalium-, Natrium- und Zinksalze bewiesen.

Die Analyse gab:

24.02 Brom, 9.21 Schwefel, 13.48 Wasser.

Die Säure krystallisirt in flachen Nadeln, ihr Kaliumsalz in rhombischen Tafeln, das Natriumsalz, das in Wasser sehr schwer löslich

¹⁾ Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wissensch. 1884, 647.

und aus Natriumsalzen mit der freien Säure gefällt wird, in gelben seideglänzenden Nadeln. Die mit ihr identische Säure wurde durch Bromirung der Azobenzolparasulfosäure dargestellt.

Metabromazobenzol.

Man erhält dasselbe aus dem Reactionsproduct von Brom auf Azobenzol (in eisessigsaurer Lösung), wenn man die mit Wasser gefällten Bromide mit wenig 80 procentigem Alkohol extrahirt (bei 10—15° C.).

Es bildet gelbgrüne, perlmutterglänzende Blätter, die in Alkohol, Aether, Aceton leicht löslich, von Petroleumäther schwerer aufgenommen werden und einen Schmelzpunkt von 53—56° C. zeigen. Das geschmolzene Product bleibt lange flüssig und erstarrt erst beim Umrühren.

In essigsaurer Lösung mit Salpetersäure (1.5 spec. Gew.) behandelt, liefert es ein Nitroproduct, das in orangeröthen Nadeln sich beim Erkalten ausscheidet, sein Schmelzpunkt ist 123° C.

Die Analyse ergab einen Bromgehalt von 30.72 pCt., berechnet 30.65°.

Metabromazobenzolparasulfosäure.

Beim Auflösen des Metabromazobenzols in rauchender Schwefelsäure (5 Theile) und Erwärmen auf 160° C. entsteht eine Sulfosäure, die nach dem Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser leicht abgetrennt wird. Sie krystallisirt in goldglänzenden Blättern, ähnlich wie die Gries'sche Parasulfosäure des Azobenzols.

In ihren Reactionen ist sie der *p*-Brom-*p*-sulfosäure des Azobenzols ähnlich. Mit Kaliumsalzen liefert sie einen gelben perlmutterglänzenden Niederschlag, der aus mikroskopischen Nadeln besteht, mit Natriumverbindungen liefert sie ebenfalls einen schwer löslichen Niederschlag und ist deshalb als Reagenz zum Nachweis der Natriumsalze geeignet; selbst 1 procentige Lösungen von Kalium- und Natriumsalzen werden durch die freie Säure gefällt. Mit den Versuchen, die Metabromazobenzol-*p*-sulfosäure zu quantitativen Bestimmungen der Alkalisalze zu verwerthen, sind wir eben beschäftigt.

Die Darstellung der Bromide aus Nitrokörpern der Azoreihe ist sehr schwierig und gelang es uns nicht, weder durch Einwirkung von Brom auf *p*-Nitroazobenzol, noch *p*-Dinitroazobenzol ein Bromid zu erzielen. Das *o*-Nitroazobenzol (Schmelzpunkt 127° C.) liefert beim Bromiren in essigsaurer Lösung ein Product, das bei 132° C. schmilzt und der Analyse nach ein Monobromnitroazobenzol, $C_{12}H_8Br \cdot NO_2 \cdot N_2$ ist; es krystallisirt in blassgelben Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind, und ist nicht identisch mit einem der von uns durch Nitriren der Bromazobenzole erhaltenen Körper.

Nitroazobenzole und Nitroazoxybenzol.

Die Nitrirung des Azobenzols liefert viele Producte, deren Trennung höchst umständlich ist — es entstehen Mono-, Di- und Trinitroderivate. Behufs Darstellung des Mononitroazobenzols versuchten wir die Nitrirung in einer Lösung von Eisessig vorzunehmen, erhielten aber nicht das gewünschte Paranitroazobenzol (Schmelzpunkt 137° C.) welches bei directer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Azobenzol entsteht, sondern je nach der Temperatur zwei verschiedene Producte.

Löst man 20 g Azobenzol in 100 ccm Eisessig, erwärmt auf 100° C. und trägt 25 ccm Salpetersäure von 1.51 spec. Gew. ein, so tritt eine heftige Reaction ein und steigt die Temperatur bis 106° C.; nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Nitroproducte aus. Man fällt mit Wasser aus dem Filtrate noch ein Oel, welches wahrscheinlich identisch ist mit dem von uns¹⁾ beschriebenen Metadinitroazobenzol ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$).

⁽³⁾ ⁽¹⁾ ⁽¹⁾

Die Nitroproducte werden nach dem Abfiltriren mit Spiritus gelöst und dann durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol gereinigt. Die Hauptmasse besteht aus orangegelben, mikroskopischen Nadeln, die in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Aceton leicht löslich sind und die Lösungen gelbroth färben. Der Schmelzpunkt ist 122—123° C., doch variirt er sehr nach der Reinheit des Productes.

Vom Paranitroazobenzol unterscheidet sich dieses Product durch den Schmelzpunkt, die leichte Löslichkeit in Alkohol und Petroleumäther, sowie dadurch, dass seine alkoholische Lösung mit Alkali gekocht nicht blau, sondern prächtig smaragdgrün wird; concentrirtere Lösungen färben sich dunkel Chromgrün. Die Analysen, die bislang ausgeführt wurden, lassen es als Nitroazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ erscheinen.

Mit Ammonhydrosulfid reducirt es sich leicht zu einem Amidoazobenzol, das ebenfalls mit Säuren roth wird, und schliesslich zu Phenylendiamin vom Schmelzpunkte 63° C., was auf eine Orthostellung der Nitrogruppe deutet. Leichter gelingt die Reduction mit Zinn und Salzsäure.

Durch Bromiren in eisessigsaurer Lösung liefert dieses Product ein Mononitrobromazobenzol (Schmp. 123° C.).

Trägt man dieses *o*-Nitroazobenzol in rauchende Schwefelsäure (14 pCt. activ), so tritt bei 160° nach und nach Lösung ein, dieselbe nimmt eine kirschbraune Farbe an und überzieht sich mit einer grünen metallisch schimmernden Haut. — Mit wenig Wasser verdünnt,

¹⁾ Sitzungsberichte d. k. Akad. 1885, v. a. a. O.

scheidet sich eine in Nadeln krystallisirende Sulfosäure ab, die hygroskopisch ist und deren Analyse 10.13 pCt. Schwefel gab. Die Analyse des Kaliumsalzes giebt 10.80 pCt. Ka, des Natronsalzes 7.02 pCt. Na, und des Silbersalzes 25.74 pCt. Ag, woraus sich die Formel $C_{12}H_9 \cdot N_2NO_2 \cdot SO_3H$ ableitet. Die Säure giebt mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge.

Kaliumcarbonat fällt einen purpurrothen Niederschlag, der aus wolligen Nadeln besteht. Natronsalze fällen einen metallisch grün schillernden Niederschlag, der in Blättern krystallisirt. Das Silbersalz fällt in rothen, rhombischen Tafeln, die getrocknet wie Murexid aussehen.

Die Elementaranalyse dieses Nitroazobenzols ergab:

| | | |
|---|-------|------------|
| C | 62.84 | 63.43 pCt. |
| H | 4.10 | 3.97 » |

Der etwas niedrigere Kohlenstoffgehalt erklärt sich daraus, dass diesem Nitroproducte ein ihm sehr ähnliches Nitroazoxybenzol anhaftet, welches nur schwer mit Alkohol und Aceton sich entfernen lässt.

Dieser letztere Azoxykörper entsteht vorwiegend, wenn die Nitrierung bei $75^\circ C.$ vor sich geht. Zu diesem Behufe löst man 20 g Azobenzol in 100 ccm Eisessig, erwärmt auf $75^\circ C.$ und setzt 25—30 ccm rauchende Salpetersäure zu; nach einigen Stunden setzten sich zinnrothe Blättchen aus Eisessig ab.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder auch Weingeist von 90° erhält man ein völlig homogenes Product, das unter dem Mikroskope deutliche rhombische Blätter zeigt. Die Ausbeute beträgt 13 g aus 20 g Azobenzol; das essigsäure Filtrat liefert bei abermaligem Erwärmen und Zusatz von Salpetersäure (10 ccm) ein Gemisch dieser Blätter mit dem früher beschriebenen Azonitroproduct.

Das rothe in Blättchen aus Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton krystallisirte Product schmilzt constant bei $127^\circ C.$ Die Analysen gaben: C 58.07. H 4.63 pCt. und berechnet sich daraus die Formel: $C_{12}H_9N_3O_3$, also ist dies ein Mononitroazoxybenzol, dasselbe ist nicht identisch mit den durch Nitrierung von Azoxybenzol von Petriew erhaltenen Producten, deren eines bei 49° , das andere bei $153^\circ C.$ schmilzt.

Auch dieses Azoxynitroproduct wird von alkoholischer Kalilauge zuerst zu einem Product reducirt, das die alkoholische Lösung grün färbt. Diese grüne Lösung wird beim Schütteln mit Luft wieder braun.

Sowohl das Nitroazobenzol vom Schmelzpunkte 122° , als auch das oben beschriebene Nitroazoxybenzol geben bei andauernder Reduction einen in Alkohol schwer löslichen Körper, der als ein Hexazoxybenzol aufzufassen ist.

Das Hexazooxybenzol von der Formel $C_{21}H_{18}N_6O$ entsteht bei der Reduction von *o*-Nitroazobenzol, sowie auch Nitroazoxybenzol (Schmp. $127^{\circ}C$.) in alkalischer Lösung am besten mit Natriumamalgam oder durch andauerndes Kochen mit alkoholischer Kalilauge (25 pCt.). Beim Eintragen des Natriumamalgams in die alkoholische Lösung (der man 20 pCt. Wasser nachher zugesetzt) tritt eine Braun- dann schöne Grünfärbung ein, und bis endlich soviel Natrium eingetragen ist, als der Bildung einer Azoverbindung entspräche (auf 1 Molekül $C_{12}H_9N_2(NO_2).HNa$) fällt das Reductionsproduct in gelben, mikroskopischen Blättchen heraus, in der Lösung bleibt etwas Amidoazobenzol zurück.

Man neutralisirt mit Salzsäure, filtrirt, wäscht und krystallisirt aus siedendem Toluol oder Xylol um. Die Analysen gaben bislang immer ein etwas zu hohes Resultat an Kohlenstoff und erklärt sich dies nur daraus, dass es schwer hält, sämmtliches Xylol herauszubringen. Wir fanden:

| | | | |
|---|-------|---|-----------|
| C | 70.12 | H | 5.07 pCt. |
|---|-------|---|-----------|

Dieser Körper, den wir früher für ein Hexaazobenzol hielten, ist nicht unzersetzt flüchtig, löst sich in Aether, Alkohol, Aceton fast gar nicht, selbst beim Kochen äusserst schwer, in Benzol und Toluol, sowie Xylol beim Kochen leicht, fällt beim Erkalten der Lösung in orangegelben Blättchen heraus, die sich fettig anfühlen und in Schwefelsäure von $66^{\circ}Bé.$ mit bordeauxrother, in rauchender Schwefelsäure beim Erwärmen mit blauvioletter Farbe löslich sind. Wird die violette Lösung auf eine Glasplatte gegossen, so färbt sie sich cyanblau.

Die Untersuchungen über diesen Körper sind eben im Gange und behalten wir uns vor, über diese Azoverbindung demnächst die Versuche zu publiciren.

Reichenberg i/B., 10. Februar 1887.

Analytisches und synthetisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

80. J. V. Janovsky und L. Erb: Ueber directe Substitutionsproducte des *p*-Azotoluols und über Hydrazobrombenzole und Hydrazobromtoluole (vorläufige Mittheilung).

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die Wege, die wir zur Darstellung, sowie zur Untersuchung derstellungsfrage substituirt Azobenzole einschlugen, führten uns zu den Azotoluolen, und erschien uns die Frage interessant, weil über die Stellung der Azotoluolkörper, die durch directe Substitution dargestellt

wurden, wenige Mittheilungen vorliegen. Zuerst hat Petriew¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Azotoluol (vom Schmelzpunkt 144°) Mononitro- und Dinitroazotoluol erhalten, später auch Barsilowsky²⁾ die Nitroproducte untersucht.

Petriew erhielt durch Nitrirung mit Salpetersäure ein Mononitro-*p*-azotoluol vom Schmelzpunkt 76° C., ein Dinitro-*p*-azotoluol vom Schmelzpunkt 110° C., durch Bromirung ein Bromid vom Schmelzpunkt 136° C., das in gelben Nadeln krystallisirt.

Da es von Wichtigkeit war, zuerst die Stellung des Mononitro-körpers zu eruiren, versuchten wir die Nitrirung in essigsaurer Lösung; die Darstellung muss mit kleinen Mengen des Azotoluols vorgenommen werden, da sonst eine stürmische Reaction eintritt, wobei vorwiegend ölige Zersetzungsproducte auftreten.

Löst man 10 g *p*-Azotoluol³⁾ in 200 ccm Eisessig in der Wärme und trägt nach und nach 15 ccm Salpetersäure 1.50 ein, so findet eine langsame Einwirkung statt und beim Erkalten scheidet sich kein Niederschlag mehr ab (sollte dies eintreten, so war die Reaction ungenügend, der ausgeschiedene Niederschlag ist *p*-Azotoluol); das Product kann nach dem Fällern mit Wasser in zwei Nitroderivate getrennt werden, wenn es in Spiritus von 90° gelöst wird. — Nach dem Erkalten krystallisirt ein Nitroazotoluol von constantem Schmelzpunkte 114° C. heraus, das in orangegelben monoklinen Nadeln krystallisirt. Das Filtrat liefert ein Oel, welches nach und nach zu körnigen, rothen Krystallen erstarrt, aus Weingeist krystallisirt bildet es kleine Tafeln. Behandelt man *p*-Azotoluol direct mit rauchender Salpetersäure in der Kälte, so resultiren ebenfalls zwei Producte, von denen das eine in Alkohol, Aceton schwer löslich — aus Eisessig in honiggelben, brillantglänzenden Krystallen ($-P, \infty P \infty, \infty P \infty$) vom Schmelzpunkt 185—187° C. krystallisirt; dieses ist der Analyse nach ein Dinitroazotoluol (vielleicht identisch mit dem von Petriew gefundenen Product, dessen Schmelzpunkt aber 110° C. angegeben) das bei 76° C. schmelzende Mononitroazotoluol konnte nicht erhalten werden.

Weiter untersuchten wir die Einwirkung von Brom auf eine essigsaurer Lösung von Azotoluol. Trägt man in eine siedende Lösung von Azotoluol das gleiche Gewicht Brom ein, so resultirt beim Erkalten ein Product, das in grossen rubinrothen Pyramiden krystallisirt und dem Azobenzol ähnlich ist. — Durch Umkrystallisiren dieses Productes aus Alkohol resultirt das Bromid rein und krystallisirt aus

¹⁾ Jahresberichte für Chemie 1873.

²⁾ Jahresberichte für Chemie 1874.

³⁾ Dieses wurde mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge erzeugt (Schmelzpunkt 144° C.).

Alkohol in goldgelben schönen rhombischen Blättern, deren Schmelzpunkt 138.5 (also wahrscheinlich identisch mit dem Monobromid von Petriew 136° C. Schmelzpunkt). — Dieses Bromid lässt sich leicht in ein Hydrazoderivat verwandeln, dessen Schmelzpunkt 119° C. Die von den rubinrothen Krystallen abfiltrirte Eisessiglösung mit Wasser gefällt liefert ein zweites Bromid vom Schmelzpunkte 115° C.

Substituirte Hydrazoverbindungen.

Durch Reduction des Parabromazobenzols mit Ammonhydro-sulfid in alkoholischer Lösung entsteht quantitativ das ihm entsprechende Parabromhydrazobenzol:



Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen — aus heissen Lösungen beim langsamen Erkalten in glänzenden farblosen Tafeln, deren Schmelzpunkt 115° C.; dieselben sind sehr luftbeständig und verfärben sich im trockenen Zustande nach 4—6 Wochen schwach. Löst man es in Alkohol und versetzt mit Schwefelsäure, so fällt nach und nach ein Sulfat heraus, aus dem wir durch Zersetzung mit Ammoniak ein Monobrombenzidin in silberglänzenden Blättern erhielten. Es zeigte sich also auch hier wie bei der Parasulfosäure des Azobenzols, dass die Parastellung keinen Einfluss auf die Umlagerung ausübt. Aus dem bei 185° C. schmelzenden Diorthobromazobenzol erhielten wir ein bei 82° C. schmelzendes noch beständigeres Dibromhydrazobenzol. Durch eine ähnliche Reaction haben wir aus dem Brom-*p*-azotoluol ein bei 117° C. schmelzendes Brom-*p*-hydrazotoluol erhalten.

Wir behalten uns vor, in einer nächsten Arbeit über diese Substitutionsproducte wie auch die daraus dargestellten substituirten Benzidine zu berichten.

Reichenberg, den 13. Februar 1887.

Analytisches und synthetisches Laboratorium der K. K. Staats-gewerbeschule.

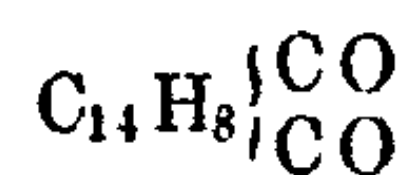
81. **Eugen Bamberger und M. Philip: Ueber das Pyren.**
(Die Constitution des Kohlenwasserstoffs.)

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

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben in unseren, im Lauf der letzten Zeit mitgetheilten Untersuchungen über das Pyren das nöthige Material gesammelt, um damit eine sicher begründete Constitutionsformel des Kohlenwasserstoffs construiren zu können.

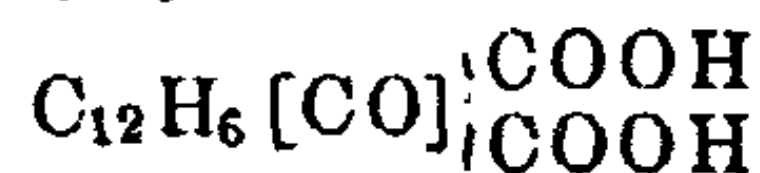
Das aus dem Pyren $C_{16}H_{10}$ durch Oxydation hervorgehende Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$ zeigt die Charaktere eines Diketons in so ausgeprägter Weise, dass man sein Verhalten durch die Formel



Pyrenchinon

ausdrücken darf, in welcher die beiden Carbonyle — wie wir bereits früher betont haben — keinesfalls unmittelbar mit einander verbunden sind.

Pyrenchinon unterliegt der oxydirenden Wirkung der Chromsäuremischung unter Bildung der »Pyrensäure«, für welche wir die Formel $C_{15}H_8O_5$ festgestellt haben. Dieselbe enthält zwei Carboxyle und zwar in Orthostellung, da sie die Fähigkeit der Anhydrid- und Imidbildung in ausgesprochenstem Maasse besitzt. Ihr Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, besonders aber die chemische Natur des aus derselben durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure hervorgehenden Körpers $C_{13}H_8O$, in welchem die Eigenschaften eines Ketons in prägnantester Weise zum Ausdruck kommen und den wir aus diesem Grunde als »Pyrenketon« bezeichneten, alle diese Gründe zwingen zur Annahme des Ketoncomplexes CO in der Pyrensäure, deren Bruttoformel $C_{15}H_8O_5$ wir daher mit der aufgelösten Formel



Pyrensäure

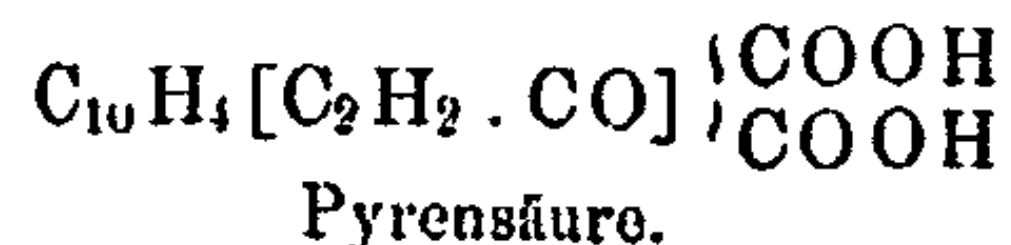
vertauschen dürfen.

Die Ermittlung der Basicität des Phenylhydrazinderivates, welche über die relative Stellung von Carbonyl und Carboxylen Aufschluss geben musste, führte zu dem Resultat, dass jenes mit keinem von diesen durch unmittelbare Bindung verknüpft ist.

Es handelt sich nun, nachdem die Pyrensäure in zwei Carboxyle, ein Carbonyl und einen noch unbekanntem Complex ($C_{12}H_6$) als nähere Bestandtheile zerlegt war, die atomistische Anordnung in diesem Complex ($C_{12}H_6$) festzustellen.

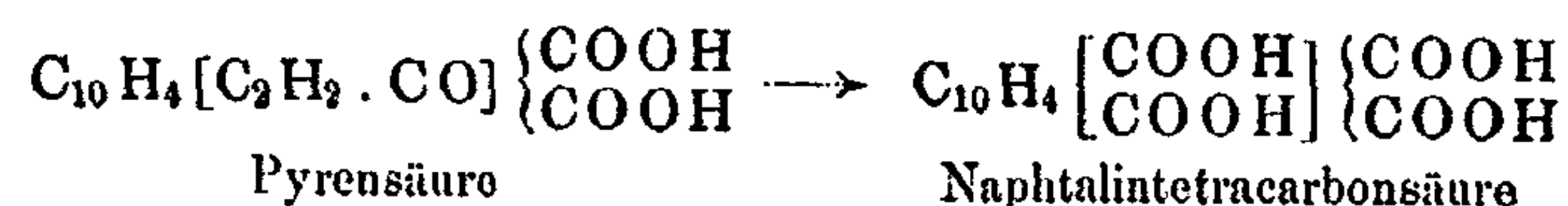
Dazu diene die Oxydation der Pyrensäure, aus welcher eine Säure $C_{14}H_8O_8$ hervorging, deren Spaltung in Naphtalin und vier Moleküle Kohlensäure sie als Tetracarbonsäure des Naphtalins erkennen liess.

In der Pyrensäure ist damit das Kohlenstoffskelett des Naphtalins nachgewiesen; die früher gegebene Formel $C_{12}H_6[CO] \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$ ist also weiter zu entwickeln zu der Formel



In Worten: die Pyrensäure enthält den Naphtalinkern $C_{10}H_4$ in noch näher zu erforschender Verbindung mit dem Complex (C_2H_2) , dem Carbonyl (CO) und zwei Carboxylen. —

Die Oxydirbarkeit zu Naphtalintetracarbonsäure



lässt eine Thatsache sofort in durchsichtiger Weise hervortreten: dass nämlich die von der Klammer umschlossene Gruppe $[C_2H_2 \cdot CO]$ mit zwei Kohlenstoffatomen — und zwar nur mit zweien — des Naphtalinskelettes zusammenhängt, denn wir finden ihr bei der Oxydation hinterbleibendes Rudiment in Form von nicht mehr als zwei Carboxylen vor. Diese Gruppe ist zwei durch Orthofunctionen ausgezeichneten Kohlenstoffatomen des Naphtalins eingefügt, da in der Naphtalintetracarbonsäure beide Carboxylpaare (folglich auch das aus $[C_2H_2 \cdot CO]$ hervorgegangene) in hervorragendem Maasse zur Anhydrid- und Imidbildung befähigt sind. —

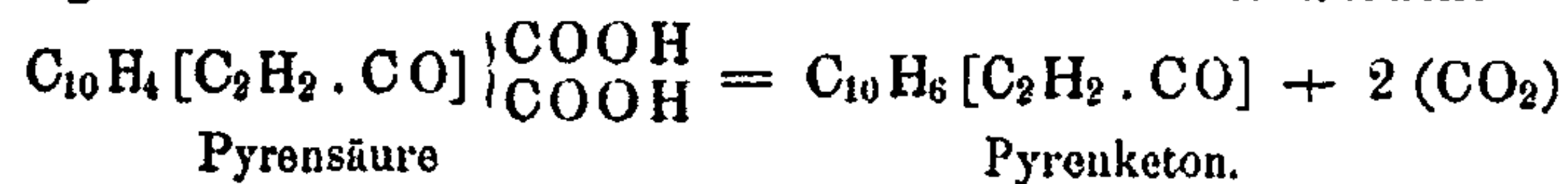
An welcher Stelle greift aber der Atomcomplex $[C_2H_2 \cdot CO]$ und an welcher das Carboxylpaar der Pyrensäure in das Kohlenstoffgerüst des Naphtalins ein?

Beide finden wir — wie ein Blick auf die Formeln der vorigen Seite zeigt — in der Naphtalintetracarbonsäure wieder: die Gruppe $[C_2H_2 \cdot CO]$ in Form zweier Carboxyle und das Carboxylpaar der Pyrensäure unverändert; die Ermittlung des chemischen Orts jener vier Säureradicale im Molekül der Naphtalintetracarbonsäure musste also zur Entscheidung der oben gestellten Frage führen.

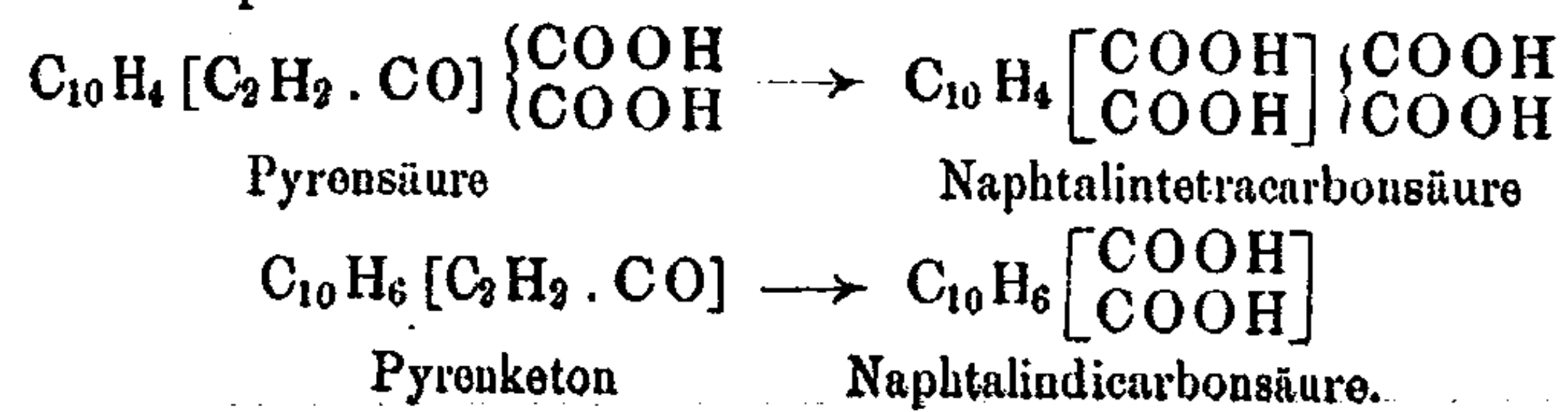
Zwei derselben nehmen die Peristellung¹⁾ ($\alpha_1 - \alpha_1$) ein, wie folgende Betrachtung ergibt:

¹⁾ Diese Berichte XX, 241.

Pyrensäure giebt, mit glühendem Kalk destillirt, Pyrenketon, indem zweimal die Elemente der Kohlensäure eliminirt werden:



Beide zeigen Oxydationsmitteln gegenüber analoges Verhalten; Pyrensäure liefert eine Tetracarbonsäure, Pyrenketon eine Dicarbonsäure des Naphtalins.



Von den zwei Carboxylpaaren der Tetracarbonsäure nimmt also eines die gleiche Stellung im Molekül des Naphtalins ein wie dasjenige der Dicarbonsäure; denn dieses Paar ist — gleichviel ob Pyrensäure oder Pyrenketon zur Oxydation verwendet wurde — in beiden Fällen das Umwandlungsproduct der nämlichen Atomgruppe $[\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO}]$.

Wir haben aber nachgewiesen, dass die durch Oxydation aus dem Pyrenketon erzeugte Naphtalindicarbonsäure identisch ist mit der von Behr und van Dorp vor längerer Zeit aus Acenaphten erhaltenen Naphtalsäure; da nun letztere — der Beweis dafür ist erst kürzlich von uns geführt worden¹⁾ — der Perireihe angehört, so folgt die Peristellung auch für das eine Carboxylpaar der Naphtalintetracarbonsäure.

Was das andere betrifft, so lässt sich fast sicher behaupten, dass dasselbe die zweite noch im Naphtalinmolekül vorhandene Peristellung einnimmt, denn — abgesehen von der so häufig bei hochmolecularen Kohlenwasserstoffen beobachteten Tendenz zu symmetrischem Aufbau der Atome, welche allein mit der Di-Peristellung der Naphtalintetracarbonsäure im Einklang stände — erweist sich das Verhalten der beiden Carboxylpaare als ein in jeder Beziehung so gleichartiges, dass wir — obwohl es an Versuchen dazu nicht fehlte — keine einzige Reaction auffinden konnten, die sich auf eins derselben hätte beschränken lassen. Besonders hervorheben wollen wir, dass beide Iridgruppen sowohl die Leichtigkeit der Bildung als die Beständigkeit gegen Alkalien theilen, was sich — wie in der Anmerkung näher ausgeführt ist — am einfachsten durch die Annahme erklärt, dass sie in Gemeinschaft mit 5 Kohlenstoffatomen einen Sechsring bilden, der die Resistenz der Pyridinderivate zeigt; nähme eins der Carboxylpaare eine andere als die Peristellung ein, so wäre sein eigenartiges Verhalten schwer zu erklären.

¹⁾ Diese Berichte XX, 237.

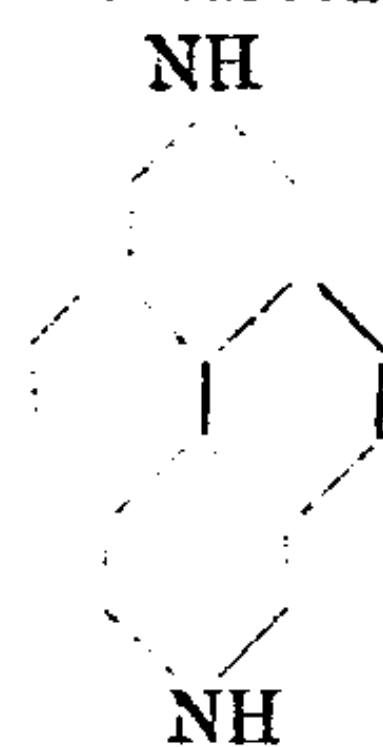
Diese Argumente bestimmen uns, der Naphtalintetracarbonsäure die Formel eines Di-Perderivats zu ertheilen und ihre Constitution in dem Schema



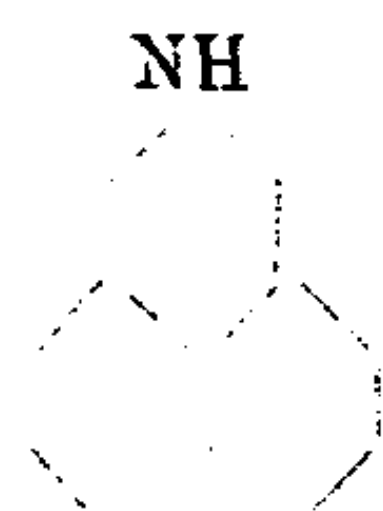
wiederzugeben¹⁾.

Damit ist die oben aufgeworfene Frage, an welcher Stelle der Atomcomplex $[C_2H_2 \cdot CO]$, und an welcher das Carboxylpaar der

¹⁾ Das Diimid der Naphtalintetracarbonsäure



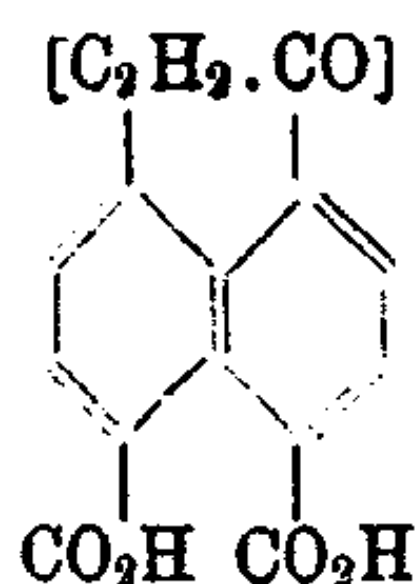
und das Imid der Naphtalsäure



zeichnen sich vor der Mehrzahl der bekannten Säureimide durch die Leichtigkeit, mit der sie entstehen, und durch grosse Beständigkeit aus. Sie bilden sich bereits bei gelindem Erwärmen der Säure mit wässrigem Ammoniak, das der Naphtalintetracarbonsäure sogar schon bei längerem Stehen in der Kälte. Kochen mit Alkalien bewirkt nur Ersatz des Imidwasserstoffs durch Metall; Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung — eine sonst beobachtete Wirkung der Alkalien auf Säureimide — findet nicht oder kaum statt. Ich glaube diese Erscheinungen, welche an das analoge Verhalten der sogenannten Pyrongruppe angehörenden Säuren (Komensäure, Chelidonsäure, Dehydracetsäure — auch Cumalinsäure gehört hierher) erinnert, auf dieselbe Ursache zurückführen zu dürfen, welche auch das Verhalten der genannten Gruppe zu erklären scheint, nämlich auf die Existenz eines aus 5 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom zusammengesetzten Ringes, aus welchem so leicht der Pyridincomplex hervorgeht, indem der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt wird. Ob in den zwei genannten Imiden bereits pyridinartige Körper vorliegen, werde ich — sobald ich das nöthige Material herbeigeschafft habe — zu entscheiden suchen.

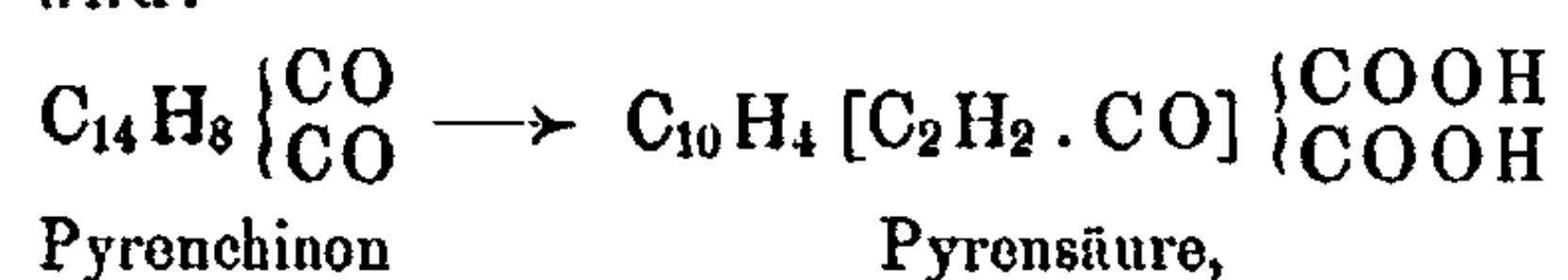
Bamberger.

Pyrensäure in das Kohlenstoffgerüst des Naphtalinmoleküls eingefügt ist, beantwortet und die aufgelöste Constitutionsformel der Pyrensäure nicht mehr zweifelhaft:



Wir kommen nun auf das Pyrenchinon zurück, dessen atomistische Anordnung jetzt im Lichte der bisher mitgetheilten Betrachtungen in voller Durchsichtigkeit hervortritt.

Da das Pyrenchinon durch oxydirende Agentien in Pyrensäure verwandelt wird:



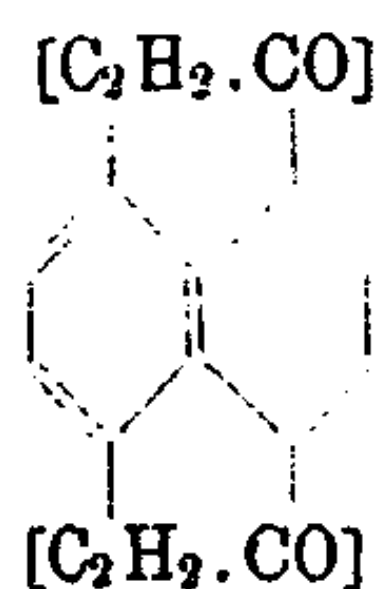
so ist das Kohlenstoffgebäude des Naphtalins und wohl auch die demselben incorporirte Gruppe $[C_2H_2 \cdot CO]$ als bereits darin präformirt anzunehmen; daher also das Chinon:



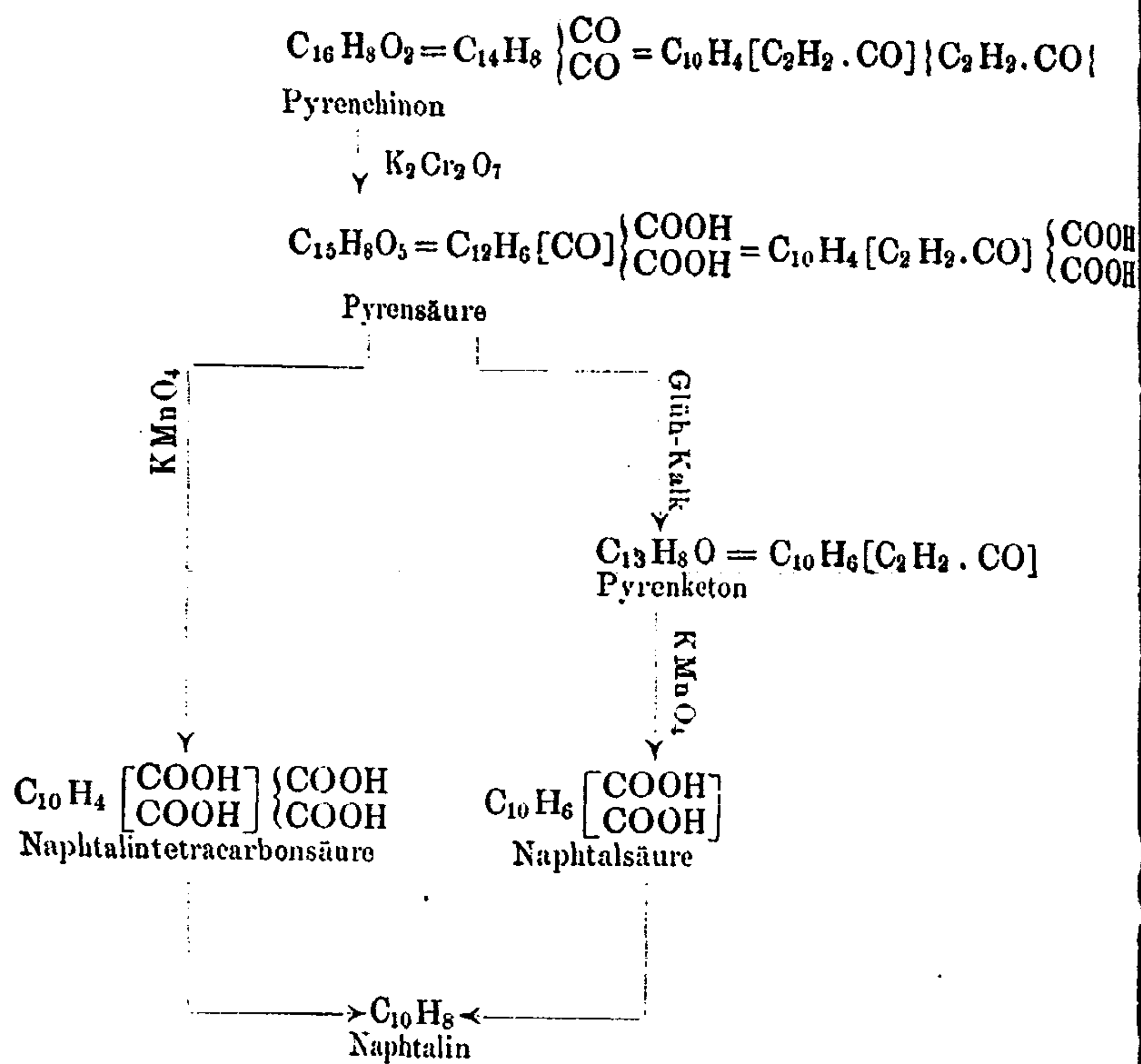
Da dasselbe aber zwei Carbonyle enthält, so ist die Ablösung eines (CO) aus der Summe $\} C_3H_2O_2$ nothwendig und die aufgelöste Chinonformel erscheint nun in der folgenden — wie man sieht — symmetrischen Form:



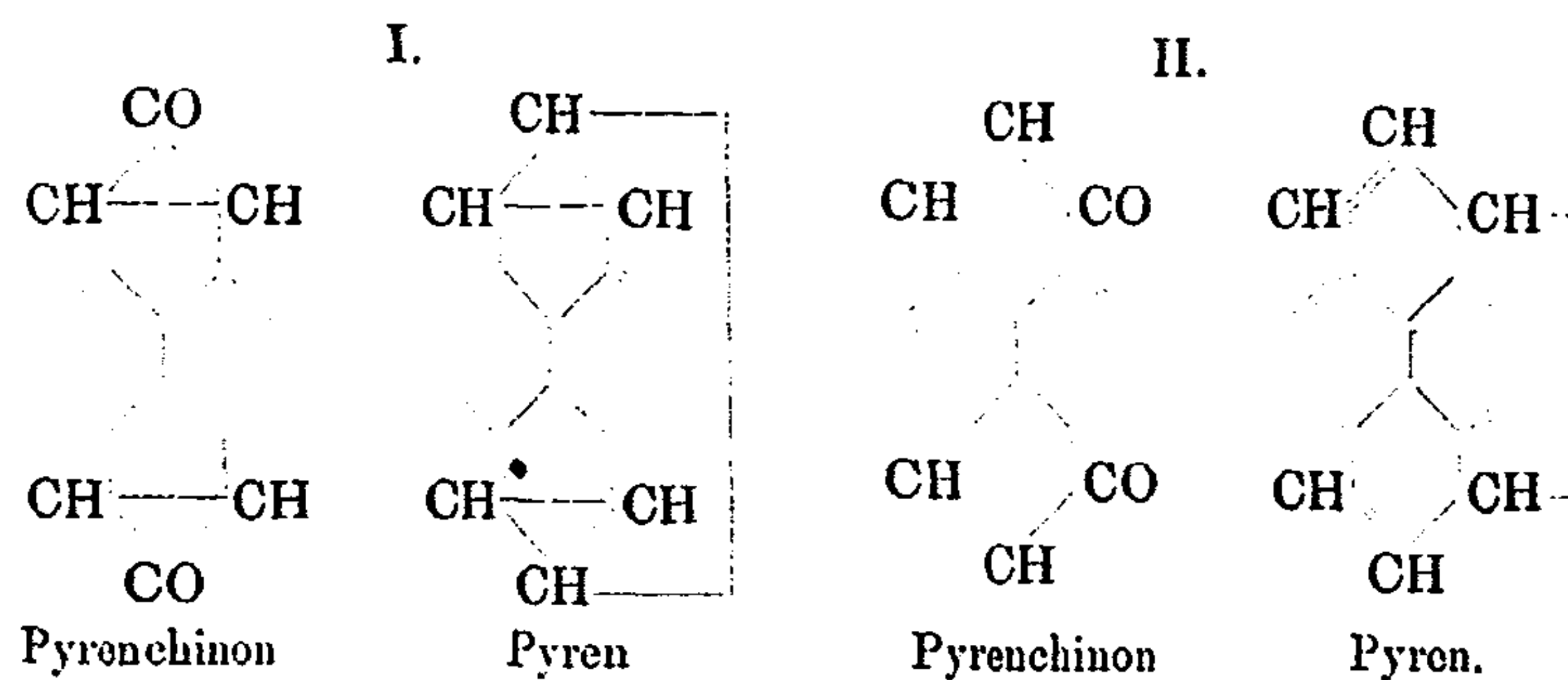
Diese Formel befindet sich in erwünschter Uebereinstimmung mit der Reihenfolge des Oxydationsverlaufs: bei der Oxydation des Pyrenchinons zu Pyrensäure wird die eine Gruppe $[C_2H_2 \cdot CO]$ zum Carboxylpaar; bei der Oxydation der Pyrensäure zur Naphtalintetracarbonsäure auch die andere. Aus der schematischen Formel der Pyrensäure (s. oben) folgt also nun die folgende für das Pyrenchinon:



Der Uebersichtlichkeit halber fassen wir unsere Deductionen in folgender tabellarischer Form zusammen:



Für die Anordnung der Elemente in den beiden Complexen $[\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO}]$ des Pyrenchinons sind — da alle übrigen ohne Analogie wären — wohl nur zwei Fälle discutirbar, die sich in folgenden Schemen widerspiegeln:



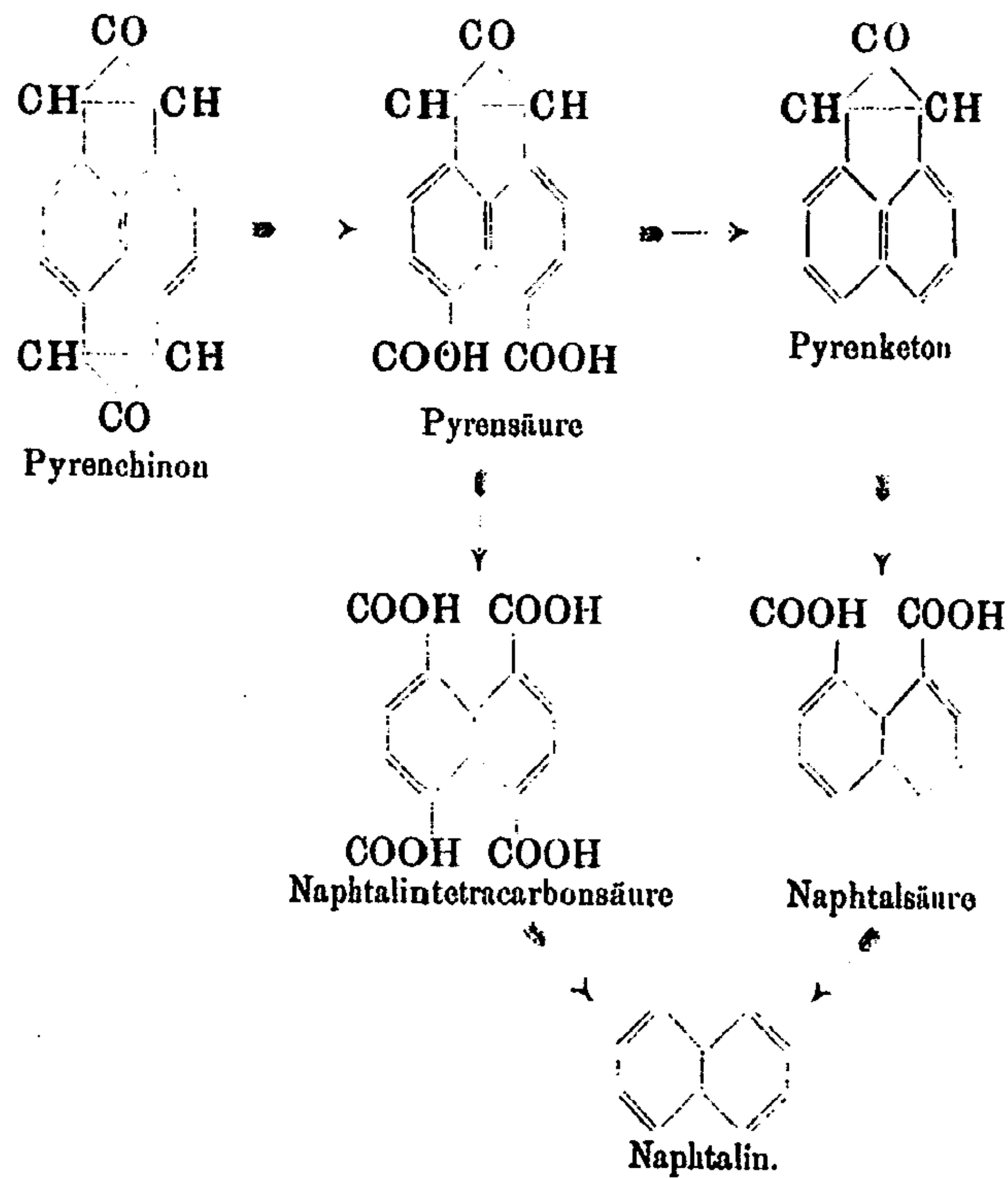
Zwischen den Pyrenformeln I und II entscheiden zu wollen, hiesse die Grenzen verkennen, bis zu welchen vorzudringen uns der heutige Standpunkt unserer Wissenschaft gestattet; sind doch die feineren Fragen nach der Art der Kohlenstoffbindung — denn das ist das

Unterscheidende beider Formeln — nicht einmal bei den viel einfacheren Verhältnissen des so gründlich durchforschten Benzolmoleküls bisher endgültig entschieden.

Als sicher festgestellt darf betrachtet werden, dass das Pyren die Combination eines Naphtalinkernes mit zwei Benzolkernen darstellt, welche, wie es nachstehendes Schema zeigt, in jenes eingefügt sind:



Zum Schluss noch eine Uebersicht über die von uns erwähnten Derivate in schematischer Form, wobei die Formel I des Kohlenwasserstoffs zu Grunde gelegt ist:



Bemerkenswerth ist, dass im Pyrenketon ein aus 6 Kohlenstoffatomen gebildeter Ring enthalten ist, in welchem eine einzelne Carbonylgruppe functionirt.

82. K. Heumann und L. Oeconomides: Ueber die Einwirkung des Phenols auf Diazoamidobenzol.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Es ist mehrfach beobachtet worden¹⁾, dass bei der Umlagerung einer Diazoamidoverbindung bei Gegenwart von Salzen aromatischer Basen ein Amidoazokörper erhalten wurde, welcher den Kohlenwasserstoffrest der zugefügten Base enthielt, während der eine Kohlenwasserstoffrest der Diazoamidoverbindung in Form eines Amines austrat.

Mit der näheren Untersuchung dieser, wie es scheint häufig eintretenden Reaction beschäftigt, stellten wir uns auch die Frage, ob die (NHR')-Gruppe der Diazoamidoverbindungen nicht auch durch andere Reste als (R''NH₂), also z. B. durch den Phenolrest (C₆H₄. OH) ersetzt werden könne. Der Versuch hat dieser Erwartung in der That vollständig entsprochen und weil die beobachtete Umsetzungsweise zahlreichen Versuchen nach wahrscheinlich eine ganz allgemeine Reaction der Diazoamidokörper ist, so möchten wir uns durch diese Mittheilung das betreffende Arbeitsfeld für eine Weile reserviren.

Diazoamidobenzol wurde mit etwas mehr als der theoretisch nöthigen Menge Phenol auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei trat lebhafte Reaction ein, und es liess sich deutlich der Geruch von Anilin wahrnehmen. Nach beendigter Einwirkung wurde das Product mit verdünnter Natronlauge übergossen, in welcher es sich zum grössten Theil mit gelbrother Farbe auflöste. Durch Ausschütteln mit Aether ging eine Base in Lösung, die allen Eigenschaften und Reactionen nach Anilin war, während aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ein brauner Niederschlag abgeschieden wurde, welcher durch Waschen mit Wasser von anhängendem Phenol befreit, sich als *p*-Oxyazobenzol C₆H₅N :: NC₆H₄. OH erwies.

Zum Zweck der Analyse wurde der Körper durch Behandeln seiner verdünnten ammoniakalischen Lösung mit Thierkohle und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt. Aus warmer alkoholischer Lösung schied er sich in Oeltropfen ab, welche bald zu gelben Nadeln erstarrten.

Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 148° gefunden.

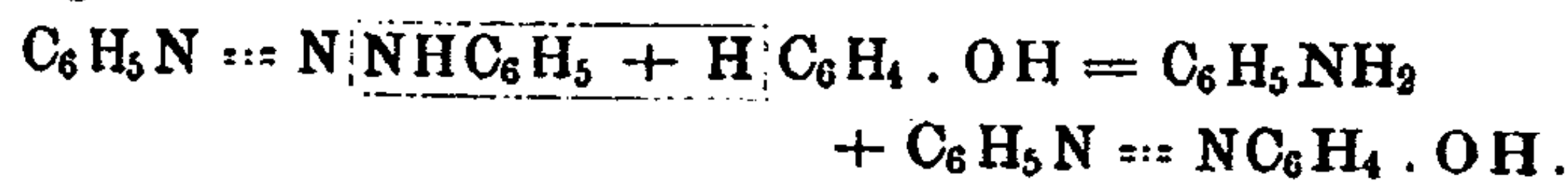
Die Analyse ergab:

| Berechnet für Oxyazobenzol | | Gefunden | |
|----------------------------|-------|----------|-------|
| C | 72.72 | C | 72.83 |
| H | 5.50 | H | 5.32 |

¹⁾ Nietzki, Diese Berichte X, 664, 1156. Nölting und Binder, Bull. soc. chim. 41, p. 337.

Die Identität wurde weiter noch festgestellt durch Kochen des Productes mit Essigsäureanhydrid, wobei die bei 80° schmelzende und farblose Nadeln bildende Acetylverbindung des Oxyazobenzols entstand.

Unter Annahme der gebräuchlichen Formel des Diazoamidobenzols verläuft die Einwirkung des Phenols auf dasselbe einfach nach der Gleichung.



Weitere Versuche haben gezeigt, dass auch andere Phenole, z. B. Resorcin, α -Naphtol, β -Naphtol u. s. w. in ganz analoger und ebenso glatter Weise auf Diazoamidobenzol einwirken, sowie dass jene Phenole mit Diazoamido-*p*-toluol, Diazoamidobenzoltoluol und anderen Diazoamidoverbindungen in gleicher Weise reagiren. Bei genauer Durchsicht der Literatur fanden wir, dass die HH. Baeyer und Jaeger¹⁾ die Umwandlung des »Diazobenzoldimethylamids« $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}::\text{NN}(\text{CH}_3)_2$ durch Resorcin in Dioxyazobenzol erwähnen und Hr. Weselsky²⁾ »Azobenzolphloroglucin« ausser aus Diazobenzolnitrat und Phloroglucin auch aus Diazoamidobenzol und letzterem erhalten hat. Offenbar sind diese Umsetzungen specielle Fälle der oben erwähnten Reaction.

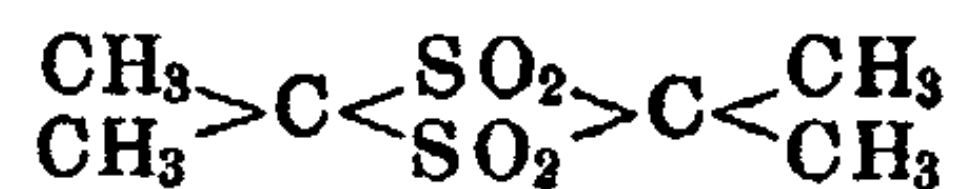
Letztere verdient wohl auch darum ein besonderes Interesse, weil sie auf gemischte Diazoamidoverbindungen angewandt, vielleicht zur Aufklärung der Constitution der letzteren beitragen wird.

Wir hoffen bald Näheres hierüber mittheilen zu können.

Zürich, technisch-chem. Laborat. des Polytechn.

88. W. Autenrieth: Ueber ein Derivat des Dimethylendisulfons.

(Eingegangen am 16. Februar.)

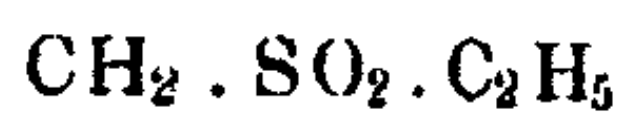


Man kennt bis jetzt Disulfone, in welchen die beiden Sulfongruppen mit 4 verschiedenen Kohlenstoffatomen in Verbindung stehen, z. B. das Aethylendiäthylsulfon³⁾:

¹⁾ Diese Berichte 1875, VIII, 149.

²⁾ Diese Berichte VIII, 968; XII, 226.

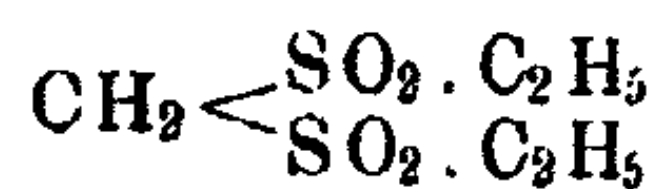
³⁾ Beckmann, J. pr. (2) 17, 469.



und das Aethylendiphenylsulfon¹⁾

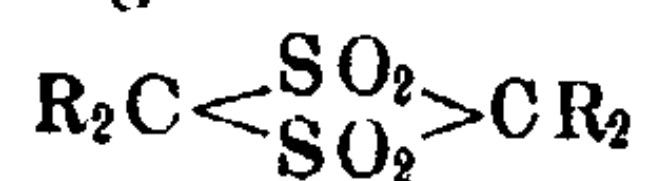


andere, in welchen die beiden Sulfonreste mit 3 Kohlenstoffatomen verknüpft sind, z. B.



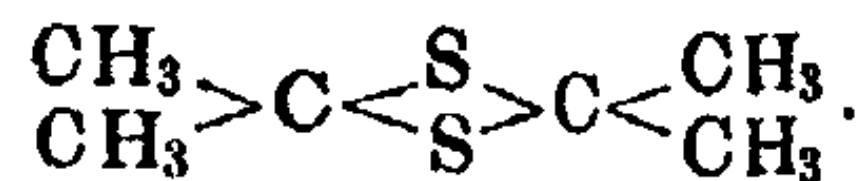
sind kürzlich von Baumann und Escales²⁾ beschrieben worden.

Es war von Interesse zu ermitteln, ob sich auch Disulfone herstellen lassen, in welchen die beiden Sulfongruppen nur an 2 Kohlenstoffatomen gebunden sind, d. h. ob man Körper von der allgemeinen Zusammensetzung



herstellen kann. Diese Frage ist von Bedeutung für die Untersuchung von Substanzen, wie dem Aethenyltrisulfid $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S}_3$, welches Bongartz³⁾ vor kurzem beschrieben hat.

Zu solchen Versuchen schien besonders geeignet eine von Wislicenus⁴⁾ vor längerer Zeit dargestellte schwefelhaltige Verbindung, das von ihm sogenannte Duplosulfacetone, welchem nach Dampfdichtebestimmungen von Wislicenus die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$ zukommt. Die Constitution dieses leicht veränderlichen Körpers ist daher sehr wahrscheinlich die Folgende:



Wislicenus giebt zur Darstellung dieses Körpers folgende Vorschrift an:

»Beim Zusammenbringen von Dreifachschwefelphosphor und Aceton im Verhältnisse von 1 Molekül des Ersteren mit 6 Molekülen Aceton findet ohne Wärmezufuhr eine energische Reaction statt, die zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird.«

Nach meinen Erfahrungen wirkt der Dreifachschwefelphosphor auf ganz reines Aceton aus Bisulfit bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig und nur sehr allmählich ein. Nach mehreren vergeblichen Versuchen zur Darstellung des Körpers von Wislicenus habe ich es schliesslich vortheilhaft gefunden in folgender Weise zu verfahren:

¹⁾ Otto, B. 13, 1280.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2814.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2182.

⁴⁾ Zeitschr. für Chemie 1869, 224.

50 g reines, aus Bisulfit dargestelltes Aceton werden mit 50 g Dreifachschwefelphosphor im geschlossenen Rohre 6—8 Stunden lang im Chlorcalciumbade erhitzt, wobei eine Temperatur von 120—130° erreicht wurde. Das dunkelbraune Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Hierbei geht ein gelbliches Oel über, das schwerer als Wasser ist, während eine graue, schmierige Masse zurückbleibt, welche aus schwefel- und phosphorhaltigen organischen Substanzen besteht. Das bei der Destillation gewonnene Oel wurde über Chlorcalcium getrocknet und im Siedekolben überdestillirt, wobei der grösste Theil zwischen 180—190° übergeht.

Das Product ist ein röthlich gefärbtes, intensiv unangenehm riechendes Oel, das nicht ganz ohne Zersetzung siedet. Die Ausbeute ist verhältnissmässig gering und beträgt nur 6—8 g aus 50 g Aceton. Es existirt kein Zweifel darüber, dass die von mir gewonnene Substanz identisch ist mit dem von Wislicenus dargestellten Körper, der bei 183—185° (corr.) siedet. Das Duplothiaceton zeigt das Verhalten der einfachen Sulfide, indem es mit Jodmethyl schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur sich verbindet. Dieses Additionsproduct bildet grosse, farblose Krystalle.

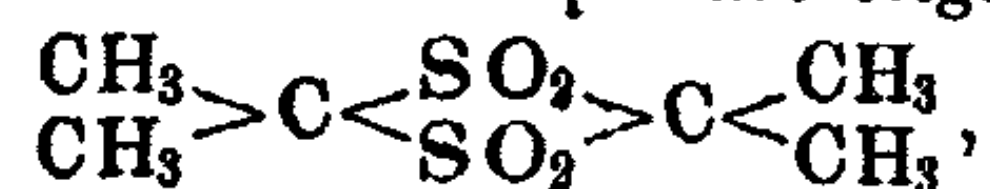
Das Duplothiaceton lässt sich mit einer 5 procentigen Kaliumpermanganatlösung leicht oxydiren; es ist zweckmässig von Zeit zu Zeit mit dem Permanganatzusatz etwas Schwefelsäure oder Essigsäure hinzuzufügen. Die Oxydation ist bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Stunden beendigt. Man kann dann direct die Oxydationsmischung mit Aether schütteln, welcher das Oxydationsproduct aufnimmt. Bei Verarbeitung grösserer Mengen empfiehlt es sich nach Beendigung der Oxydation vom abgeschiedenen Mangansuperoxyd abzufiltriren und diesen mit Alkohol und Aether zu extrahiren. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das gesuchte Disulfon als weisse Masse, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das reine Disulfon in Form von feinen, weissen Krystallnadeln liefert, deren Analyse Werthe ergab, welche mit der Formel $C_6H_{12}S_2O_4$ genau übereinstimmten.

Analyse:

| Ber. für $C_6H_{12}S_2O_4$ | | Gefunden | | | | |
|----------------------------|----|----------|-------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | | |
| C_6 | 72 | 33.96 | 33.87 | 33.78 | — | pCt. |
| H_{12} | 22 | 5.66 | 5.39 | 5.72 | — | » |
| S_2 | 64 | 30.19 | — | — | 30.31 | » |
| O_4 | 64 | 30.19 | — | — | — | » |

Wislicenus hat den Nachweis geführt, dass das Duplothiaceton nicht die Formel C_3H_6S , sondern $C_6H_{12}S_2$ zukommt; es ergiebt sich hieraus unmittelbar, dass auch das Oxydationsproduct einen Körper

mit 6 Kohlenstoffatomen darstellt. Da es solche Sulfone, in welchen der Schwefel der Sulfongruppe an ein und dasselbe Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist, nicht giebt (ebensowenig wie es Ketone giebt, in welchen die Kohlenoxydgruppe an ein und dasselbe Kohlenstoffatom doppelt gebunden vorkommt), so bleibt als mögliche Constitutionsformel für unseren Körper nur folgender Ausdruck:



durch welchen es als Tetramethyldimethyldisulfon zu bezeichnen ist¹⁾.

In seinem Verhalten zeigt das vorliegende Disulfon manche Aehnlichkeit mit den bekannten Disulfonen. Es ist in kaltem Wasser so gut wie nicht, in heissem sehr schwer löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform löst es sich leicht auf, dagegen nicht in Petroläther. Bei 170° färbt es sich gelblich, zwischen 220—225° schmilzt es unter Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht auf; beim Erhitzen dieser Lösung tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Rauchende Salpetersäure löst es gleichfalls leicht in der Kälte auf. Die Lösungen in concentrirten Säuren scheiden auf Wasserzusatz unverändertes Disulfon aus. In Brom löst sich das Disulfon, ohne jedoch Substitutionsproducte zu bilden; nach dem Abdunsten des Broms bleibt es unverändert zurück. Doch gelingt es Bromsubstitutionsproducte zu erhalten, wenn man Brom in Gegenwart von Alkalien einwirken lässt. Doch ist auch in diesem Falle die Einwirkung eine geringe, weshalb die Producte nicht näher untersucht wurden. Gegen Alkalien ist das Disulfon beständig; beim Kochen mit verdünnten Alkalien wird es nicht verändert, erst bei längerem Erhitzen mit concentrirten Laugen findet eine vollständige Zersetzung statt. Durch Natriumamalgam wird das in Wasser vertheilte Disulfon allmählich gelöst, dabei entsteht eine geringe Menge von Schwefelmetall, ein Unterschied von den bisher bekannten Disulfonen, welche von Natriumamalgam überhaupt nicht angegriffen werden.

Bei der Oxydation des Duplothiacetons wird Schwefelsäure abgespalten; die Ausbeute von Disulfon ist eine relativ günstige. 2 g des Thiacetons lieferten 0.96 g Disulfon und 0.66 g Schwefelsäure.

Das Permanganat lässt sich bei der Oxydation nicht durch Salpetersäure ersetzen, sowohl verdünnte, wie concentrirte Salpetersäure wirken auf das Thiaceton heftig ein; selbst bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entstehen grosse Mengen Schwefelsäure.

¹⁾ Dieser Name scheint mir präciser zu sein, als die Bezeichnung Disulfondiketon, welche missverständlich gedeutet werden könnte.

Freiburg i. Br., im Februar 1887.

Laboratorium des Professor Baumann.

84. Ludwig Diehl und Alfred Einhorn: Ueber einige
Derivate der Orthoamidophenylvaleriansäure.

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

Im XIII. Band dieser Berichte, Seite 423 f., theilen v. Baeyer und Jackson Versuche mit, welche sie angestellt haben, um die normale Phenylvaleriansäure in der Orthostellung zu amidiren und durch Abspaltung von Wasser aus der Amidosäure eine ringförmig geschlossene Verbindung herzustellen. Diese Versuche führten jedoch nicht zu einem achtgliedrigen Atomringe, und v. Baeyer und Jackson folgerten deshalb aus ihren Untersuchungen, dass der Ringschluss bei Orthoamidsubstanzen mit mehr als dreigliedriger Seitenkette durch Verbindung der Amidogruppe mit einem der entfernteren und mit Sauerstoff beladenen Kohlenstoffatome nicht wahrscheinlich ist. Diese Untersuchung von v. Baeyer und Jackson dürfte wohl deshalb nicht ganz einwurfsfrei sein, weil dieselbe nicht mit reiner Orthoamidophenylvaleriansäure ausgeführt wurde, und haben wir uns deshalb die Aufgabe gestellt, mit reinen Materialien eine erneute Prüfung dieser Frage vorzunehmen. Wir gingen bei dieser Untersuchung von der Orthoamidocinnamylacrylsäure aus, welche wir früher beschrieben haben¹⁾, und aus welcher wir, trotz unserer erneuten Bemühungen, einen Körper vom Typus des Carbostyrils nicht erhalten konnten. Diese Säure lässt sich zu Orthoamidocinnamylpropionsäure reduciren, welche bei der Einwirkung von Brom in die Orthoamidoendodibromphenyl- γ - δ -dibromvaleriansäure²⁾ übergeht und dann bei der Reduction mit Zink und Salzsäure die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure liefert, eine Verbindung, die sich von der Orthoamidophenylvaleriansäure, in welche sie bei der Einwirkung von Natriumamalgam übrigens leicht übergeht, nur dadurch unterscheidet, dass sie im Benzolkern zwei Bromatome enthält. Die zahlreichen Versuche, welche wir angestellt haben, um aus den beiden zuletzt erwähnten Säuren nun Substanzen herzustellen, die einen achtgliedrigen Atomring enthalten, blieben sämtlich erfolglos und bestätigen daher unsere Experimente in willkommener Weise, sowie die von v. Baeyer und Jackson früher gemachten Beobachtungen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2332.

²⁾ v. Baeyer hat bisher die Substituenten unbekannter Stellung, welche im Kern aromatischer Substanzen vorhanden sind, durch das Praefix »eso« von den in den Seitenketten enthaltenen unterschieden, welche mit der Vorsilbe »exo« bezeichnet wurden. Da im Italionischen kein x vorhanden ist und die Unterscheidung von exo und eso also wegfällt, habe ich auf Veranlassung des Herrn v. Baeyer die Bezeichnung »eso« durch »endo« ersetzt, ein Praefix, welches auch in der Physik z. B. als endothermisch schon Anwendung gefunden hat. (Vergl. Beilstein, Handbuch d. organischen Chemie, Bd. II, S. 3.

Orthoamidocinnamethylpropionsäure,



Die Herstellung dieser Verbindung gelingt sehr leicht, wenn man die Orthoamidocinnamethylacrylsäure in der 50fachen Menge Wasser durch Zugabe von Alkalilauge auflöst und in die Flüssigkeit dann nach und nach fünfprocentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen einträgt. Es ist nöthig, die Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure stets annähernd neutral zu halten, da dann die Reduction am glattesten verläuft; dieselbe ist nach drei bis vier Tagen vollendet. Man säuert dann mit Schwefelsäure an, wobei die Amidosäure in Lösung bleibt, während einige Verunreinigungen ausfallen, welche man abfiltrirt. Die saure Lösung wird hierauf mit Ammoniak übersättigt, wobei sich die Flüssigkeit weingelb färbt; dampft man dieselbe nun auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so giebt das gelöste Ammoniumsalz Ammoniak ab, und es bildet sich die freie Säure, welche, mit anorganischen Natron- und Ammoniumsalzen gemischt, im Rückstand verbleibt und demselben durch Extraction mit absolutem Alkohol entzogen werden kann. Bringt man zu der alkoholischen Lösung nun Wasser und verjagt den Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so erhält man aus der bei circa 40° gesättigten, wässrigen Lösung beim Abkühlen mit Eis eine Säure, die bei 59° schmilzt und ein Molekül Krystallwasser enthält.

Die Krystallwasserbestimmung und Elementaranalyse führten zu folgenden Werthen:

1) 0.5225 gr Substanz verloren im Exsiccator, über Schwefelsäure getrocknet, 0.03915 gr H₂O.

| Ber. für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ + H ₂ O | | Gefunden |
|---|------|-----------|
| H ₂ O | 8.61 | 8.11 pCt. |

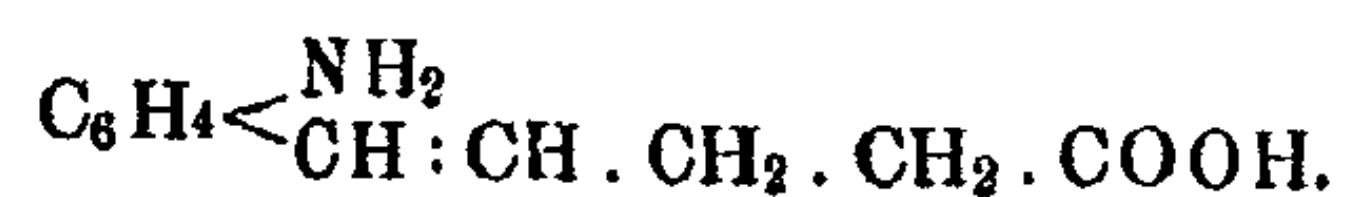
2) 0.203 gr Substanz gaben bei der Elementaranalyse 0.4669 gr CO₂ und 0.1360 gr H₂O.

| Ber. für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ + H ₂ O | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| C | 63.15 | 62.93 pCt. |
| H | 7.177 | 7.46 » |

Die Krystallwasserbestimmung ist deshalb nicht ganz genau, weil die Substanz bei dem Wasserverlust zusammensintert, wodurch Spuren von Wasser leicht zurückgehalten werden.

Die Säure wird leicht von den gebräuchlichen Lösungsmitteln aufgenommen, jedoch fällt sie beim Verdunsten derselben meistens ölig aus. Die ätherische Lösung fluoresirt grün. Als Amidosäure giebt sie sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. Diejenigen mit Mineralsäuren sind ungefärbt und leicht in Wasser löslich, die mit Alkalien zeigen eine gelbe Farbe, welche jedoch weniger intensiv ist, als die der orthoamidocinnamethylacrylsäuren Alkalien.

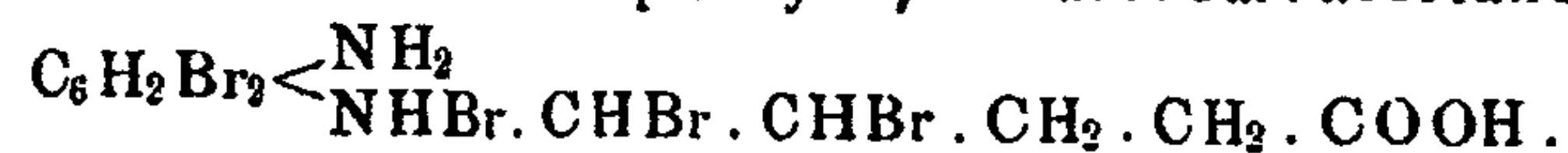
Was die Constitution der Orthoamidocinnamerylpropionsäure an-
 betrifft, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sie der Dihydrocinn-
 amerylacrylsäure (Cinnamerylpropionsäure) analog zusammengesetzt
 ist, von der v. Baeyer und Jackson aus theoretischen Gründen
 annehmen, dass sie die addirten Wasserstoffatome an den der Carbo-
 oxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen enthält. Für die Richtig-
 keit dieser Auffassung haben wir einen Beweis erbracht, indem wir die
 Dihydrocinnamerylacrylsäure in alkalischer Lösung mit Permanganat
 in Gegenwart von Benzol oxydirten, wobei wir Benzaldehyd erhielten.
 Es dürfte demnach der Orthoamidocinnamerylpropionsäure wohl die
 folgende Formel zuzuschreiben sein:



Versuche, die Seitenkette der Orthoamidocinnamerylpropionsäure
 durch Anwendung noch energischer wirkender Reductionsmittel als
 Natriumamalgam direct mit Wasserstoff zu sättigen, blieben erfolglos.
 Wir haben z. B. versucht, diese Reduction mit concentrirter, wässriger
 und in Eisessig gelöster Jodwasserstoffsäure auszuführen, mit oder ohne
 Anwendung von Phosphor, bei niedrigen und höheren Temperaturen;
 es ist uns jedoch niemals gelungen, aus den öligen Reactionsproducten
 reine Substanzen zu isoliren.

Das erstrebte Ziel lässt sich auf einem Umweg jedoch unschwer
 erreichen; es addirt die Orthoamidocinnamerylpropionsäure nämlich
 mit Leichtigkeit Brom und geht dabei in eine Säure mit vollständig
 gesättigter, allerdings bromhaltiger, Seitenkette über; die addirten Brom-
 atome lassen sich aber, wie schon erwähnt, durch nascenten Wasserstoff
 mit Leichtigkeit eliminiren.

Orthoamidoendo dibromphenyl - γ - δ - dibromvaleriansäure,



Wenn man die Orthoamidocinnamerylpropionsäure in Chloro-
 form auflöst und zu der mit Eis gekühlten Flüssigkeit eine Lösung
 von Brom in Chloroform giebt, so bildet sich unter reichlicher Ent-
 wicklung von Bromwasserstoff ein Bromid, welches sich jedoch besser
 dadurch gewinnen lässt, dass man eine kalt gehaltene Lösung der
 Säure in Eisessig so lange mit einer Lösung von Brom in demselben
 Lösungsmittel versetzt, bis die rothe Farbe des Broms bestehen bleibt.
 Giesst man die Reactionsflüssigkeit unter Umrühren nun in kaltes
 Wasser, welches mit etwas schwefliger Säure versetzt ist, so scheidet
 sich ein bromhaltiger Körper in festem Zustande aus. Derselbe wird
 abgesaugt mit Wasser gewaschen, auf einer porösen Platte abgepresst,
 getrocknet und aus heissem Chloroform umkrystallisirt, wobei er in

mikroskopisch kleinen Nadeln erhalten wird, die bei 167° schmelzen und sich unter lebhafter Gasentwicklung und Schwärzung zersetzen.

Die Brombestimmung nach Carius ergab Zahlen, welche für ein Tetrabromid der Orthoamidophenylvaleriansäure stimmen:

- 1) 0.2075 gr Substanz gaben 0.3040 gr. AgBr.
2) 0.3594 gr » » 0.5321 gr. AgBr.

| Ber. für $C_{11}H_{11}Br_4NO_2$ | Gefunden | |
|---------------------------------|----------|------------|
| | I. | II. |
| Br 62.86 | 62.34 | 62.99 pCt. |

Die Bromirung der Orthoamidocinnamylpropionsäure ist also im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:



Die Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Chloroform und unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Von ätzenden und kohlensauen Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Bemerkenswerth ist, dass sich die Lösung der Säure in überschüssigem kohlensaurem Natron beim Erwärmen plötzlich unter Abscheidung eines Oeles trübt, welches insofern Lactonatur zeigt, als es sich bei Siedetemperatur wieder vollständig klar auflöst, und man nach dem Abkühlen der Flüssigkeit durch Mineralsäuren nun eine veränderte Amidosäure ausfällen kann.

Wenn man versuchen will, sich über die Stellung der vier Bromatome in der Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure Rechenschaft zu geben, so erscheint es von vornherein wahrscheinlich, dass zwei Bromatome sich an die ungesättigten Valenzen der Seitenkette der Orthoamidocinnamylpropionsäure, also an das γ - und δ -Kohlenstoffatom angelagert haben, eine Vermuthung, die dadurch noch gestützt wird, dass die gebromte Säure unter dem Einfluss von kohlensauren Alkalien in ein Lacton überzugehen scheint. Wo befinden sich aber die zwei anderen Bromatome?

Die Beantwortung dieser Frage wird dadurch ermöglicht, dass man im Stande ist, zwei Bromatome der Tetrabromsäure auf glatte Weise durch Wasserstoff zu eliminiren, wobei eine Orthoamidodibromphenylvaleriansäure gebildet wird, von der man, wie weiter unten erörtert werden soll, mit Sicherheit annehmen darf, dass sie in der Seitenkette Brom nicht mehr enthält, woraus sich dann ergibt, dass das dritte und vierte in die Verbindung eingetretene Bromatom sich im Benzolkern befinden müssen.

Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure,



Diese Säure wird erhalten, wenn man eine Lösung der Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure in fünf Theilen Alkohol und zwei

Theilen concentrirter Salzsäure eine Viertelstunde lang mit granulirtem Zink erwärmt und die saure, alkoholische Flüssigkeit nun in Wasser einträgt. Hierbei scheidet sich ein öliges Reactionsproduct ab, welches mit Aether extrahirt wird. Wäscht man den ätherischen Auszug mit Wasser aus, um die letzten Spuren von Chlorzink zu entfernen, und destillirt hierauf den Aether ab, so lässt sich aus dem hinterbleibenden Oel, welches zum Theil aus dem Aether der *o*-Amidoendodibromphenylvaleriansäure zu bestehen scheint, die freie Säure in der Weise gewinnen, dass man das Oel in möglichst wenig zehncentiger Natronlauge auf dem Wasserbade auflöst und erkalten lässt, wobei ein Natronsalz in feinen, farblosen Nadeln auskrystallisirt; es wird unter Anwendung von Asbest von der alkalischen Mutterlauge abgesaugt und sofort in Wasser, worin es leicht löslich ist, aufgenommen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure nun krystallisirt aus. Durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle wird sie in prächtigen, farblosen, oft centimeterlangen Nadeln erhalten, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten, das sie über Schwefelsäure, leichter bei 70° abgeben. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 96°. Höher erhitzt, verliert sie bei 102° plötzlich ihr Krystallwasser und wird bei 223° unter lebhafter Gasentwicklung vollständig zersetzt.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0.5597 g krystallwasserhaltige Substanz, bei 70° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren 0.0284 g H₂O.

Bei der Brombestimmung nach Carius gaben:

2) 0.2657 g krystallwasserhaltige Substanz = 0.2688 g Ag Br.

3) 0.2800 g krystallwasserfreie Substanz = 0.2995 g AgBr.

Bei der Elementaranalyse lieferten:

4) 0.24965 g krystallwasserfreie Substanz = 0.3437 g Kohlensäure* und 0.0884 g Wasser.

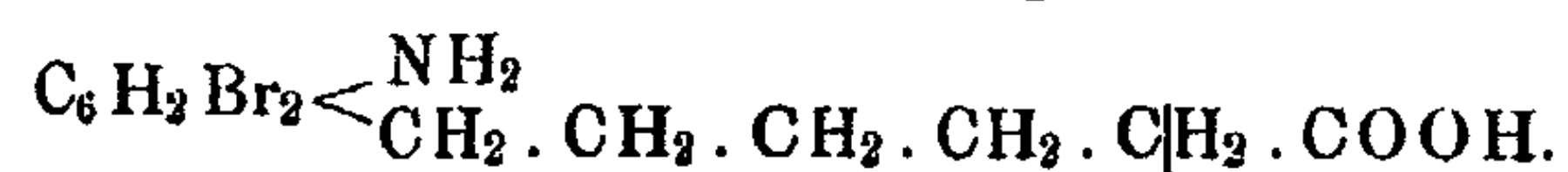
5) 0.4517 g krystallwasserfreie Substanz gaben 16.3 cc Stickstoff bei 22° und 750 mm Barometerstand.

| | Berechnet | Gefunden | |
|------------------|--|----------|---------|
| | für C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₂ Br ₂ + H ₂ O | I. | II. |
| H ₂ O | 4.88 | 5.07 | — pCt. |
| Br | 43.36 | — | 43.06 › |

| | Berechnet | Gefunden | | |
|----|---|----------|------|---------|
| | für C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₂ Br ₂ | I. | II. | III. |
| C | 37.607 | 37.54 | — | — pCt. |
| H | 3.70 | 3.934 | — | — › |
| N | 3.98 | — | 4.03 | — › |
| Br | 45.58 | — | — | 45.51 › |

Die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure wird leicht von den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer von siedendem und garnicht von kaltem Wasser aufgenommen. Ihre Salze mit Alkalien sind leicht in Wasser löslich, und man kann durch einen geringen Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure aus diesen Lösungen die freie Säure ausfällen, welche sich erst in mässig concentrirter Säure wieder auflöst.

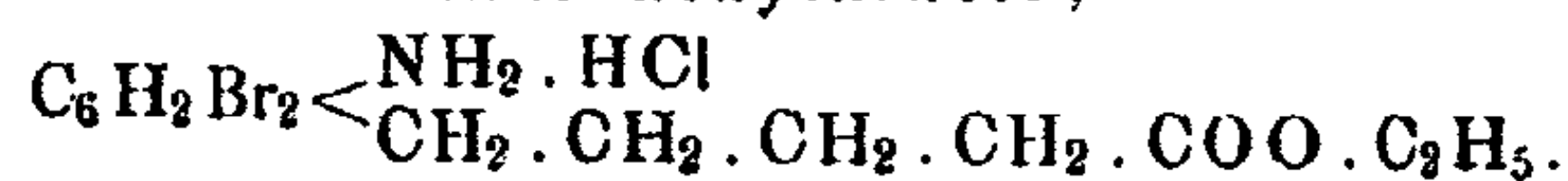
Ueber die Constitution der Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure kann man sich Rechenschaft geben, wenn man einerseits ihre Entstehung aus der Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure in Betracht zieht, aus der sie durch Ersatz zweier Bromatome durch zwei Wasserstoffatome gebildet wird, und wenn man andererseits berücksichtigt, dass die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure wässrigen Alkalien gegenüber selbst bei Siedetemperatur beständig ist, eine Thatsache, welche mit aller Entschiedenheit dagegen spricht, dass sie die beiden Bromatome in der Seitenkette enthält, wesshalb man annehmen muss, dass letztere sich im Benzolkern befinden; mithin ergibt sich für die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure folgende Constitutionsformel:



Aus den oben schon mitgetheilten Eigenschaften der Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure geht hervor, dass dieselbe ein sehr beständiger Körper ist, man kann sie sogar mit Säuren kochen, ohne dass sie eine Veränderung erleidet; es unterscheidet sich diese Verbindung also sehr wesentlich von der Orthoamidohydrozimmitsäure, welche, durch Säuren in Freiheit gesetzt, bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich spontan in ihr Lactam, das Hydrocarbostyryl, übergeht.

Um die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure möglicher Weise doch in ihr inneres Anhydrid überzuführen, wurde dieselbe mit einer Reihe von wasserentziehenden Mitteln in der verschiedensten Art und Weise behandelt, Versuche, welche sämmtlich resultatlos verliefen. Weder beim Erhitzen der Amidosäure mit verdünnter oder concentrirter Salzsäure bis auf Temperaturen von 140° , noch bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure konnte eine Anhydridbildung beobachtet werden, ebenso wenig beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid, wobei unter Bildung eines rothen Farbstoffes eine chlorhaltige unlösliche Verbindung resultirt. Tagelanges Erwärmen der alkoholischen Lösung der Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure mit Chlorzink, essigsanrem Zink, entwässertem Oxalsäure, entwässertem Natriumacetat u. s. w. blieb ebenso resultatlos; in allen diesen Fällen wurde als Reactionsproduct stets der Aethyläther der Amidosäure erhalten.

Salzsaures Salz des Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäureäthyläthers,



Zur Aetherificirung leitet man trockenes Salzsäuregas in die unter Rückfluss im Wasserbad erwärmte Lösung der Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure in der fünffachen Menge absoluten Alkohols ein. Die Aetherbildung ist in einer Stunde vollendet und es scheiden sich schon während der Operation in der noch warmen Flüssigkeit feine weisse Nadeln aus, welche nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit erfüllen. Dieselben werden abgesaugt, auf einer porösen Platte getrocknet und sofort zur Analyse verwandt. Die Verbindung schmilzt bei 135 bis 136°, wobei sie sich unter Abgabe von Salzsäure zersetzt.

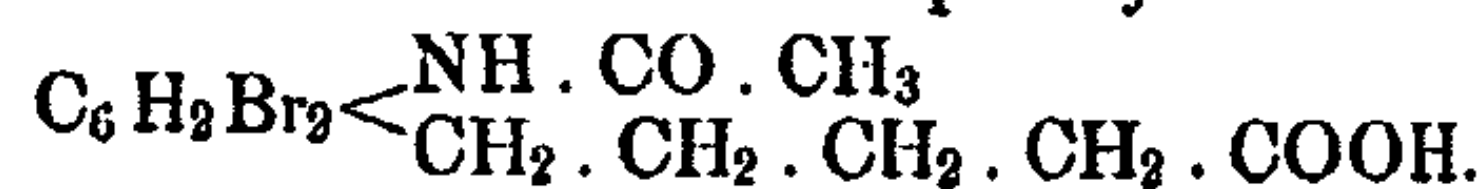
Die Halogenbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

| | |
|--|------------|
| 0.3057 g Substanz gaben 0.3818 g Halogensilber. | |
| Bor. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{Br}_2\text{Cl}$ | Gefunden |
| $\text{Br}_2 + \text{Cl}$ 47.05 | 47.00 pCt. |

Das salzsaure Salz des Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäureäthers giebt an Wasser und Alkohol Salzsäure ab und geht hierbei in den freien Aether über, welcher ein schwach gelb gefärbtes, dickes Oel darstellt.

Derselbe ist, in kleinen Mengen sehr vorsichtig erhitzt, unzersetzt flüchtig, erleidet jedoch bei raschem Erhitzen unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Bildung von Kohle eine vollständige Zersetzung.

Acetylorthoamidoendodibromphenylvaleriansäure.



Diese Verbindung wird erhalten durch zweistündiges Erwärmen einer Lösung der Amidosäure in Essigsäureanhydrid unter Rückfluss; sie bildet sich jedoch auch mit Leichtigkeit bei ein- bis zweitägigem Stehen einer solchen Lösung in der Kälte. Zur Isolirung verjagt man das überschüssige Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, nimmt den Rückstand in einer Lösung von kohlen saurem Natron auf und fällt die Acetylorthoamidoendodibromphenylvaleriansäure durch Salzsäure aus. Aus achtzigprocentigem heissem Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich ist, wird die acetylrte Säure in rosettenartigen, aus feinen, weissen Nadeln bestehenden Krystallaggregaten erhalten, welche bei 205 bis 206° schmelzen.

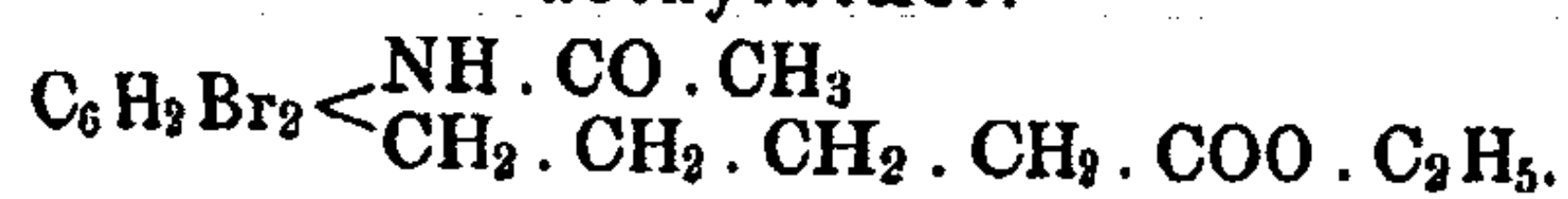
Die Elementaranalyse führte zu folgenden Werthen:

- 1) 0.3076 g Substanz gaben 0.4479 g CO_2 und 0.1043 g H_2O .
- 2) 0.4886 g » » 16 cm N bei 23° und 746 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_3Br_2$ | Gefunden | |
|---|---|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 39.64 | 39.71 | — pCt. |
| H | 3.81 | 3.76 | — » |
| N | 3.56 | — | 3.62 » |

Die Acetylorthoamidoendodibromphenylvaleriansäure wird leicht von Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig aufgenommen; ihre Salze mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Erhitzt man die Säure über 250° , so zersetzt sie sich unter Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung vollständig, wobei jedoch die Bildung eines Anhydrids ebenfalls nicht beobachtet werden kann.

Acetylorthoamidoendodibromphenylvaleriansäure
aethyläther.



Die Verwandlung der Acetylorthoamidoendodibromphenylvaleriansäure in ihren Aethyläther geht mit grosser Leichtigkeit vor sich. Derselbe entsteht schon, wenn man die Reactionsflüssigkeit, welche bei der Herstellung der acetylrten Amidosäure resultirt und noch Essigsäureanhydrid im Ueberschuss enthält, zur Zersetzung des letzteren mit Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, wobei der Alkohol einigemal erneuert wird, bis der Rückstand nicht mehr harzig ist, sondern ein festes, poröses Aussehen angenommen hat. Derselbe besteht dann aus einem Gemenge der acetylrten Amidosäure und ihres Aethers, welche sich sehr leicht dadurch trennen lassen, dass man die Masse in Alkohol aufnimmt und nach der Behandlung mit Thierkohle aus der filtrirten Lösung die gebildeten Verbindungen durch Zusatz von Wasser ausscheidet, wodurch die Flüssigkeit gallertartig erstarrt. Nach dem völligen Erkalten verdünnt man dieselbe mit mehr Wasser und giebt Ammoniak im Ueberschuss zu, wobei nur die Säure in Lösung geht. Der abfiltrirte Aether wird dann aus verdünntem Alkohol in farblosen, sternförmig gruppirten Krystallen erhalten, die bei 139° schmelzen.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Resultaten:

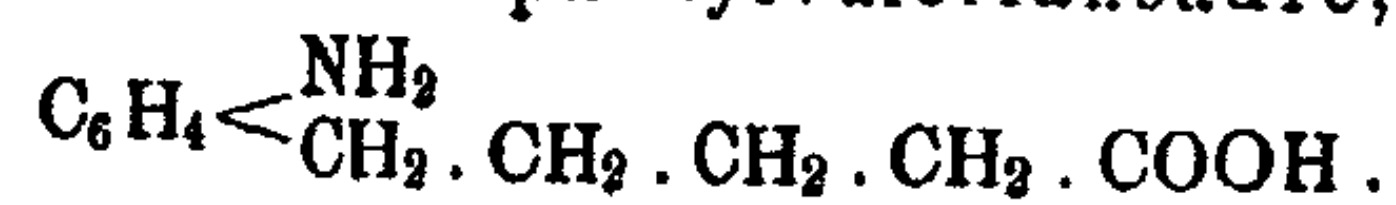
- 1) 0.2573 g Substanz gaben 0.4094 g CO_2 und 0.1028 g H_2O .
- 2) 0.2378 g » » 0.3778 g CO_2 » 0.0965 g H_2O .
- 3) 0.3063 g » » 9.3 cm N bei 23° und 750 mm Barometerstand.
- 4) 0.2531 g Subst. gaben bei d. Brombestimmung nach Carius 0.2228 g AgBr.
- 5) 0.2644 g » » » » » » » 0.2336 g AgBr.

| | Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_3Br_2$ | Gefunden | | | | |
|----|---|----------|-------|------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| C | 42.75 | 43.39 | 43.32 | — | — | — pCt. |
| H | 4.51 | 4.43 | 4.50 | — | — | — » |
| N | 3.32 | — | — | 3.38 | — | — » |
| Br | 38.00 | — | — | — | 37.54 | 37.59 » |

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther und Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — In kleinen Mengen vorsichtig erhitzt destillirt er unzersetzt, erleidet jedoch bei Anwendung grösserer Mengen eine tiefgehende Zersetzung unter Abgabe von Bromwasserstoff und Bildung einer Chinolinbase.

Um den Einwand zu beseitigen, dass etwa die beiden Bromatome der Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure derselben eine solche Festigkeit verleihen, dass nur durch sie die Abspaltung von Wasser innerhalb eines Moleküls der Amidosäure verhindert wird, haben wir es nicht für unnöthig erachtet, auch noch die bromfreie Säure herzustellen, um auch ihr Verhalten gegen Wasser entziehende Mittel kennen zu lernen.

Orthoamidophenylvaleriansäure,



Wenn man die *o*-Amidoendodibromphenylvaleriansäure oder ihr Natronsalz in absolutem Alkohol 1—2 Stunden lang mit 4procentigem Natriumamalgam unter Rückfluss kocht, so findet unter Abscheidung des gesammten Broms als Bromnatrium die Bildung der *o*-Amidophenylvaleriansäure statt. Zu ihrer Isolirung säuert man die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an, giebt Wasser zu derselben und entfernt durch Kochen den Alkohol. Wird die Flüssigkeit nun schwach ammoniakalisch gemacht und unter jedesmaligem Erneuern des Wassers einige Male eingedunstet, so zersetzt sich das Ammoniaksalz in Ammoniak und die freie Säure, welche sich entweder als Oel oder in Form compacter, in der Regel strahlenförmig gruppirter, noch gelb gefärbter Krystallnadeln abscheidet. Nach 2—3maligem Umkrystallisiren aus Wasser, welches mit wenig Alkohol versetzt ist, wird sie nach vorausgegangener Behandlung mit Thierkohle beim langsamen Verdunsten der Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 60—62° erhalten.

Die Elementar-Analyse ergab folgendes Resultat:

0.212 gr Substanz gaben 0.531 gr CO₂ und 0.14125 gr H₂O

| Ber. für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| C | 68.39 | 68.30 pCt. |
| H | 7.77 | 7.40 » |

Die *o*-Amidophenylvaleriansäure unterscheidet sich von dem schon beschriebenen Dibromsubstitutionsproduct dadurch, dass sie aus den wässerigen Lösungen ihrer Alkalisalze auf Zusatz von verdünnten Säuren nicht ausfällt, im Verhalten gegen die verschiedenen Wasser entziehenden Reagentien, welche wir zur Anwendung gebracht haben, konnte ein Unterschied beider Substanzen jedoch nicht constatirt werden. Zum Beispiel erhielten wir selbst nach mehrstündigem Kochen

der Amidophenylvaleriansäure mit Essigsäureanhydrid nur eine acetylierte Säure, die bei 151° schmilzt und bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid wurde unter intensiver Röthung ein Reactionsproduct erhalten, welches sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln als unlöslich erwies.

In einer früheren Mittheilung haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass die Orthoamidocinnamylacrylsäure bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure in Chinolin übergeht,¹⁾ neuerdings haben wir beobachtet, dass diese Base sich auch beim starken Erhitzen der Amidosäure und ihres Acetylderivales bildet, und wir konnten uns ferner auch davon überzeugen, dass die sämtlichen in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Abkömmlinge der Orthoamidocinnamylacrylsäure beim Ueberhitzen sich vollständig unter starker Gasentbindung zersetzen und dabei ausnahmslos geringe Mengen von Basen der Chinolinreihe liefern, welche sich aus den in alkalischem Wasser suspendirten Schmelzproducten mit Wasserdampf abtreiben lassen. Wir haben diese Basen deshalb nicht weiter untersucht, weil sie in zu geringer Menge entstehen.

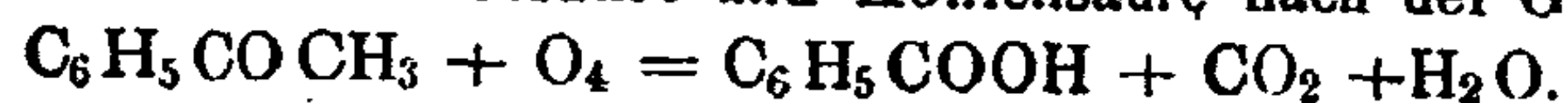
Aachen, den 6. Februar 1887.

85. K. Buchka und P. H. Irish: Ueber die Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Acetophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Das Verhalten der Ketone bei der Einwirkung oxydirender Mittel ist bekanntlich zuerst von Popoff untersucht und sind von demselben gewisse Regeln aufgestellt worden, nach welchen die Oxydation dieser Verbindungen verläuft. So fand der genannte Forscher u. A., dass die gemischten Ketone, in welchen ein aromatischer Rest und ein fettes Alkoholradical mit der Carbonylgruppe vereinigt sind, derartig oxydirt werden, dass das Carbonyl mit dem aromatischen Reste verbunden bleibt, während das fette Alkoholradical abgespalten und für sich weiter oxydirt wird. Aus dem Phenylmethylketon oder Acetophenon z. B. erhielt Popoff beim Erhitzen mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure Benzoesäure und Kohlensäure nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2334.

Bei meinen vor 10 Jahren ausgeführten Versuchen, die jener Zeit noch nicht bekannte Benzoylameisensäure oder Phenylglyoxylsäure darzustellen, hatte ich Gelegenheit, mich von der Richtigkeit der angeführten Popoff'schen Regel bezüglich des Acetophenons zu überzeugen. Denn als ich die Oxydation des Acetophenons statt wie Popoff bei höherer Temperatur und in saurer Lösung unter starker Abkühlung und in alkalischer Lösung durch übermangansaures Kalium vornahm, erhielt ich gleichfalls nur Benzoësäure, nicht aber die erwartete Ketonsäure¹⁾.

Ueber gleiche Versuche mit negativem Erfolge berichteten dann später A. Peter²⁾ sowie A. Claus und Strommenger³⁾.

Durch die Untersuchungen der letztgenannten Forscher ist indessen gleichzeitig ermittelt worden, dass gewisse andere gemischte Ketone durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in die entsprechenden Ketonsäuren übergeführt werden können. Peter⁴⁾ erhielt auf diese Weise aus dem Acetothiënon, $C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_3$, die β -Thiënylglyoxylsäure, $C_4H_3S \cdot CO \cdot COOH$; und von Claus und seinen Schülern wurde durch eine Reihe von Versuchen⁵⁾ nachgewiesen, dass »die directe Oxydation von alkylirten Acetophenonen dann möglich ist, wenn an dem Benzolkern ein Alkylrest eine bestimmte, nämlich die Orthostellung zur Ketonbindung einnimmt«.

Unter diesen Umständen, besonders aber auch im Hinblick auf die glatt verlaufende Oxydation des dem Acetophenon so ähnlichen Acetothiënon's hielt ich es nicht für unmöglich, dass es bei Anwendung eines andern, gelinde wirkenden Oxydationsmittels doch vielleicht noch gelingen möchte, die lange angestrebte Ueberführung des Acetophenons in die Phenylglyoxylsäure zu verwirklichen. Die Erreichung dieses Zieles mochte um so mehr möglich erscheinen, als die Phenylglyoxylsäure selbst, wie schon Claisen angiebt, gegen oxydirende Mittel verhältnissmässig beständig erscheint. Z. B. führt verdünnte siedende Salpetersäure dieselbe erst allmählich in Benzoësäure über; und eine Lösung ihres Kaliumsalzes wird nach Zusatz von Kaliumpermanganatlösung nur langsam bei fortgesetztem Kochen oder nach längerem Stehen entfärbt⁶⁾. Wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte, war das phenylglyoxylsaure Kalium nach vierzehntägigem Stehen mit einer Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur nahezu völlig

¹⁾ Meine Inaug. Dissertation. Göttingen 1877 p. 28.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 539.

³⁾ Diese Berichte XIX, 230.

⁴⁾ a. a. O. p. 537.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 1856, XIX, 238 und 3182.

⁶⁾ Diese Berichte X, 631 und 632.

unverändert geblieben. Wenn daher bei der Einwirkung eines geeigneten Oxydationsmittels das Acetophenon zunächst in der Weise oxydirt wurde, dass sich die Methylgruppe in die Carboxylgruppe umwandelte, so stand auch nicht zu befürchten, dass die auf diesem Wege zuerst erhaltene Ketonsäure sich schnell weiter zu Benzoësäure oxydiren würde.

Nachdem ich mich nochmals davon überzeugt hatte, dass Kaliumpermanganat selbst in sehr stark verdünnter alkalischer Lösung, auch bei Anwendung von Barytwasser statt des Aetzkalis, das Acetophenon unmittelbar in Benzoësäure überführt, und nachdem auch ein Versuch, die Oxydation durch Wasserstoffsperoxyd zu bewirken, erfolglos geblieben war, wählte ich als Oxydationsmittel eine alkalische Lösung von Ferricyankalium.

In der That wird das Acetophenon unter den sogleich mitzutheilenden Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell von der alkalischen Lösung des rothen Blutlaugensalzes angegriffen, und wenn man nach mehrtägigem Stehen die Lösung ansäuert und mit Aether ausschüttelt, so gelingt es leicht, nach dem Verdunsten des Aethers in dem erhaltenen Rohproducte die Phenylglyoxylsäure mit Hilfe der schönen von Claisen¹⁾ angegebenen Reaction — Rothfärbung beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol — nachzuweisen.

Die nahe liegende Annahme, dass somit in dem Ferricyankalium das Mittel gefunden sei, das Acetophenon zu Phenylglyoxylsäure zu oxydiren, und dass diese Reaction vielleicht zur bequemen Darstellung dieser Säure zu verwenden sei — der Handelspreis des Acetophenons ist seit wenigen Monaten um etwa 50 pCt. gefallen — erwies sich indessen wider Erwarten als irrig. Die Phenylglyoxylsäure entsteht einmal in nicht sehr reichlicher Menge — auch hier ist das Hauptproduct wieder Benzoësäure — und ferner muss man aus unten zu entwickelnden Gründen annehmen, dass die Phenylglyoxylsäure erst in zweiter Reihe aus einem zunächst entstehenden stickstoffhaltigen Condensationsproduct gebildet wird.

Wenn nun auch die in Gemeinschaft mit Hrn. P. H. Irish ausgeführte Untersuchung zu einem Abschlusse noch nicht geführt hat, und insonderheit von der Aufstellung sicher begründeter Constitutionsformeln für die sogleich zu beschreibenden Verbindungen vorläufig noch abgesehen werden muss; so will ich doch nicht zögern, durch die Mittheilung der bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchung uns die ungestörte Beendigung derselben zu sichern.

¹⁾ Diese Berichte X, 1505.

Einwirkung des Kaliumferricyanides auf das Acetophenon.

Wenn man zu einer alkalischen, nicht zu verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz Acetophenon unter häufigem Umschütteln hinzufügt, so beginnt alsbald die Flüssigkeit freiwillig sich zu erwärmen, und indem sie sich gleichzeitig dunkel färbt, feine gelbliche Nadelchen auszuscheiden. Nach vielfachen Versuchen erwies sich die Anwendung folgender Mengenverhältnisse für die Gewinnung des hierbei entstehenden Körpers am zweckmässigsten.

50 g Ferricyankalium und 5 g Aetzkali werden zusammen in einem halben Liter Wasser gelöst und mit 3 g Acetophenon versetzt. Nach etwa 12 Stunden wird der erhaltene Niederschlag abfiltrirt und durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser gereinigt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man den neuen Körper in farblosen, verfilzten, feinen Nadelchen, welche beim Erhitzen sich ohne zu schmelzen langsam zersetzen. Die Ausbeute an diesem Körper ist auch unter den angeführten Versuchsbedingungen eine nicht sehr befriedigende; man erhält aus je 3 g Acetophenon ungefähr 0.3—0.4 g des ungereinigten Rohproductes, was einer Ausbeute von 10—13 pCt. vom angewandten Acetophenon entsprechen würde. Indessen ist das Rohproduct stets noch mit Eisenhydroxyd verunreinigt, und ist daher die Ausbeute an reiner Verbindung eine noch schlechtere zu nennen. Der alkalischen von dem festen Körper abfiltrirten Lösung lässt sich durch Ausschütteln mit Aether eine geringe Menge unveränderten Acetophenons sowie wechselnde Mengen von Benzaldehyd, der deutlich nachweisbar war, entziehen. Wird sodann die Lösung angesäuert und wiederum mit Aether ausgeschüttelt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein reichlicher Rückstand, welcher der Hauptsache nach aus Benzoësäure besteht und nur geringe Mengen einer unten beschriebenen neuen Säure enthält. Neben der Benzoësäure die erwähnte neue Säure in einer zur Analyse hinreichenden Menge zu gewinnen, gelang bisher nicht; ebenso findet sich nach nur 12 stündiger Einwirkung des Oxydationsgemisches auf das Acetophenon keine Phenylglyoxylsäure in dem sauren Rückstande. Wenn man aber die alkalische Lösung des rothen Blutlaugensalzes mehrere Tage hindurch auf das Acetophenon einwirken lässt, so zeigt das in der beschriebenen Weise isolirte Säuregemisch auf das Deutlichste die Claisen'sche Reaction der Phenylglyoxylsäure mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol. Es hat sich mithin unter diesen Umständen eine allerdings nicht sehr beträchtliche Menge von Phenylglyoxylsäure gebildet.

Der bei nur zwölfstündiger Einwirkung des Ferricyankaliums auf das Acetophenon nächst der Benzoësäure als Hauptproduct entstehende feste Körper besitzt keine sauren Eigenschaften und zeigt eine sehr

charakteristische und scharfe Reaction. Wird derselbe mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so geht er schon in der Kälte mit prachtvoll violettrother Farbe in Lösung, eine Reaction, welche an das Verhalten der Benzilsäure unter den gleichen Bedingungen erinnert. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die rothe Farbe wieder, und beim Schütteln der verdünnten schwefelsauren Lösung mit Benzol bleibt dieses farblos, während der aus Phenylglyoxylsäure und thiophenhaltigem Benzol entstehende Farbstoff bekanntlich nach dem Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser von überschüssigem Benzol mit rother Farbe gelöst wird. Dieses verschiedene Verhalten gestattet daher auch die kleinsten Mengen des neuen Körpers von der Phenylglyoxylsäure und ihren Abkömmlingen zu unterscheiden. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure lösen die neue Verbindung gleichfalls mit rother Farbe auf.

Die Analyse dieses Körpers ergab unerwarteter Weise, dass derselbe stickstoffhaltig ist und dass ihm die Formel $C_{16}H_{15}NO_2$ zukommt.

| | Gefunden | | | | | Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$ |
|---|----------|-------|-------|------|------|-----------------------------|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | |
| C | 76.53 | 75.55 | 76.08 | — | — | 75.88 pCt. |
| H | 5.58 | 6.18 | 5.91 | — | — | 5.93 » |
| N | — | — | — | 5.47 | 5.71 | 5.53 » |

Verhalten des Körpers $C_{16}H_{15}NO_2$ beim Erhitzen mit Kalilauge.

Beim Erhitzen der genannten Verbindung mit verdünnter wässriger Kalilauge wird Ammoniak abgespalten und das Kaliumsalz einer neuen Säure gebildet, welche durch stärkere Säuren aus dem Kaliumsalze freigemacht und mit Aether ausgeschüttelt zunächst als ein schwach gelblich gefärbtes Oel hinterbleibt, das über Schwefelsäure allmählich krystallinisch erstarrt. Schmelzpunkt $99-101^\circ$ (uncorr.). Diese Säure löst sich wie alle ihre Salze in concentrirter Schwefelsäure gleichfalls mit prachtvoller violettrother Farbe auf.

Die freie Säure wurde bisher nicht analysirt; dahingegen ergab die Analyse des aus Alkohol in feinen Nadelchen krystallisirenden Kaliumsalzes nach dem Trocknen bei 100° :

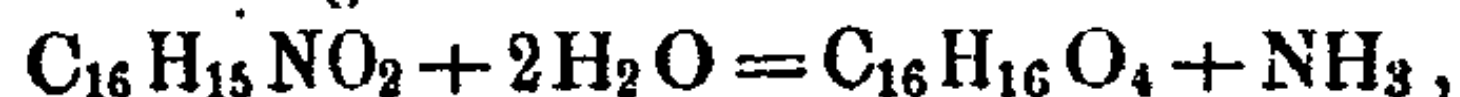
| | Gefunden | Ber. für $C_{16}H_{15}O_4K$ |
|---|----------|-----------------------------|
| K | 12.71 | 12.63 pCt. |

Das Baryumsalz krystallisirt gleichfalls in sehr schönen, feinen, concentrisch vereinigten Nadelchen und enthält $3\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser:

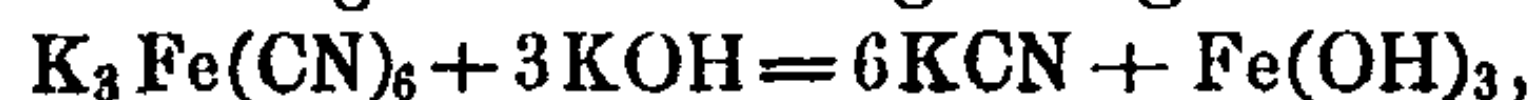
| | Gefunden | Ber. für $(C_{16}H_{15}O_4)_2Ba + 3\frac{1}{2} aq.$ |
|------------------|----------|---|
| H ₂ O | 8.50 | 8.49 pCt |
| Ba | 18.59 | 18.46 » |

Das Baryumsalz ist also schon durch seinen Krystallwassergehalt von dem phenylglyoxylsauren Baryum unterschieden.

Die beschriebene Säure ist mithin aus dem stickstoffhaltigen Körper nach folgender Gleichung entstanden:



und es ergibt sich daraus, dass die stickstoffhaltige Verbindung das Nitril der neuen Säure ist. Es hat daher eigenthümlicher Weise das Ferricyankalium nicht nur oxydirend auf das Acetophenon gewirkt, wie dies bekanntlich häufig angewandt wird; sondern es ist gleichzeitig auch ein Theil des rothen Blutlaugensalzes durch das Kaliumhydroxyd im Sinne folgender Gleichung zerlegt:



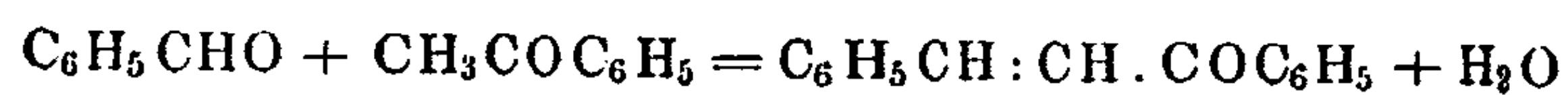
und das entstandene Cyankalium hat sich dann an das Acetophenon oder an eines seiner Umwandlungsproducte angelagert. Ein ähnliches Beispiel eines derartigen Zerfalles des sonst so beständigen Ferri- oder Ferrocyanalkiums bei mittlerer Temperatur und einer derartigen Wirkung desselben ist meines Wissens bisher nicht bekannt gewesen.

Einen gewissen Anhalt für die Beurtheilung der Frage, welche Zusammensetzung die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ sowie die daraus zu erhaltende Säure besitzen, gewinnt man durch die Untersuchung des Verhaltens des Nitrils beim längeren Erhitzen mit concentrirter Kalilauge. Wird das durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigte Nitril $1\frac{1}{2}$ Tage lang mit concentrirter Kalilauge gekocht und die erkaltete alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers Acetophenon wieder, das durch seinen charakteristischen Geruch, Siedepunkt und das Erstarren bei niedriger Temperatur erkannt wurde. Wird sodann die alkalische Lösung nach dem Ansäuern wiederum mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt dieser eine Säure, welche, zunächst ölförmig, nach einiger Zeit über Schwefelsäure stehend krystallinisch erstarrt und bei 66° schmilzt. Die Säure löst sich nicht mehr in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, giebt aber die oben erwähnte Claisen'sche Reaction der Phenylglyoxylsäure in ausgezeichneter Weise. Die Annahme, dass die hier erhaltene Säure Phenylglyoxylsäure sei, wurde durch die Analyse des krystallwasserfreien Baryumsalzes bestätigt:

| Gefunden | Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOO})_2\text{Ba}$ |
|----------|--|
| Ba 31.4 | 31.03 pCt. |

Obschon diese Spaltung des Nitrils in Acetophenon und Phenylglyoxylsäure vorderhand quantitativ noch nicht hat verfolgt werden können, so weist doch die ziemlich reichliche Entstehung beider Verbindungen mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass dieser Zerfall ein verhältnissmässig glatter ist, und diese Reaction giebt im Verein mit den mitgetheilten Analysen einen Hinweis darauf, wie vielleicht die Bildung des beschriebenen stickstoffhaltigen Körpers erfolgt ist.

Das Acetophenon wird durch die alkalische Lösung des Ferricyankaliums zum Theil sofort oxydirt; und zwar muss man der schon erwähnten Beständigkeit der Phenylglyoxylsäure halber annehmen, dass die Oxydation nicht etwa zunächst zu dieser Säure führt, die dann weiter unter Abspaltung von Kohlenstoff oxydirt würde; vielmehr ist aus der von uns beobachteten Entstehung des Benzaldehydes zu schliessen, dass das Acetophenon gleich nach der Popoff'schen Regel gespalten, der aromatische Rest zunächst zu Benzaldehyd, die Methylgruppe aber zu Kohlensäure oxydirt wird. Der entstandene Benzaldehyd wird sodann zum grossen Theil weiter zu Benzoësäure oxydirt, ein kleinerer Theil aber und noch unverändertes Acetophenon unter Anlagerung von Blausäure bezw. von Cyankalium mit einander verbunden. Es lag nun nahe, anzunehmen, dass die Vereinigung des Benzaldehydes und des Acetophenons in der alkalischen Lösung unter Bildung des von Claisen dargestellten Benzylidenacetophenons¹⁾ vor sich gehe:



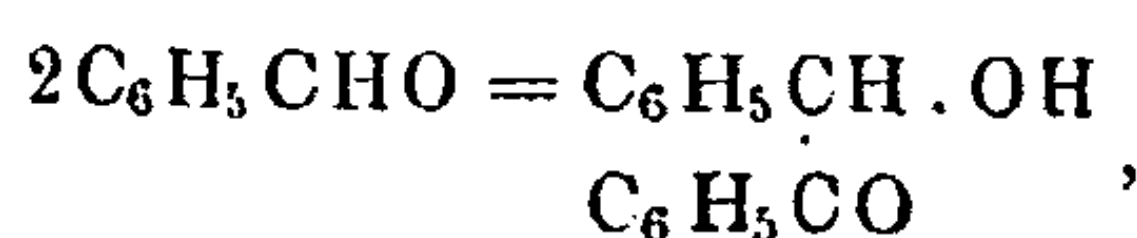
und dass an dieses Keton sich dann das Cyankalium anlagert unter Bildung folgenden Cyanhydrins:



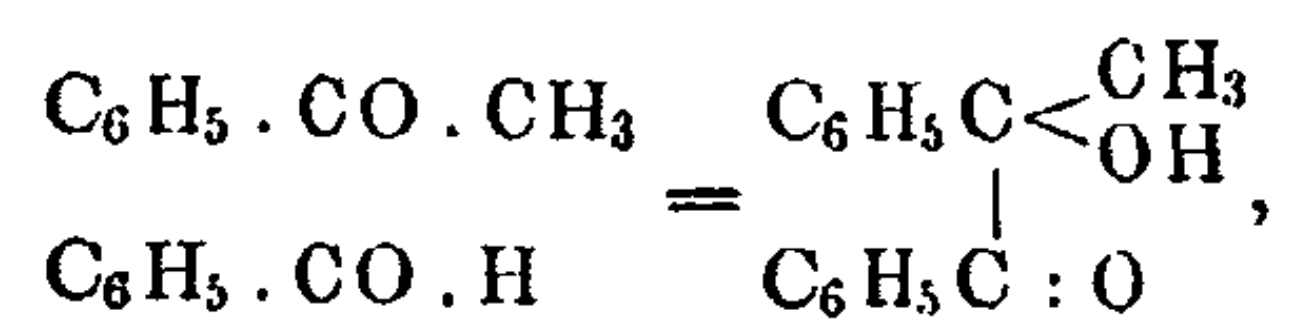
Der Formel dieser Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ entsprechen indessen die Ergebnisse der Analyse nicht, wenn auch die Entstehung des Acetophenons und der Phenylglyoxylsäure sich mit einer derartigen Formel in Einklang bringen lässt.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten wie die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ aus dem Acetophenon und dem Benzaldehyd entstanden sein kann, scheint mir dann noch folgende einige Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

Wie der Benzaldehyd durch eine Cyankaliumlösung in Benzoin übergeführt wird:

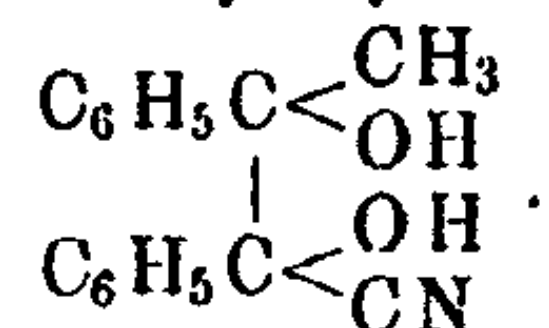


so wäre es denkbar, dass auch unter der Einwirkung des aus dem Ferri- oder Ferrocyanalium frei gewordenen Cyankaliums gleiche Moleküle Acetophenon und Benzaldehyd zunächst zu einem methylyrten Benzoin zusammentreten,

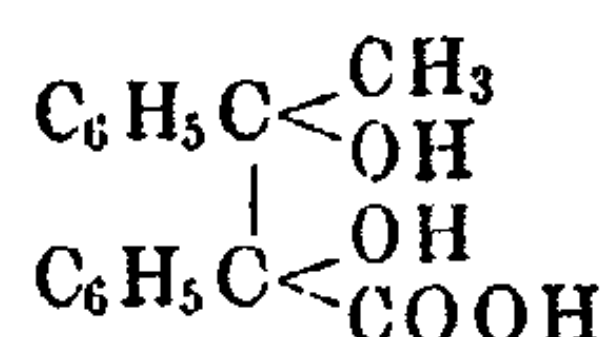


¹⁾ Diese Berichte XIV, 2463.

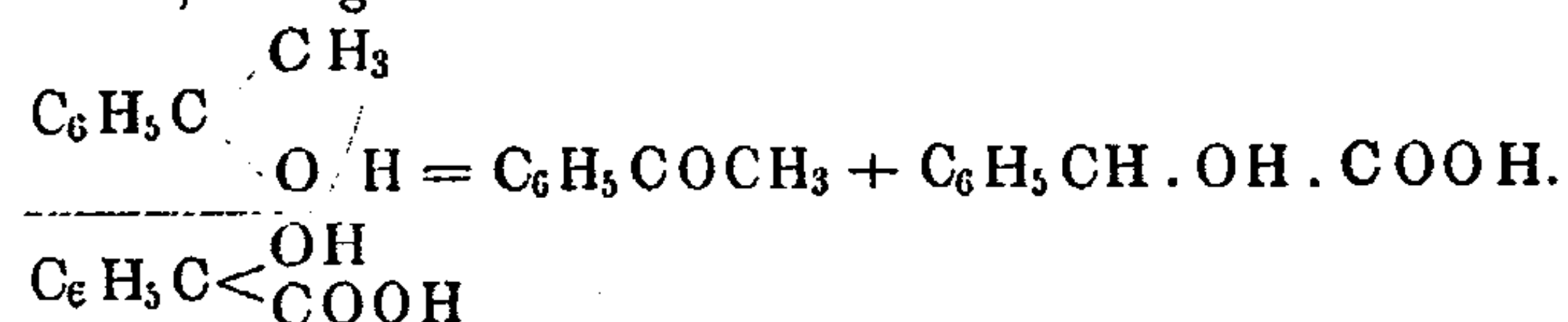
und dass an diese Verbindung sich dann Cyankalium anlagert, unter Bildung des Kaliumsalzes des Cyanhydrins:



Dieses Cyanhydrin wird beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien verseift und in die Säure



übergeführt, die man als eine Dioxydiphenylbuttersäure bezeichnen könnte. Mit der Formel dieser Säure stimmen auch die Analysen des Kalium- und des Baryumsalzes überein; und es würde die charakteristische Reaction, die man beim Auflösen des Nitrils und der Säure in concentrirter Schwefelsäure beobachtet, auf die nahe Verwandtschaft dieser Säure mit der Benzilsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ hinweisen; denn diese Dioxydiphenylbuttersäure kann als eine Benzilsäure aufgefasst werden, in welcher an Stelle einer Phenylgruppe die einwerthige Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ steht. Endlich ist aus einer derartigen Constitution auch der Zerfall des Nitrils beim längeren Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wohl zu erklären. Das Nitril wird zunächst verseift und dann die entstandene Säure in Acetophenon und Mandelsäure, welche ihrerseits weiter zu Phenylglyoxylsäure oxydirt wird, zerlegt:



Daher findet sich auch eine kleine Menge der neuen Säure neben Benzoësäure nach 12stündigem Stehen des Acetophenons in der alkalischen Ferricyankaliumlösung, kenntlich an der Reaction mit Schwefelsäure; und deswegen wird bei noch längerer Einwirkung des Alkalis auf diese Säure dieselbe zunächst in Acetophenon und Mandelsäure zerlegt, die endlich durch die Einwirkung des Ferricyankaliums in Phenylglyoxylsäure übergeht.

Ein Bedenken nur spricht gegen diese Formel, es musste, wenn dieselbe richtig ist, gelingen, auch Mandelsäure als Spaltungsproduct der neuen Säure beziehungsweise des Nitrils nachzuweisen, da nicht anzunehmen ist, dass diese Säure beim Erhitzen in alkalischer Lösung sofort gänzlich zu Phenylglyoxylsäure oxydirt wird; die Versuche Mandelsäure nachzuweisen waren indessen bisher vergeblich; doch werden dieselben noch fortgesetzt.

Die weitere Untersuchung muss es daher lehren, welche von den hter entwickelten Formeln oder ob eine andere die richtige ist. Zahlreiche Versuche auf synthetischem Wege die vorliegende Frage zu lösen waren bisher sämmtlich erfolglos; ich unterlasse es daher, auf diese Versuche, die zum Theil noch jetzt im Gange sind, hier näher einzugehen.

Aus dem Mitgetheilten dürfte aber wohl hervorgehen, dass, wie oben bereits hervorgehoben wurde, die bei mehrtägiger Einwirkung des Oxydationsgemisches auf das Acetophenon entstehende Phenylglyoxylsäure nicht direct durch Oxydation desselben entstanden, sondern vielmehr erst in zweiter Linie durch einen Zerfall des vorher entstandenen Nitrils gebildet worden ist. Der geringen Ausbeute halber ist selbstverständlich diese Reaction zur Bildung der Phenylglyoxylsäure nicht geeignet, hingegen kann dieselbe aber vorzüglich zur Erkennung auch sehr kleiner Mengen von Acetophenon dienen das ja neuerdings unter dem Namen »Hypnon« in den Handel gebracht und als Schlafmittel von mancher Seite empfohlen wird¹⁾. Man führt diese Reaction, die sehr empfindlich ist, zweckmässig folgendermaassen aus.

5 cem einer 10procentigen Lösung von Ferricyankalium und das gleiche Volumen einer 10procentigen wässrigen Kalilauge werden mit einander gemischt und ein Tropfen Acetophenon — jeder Ueberschuss ist störend — dazu gegeben.

Sodann erwärmt man gelinde 1—2 Minuten und schüttelt die dunkel und trübe gewordene Lösung mit Aether aus. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende, beim Erkalten in der Regel erstarrende, schwach gelblich gefärbte Rückstand löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe auf, zeigt aber nicht die Reaction der Phenylglyoxylsäure.

Wenn mithin auch durch die beschriebenen Versuche das angestrebte Ziel, die glatte Ueberführung des Acetophenons in die zugehörige Ketonsäure, nicht erreicht worden ist, so ermuthigte doch das unerwartete Ergebniss der Untersuchung, das Verhalten auch anderer Ketone gegen eine alkalische Ferricyankaliumlösung zu prüfen. Ohne damit in das neuerdings von Claus und seinen Schülern bearbeitete Gebiet hineingreifen zu wollen, habe ich daher begonnen, eine Reihe von Ketonen der gleichen Reaction zu unterwerfen. Diese Untersuchungen sind zwar noch nicht abgeschlossen, indessen möchte ich doch schon erwähnen, dass auch andere gemischte aromatisch-fette Ketone sich ähnlich wie das Acetophenon zu verhalten scheinen.

Wird das von Claus und Wollner²⁾ dargestellte Methylparaxylylketon unter den gleichen Bedingungen wie das Acetophenon oxydirt,

¹⁾ Dujardin-Beaumez und G. Bardel, Compt. rend. 101, 960—961; diese Berichte XVIII, Ref. 712.

²⁾ A. a. O.

so erhält man neben einem Gemisch von Säuren, das wesentlich die von den genannten Forschern beschriebene *p*-Xylylglyoxylsäure neben der Orthoallometadimethylbenzoësäure enthält, und neben unverändertem Keton eine bisher noch nicht in festem Zustande erhaltene Verbindung, welche sich in concentrirter Schwefelsäure gleichfalls mit schön rother Farbe auflöst.

Das von Claus und Claussen dargestellte Metaparadimethylphenylmethylketon verhält sich ganz ähnlich, nur löst sich der erhaltene nicht saure Körper nicht mit rother, sondern mit dunkelgrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf, und ferner zeigt die hierbei erhaltene Säure beim Zusammenbringen mit Phenol und Schwefelsäure ein ganz ähnliches Verhalten, wie die *p*-Xylylglyoxylsäure: es entsteht ein rother, in Wasser unlöslicher Farbstoff, der sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe auflöst. Die weitere Untersuchung muss es erst lehren, ob man berechtigt ist, diese Aehnlichkeit in dem Verhalten dieser Säure und der *p*-Xylylglyoxylsäure auf eine analoge Zusammensetzung zurückzuführen, d. h. ob bei dieser Reaction die von Claus und Claussen nicht erhaltene Ketonsäure gebildet worden ist.

Auch bei dem Acetothiënon ist die gleiche Reaction untersucht worden, doch scheint hier das Ferricyankalium nur oxydirend zu wirken.

Endlich sei erwähnt, dass Benzophenon von einer alkalischen Ferricyankaliumlösung in der Kälte nicht angegriffen wird.

Ich hoffe, in kurzer Zeit über den Fortgang der Untersuchung berichten zu können.

Göttingen, den 3. Februar 1887.

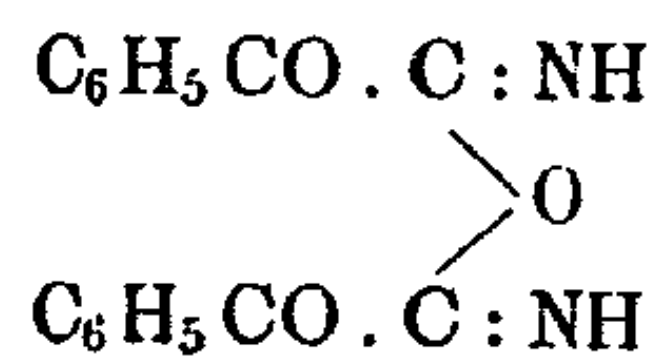
86. K. Buchka: Ueber die Bildung von Phenylglyoxylsäure aus Benzoyloyanid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen über die Oxydation von Ketonen möchte ich eine kurze Bemerkung über die Einwirkung von mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem Eisessig auf Benzoyloyanid mittheilen, welche Reaction bei Gelegenheit der in der vorstehenden Arbeit erwähnten Versuche zur Darstellung der Phenylglyoxylsäure von mir im Jahre 1876 ausgeführt wurde. Ich habe mit der Veröffentlichung der folgenden Versuche, welche einige von

mir jener Zeit gemachte Angaben richtig zu stellen bezweckten, und welche ich im Sommer 1879 in dem Laboratorium des Herrn Professor Jacobsen zu Rostock wesentlich ausgeführt habe, bis jetzt gezögert, weil gleichzeitig durch Claisen's Untersuchungen eine sehr viel schönere Methode zur Darstellung von Ketonensäuren bekannt geworden war und meine Versuche daher, die einen verwickelteren Gang der Umsetzung des Benzoylcyanides kennen lehrten, mir gegenstandlos erscheinen mochten. Nachdem ich nun neuerdings auf meine früheren Arbeiten wieder zurückgeführt war, hielt ich indessen für geboten, die zwischen der von mir jener Zeit erhaltenen »Phenoxyssäure« und Claisen's Phenylglyoxyssäure noch bestehenden Differenzen aufzuklären. Diesem Zwecke mögen daher die folgenden Zeilen dienen. Im Jahre 1876 veröffentlichte ich in den Nachrichten von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen (Jahrgang 1876, p. 680), sowie im Jahre 1877 im X. Jahrgang dieser Berichte in Gemeinschaft mit Herrn Hübner eine vorläufige Mittheilung über eine aus dem Benzoylcyanid erhaltene Säure, welche wir »Phenoxyssäure« benannten. Wir hatten schön krystallisirtes Benzoylcyanid in zugeschmolzenen Röhren mit Eisessig, der mit trockenem Salzsäuregas gesättigt worden war, 2–3 Stunden lang auf 140° erhitzt und dabei neben Salmiak eine gelbbraune stickstoffhaltige Substanz erhalten, der wir nach den Analysen die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_3$ gaben, und deren Entstehung wir uns durch die Anlagerung von 1 Molekül Wasser zu 2 Molekülen Benzoylcyanid deuteten, so dass diese Verbindung wahrscheinlich die Zusammensetzung:



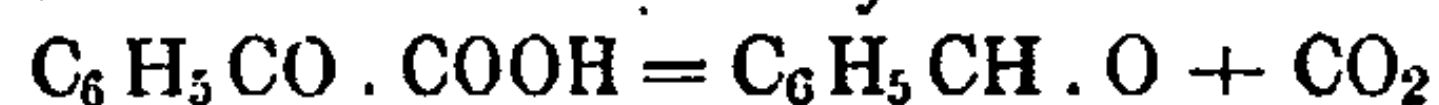
besitze. Wir fanden, dass aus dieser Verbindung beim Kochen mit Alkalien oder mit Salzsäure eine in farblosen Nadeln krystallisirende Säure erhalten wurde, welche bei 111° schmolz, im Gegensatz zur Benzoësäure sich nicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen liess, welche mit Baryumcarbonat ein in Tafeln krystallisirendes wasserfreies Baryumsalz gab und ferner in ein Bleisalz übergeführt werden konnte, das nach den Analysen 1 Molekül Krystallwasser enthalten sollte.

Die hier angegebenen Eigenschaften der freien Säure stimmen nicht mit denjenigen der von Claisen bezeichnender als Phenylglyoxyssäure oder Benzoylameisensäure benannten Verbindung überein, denn diese Säure schmilzt bei 66° und ihr Bleisalz enthält kein Krystallwasser. Trotzdem aber ist die von mir in der angegebenen Weise aus dem Benzoylcyanid erhaltene sogenannte Phenoxyssäure identisch mit der Phenylglyoxyssäure, denn hinsichtlich des Schmelzpunktes liegt meinerseits ein Irrthum vor, sofern ich bei Bestimmung desselben

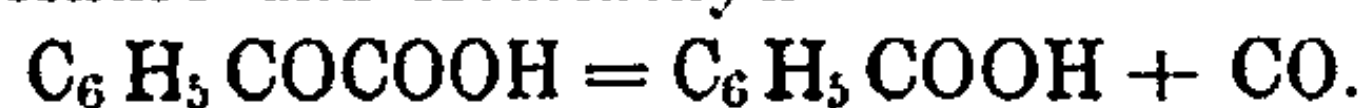
die Benzoësäure nicht vollständig entfernt hatte, und die von mir bei der Analyse des Bleisalzes erhaltenen Zahlen haben sich mir bei wiederholter Durchsicht gleichfalls nicht als stichhaltig erwiesen, wie ich übrigens auch schon jener Zeit darauf hingewiesen habe, dass die von mir gefundenen Zahlen nicht genau mit der Theorie übereinstimmen.¹⁾ Das phenylglyoxylsaure Blei enthält, wie Claisen richtig angiebt, kein Krystallwasser. Trotzdem aber ist das von uns erhaltene Baryumsalz reines phenylglyoxylsaures Baryum gewesen, wie die genaue Analyse des nicht krystallwasserhaltigen Salzes ergab:

| | Gefunden | Ber. für $(C_6H_5COCOO)_2 Ba$ |
|----|----------|-------------------------------|
| Ba | 31.45 | 31.49 pCt. |

Indessen sind Benzoësäure und Phenylglyoxylsäure nicht die einzigen Umwandlungsproducte des Benzoylcyanides unter den angegebenen Bedingungen, wie die später wieder aufgenommene Untersuchung zeigte. Vielmehr gelang es, neben diesen beiden Säuren auch noch folgende Verbindungen in wechselnden Mengen nachzuweisen, das sogenannte α -Amid der Phenylglyoxylsäure $C_6H_5COCONH_2$ (Schmelzpunkt 90—91°); ferner das sogenannte γ -Amid $(C_8H_7NO_2)_2$ (Schmelzpunkt 134—135°), weiter Benzaldehyd, und endlich den schon in der ersten Veröffentlichung erwähnten gelben stickstoffhaltigen Körper; ausserdem pflegt beim Oeffnen der Röhren, in denen die Umsetzung des Benzoylcyanides vorgenommen wird, Kohlenoxyd und Kohlensäure in nicht unbeträchtlicher Menge zu entweichen. Es verläuft also unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen die Umsetzung des Benzoylcyanides wesentlich in gleichem Sinne wie bei Claisen's Reaction: Zunächst wird das Benzoylcyanid in das Amid der Phenylglyoxylsäure, dann zum Theil in diese Säure selbst übergeführt; weil bei dieser Reaction aber höhere Temperatur, 140°, angewendet wird, so zerfällt sie zum Theil in Benzaldehyd und Kohlensäure:



resp. in Benzoësäure und Kohlenoxyd:



Neu ist mithin bei dieser Reaction nur die Entstehung des sogenannten γ -Amids der Phenylglyoxylsäure, sowie des Körpers $C_{12}H_{12}N_2O_3$, welcher letztere zum grösseren Theil bei Ausführung der Reaction um ca. 140° sich bildet. Allerdings ist es mir bisher nicht gelungen, die chemische Zusammensetzung dieser äusserst beständigen Verbindung, welche in Alkalien mit dunkelgelber Farbe löslich ist und auf Zusatz von Säuren wieder ausgeschieden wird, aufzuklären; von den verschiedensten Reagentien: reducirenden und oxydirenden, basischen und sauren, wird dieselbe kaum verändert, und ich muss daher annehmen, dass die früher aus dem Rohproducte er-

¹⁾ Meino Inaug.-Diss. Göttingen 1877, p. 38.

haltene Phenylglyoxylsäure ihre Entstehung nicht diesem eigenthümlichen Körper, sondern dem ihm beigemengten und gleichzeitig entstandenen Phenylglyoxylsäureamide verdankt. Nachdem ich nun aber durch die Untersuchungen über das Verhalten des Acetophenons gegen eine alkalische Ferricyankaliumlösung zu dem Schlusse geführt war, dass die dort erhaltene Verbindung ihre Entstehung einer eigenthümlichen Vereinigung von Benzaldehyd und Acetophenon bei Gegenwart von Blausäure verdankt, hat der hier erwähnte Körper $C_{16}H_{12}N_2O_3$ für mich ein erneutes Interesse gewonnen, und ich habe daher gleichzeitig die Untersuchung auch dieser Verbindung wieder aufgenommen, die ich allerdings ihrer grossen Beständigkeit halber nicht wie Claisen als ein einfaches Additionsproduct von Benzoylcyanid und Phenylglyoxylsäureamid ansehen kann.¹⁾ Ich hoffe demnächst weiteres über diese Verbindung berichten zu können.

Jedenfalls ergibt sich aus diesen Versuchen, dass das Benzoylcyanid auch beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure wenigstens zum Theil in Phenylglyoxylsäure und deren Amid übergeführt wird, dass diese Reaction aber, wenn sie auch in wenigen Stunden schon beendigt ist, doch nicht der schönen Claisen'schen Methode zur Gewinnung von Ketonsäuren vorzuziehen sein dürfte.

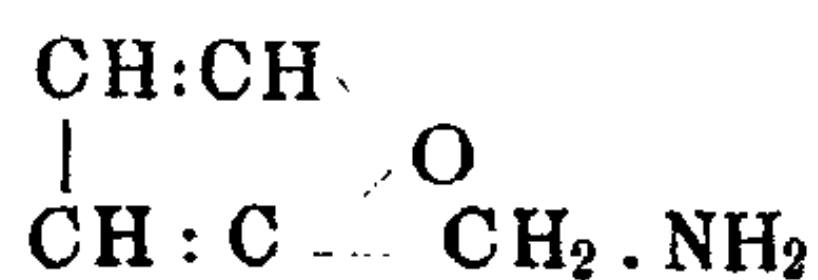
Göttingen, den 13. Februar 1887.

87. Julius Tafel: Darstellung von Furfurylamin.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 17. Februar.)

Das Furfurylamin



ist vor ca. 6 Jahren von Ciamician und Dennstedt²⁾ durch Reduction des Furfuronitrils erhalten worden. Die ziemlich schwierige Beschaffung des Ausgangsmaterials, sowie der langwierige Verlauf der Reduction treten der Herstellung grösserer Mengen des Amins auf diesem Wege hindernd entgegen.

¹⁾ Diese Berichte X, 847.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1058 und 1475.

Um so verlockender war die Aussicht, direct aus dem leicht zugänglichen Furfurol das in mehrfacher Beziehung interessante Amin zu gewinnen. Es gelingt dies, wenn man das Phenylfurfurazid, welches C. Fischer¹⁾ aus Phenylhydrazin und Furfurol erhalten hat, in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure reducirt. Das Phenylhydrazinderivat wird unter Wasserstoffaufnahme in Furfurylamin und Anilin gespalten. Daneben treten beträchtliche Mengen Harz und Ammoniak auf, die Entstehung anderer flüchtiger Basen wurde jedoch nicht beobachtet, so dass das Furfurylamin leicht und in zufriedenstellender Ausbeute rein erhalten wird.

Furfurylamin: 45 g Phenylfurfurazid wurden in 600 g Alkohol gelöst und unter stetiger Kühlung auf 0 bis 3° mit 1350 g 2½ procentigem Natriumamalgam in kleinen Portionen geschüttelt. Durch Eisessigzusatz wurde die Flüssigkeit stets sauer gehalten. Das braun gefärbte Reactionsproduct wurde mit Alkali übersättigt und nach dem Abtreiben des Alkohols mit Wasserdämpfen destillirt. Sowohl im Alkohol, als in dem farblosen wässerigen Destillat sind neben Furfurylamin Anilin und Ammoniak enthalten. Beim Eindampfen der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung scheidet sich in reichlicher Menge ein rothes Harz aus. Von diesem wurde die ziemlich concentrirte Flüssigkeit abfiltrirt, dann mit Natron schwach alkalisch gemacht und zur Entfernung von Anilin wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die jetzt fast farblose Lösung wurde mit Salzsäure wieder angesäuert und weiter abgedampft, bis eine Krystallisation begann. Nun wurde mit einem grossen Ueberschuss von gepulvertem Kali versetzt und direct destillirt. Zuerst entwichen bedeutende Mengen Ammoniak, dann destillirt ein vollkommen farbloses Oel. Dasselbe wurde über Kali getrocknet, dann über Baryt destillirt. Es ging vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 145° über. Die Ausbeute an diesem Product betrug 6.5 g entsprechend 30 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz mit Natrium behandelt, um etwa vorhandene Spuren von Alkohol zu entfernen, und nochmals destillirt.

| | Ber. für C ₅ H ₇ NO | Gefunden | |
|---|---|----------|------------|
| C | 61.86 | 61.90 | 61.66 pCt. |
| H | 7.22 | 7.22 | 7.41 » |
| N | 14.43 | — | 14.60 » |

Das Furfurylamin siedet unter einem Druck von 754 mm bei 145° (Faden ganz im Dampf). Ciamician und Dennstedt fanden 145° bis 146° bei 761 mm Druck. Bei 84 mm beobachtete ich den Siedepunkt 80°. Die Angaben von Ciamician und Dennstedt über die Eigenschaften der Verbindung kann ich vollauf bestätigen, mit Aus-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 137.

nahme derer über die Empfindlichkeit der Base gegen concentrirte Salzsäure.

Wird die wässrige Lösung der Base mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade abgedampft und schliesslich im Vacuum über Kali getrocknet, so bleibt ein weisses Hydrochlorat, das sich in Wasser und Alkohol leicht löst.

| | |
|--------------------------|------------|
| Ber. für C_5H_7NO, HCl | Gefunden |
| Cl 26.53 | 26.43 pCt. |

Das reine Salz löst sich in rauchender Salzsäure völlig farblos auf. Bei längerem Kochen über freier Flamme tritt allerdings gelinde Gelbfärbung ein; die von Ciamician und Dennstedt beschriebene Grünfärbung habe ich jedoch nicht beobachtet. Es scheint demnach letztere von einer geringen Verunreinigung herzurühren.

Von den Salzen des Furfurylamins haben seine Entdecker nur das charakteristische, schwerlösliche Platindoppelsalz genauer beschrieben.

Ein Sulfat der Verbindung fällt als weisse Krystallmasse aus, wenn die alkoholische Lösung mit nicht überschüssiger alkoholischer Schwefelsäure versetzt wird. Das Salz löst sich in viel heissem Alkohol auf und krystallisirt daraus in feinen, flachen Nadelchen. Ein Ueberschuss von alkoholischer Schwefelsäure nimmt es leicht auf.

Sehr leicht zu erhalten und zu einer eventuellen Identificirung der Base wohl geeignet ist das saure Oxalat derselben, welches ausfällt, wenn man die alkoholische Lösung mit überschüssiger alkoholischer Oxalsäure mischt. Es ist in Wasser leicht, in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser in glänzenden, schmalen Blättern. Bei 110° verlieren dieselben Wasser, gegen 145° tritt Zersetzung ein.

| | | |
|-------------------------|---|-----------|
| | Berechnet | Gefunden |
| | für $C_5H_7NO, C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ | |
| Verlust bei 110° | 4.59 | 4.63 pCt. |

In der bei 110° getrockneten Substanz wurde der Stickstoff bestimmt:

| | | |
|---|-------------------------------------|-----------|
| | Berechnet für $C_5H_7NO, C_2H_2O_4$ | Gefunden |
| N | 7.49 | 7.44 pCt. |

Ebenfalls sehr charakteristisch für das Furfurylamin ist sein Pikrat, das beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure direct in kleinen, aber wohlausgebildeten goldgelben Prismen ausfällt. Dieselben zersetzen sich beim Erhitzen über 150° ohne zu schmelzen.

Das Furfurylamin zieht an der Luft Kohlensäure an und liefert eine vollkommen trockene Krystallmasse, welche bei 75° schmilzt und bei wenig höherem Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird.

88. **Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Lactone.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor einiger Zeit machten V. Meyer und F. Münchmeyer die Beobachtung, dass Phtalid sich »mit derselben Leichtigkeit, wie Aldehyde und Acetone, mit Phenylhydrazin« verbinde¹⁾. Aus dieser Thatsache zogen die Verfasser den Schluss, dass das Phenylhydrazin als sicheres Reagens auf Aldehyde und Ketone, wie es Emil Fischer vorgeschlagen hat, nicht angewendet werden könne. Da ich bereits früher die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Lactone zu studiren begonnen hatte, verzichteten V. Meyer und Münchmeyer auf die weitere Verfolgung des Gegenstandes²⁾.

Meine Versuche haben ergeben, dass sich Phenylhydrazin sowohl mit Phtalid als auch mit Valerolacton verbindet. Diese Reaction ist aber nicht die bei Aldehyden und Ketonen beobachtete Condensation unter Wasseraustritt, sondern eine einfache Addition, entsprechend der Vereinigung des Ammoniaks mit den Lactonen.

Das günstigste Ergebniss liefert folgendes Verfahren:

1 Theil Phtalid wird mit 1½ Theilen Phenylhydrazin 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen, glänzenden Nadelchen, deren Menge sich auf Zusatz des etwa dreifachen Volumens Aether noch bedeutend vermehrt. Lässt man die ätherische Lösung einige Zeit stehen, so beträgt die Ausbeute mehr als die Hälfte des angewandten Phtalids. Man reinigt die Substanz durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, aus welchem sie in sehr feinen, etwas verfilzten Nadelchen anschießt.

Der Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_2$.

| | Gefunden | | | Berechnet |
|---|----------|-------|-------|------------|
| | I. | II. | III. | |
| C | 69.10 | 69.15 | 69.05 | 69.42 pCt. |
| H | 6.04 | 5.83 | 5.83 | 5.79 » |
| N | 11.78 | 11.70 | — | 11.57 » |

Die Bildung des neuen Körpers drückt sich demnach in folgender Gleichung aus:



In Aether, kaltem Wasser und Benzol ist derselbe unlöslich, heisses Wasser und kalter Alkohol nehmen nur wenig auf, viel leichter löst er sich in siedendem Alkohol. Bei 173—174° schmilzt er, schein-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1706.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2132.

bar ohne Zersetzung. Er zerfällt jedoch bei dieser Temperatur zum grössten Theil in Phtalid und Phenylhydrazin, welche man in der rasch erkalteten, flüssig bleibenden Schmelze leicht nachweisen kann. Vollständig kann der Zerfall nicht sein, da beim Abkühlen der umgekehrte Process stattfinden wird. Ein wichtiger Unterschied des Körpers von den Hydrazinderivaten der Aldehyde und Ketone liegt ferner in der Unbeständigkeit des erstern gegen Alkalien. Während verdünnte Kalilauge ihn in mässiger Wärme noch ohne Veränderung löst, spaltet er sich sofort beim Kochen. Das gleiche ist beim Erhitzen mit verdünnten Säuren der Fall. In reiner, concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos auf, eine Spur eines Oxydationsmittels, z. B. Eisenchlorid, bringt jedoch sofort eine intensiv rothviolette Färbung hervor, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Diese Reaction fand Bülow¹⁾ bei den Säurehydraziden, und es ist nach der Entstehung, Zusammensetzung und den Eigenschaften der neuen Verbindung sehr wahrscheinlich, dass sie das Hydrazid der *o*-Oxymethylbenzoesäure von der Constitution



Ganz analog verläuft die Reaction augenscheinlich bei den Lactonen der Fettreihe. Erwärmt man Valerolacton mit der andert-halbfachen Menge Phenylhydrazin etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade und versetzt nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Aether, so scheidet sich nach einigen Tagen das Reactionsproduct in sehr reichlicher Menge (ungefähr 80 pCt. der Theorie) ab. Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, dasselbe im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Chloroform oder Wasser wurde zwar ein weisser, in kleinen, flachen Nadelchen krystallisirter Körper vom Schmelzpunkt 76—79° erhalten; die Analyse erlaubte jedoch den Schluss auf eine verständliche Formel nicht mit Schärfe. Die Zahlen kommen immerhin der erwarteten Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ nahe. Folgendes ist das Mittel aus 4 gut übereinstimmenden Analysen:

| | Gefunden (im Mittel) | Berechnet |
|---|----------------------|-----------|
| C | 61.4 | 63.5 pCt. |
| H | 7.8 | 7.7 > |
| N | 13.6 | 13.5 > |

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Wasser, Benzol und Chloroform, ist aber unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit Alkalien und Säuren zerfällt sie sehr leicht in Valerolacton und Phenylhydrazin. Mit concentrirter Schwefelsäure und einer Spur von Eisenchlorid entsteht ebenfalls die oben erwähnte rothviolette Färbung.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

Bei diesen letzten Versuchen bin ich von Hrn. Theodor Schmidt unterstützt worden, wofür ich demselben bestens danke.

Es ist somit festgestellt, dass das freie Phenylhydrazin sich zwar mit den Lactonen verbindet, aber dass die Einwirkung in anderm Sinne erfolgt, als bei Aldehyden und Ketonen, und man wird die Lactonderivate leicht von den Condensationsproducten der letztern (durch ihre Unbeständigkeit gegen Alkalien) unterscheiden können. Die Brauchbarkeit des Phenylhydrazins als Reagens wird also nicht beeinträchtigt, besonders, wenn man sich der von Emil Fischer¹⁾ empfohlenen Lösung von 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Theilen krystallisirtem essigsaurem Natron bedient.

Ich habe mit diesem Reagens eine verdünnt alkoholische Lösung von Phtalid 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dabei nur Spuren des beschriebenen Reactionsproductes nachweisen können. Nach einem Versuche, welchen Hr. Prof. E. Fischer angestellt hat, entsteht dasselbe in sehr geringer Menge, wenn man das Erwärmen in einer offenen Schale vornimmt. Es ist dabei Gelegenheit zum Wegdunsten von Essigsäure und damit zur Bildung von freiem Phenylhydrazin geboten, welches dann auf Phtalid einwirken kann.

Andere Arbeiten verhindern mich jetzt, die Untersuchung fortzusetzen, und dies veranlasste mich, die gewonnenen Resultate zu publiciren.

89. Peter Griess: Zur Kenntniss der Meta- und Para-Oxynitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 18. Februar.)

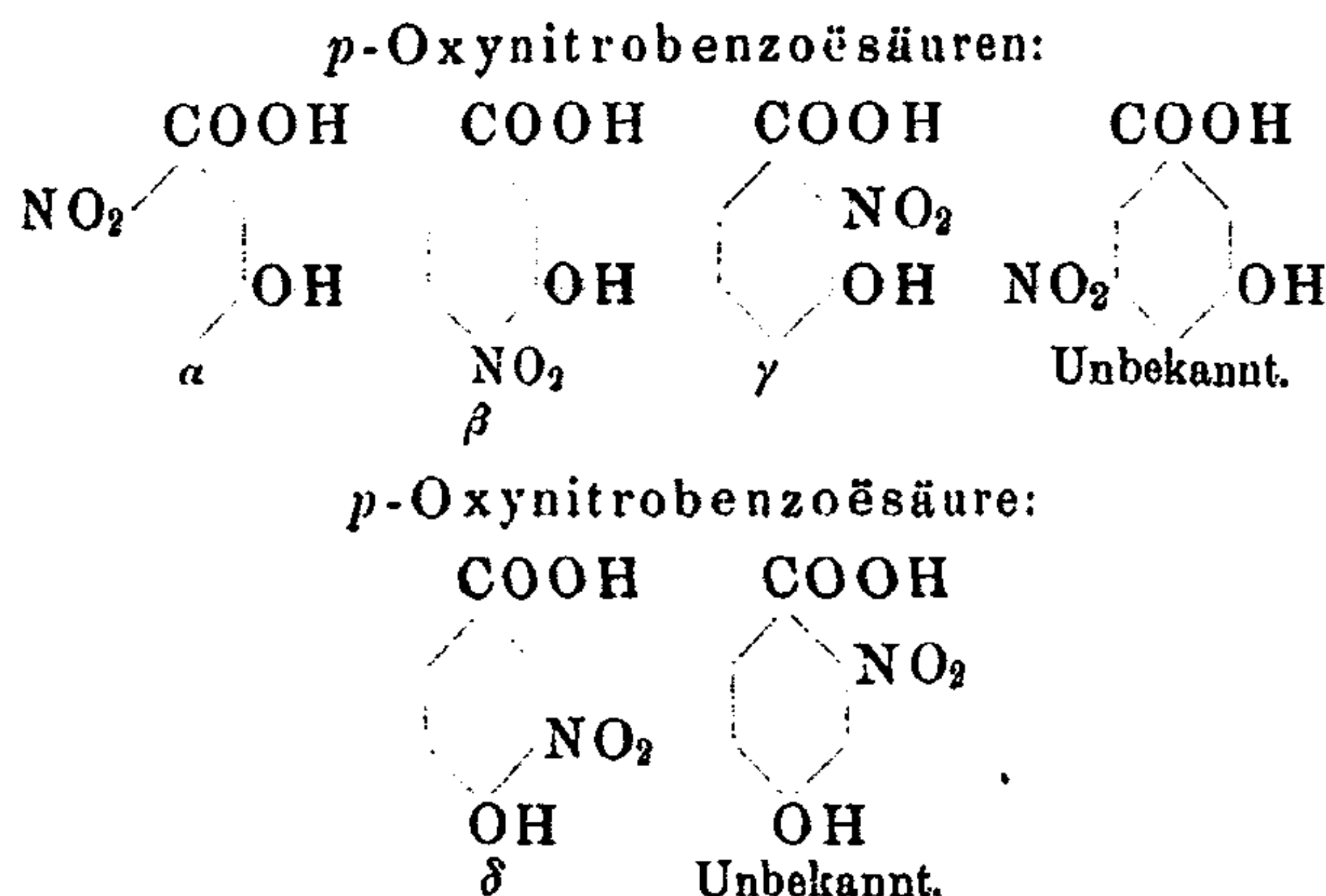
Obwohl die erste *m*-Oxynitrobenzoësäure von Gerland²⁾ bereits vor 33 Jahren durch Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Oxybenzoësäure dargestellt wurde, so ist doch die relative Stellung der Nitrogruppe in derselben bis jetzt noch nicht ermittelt worden, und dasselbe ist auch der Fall mit der zuerst bekannt gewordenen *p*-Oxynitrobenzoësäure, die Barth³⁾ auf ähnliche Weise aus *p*-Oxybenzoësäure erhielt. Ganz anders verhält es sich dagegen mit den verschiedenen *m*-Oxynitrobenzoësäuren und mit der *p*-Oxynitrobenzoësäure, welche

¹⁾ Diese Berichte XVII, 572.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 192.

³⁾ Zeitschr. für Chemie 1866, 647.

ich selbst aus entsprechenden Amidonitrobenzoësäuren durch Austausch der Amidogruppen gegen Hydroxyl dargestellt und unter den bezüglichen Namen α -, β -, γ - und δ -Oxynitrobenzoësäure, schon vor längerer Zeit kurz beschrieben habe¹⁾, indem deren Constitution als sicher festgestellt zu betrachten ist. Es erhellt dieselbe aus folgender Zusammenstellung, in welcher auch die noch nicht bekannten, nach der Kekulé'schen Theorie aber existenzfähigen Säuren mit aufgeführt sind.

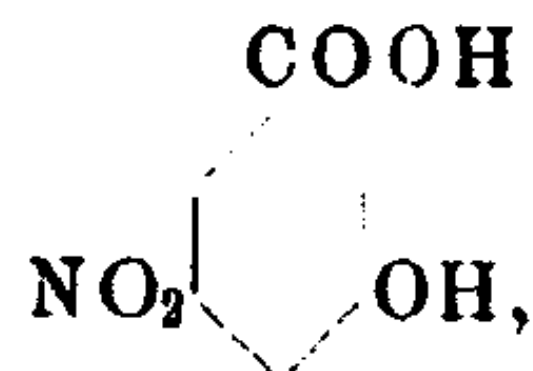


Damit beschäftigt, meine Untersuchungen über die von mir entdeckten Oxynitrobenzoësäuren zum Abschluss zu bringen, lag es mir daran, auch die Natur der Säuren von Gerland und Barth aufzuklären, und ich erlaube mir die Resultate der zu diesem Zweck angestellten Versuche hier kurz mitzuthellen.

Was zunächst die Säure von Gerland betrifft, so soll diese nach seinen Angaben durch Auflösen von *m*-Oxynitrobenzoësäure in Salpetersäure von 1.36 spec. Gewicht und nachheriges Eindampfen der Lösung zur Trockne erhalten werden, welche Darstellungsweise jedoch bei mir nie zum Ziele geführt hat, sondern stets ging die Nitrirung weiter unter Bildung eines Gemisches von Di- und Trinitrooxybenzoësäure. Die Leichtigkeit, mit welcher die *m*-Oxybenzoësäure verschiedene Wasserstoffatome gegen die Nitrogruppe auszutauschen vermag, ist in der That sehr bemerkenswerth, und erst als ich die Salpetersäure sehr stark verdünnt und nur etwas mehr davon anwandte, als der Theorie gemäss erforderlich ist, gelang es mir eine einfache Nitrirung zu bewirken, jedoch wurde unter diesen Umständen nicht etwa nur eine einzige, sondern 3 verschiedene *m*-Oxynitrobenzoësäuren gebildet, von denen 2 beziehungsweise identisch sind mit denjenigen, welche ich früher als α - und β -Oxynitrobenzoësäure beschrieben habe, während

¹⁾ Diese Berichte V, 856; XI, 1733.

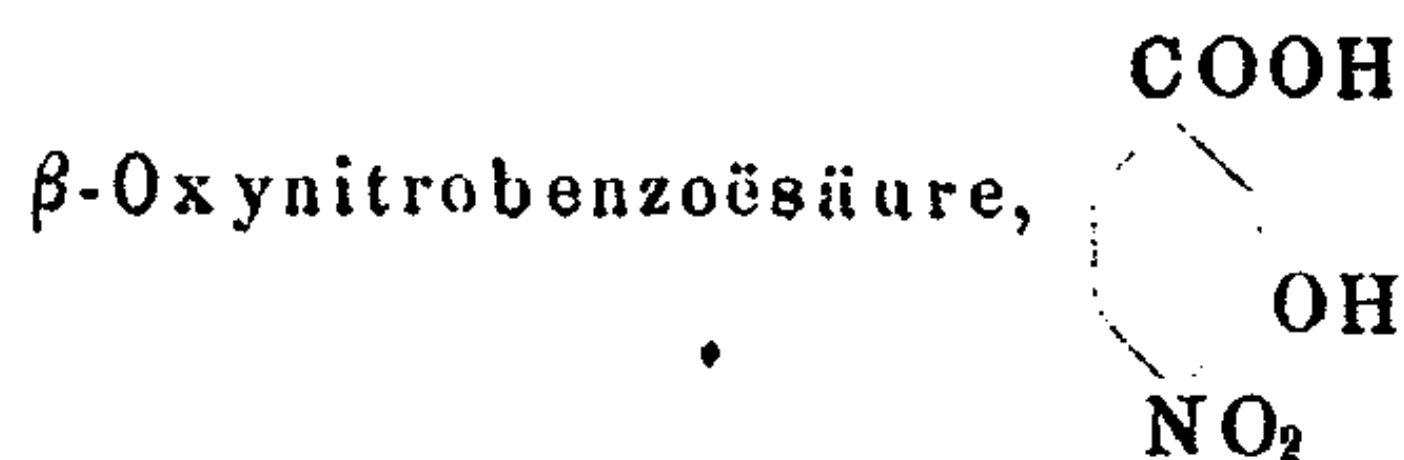
die dritte, die ich als ζ -Oxynitrobenzoësäure bezeichnen möchte, als die bislang noch fehlende Säure, von der Constitution



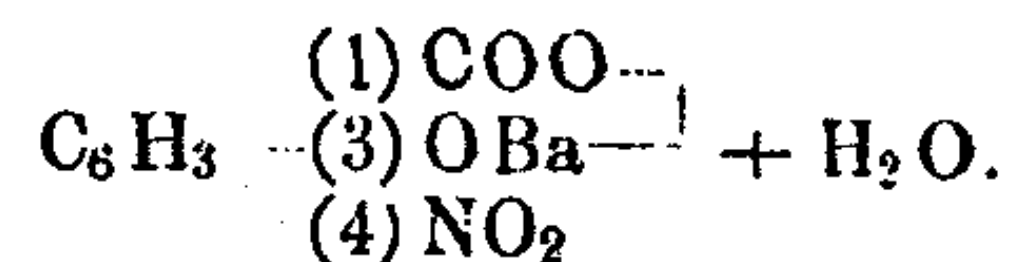
zu betrachten ist. Ich verfare bei deren Darstellung wie folgt:

10 g *m*-Oxybenzoësäure werden in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, die Lösung darauf mit 100 ccm Salpetersäure von 1.045 spec. Gewicht (6.8 pCt. wasserfreie Salpetersäure enthaltend) versetzt und darnach die sich alsbald stark rothgelb färbende Mischung noch ungefähr eine Viertelstunde im gelinden Sieden erhalten. Lässt man nun erkalten, so wird der grösste Theil der gebildeten β -Oxynitrobenzoësäure sofort in gelben Blättchen abgeschieden, während der Rest derselben mit der Gesamtmenge der vorhandenen γ - und ζ -Oxynitrobenzoësäure in Lösung verbleiben. Die vollständige Trennung aller dieser Säuren geschieht, indem man die von den ausgeschiedenen Blättchen abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft, den süssschmeckenden, syrupartigen, beim Erkalten aber nach und nach krystallinisch erstarrenden Rückstand mit etwas kaltem Wasser behandelt, wobei eine weitere Menge β -Oxynitrobenzoësäure ungelöst bleibt, dann wiederum filtrirt und hiernach das Filtrat kochend heiss mit kohlsaurem Baryum sättigt. Wird nun die Lösung des Gemisches der so erhaltenen Baryumsalze auf dem Wasserbade ziemlich stark concentrirt und dann mit einer genügenden Menge Weingeist versetzt, so entsteht ein braunrother Niederschlag, welcher aus dem Baryumsalze der immer noch in sehr kleiner Menge beigemengten β -Oxynitrobenzoësäure besteht und durch Filtration zu entfernenⁿ ist. Das die Baryumsalze der beiden anderen Säuren enthaltende weingeistige Filtrat wird nun auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig kochendem Wasser aufgenommen und die Lösung dann 24 Stunden der Ruhe überlassen, während welcher Zeit das Baryum Salz der ζ -Oxynitrobenzoësäure auskrystallisirt, wogegen dasjenige der γ -Säure in der Mutterlauge verbleibt und nach deren Verdampfen auf dem Wasserbade als eine rothbraune Masse erhalten wird. Zur vollständigen Reinigung ist es nöthig das Umkrystallisiren dieser beiden Salze noch mehrmals zu wiederholen. Die Abscheidung der freien Säuren aus denselben geschieht, indem man sie in concentrirter, wässriger Lösung mit einer zur Ausfällung des Baryums genau hinreichenden Menge Schwefelsäure behandelt, vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat dann auf dem Wasserbade zum Syrup eindampft, welcher letzterer beim nachherigen Erkalten zu einer gelblich weissen, krystallinischen Masse der betreffenden Säure erstarrt. Ihnen noch

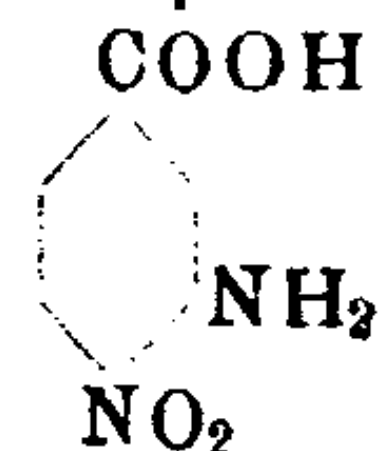
anhaltende geringe Mengen anorganischer Verunreinigungen entfernt man am besten durch Auflösen in Aether und nachheriges Umkrystallisiren aus möglichst wenig kochendem Wasser. Folgendes sind kurz die Eigenschaften der auf die angegebene Weise durch Nitrirung der *m*-Oxybenzoësäure erhaltenen *m*-Oxynitrobenzoësäuren:



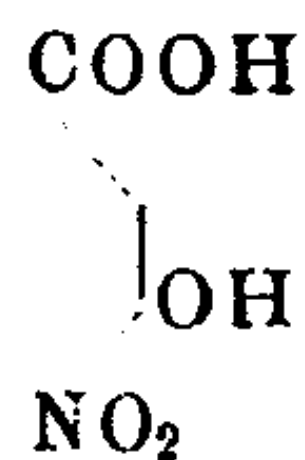
Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Anwendung von etwas Thierkohle vollständig gereinigt, bildet sie messinggelbe Blättchen, die namentlich in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und deren Schmelzpunkt bei 230° gefunden wurde. Ihr Baryumsalz krystallisirt entweder in gelbrothen, glänzenden Blättchen oder auch in rothen Nadeln von der Zusammensetzung:



Diese Eigenschaften lassen über die Identität dieser Säure mit derjenigen, welche ich früher aus β -Amidonitrobenzoësäure,

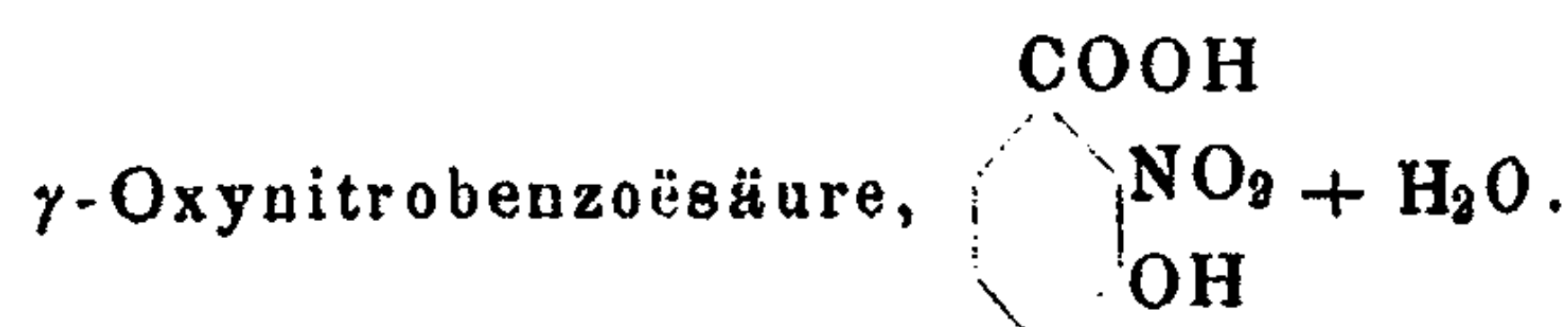


durch Austauschung der Amidogruppe gegen Hydroxyl gewonnen habe, keinen Zweifel, und es ist somit auch die gleiche Constitution

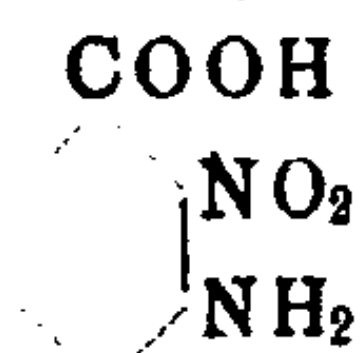


dieser beiden nach verschiedenen Methoden gewonnenen Oxynitrobenzoësäuren als erwiesen zu betrachten. Ich vermuthe, dass auch die Säure, welche Gerland in den Händen hatte, nichts anderes als β -Oxynitrobenzoësäure gewesen ist, obwohl sich dieses aus der von ihm gegebenen Beschreibung nicht mit voller Sicherheit erkennen lässt. Ich habe mich überzeugt, dass, wie zu erwarten stand, mit ihr auch die Oxynitrobenzoësäure identisch ist, die ich schon vor langer Zeit durch Zersetzung der Diazoamidobenzoësäure mit salpetriger Säure erhalten habe¹⁾.

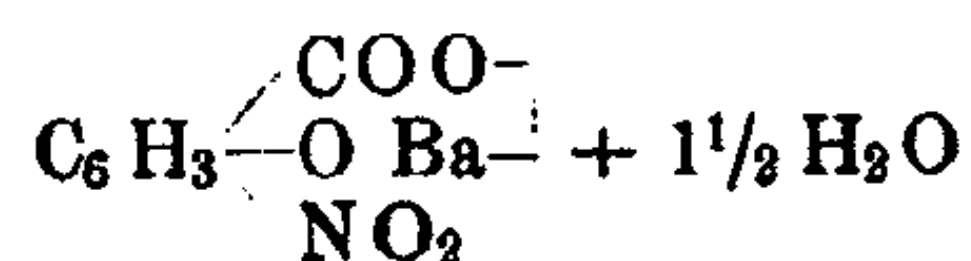
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 31.



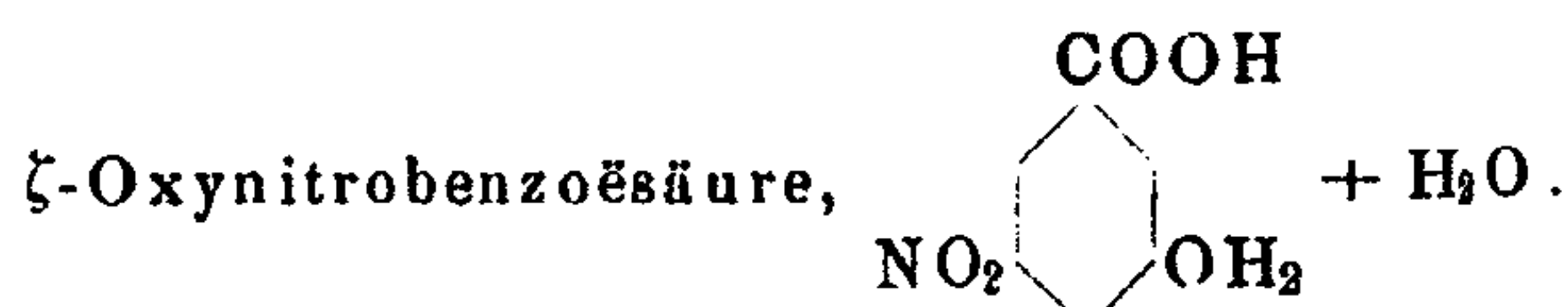
Diese, wie oben beschrieben, gewonnene Säure ist ihren nachfolgenden Eigenschaften gemäss identisch mit der durch Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl aus γ -Amidonitrobenzoësäure:



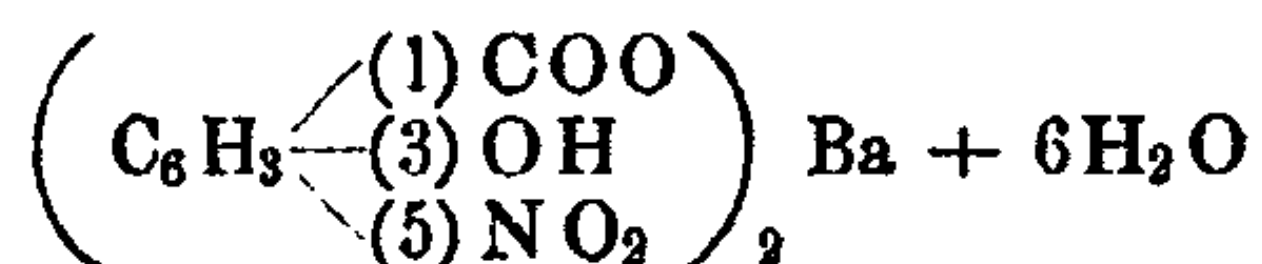
entstehenden Oxynitrosäure. Sie bildet schon in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche, hellgelbe Blättchen oder, beim langsamen Krystallisiren, auch längliche Prismen, die intensiv süss schmecken und deren Schmelzpunkt bei 178° gefunden wurde. Ihr Baryumsalz zeigte sich der Formel



gemäss zusammengesetzt.



Sie krystallisirt in fast ganz weissen, 4—6seitigen, in der Regel zu Warzen oder Krusteu vereinigten, nur selten scharf ausgebildeten Blättchen oder Täfelchen, mitunter auch in Nadeln oder kleinen Säulen. Schon in kaltem Alkohol und Aether und auch in kochendem Wasser ist sie sehr leicht löslich und wird auch von kaltem Wasser ziemlich leicht aufgenommen. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Sie schmilzt bei 167° zu einem gelben Oele, das bei stärkerem Erhitzen unter Ausstossung eines schwarzen Rauches vollständig verkohlt. Ihr schon oben erwähntes Baryumsalz bildet schiefe Prismen von hellgelber Farbe, die sich ebenfalls schon in kaltem Wasser ziemlich leicht lösen und nach der Formel

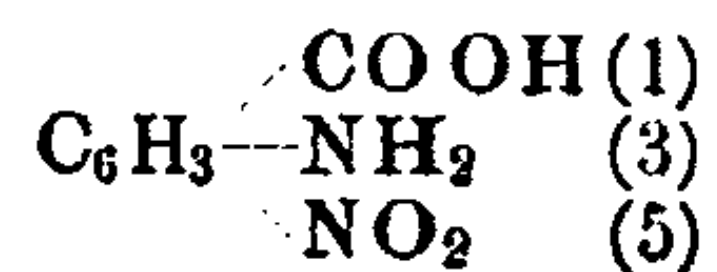


zusammengesetzt sind.

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass L. Grube, einer Notiz von Hübner gemäss¹⁾, eine Oxynitrobenzoësäure von gleicher

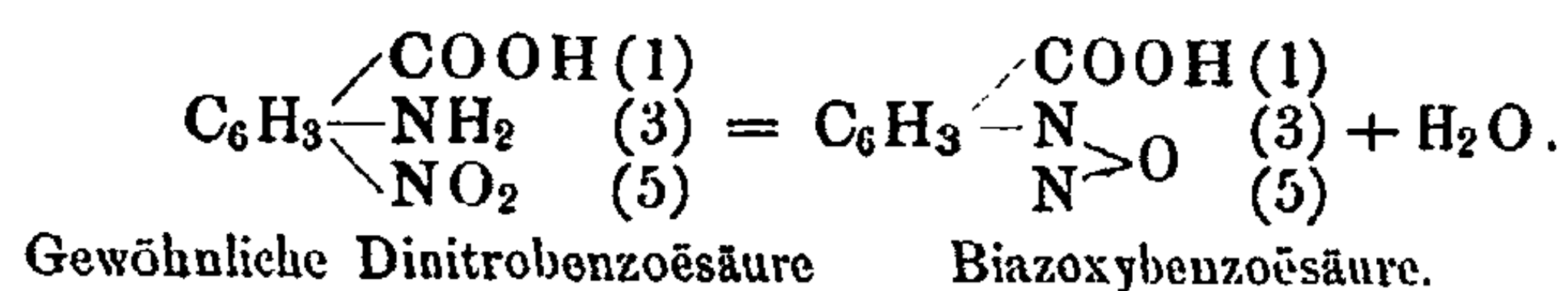
¹⁾ Diese Berichte X, 1704.

Constitution, wie die eben beschriebene, bereits vor 10 Jahren aus der Amidonitrobenzoësäure von der Formel



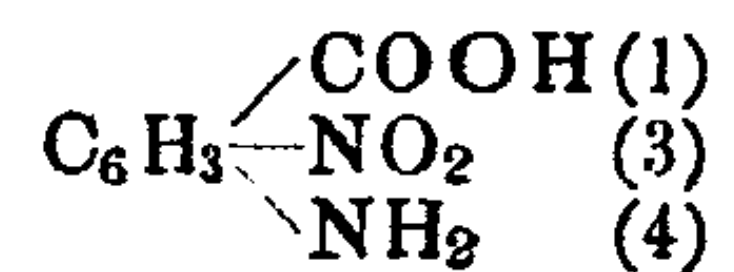
dargestellt haben will.

Ich kann nicht umhin, diese Angabe für durchaus unrichtig zu erklären. Allerdings ist es nämlich wahr, dass die erwähnte Amidonitrosäure durch Kochen mit Kalilauge in eine Säure mit ähnlichen Eigenschaften, wie sie der Grube'schen zukommen, übergeführt wird, jedoch ist dieselbe, wie ich mich durch den directen Vergleich überzeugt habe, nichts anderes als die von V. Meyer und Michler beschriebene¹⁾ Biazoxybenzoësäure, die diese Chemiker aus der gewöhnlichen Dinitrobenzoësäure durch Einwirkung von Natriumamalgam erhielten. Ihre Bildung im vorliegenden Falle lässt sich in nachstehender Weise versinnlichen:



p-Oxynitrobenzoësäure von Barth.

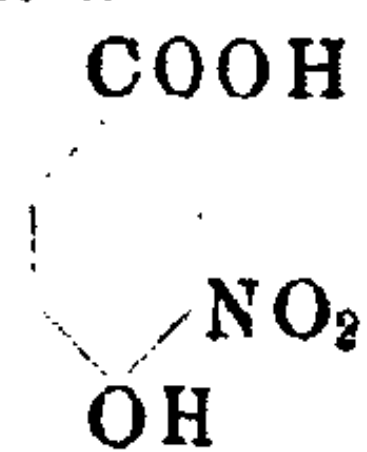
Barth erhielt diese Säure durch Auflösen von *p*-Oxybenzoësäure in Salpetersäure von 1.46 spec. Gewicht, die vorher mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt worden war, und nachheriges Ausfällen mit Wasser. Er sagt, dass sie in fleischrothen, bei mikroskopischer Betrachtung sichelförmig gekrümmten Formen krystallisire. Ich konnte mich bald überzeugen, dass die fleischrothe Farbe der Säure nicht eigenthümlich ist, sondern dass letztere im Gegentheil beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Anwendung von Thierkohle in gekrümmten Nadelchen oder sehr schmalen Blättchen von nahezu ganz weisser Farbe erhalten wird, deren Schmelzpunkt bei 185° gefunden wurde. Sie schmilzt demnach genau bei derselben Temperatur wie die früher von mir aus der *p*-Amidonitrobenzoësäure (Amidonitrodracylsäure) von der Formel



durch Einwirkung von Kalilauge gewonnene *p*-Oxynitrobenzoësäure

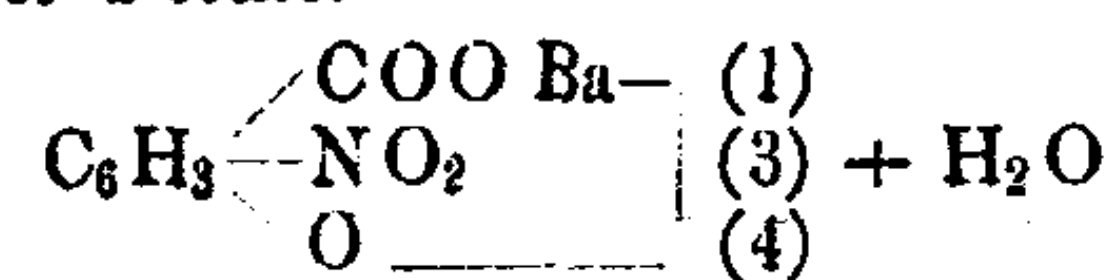
¹⁾ Diese Berichte III, 746.

(Oxynitrodracylsäure), mit der sie in der That identisch ist, weshalb ihr auch die gleiche Constitution



zukommen muss.

Auch die aus beiden Säuren dargestellten Baryumsalze wurden in jeder Beziehung übereinstimmend gefunden. Dieselben krystallisiren in tiefrothen Wäzchen, die selbst in heissem Wasser nur sehr schwer löslich und nach der Formel



zusammengesetzt sind.

80. K. E. Schulze: Notizen.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Da es mir voraussichtlich für längere Zeit nicht möglich sein wird, meine Arbeiten im Gebiet der Theerchemie fortzusetzen, so sei es mir gestattet, meine bisherigen nicht veröffentlichten Erfahrungen hier in Form von Notizen mitzutheilen.

Neutrale Oele, Siedep. 170—210°.

Diese Fraction setzt sich meinen Erfahrungen nach zusammen aus circa:

- 50 pCt. durch Schwefel- oder Salzsäure verharzbaren Oelen,
- 15 » Trimethylbenzolen,
- 15—20 » Tetramethylbenzolen,
- 15—20 » Naphtalin.

Das früher aufgefundene Durol habe ich weiter durch Darstellung des Bibromderivats charakterisirt, dessen Eigenschaften durchaus mit den Angaben der Litteratur übereinstimmend befunden wurden. Die Hauptmenge der Tetramethylbenzole besteht aus Isodurolo; das 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol vermochte ich bisher noch nicht aufzufinden.

Nach dem Pentamethylbenzol habe ich noch nicht gesucht, Hexamethylbenzol, das ich durch Behandlung einer bei 250° siedenden Fraction mit Schwefelsäure zu isoliren hoffte, war nicht vorhanden, dafür erhielt ich ein nicht näher untersuchtes bei 20° schmelzendes Paraffin.

Phenole.

Durch fractionirte Sättigung beziehungsweise Darstellung der sulfosauren Kalisalze ist es mir gelungen *o*- und *p*-Kresol in krystallisirtem Zustande und *m*-Kresol von constantem Siedepunkt abzuscheiden. Die Mengenverhältnisse der 3 Kresole im Theer schätze ich wie folgt:

| | | | |
|------------------|-------|----|------|
| <i>m</i> -Kresol | circa | 40 | pCt. |
| <i>o</i> -Kresol | » | 35 | » |
| <i>p</i> -Kresol | » | 25 | » |

Von den Xylenolen habe ich durch Darstellung der in überschüssiger Lauge unlöslichen Natronsalze beziehungsweise durch fractionirte Krystallisation der sulfosauren Kaliumsalze isolirt:

das 1, 3, 5 - Xylenol (Hauptmenge) und
» 1, 2, 4 - Xylenol, beide in reinem Zustande.

Betrachtungen über die Mengenverhältnisse der isomeren Theerbestandtheile führen zu folgendem Ergebniss: Die Metaverbindungen sind gegen Einwirkung hoher Temperaturen am beständigsten, oder: bei pyrogenen Synthesen aromatischer Verbindungen werden vorzugsweise Metaverbindungen gebildet.

Folgende Uebersicht illustirt das oben Gesagte:

m-Xylol: Hauptmenge.

o- und *p*-Xylol: weniger.

1, 3, 5 - Trimethylbenzol (3-*m*-Stellungen): Hauptmenge.

1, 3, 4 u. 1, 2, 3-Trimethylbenzol (je 1 *m*-Stellung): weniger.

1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzol (3 *m*-Stellungen): Hauptmenge.

1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzol (2 *m*-Stellungen): weniger.

1, 3-Kresol: Hauptmenge.

1, 2, u. 1, 4-Kresol: weniger.

1, 3, 5-Xylenol: Hauptmenge.

1, 2, 4-Xylenol: weniger.

Aus dieser Uebersicht ersieht man, dass unter den Isomeren die Verbindungen in vorwiegender Menge auftreten, die die meisten *m*-Bindungsverhältnisse enthalten.

Nitrirung der Kresole.

Die Kresole lassen sich direct nur äusserst schwierig nitriren. Mag man mit ganz verdünnter Säure oder auch in Eisessiglösung arbeiten, die Ausbeute an Mononitroderivat ist stets sehr gering.

Ganz anders als die freien Kresole verhalten sich die Kaliumsalze ihrer Sulfosäuren. Trägt man diese in die berechnete Menge Salpetersäure (1.1—1.2) ein, so tritt beim Erwärmen oder schon in der Kälte eine heftige Reaction ein, bei der ohne jegliche Bildung nitroser Dämpfe die ganze Masse zu einem Krystallbrei von nitrokresolsulfosaurem Kalium erstarrt. Die Sulfogruppe vermochte ich nicht zu eliminiren. Beim Erhitzen der Salze mit Salzsäure 1.12 auf 160° erhält man nach dem Erkalten das Kaliumsalz unverändert zurück. Mit Zinn und Salzsäure lassen sich die Nitrosalze leicht reduciren, und aus dem amidokresolsulfosauren Kalium lässt sich nun die Sulfogruppe mit Salzsäure leicht abspalten, wobei die Amidokresole gewonnen werden.

Benzolvorlauf.

Benzolvorlauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil auf 2 Theile Wasser) behandelt.

Es trat eine heftige Reaction ein, nach deren Beendigung die Schwefelsäure klar abgezogen und im Wasserdampfstrom destillirt wurde. Das gewonnene Oel gab circa 30 pCt. an Natriumbisulfidlösung ab, ca. 40 pCt. waren durch Kali verseifbar, Cyanmethyl, und der Rest von 30 pCt. erwies sich als reines Benzol. Das aus der Bisulfidlösung abgeschiedene Oel konnte durch fractionirte Destillation zerlegt werden in Aceton und Methyläthylketon.

Das Benzol, das durch seinen Siedepunkt, seinen Geruch, sein spec. Gew. wie durch sein Nitroproduct unzweifelhaft als solches erkannt wurde, ist vermuthlich durch Synthese aus Acetylen entstanden; es ist erstens kaum anzunehmen, dass das im Vorlauf enthaltene Benzol mit so verdünnter Schwefelsäure Sulfosäure zu bilden vermochte, und dann wird bei solcher Verdünnung Benzolsulfosäure durch Wasserdampf nicht zerlegt, wovon ich mich besonders überzeugt habe.

Das Aceton wie das Methyläthylketon wurden analysirt. Beide sind im rohen Vorlauf nicht enthalten, sondern durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das in demselben gelöste Methyl- beziehungsweise Aethylacetylen entstanden. Alkohole liessen sich in dem mit Wasserdampf abgeschiedenen Oel nicht nachweisen, dasselbe war ohne jegliche Erwärmung mit Chloracetyl mischbar.

Pyridinbasen.¹⁾

Das Rohmaterial siedete wie folgt:

| | |
|------------------|-------------------|
| Bis 120°: 1 pCt. | bis 140°: 22 pCt. |
| > 125°: 4 pCt. | > 145°: 90 pCt. |
| > 130°: 7½ pCt. | > 150°: 100 pCt. |
| > 135°: 12 pCt. | |

¹⁾ Diese Arbeit war bereits im October vorigen Jahres niedergeschrieben, doch wollte ich den Untersuchungen des Hrn. Prof. Lunge nicht vor-

400 g dieser Basen wurden in 700 ccm Salzsäure (1.1 spezifisches Gewicht) gelöst und darauf mit einer siedenden Lösung von 2000 g Quecksilberchlorid in 10 L Wasser vermischt.

I. Krystallisation. Das in Blättchen krystallisierende Doppelsalz zeigte nach mehrfachem Umkrystallisiren einen constanten Schmelzpunkt von 165°.

Die freie Base wurde durch Destillation des Doppelsalzes mit überschüssiger Natronlauge gewonnen. Geruch derselben nicht unangenehm. Siedepunkt constant bei 145°.

Platindoppelsalz, prächtig gelbrothe, durcheinandergewachsene Blättchen. Schmp. 219°.

0.4875 g gaben 0.1515 g Pt = 31.07 pCt.

Jodmethylat bildet sich langsam in der Kälte, leicht im geschlossenen Rohr bei 100°. Weisse Salzmasse, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Ueber- und nebeneinander gelagerte Schuppen. Schmp. 235°.

Chlormethylatplatinchlorid. Sehr schwer lösliche, derbe, dunkelorange-farbene Krystalle, schmilzt nicht, schwärzt sich bei 262°.

0.206 g gaben 0.062 g Pt = 30.09 pCt.

Berechnet für $(C_7H_9N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$: 29.87 pCt.

Golddoppelsalz. Eigelbe Nadeln. Schmp. 126°. Unter Wasser bei circa 90° schmelzend.

0.2775 g gaben 0.122 g Au = 43.96 pCt.

Berechnet für $C_7H_9NHClAuCl_3$ 44.03 pCt.

Säure. 5 g der Base wurden in 100 ccm Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und allmählich mit einer siedenden Lösung von 18 g Permanganat in 400 ccm versetzt. Nach zweistündigem Verweilen auf dem Dampfbade war völlige Entfärbung eingetreten. Die überschüssige Säure wurde mit Natron abgestumpft, die Lösung filtrirt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahirt, der Auszug eingedampft, in wenig Wasser gelöst und mit Kupferacetat versetzt. Direct entstand kein Niederschlag, doch wurde derselbe sofort durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure hervorgerufen. Das sich ausscheidende Kupfersalz löste sich in siedendem Wasser und krystallisirte in derben blaugrünen Prismen. Es wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die freie Säure war leicht löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Bei gestörter Krystallisation erhielt ich sie in Form sehr feiner, voluminöser Nadeln, bei ganz langsamer und ruhiger Ausscheidung in Form derber Blättchen. Mit

greifen. Nach dem Erscheinen seiner Abhandlung im Heft 2, S. 127 freut es mich, seine Resultate im Wesentlichen mit den meinigen übereinstimmend gefunden zu haben.

Der Verfasser.

Eisenvitriol gab ihre Lösung eine gelbrothe Färbung, die auch beim Kochen unverändert bestehen blieb. Im Capillarrohr langsam erhitzt zerfiel sie bei 237° unter Schmelzung in Pyridin und Kohlensäure.

Der letztere Umstand, wie der niedrige Siedepunkt lassen sie mich für identisch halten mit dem α' -Lutidin Ladenburgs (diese Berichte XVIII, 47).

Die Schmelzpunkte des Quecksilberdoppelsalzes wie der Säure und ferner der Siedepunkt der Base, die ich abweichend gefunden habe, erheischen eine nochmalige Prüfung.

II. Krystallisation. Feine Nadeln, die bei 125° sinterten, bei 130° schmolzen. Die freie Base destillirte constant bei 144.5°; sie riecht pyridinähnlich.

Platindoppelsalz. Ziemlich schwer lösliche Blättchen, schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 222°.

0.2475 g gaben 0.081 g Pt = 32.72 pCt.

$(C_8H_7NHCl)_2PtCl_4$ verlangt: 32.69 pCt.

Golddoppelsalz. Gelbe, salmiakähnliche Krystalle, leicht löslich in heissem Wasser. Schmp. 203°. Die Base ist demnach identisch mit γ -Picolin.

Jodmethylat bildet sich leicht schon in der Kälte. Es blieb bei gewöhnlicher Temperatur ölig. Das Chlormethylat gab auf Zusatz von Platinchlorid einen tief sammtbraunen Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt und eingedampft ergab ein Platindoppelsalz mit einem Gehalt von 32.59 pCt. Platin. Der Schmelzpunkt lag bei 204°. Ob dasselbe mit dem γ -Picolindoppelsalz identisch ist, wage ich des so abweichenden Schmelzpunktes wegen nicht zu behaupten.

III. Krystallisation. Breite Nadeln, Schmp. 127°. Freie Base siedete von 113—144°. Wesentlich Pyridin. Platindoppelsalz ergab 33.89 pCt. Platin, während Pyridinplatinchlorid 34.31 pCt. erfordert. Neben den Nadeln vom Schmp. 127° konnten solche vom Schmp. 165° ausgelesen werden. Platindoppelsalz: Grosse geriefte Blättchen, goldblond, stark glänzend, Schmp. 216° Menge zur Analyse nicht ausreichend.

IV. Krystallisation: Haarfeine Nadeln, zu Büscheln vereinigt krystallisirend, Schmp. 127°. Freie Base Siedepunkt 156° α - γ -Lutidin.

Platindoppelsalz: hellorange Nadeln, Schmp. 227° unter Zersetzung. Plattingehalt: 31.28 pCt.

Jodmethylat: In der Kälte fest, sehr unbeständig. Das Chlormethylat gab kein Platindoppelsalz; es trat auf Zusatz von Platinchloridoxydation einer Methylgruppe ein unter Bildung von Formalddehyd, der sich durch seinen charakteristischen Geruch in intensiver Weise bemerkbar machte.

Dies sonderbare Verhalten der Chlormethylate der γ -Picolins wie des α - γ -Lutidins verdient weiter verfolgt zu werden, macht es ja doch den Eindruck, als ob dies Verhalten durch die p -Stellung des einen Methyls gegenüber dem Stickstoff bedingt sei. Ist das der Fall, so wäre diese Reaction unter manchen Umständen werthvoll zur Entscheidung der Constitution einer Base.

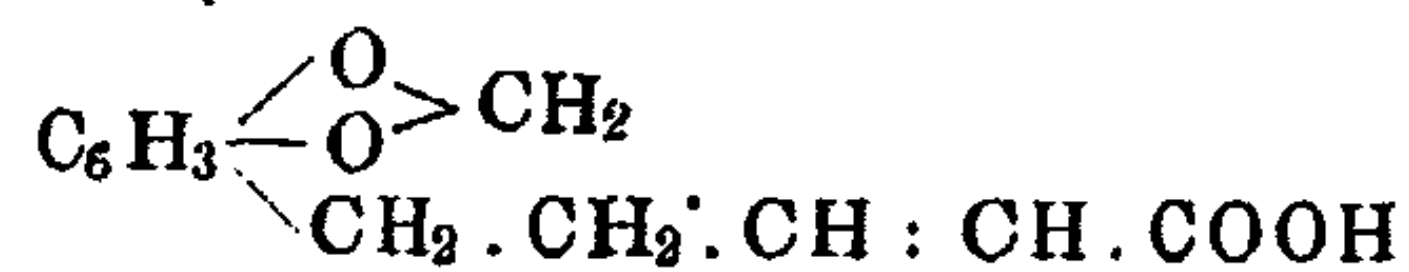
Laborat. der »Chemischen Fabrik Lindenhof, C. Weyl & Co.
Mannheim.

91. C. Regel: Ueber die Oxydation der Hydropiperinsäuren.
(Eingegangen am 18. Februar.)

Die Untersuchungen, welche über α - und β -Hydropiperinsäure von Fittig und Buri¹⁾ und zuletzt von Fittig und Weinstein²⁾ veröffentlicht worden sind, gestatten, nach den eigenen Worten letzterer, noch keinen ganz klaren Einblick in die Constitution dieser beiden isomeren Säuren, sie machen es indess wahrscheinlich, dass der α -Säure

die Formel $C_6H_3 \begin{array}{l} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} CH_2$ zukommt,
 $CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$

wogegen für die β -Säure die Formel



sich als einigermaßen wahrscheinlich zeigt; die entwickelten Formeln werden jedoch keineswegs als bewiesen betrachtet.

Von Herrn Prof. Fittig wurde mir daher vorgeschlagen, mit diesen in mancher Beziehung interessanten³⁾ Säuren nachstehende Oxydationsversuche vorzunehmen in der Hoffnung, hierbei für die Structur der Seitenketten neue Anhaltspunkte zu gewinnen.

I. Oxydation der α -Hydropiperinsäure.

Die verwendete α -Hydropiperinsäure wurde, nach der Angabe von Buri, durch Reduction von piperinsaurem Kalium mittelst Natrium-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 171.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 31.

³⁾ Brom wird nur von der α -Säure addirt, dagegen wird in der β -Säure ein Atom Wasserstoff des Benzolkernes durch Brom substituirt; Wasserstoff lagert sich nur an die β -Säure an; beim Erhitzen mit Kalilauge geht die α -Säure in die β -Säure über.

amalgam, unter beständigem Zusatz von Salzsäure bis zur neutralen Reaction, dargestellt und nach Weinstein mit Ligroin und Chloroform gereinigt; sie schmilzt bei 78°.

Es kam zunächst darauf an, die Oxydation recht vorsichtig zu leiten, um eine vollständige Aboxydation der Seitenkette nach Möglichkeit zu verhindern. Bei den verschiedenen Versuchen wurde mit je 4, 3, 2, 1 und 0.7 Theilen Kaliumpermanganat in 2procentiger wässriger Lösung auf je ein Theil Säure in alkalischer Lösung (Kaliumcarbonat, Natonhydrat) sehr verschiedener Stärke reagirt. In Folge des bedeutenden Wärmeeffectes wurde die Chamäleonlösung nur tropfenweise und unter beständigem Abkühlen mit Eiswasser ganz allmählich hinzugeben. Zuerst färbte sich die Flüssigkeit grün, darauf (unter Ausscheidung eines schwarzbraunen Manganniederschlages) goldgelb; zugleich verbreitete sich ein stark aromatischer Geruch.

Wurde das Gemenge der Destillation mit heissen Wasserdämpfen unterworfen, so ging Piperonal (Schmelzpunkt 37°) über, dem der intensive Geruch eigen war.

Die vom Manganniederschlage abfiltrirte und alsdann sehr stark eingedampfte Flüssigkeit wurde (gewöhnlich noch warm) mit Salzsäure oder Schwefelsäure in einigem Ueberschusse versetzt; hierbei schied sich stets ein braunes, harzig-öliges Product aus, welches bis zum folgenden Tage in der Regel vollkommen erstarrte und von der Flüssigkeit leicht getrennt werden konnte.

Mit Chloroform behandelt hinterliess dieses harzige Product einen unlöslichen Rückstand, welcher sich als Piperonylsäure (Schmelzpunkt 227°) erwies. Vom gelösten Theile des Productes wurde das Chloroform abgedampft und der Rückstand mit heissem Ligroin behandelt; hierbei ging Piperonal in Lösung oder eventuell auch noch unveränderte α -Säure. Der in Ligroin unlösliche Rückstand wurde hierauf wiederholt mit heissem Wasser behandelt, aus welchem sich beim Abkühlen stets erst ölige Tropfen abschieden, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrten; erst hierauf schied sich der übrige, weit geringere Theil desselben Körpers in Krystallen aus, welche bei 104.5° schmolzen und in wässriger Lösung auf Lakmus vollständig neutral reagirten.

Die von dem harzig ausgeschiedenen Producte abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und das Extract, nach Verdampfen des Aethers, desgleichen mit Chloroform behandelt. Der von letzterem nicht gelöste Rückstand erwies sich als Oxalsäure, in der Lösung aber fand sich ebenfalls der neutrale Körper (Schmelzpunkt 104.5°) vor, jedoch der weit geringere Theil desselben.

Nach flüchtigen Fettsäuren wurde weder bei den Versuchen mit α -Säure, noch bei denen mit β -Säure besonders gesucht, da die Auf-

merksamkeit auf das Auftreten von Derivaten der Piperonylsäure gerichtet war.

Bei dem Verhältniss von 1 Theil Säure zu 0.7 Theilen Kaliumpermanganat war theilweise noch unveränderte α -Säure vorhanden, bei dem Verhältniss von 1:1 jedoch keine mehr. In beiden letztgenannten Fällen hatte sich in stark alkalischer Lösung weder Piperonylsäure noch Oxalsäure in grösserer Menge gebildet. Sonst waren die Oxydationsproducte immer die gleichen, jedoch wurde der beim Ansäuern sich ausscheidende neutrale Körper bei dem Mengenverhältniss von 1 Theil Kaliumpermanganat (in 2procentiger Lösung) zu 1 Theil Säure am reichlichsten gebildet, und zwar in stark alkalischer Lösung der letzteren, nämlich auf 1 g Säure — 0.7 g Natronhydrat (was etwa dem Vierfachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge entspricht) und 85 ccm Wasser. Bei näherer Untersuchung erwies sich dieser Körper als ein Oxylacton.

Oxypiperhydrolyacton vom Schmelzpunkt 104.5° , $C_{12}H_{12}O_5$.

In Kalilauge löste sich das Oxylacton bei gelindem Erwärmen leicht. Bei halbstündigem Kochen mit Baryumcarbonat wurde es jedoch nur unvollständig in das Baryumsalz übergeführt; beim Abkühlen schied sich ein Theil des Körpers wieder unverändert aus der Lösung aus. Baryumhydroxyd führte die wässrige Lösung desselben schnell und vollständig in das Barymsalz über.

Am besten liess sich dieses Oxylacton rein darstellen, wenn man, unmittelbar nachdem dasselbe durch Chloroform aufgenommen worden, dieses letztere wieder verdampfte und den Rückstand in einer grossen Quantität warmen Aethers löste. Der in ihm ziemlich schwer lösliche Körper schied sich dann, bei raschem Abkühlen, in kleinen, kurzen Krystallen aus, die nach mehrfach wiederholtem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel vollständig rein und farblos erhalten werden konnten.

Aus wässriger Lösung scheidet sich das Oxylacton theils in farblosen, glänzenden, festen, langen Nadeln aus, theils bei schnellem Abkühlen, wie erwähnt, in öligen Tropfen, um erst nachher krystallinisch zu erstarren.

Löst man das Oxylacton in Chloroform und giesst sorgfältig etwa die dreifache Menge Ligroin (Siedepunkt $70-90^{\circ}$) hinzu, in welchem letzterem es unlöslich ist, so bildet sich über der ersten Schicht sofort eine milchig-getrübte zweite Schicht; in dem Maasse, wie sich beide Flüssigkeiten langsam miteinander mischen, scheiden sich dann ganz allmählich prachtvolle, glänzende, feste, lange Nadeln aus, die mitunter $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge erreichten.

In Schwefelkohlenstoff ist dieser Körper unlöslich; in Alkohol und Benzol löst er sich leicht.

Zu drei Verbrennungen wurde die Substanz erst aus Aether und dann aus Chloroform und Ligroin verschiedentlich umkrystallisirt:

I. 0.1275 g Substanz lieferten 0.2852 g Kohlensäure und 0.0595 g Wasser.
 II. 0.1466 » » » 0.3272 » » » 0.0696 » »
 III. 0.1731 » » » 0.3858 » » » 0.0794 » »

| | Gefunden | | | Ber. für $C_{12}H_{12}O_5$ |
|---|----------|-------|-------|----------------------------|
| | I. | II. | III. | |
| C | 61.00 | 60.87 | 60.79 | 61.02 pCt. |
| H | 5.18 | 5.27 | 5.11 | 5.09 » |

Die für diesen lactonartigen Körper sich ergebende Formel $C_{12}H_{12}O_5$ liess für die entsprechende freie Säure auf die Formel $C_{12}H_{14}O_6$ schliessen, was durch eine weiter unten anzuführende Verbrennung, sowie durch die Analysen der entsprechenden Salze bestätigt wurde. Letztere Formel ist um 2 Sauerstoffatome reicher als die den Hydro-piperinsäuren entsprechende gesättigte Piperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_4$; somit ist sie als eine Dioxypiperhydronsäure zu betrachten und möge das ihr entsprechende Lacton als Oxpiperhydrolacton¹⁾ bezeichnet werden.

Brom reagirt auf das in Chloroform gelöste Oxylacton unter Entwicklung von Bromwasserstoff und unter Ausscheidung eines in glänzenden Nadeln krystallisirenden Productes, welches nicht näher untersucht worden ist.

Dioxypiperhydronsäure vom Schmelzpunkt 123° ,
 $C_{12}H_{14}O_6$.

Die Darstellung der freien Säure gelang mir auf folgende Weise. Es wurde reines Oxpiperhydrolacton in einer kleinen Quantität concentrirter Kalilauge bei gelindem Erwärmen gelöst, darauf mittelst Kältemischung die Lösung nahezu bis zum Gefrierpunkt abgekühlt und mit Schwefelsäure (in ganz geringem Ueberschusse) versetzt. Nach wenigen Minuten begann bei fortgesetzter Abkühlung die Bildung äusserst feiner, weisser Krystalle; dieselben wurden sofort auf dem Filter von der Mutterlauge getrennt und noch einige Mal mit kaltem Wasser ausgewaschen; ein beträchtlicher Theil der sehr leicht löslichen Substanz pflegte hierbei in Lösung zu gehen. Die krystallinische Substanz wurde sodann in einer möglichst kleinen Menge lauwarmen Wassers gelöst und unter gleich darauf folgender abermaliger starker Abkühlung mit Kältemischung wieder auskrystallisirt. Mit Wasser ausgewaschen und hierauf an der Luft getrocknet, schmolz die so gewonnene Säure bei 123° .

Elementaranalyse:

0.1981 g Substanz lieferten 0.4118 g Kohlensäure und 0.1009 g Wasser.

¹⁾ Das entsprechende »Piperhydrolacton« ist von Weinstein (Ann. Chem. Pharm. 227, 38) dargestellt worden.

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{14}O_6$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 56.69 | 56.69 pCt. |
| H | 5.66 | 5.51 » |

Baryumsalz, $(C_{12}H_{13}O_6)_2 Ba$. Löst man das Oxypiperhydrolacton in heissem Wasser, fügt Baryumhydroxyd bis zum Eintritt alkalischer Reaction hinzu und fällt den Ueberschuss durch Einleiten von Kohlensäure aus, so erhält man, nach dem Behandeln mit recht viel siedendem Wasser, das sehr schwer lösliche Baryumsalz der Dioxypiperhydronsäure gelöst; dampft man darauf die Lösung etwas ein, so scheidet sich beim Abkühlen das Salz in weissen, kugelförmigen Körnern aus, die sich entweder zu charakteristischen, rosettenartigen Aggregaten vereinigen oder tafelförmig aneinanderlegen. Das lufttrockene Salz verlor, auf 140° erhitzt, nicht an Gewicht.

Analyse:

- I. 0.2175 g des Salzes gaben 0.0786 g Baryumsulfat.
 II. 0.2045 g des Salzes gaben 0.0740 g Baryumsulfat.

| | Gefunden | | Ber. für $(C_{12}H_{13}O_6)_2 Ba$ |
|----|----------|-------|-----------------------------------|
| | I. | II. | |
| Ba | 21.25 | 21.28 | 21.31 pCt. |

Silbersalz, $(C_{12}H_{13}O_6) Ag$. Versetzt man das in heissem Wasser gelöste Baryumsalz mit Silbernitrat, so scheiden sich beim Abkühlen Bündel von farblosen, glänzenden, feinen Nadeln aus, die sich nach einiger Zeit bräunlich färben. In heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung nochmals gelöst und dann filtrirt, krystallisirte das Salz beim Abkühlen farblos aus und wurde alsbald zur Analyse verwendet.

0.1842 g des Salzes lieferten 0.0551 g Silber.

| | Gefunden | Ber. für $(C_{12}H_{13}O_6) Ag$ |
|----|----------|---------------------------------|
| Ag | 29.91 | 29.92 pCt. |

Lufttrockene Dioxypiperhydronsäure verlor weder bei 90° , noch im Exsiccator (während zweier Tage) an Gewicht und behielt den Schmelzpunkt 123° bei. Wurde die Säure dagegen auf einem Uhrglase vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, so spaltete sich sofort Wasser ab und das wieder krystallinisch erstarrte Product zeigte den constanten Schmelzpunkt 104.5° . Demnach findet hierbei eine glatte Umwandlung in Oxylacton statt.

Wurde einerseits Dioxypiperhydronsäure, andererseits Oxypiperhydrolacton anhaltend mit viel Wasser gekocht, so änderte sich nach und nach beiderseits der Schmelzpunkt und liess sich schliesslich nicht mehr in engeren Grenzen fixiren (derselbe wurde von Zeit zu Zeit nach Eindampfen der Lösungen und hierauf erfolgtem krystallinischen Erstarren des Productes bestimmt). Die Lösung der Dioxy-

säure reagirte nach 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen noch stark sauer¹⁾, während die Lösung des Oxylactons im Laufe der ersten Stunde noch neutral reagirte, nach 2 stündigem Kochen aber ganz schwach sauer und nach 3 $\frac{1}{2}$ stündigem deutlich sauer. Es ist klar, dass hierbei in ersterem Falle die Säure zum Theil und ganz allmählich in das Lacton und in dem letzteren Falle das Lacton ebenso in die Säure übergeht, und darf wohl angenommen werden, dass sich schliesslich in beiden Fällen bei fortgesetztem Kochen zwischen Säure und Lacton ein Gleichgewichtszustand herzustellen pflegt, wie solcher bereits für andere Lactone nachgewiesen ist.

Löst man Dioxypiperhydronsäure in Wasser, setzt einige wenige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, so findet man am nächsten Tage schöne Krystalle von Oxypiperhydrolyacton ausgeschieden. Zusatz einer grösseren Menge Säure und gleichzeitiges Erhitzen der Lösung beschleunigt diese Umwandlung, indem in diesem Falle bereits sofort nach dem Abkühlen Oxylacton in schönen Krystallen ausgeschieden wird.

II. Oxydation der β -Hydropiperinsäure.

Ein Theil der α -Säure wurde, nach Buri, durch mehrtägiges Erhitzen mit 10 procentiger Natronlauge in die β -Säure übergeführt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die zur Untersuchung verwendete β -Säure schmolz bei 131°.

Die Oxydation dieser Säure wurde in ähnlicher Weise wie die der α -Säure ausgeführt. Auf je 1 Theil β -Säure wurden je 2 und je 1.5 Theile Kaliumpermanganat in 2 procentiger wässriger Lösung verwendet. Ferner kamen auf ein Gramm Säure 50 ccm Wasser und soviel Natriumcarbonat, dass die Lösung ganz schwach alkalisch reagirte. Die Operation selbst wurde mit derselben Vorsicht, unter beständigem Abkühlen, durchgeführt. Aus der vom Manganniederschlag abfiltrirten, goldgelben, nach Piperonal riechenden Flüssigkeit wurde, nach starkem Eindampfen derselben, durch Salzsäure desgleichen ein harzig-öliges, hernach erstarrendes Product ausgeschieden. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und das Extract mit dem bereits ausgeschiedenen harzigen Product vereinigt. Hierauf folgte Behandlung mit Chloroform.

Der in Chloroform unlösliche Rückstand wurde von Aether nur ganz allmählich, nach langem Erwärmen mit einer sehr grossen

¹⁾ Wesentlich verschieden verhält sich die entsprechende von Weinstein (Ann. Chem. Pharm. 227, 40) dargestellte Monoxypiperhydronsäure, welche letztere bereits nach viertelstündigem Sieden vollständig, bis zu neutraler Reaction, zersetzt worden war.

Quantität desselben, gelöst. Dampfte man dann den Aether ein wenig ab, so schieden sich beim Abkühlen Krystalle einer Säure vom Schmelzpunkt 165° aus.

Der durch Chloroform gelöste Theil der harzigen Ausscheidung enthielt ebenfalls eine Säure, deren Isolirung grössere Schwierigkeiten machte: durch Umkrystallisiren der freien Säure oder des Calciumsalzes aus Wasser oder verdünntem Alkohol konnte sie nicht vollständig gereinigt werden. Die Säure wurde daher in möglichst wenig Aether, von dem sie äusserst leicht aufgenommen wird, gelöst und durch Filtriren von dem fast ebenso leicht löslichen unbedeutenden Rückstand getrennt; diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Sodann wurde die Säure durch Kochen mit kohlensaurem Calcium in das betreffende Salz übergeführt und dieses, trocken zerrieben, mehrfach mit Aether ausgezogen; das in letzterem sehr leicht lösliche Piperonal wurde hierdurch entfernt. Die durch Salzsäure wieder freigemachte Säure wurde dann in heissem bei $70-90^{\circ}$ übergehendem Ligroin gelöst, worauf sie sich beim Abkühlen in Krystallen vom Schmelzpunkt 85° ausschied.

Bei dem Mengenverhältniss von 1 Theil der β -Säure zu 2 Theilen Kaliumpermanganat trat weder die bei 165° schmelzende, noch die bei 85° schmelzende Säure in besonders überwiegender Menge auf; beim Verhältniss von 1:1.5 hatte sich dagegen die erstere Säure ohne Vergleich weit reichlicher als die letztere gebildet.

Durch die in Folgendem mitgetheilten Untersuchungen wurde die eine Säure (Schmelzpunkt 165°) ebenfalls als eine Dioxypiperhydronsäure erkannt, während sich die andere Säure (Schmelzpunkt 85°) als Methylenhydrokaffeesäure erwies.

Dioxypiperhydronsäure vom Schmelzpunkt 165° , $C_{12}H_{14}O_6$.

Diese Säure ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Chloroform, sowie in kaltem Wasser und in Aether sehr schwer oder unlöslich, in Alkohol und heissem Wasser dagegen leicht löslich.

Aus Aether nochmals umkrystallisirt wurde sie in strahlenförmig gruppirten, vollständig farblosen, festen Nadeln erhalten und zur Analyse verwendet:

I. 0.1916 g Substanz lieferten 0.3972 g Kohlensäure und 0.0956 g Wasser.
II. 0.1685 g " " 0.3496 g " " 0.0839 g "

| | Gefunden | | Ber. für $C_{12}H_{14}O_6$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 56.54 | 56.59 | 56.69 pCt. |
| H | 5.54 | 5.53 | 5.51 " |

Calciumsalz, $(C_{12}H_{13}O_6)_2Ca + H_2O$. Dieses Salz wurde durch Kochen der in Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Calcium er-

halten und scheidet sich beim Abkühlen der filtrirten Lösung in kleinen, kugelförmigen Körnern aus, die sich mitunter zu rosettenartigen Aggregaten vereinigen.

Analyse:

I. 0.2158 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 140° erhitzt 0.0067 g Krystallwasser und gaben 0.0516 g Calciumsulfat.

II. 0.2097 g des Salzes verloren 0.0067 g Wasser und gaben 0.0503 g Calciumsulfat.

| | Gefunden | | Ber. für $(C_{12}H_{13}O_6)_2Ca + H_2O$ |
|------------------|----------|------|---|
| | I. | II. | |
| H ₂ O | 3.11 | 3.19 | 3.19 pCt. |
| Ca | 7.27 | 7.29 | 7.33 » |

(im wasserfreien Salz)

Silbersalz, $(C_{12}H_{13}O_6)Ag$. Wird eine Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitrat versetzt, so fällt sofort ein voluminöser weisser Niederschlag aus, welcher sich in siedendem Wasser ohne Zersetzung löst; beim Abkühlen krystallisiren dann farblose, glänzende, feine Schuppen aus.

Analyse:

0.2410 g des Salzes gaben 0.0721 g Silber.

| | Gefunden | Ber. für $(C_{12}H_{13}O_6)Ag$ |
|----|----------|--------------------------------|
| Ag | 29.92 | 29.92 pCt. |

Diese Analysen lassen nicht daran zweifeln, dass die beschriebene Säure gleichfalls eine Dioxypiperhydronsäure ist, die sich aber von der mit ihr isomeren, aus α -Hydropiperinsäure dargestellten, in ihren Eigenschaften und Salzen wesentlich unterscheidet.

Methylenhydrokaffeesäure (Piperopropionsäure)

vom Schmelzpunkt 85°, $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} > CH_2$
 $CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

In kaltem Wasser und Ligroin ist diese Säure schwer löslich, in heissem Wasser und Ligroin leichter, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Aether ebenfalls leicht löslich.

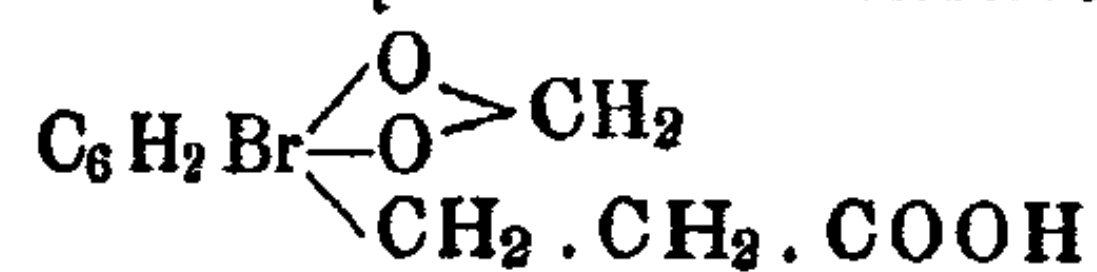
Aus Ligroin (Schmelzpunkt 70—90°) nochmals umkrystallisirt, wurde sie in farblosen, feinen Nadeln erhalten und zur Analyse verwendet:

I. 0.2025 g Substanz lieferten 0.4587 g Kohlensäure und 0.0947 g Wasser.

II. 0.2093 g » » 0.4746 g. » » 0.0972 g »

| | Gefunden | | Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 61.78 | 61.84 | 61.86 pCt. |
| H | 5.19 | 5.16 | 5.15 » |

Hieraus ist ersichtlich, dass diese Säure identisch ist mit der von Lorenz¹⁾ durch Reduction von Methylenkaffeesäure mittelst Natriumamalgam dargestellten Methylenhydrokaffeesäure oder Methylenoxyphenylpropionsäure, für welche übrigens Lorenz den Schmelzpunkt einen Grad niedriger (84°) angiebt. Das als Brompiperpropionsäure beschriebene Bromsubstitutionsproduct ebenderselben Säure



ist von Weinstein²⁾ bei der Oxydation von Brom- β -hydropiperinsäure mit Kaliumpermanganat erhalten worden.

Zur Vervollständigung unserer Kenntniss dieser Säure wurden noch zwei Salze untersucht.

Calciumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$.

Die wässrige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Calcium gekocht und nach dem Filtriren bis zu einem sehr geringen Volumen eingedampft, worauf beim Abkühlen das Salz sich in weissen, feinen Federkrystallen ausscheidet, die in warmem Wasser äusserst leicht und in kaltem nur wenig schwerer löslich sind.

Analyse:

0.2172 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 120° erhitzt 0.0100 g Krystallwasser und lieferten 0.0658 g Calciumsulfat.

| | Gefunden | Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ |
|------------------|----------|--|
| H ₂ O | 4.60 | 4.05 pCt. |
| Ca | 9.34 | 9.39 » |

(in wasserfreiem Salz.)

Silbersalz $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)\text{Ag}$. Eine Lösung des Calciumsalzes gab mit Silbernitrat einen voluminösen Niederschlag, der sich in heissem Wasser unzerstört löste; beim Abkühlen schieden sich farblose, feine Federkrystalle aus.

Analyse:

0.2367 g des Salzes gaben 0.0847 g Silber.

| | Gefunden | Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)\text{Ag}$ |
|----|----------|---|
| Ag | 35.78 | 35.88 pCt. |

Was die mitgetheilten Oxydationserscheinungen betrifft, so lässt sich die Bildung der beiden Dioxypiperhydronsäuren (bezw. des entsprechenden Oxylactons) dadurch erklären, dass sich an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome der Hydropiperinsäuren zunächst ein

¹⁾ Diese Berichte XIII, 758.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 45.

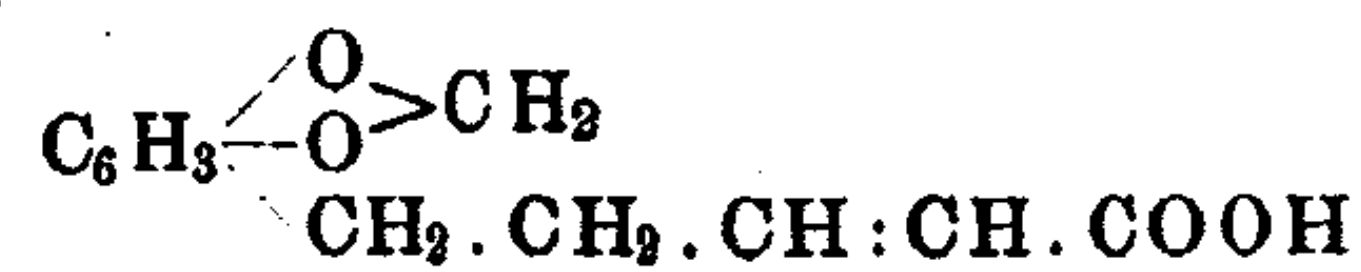
Sauerstoffatom und unmittelbar darauf an derselben Stelle noch ein Wassermolekül angelagert hat: $C_{12}H_{12}O_4 + O + H_2O = C_{12}H_{14}O_6$.

Für die Seitenketten der Benzolderivate dürfte ein derartiger Oxydationsprocess noch nicht beobachtet worden sein¹⁾.

Die Bildung der Methylenhydrokaffeesäure lässt sich in der Weise auslegen, dass die Seitenkette der ungesättigten Säure eine Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung erfahren hat; ein solcher Vorgang wurde von Prof. Fittig a priori erwartet und ist eine Analogie mit der erwähnten Bildung von Brompiperpropionsäure unverkennbar²⁾.

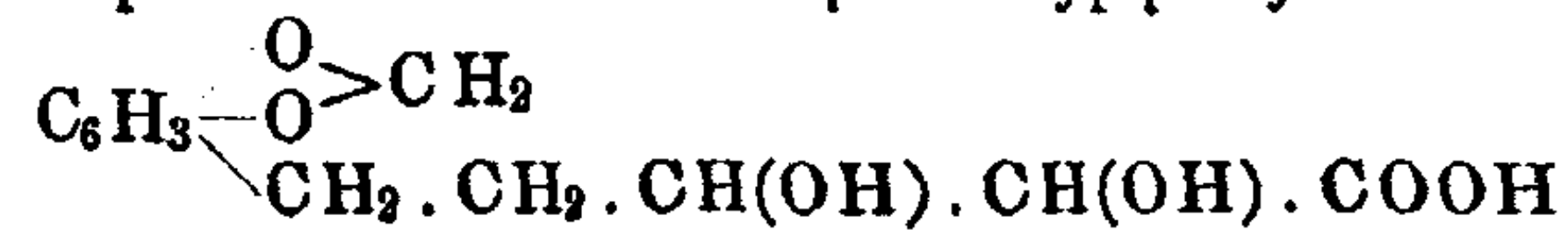
Da ferner auch die Bildung der Dioxysäuren darauf hinweist, dass der Oxydationsprocess speciell an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen stattgefunden hat, so dürfte es, wie mir scheint, nahe liegen, die entsprechende Dioxypiperhydronsäure (vom Schmp. 165°) gewissermassen als ein intermediäres Oxydationsproduct zu betrachten, dessen Bildung der Spaltung der Seitenkette vorausgegangen ist.

Aus dem Mitgetheilten, sowie aus dem Umstande, dass die Dioxypiperhydronsäure vom Schmelzpunkt 165° kein Oxylacton bildet, geht deutlich hervor, dass in der β -Hydropiperinsäure die doppelte Bindung nur zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom (vom Benzolkern an gerechnet) stattfinden kann und unterliegt somit deren Constitutionsformel



kaum noch einem Zweifel.

Von dieser Formel ausgehend muss die entsprechende Dioxysäure vom Schmelzpunkt 165° als eine α - β -Dioxypiperhydronsäure



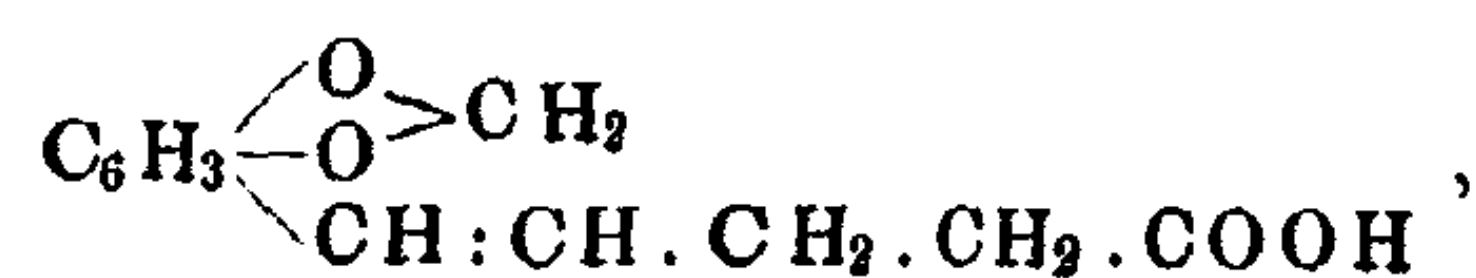
bezeichnet werden.

¹⁾ In der Fettreihe sind mehrere Fälle einer analogen Bildung von Dioxysäuren bekannt. Diesbezüglich möge hier auf die Bildung von Traubensäure bei der Oxydation von Fumarsäure (Tanatar, Diese Berichte XII, 2293; XIII, 2150) und auf die Bildung von Dioxycaprinsäure bei der Oxydation von Methyläthylacrolein (Lieben u. Zeisel, Monatshefte IV, 69) hingewiesen werden.

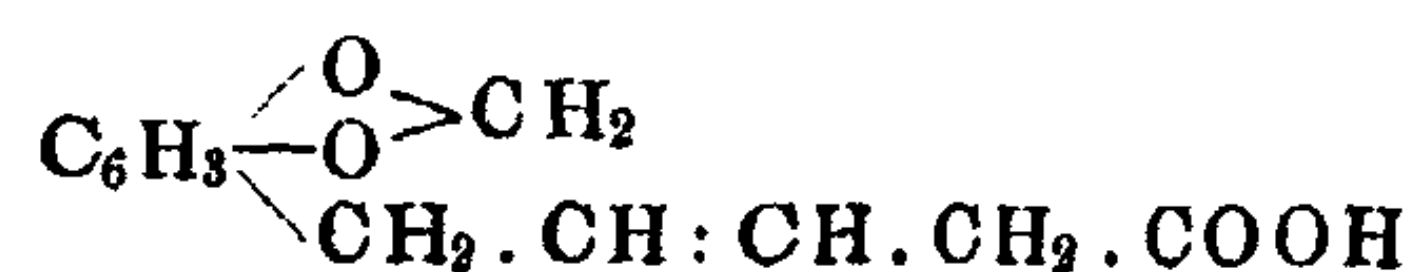
Während vorliegende, bereits 1884 begonnenen Versuche ausgeführt wurden, ist auch von A. Saytzev (*J* XVII, 417), sowie von M., K. und A. Saytzev (*J* XVIII, 328) darüber Mittheilung gemacht worden, dass eine Anlagerung von $O + H_2O$ bei der Oxydation der »gewöhnlichen« und der »festen« Oleinsäure, sowie der Elaidinsäure (unter Bildung isomerer Dioxystearinsäuren) stattfindet.

²⁾ Auch an die in gewisser Beziehung ähnliche Bildungsweise von Acetalphahomovanillinsäure bei der Oxydation von Aceteugenol möge hier erinnert werden.

Bezüglich der α -Hydropiperinsäure zeigt die glatte Bildung des Oxypiperhydrolactons abermals, dass dem einen doppelt gebundenen Kohlenstoffatom der Seitenkette die γ -Stellung zukommen muss. Die Stellung des anderen doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms dürfte jedoch noch immer einigermaßen hypothetisch bleiben, da eine dergleichen erwartete unvollständige Aboxydation der Seitenkette in diesem Falle nicht erzielt werden konnte. Dieses letztere negative Resultat, für sich allein betrachtet, schliesst zwar, wie mir scheint, die Möglichkeit nicht aus, dass in der α -Hydropiperinsäure die doppelte Bindung entsprechend der Constitution der Piperinsäure stattfindet, nämlich



indem für diesen Fall eine partielle Aboxydation überhaupt nicht vorausgesetzt werden darf; da indess für eine solche Structur ein directer Beweis vollständig fehlt, anderseits aber nicht ohne Grund von Fittig¹⁾ für die α -Hydropiperinsäure bisher die Formel

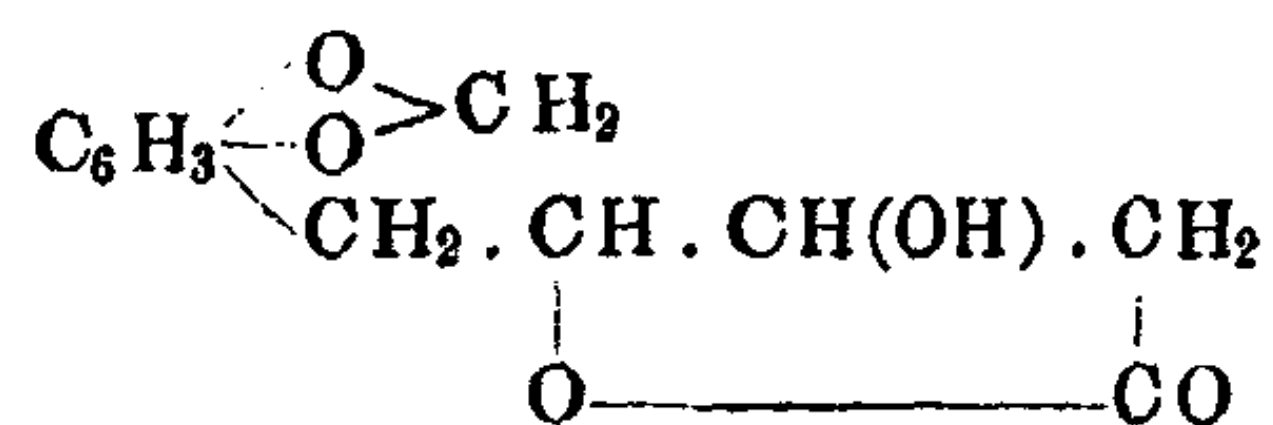


bevorzugt worden ist, so mag es vielleicht zweckmässiger sein, auch jetzt an eben dieser letzteren Formel festzuhalten.

Unter Beibehaltung dieser Formel würde die entsprechende Dioxysäure vom Schmelzpunkt 123° als eine β - γ -Dioxypiperhydronsäure



zu charakterisiren sein und wäre dem Oxypiperhydrolacton die Formel



zuzuschreiben.

Vorstehende Versuche wurden im Universitätslaboratorium zu Strassburg in Angriff genommen und sind später in St. Petersburg

¹⁾ Wenn das direct in das Benzol eingetretene Kohlenstoffatom noch fähig wäre Brom aufzunehmen, so müsste sich, nach Fittig und Mielek (Ann. Chem. Pharm. 172, 162), das Dibromid des (α -)Hydropiperinsäure beim Erhitzen mit Basen ebenso unter Bildung von Piperonal spalten, wie dies beim Piperinsäuretetrabromid der Fall ist.

im Laboratorium der Universität und der K. Akademie der Wissenschaften weitergeführt worden.

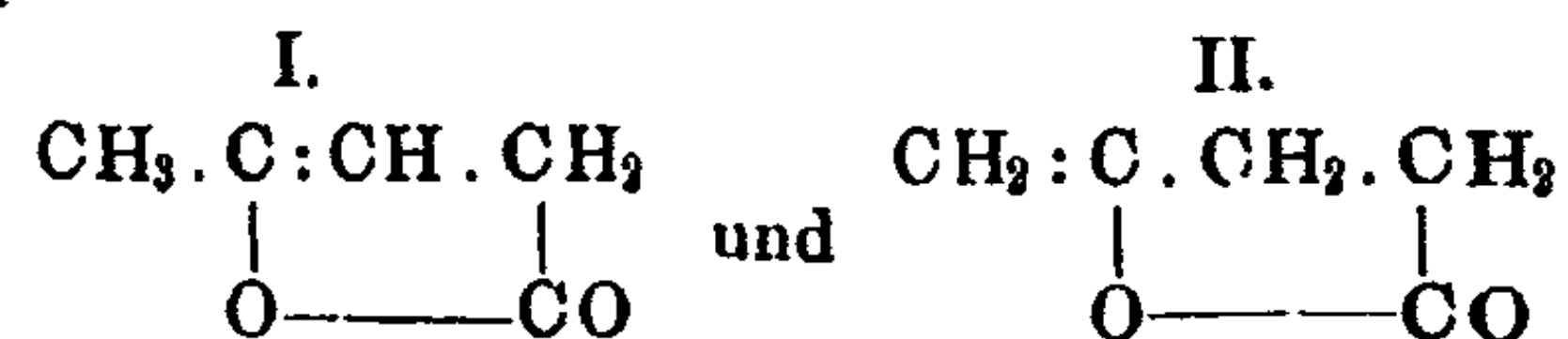
Versuche in gleicher Weise mit anderen ungesättigten Säuren werden, wie mir von Hrn. Prof. Fittig mitgeteilt worden ist, gegenwärtig in dessen Laboratorium vorgenommen.

92. Ludwig Wolff: Ueber β -Bromlävulinsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.)

(Eingegangen am 18. Februar.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgeteilt¹⁾, dass die Lävulinsäure bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in zwei ungesättigte, metamere Lactone, α - und β -Angelicalacton, übergeht, für welche die Constitution



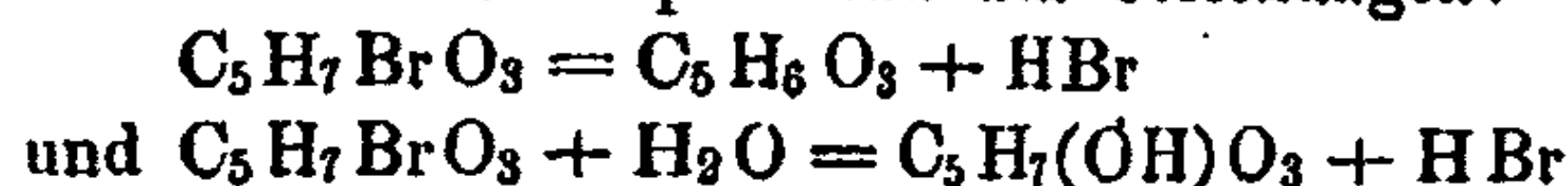
abgeleitet wurde; es blieb jedoch unbestimmt, welche der beiden Formeln dem α - resp. β -Lacton zukommt. Diese Frage lässt sich nun lösen, sobald die Stellung des Broms in der aus α -Angelicalacton leicht erhältlichen Monobromlävulinsäure ermittelt ist, da Formel I zu einer β -, Formel II zu einer δ -Bromlävulinsäure führen muss, und ich habe deshalb das Verhalten der gebromten Säuren gegen kohlensaures Natrium, Wasser, Ammoniak und Anilin untersucht. —

Zu den Versuchen diene Bromlävulinsäure, die ich theils nach dem früher angegebenen Verfahren aus α -Angelicalactonbromür und Wasser, theils direct aus Lävulinsäure und Brom dargestellt habe, indem ich auf die einige Grad unter Null abgekühlte Lösung von 3 Theilen Lävulinsäure in 12 Theilen conc. Salzsäure sehr langsam 4 Theile Brom eintropfen liess. Nach 2—3stündigem Stehen giesst man die farblose Flüssigkeit in Wasser, filtrirt von event. gebildeter Dibromlävulinsäure ab und zieht mit Aether aus. Die hellgelb gefärbte ölige Säure erstarrt bald über Schwefelsäure und wird mehrmals aus heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 59°.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 249.

I. Verhalten gegen kohlensaures Natrium.

Bringt man die Säure mit kohlensaurer Natriumlösung im Verhältniss gleicher Moleküle zusammen, so entwickelt sich auch nach erreichter Sättigung schon bei gewöhnlicher Temperatur stets Kohlensäure, und nach 3—4 Tagen erhält man eine schwach alkalische Lösung, die nahezu alles Brom in Form von Bromnatrium enthält; rascher vollzieht sich die Umsetzung beim Erwärmen auf 60—70°, und es entstehen dabei entsprechend den Gleichungen:



zwei neue Verbindungen: die gut krystallisirte Acetacrylsäure $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$, welche der angesäuerten Flüssigkeit mittelst Aether leicht entzogen werden kann¹⁾, und eine ölige, mittelst Aether nur schwer extrahirbare Säure, die ich für Hydroxylävalinsäure halte.

1. Die Acetacrylsäure bildet in Aether und Alkohol leicht lösliche, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 125 bis 125.5°; von kaltem Wasser und Chloroform wird sie weniger leicht aufgenommen.

Das Calciumsalz $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca}$ stellt in Wasser leicht lösliche Wäzchen dar, das Silbersalz $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ag}$ krystallisirt aus heissem Wasser in sternförmig gruppirten Nadelchen, das Zinksalz $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn}$ ist amorph.

Die Säure verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, ferner mit Brom zu α - β -Dibromlävalinsäure, welche nach der Analyse die Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_3$ besitzt und mit der schon bekannten β -Dibromlävalinsäure isomer ist. Sie krystallisirt aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Benzol in weissen, starkglänzenden Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 107 bis 108° gefunden wurde; in Aether, Alkohol und heissem Benzol ist sie sehr leicht löslich, schwer in Wasser und Schwefelkohlenstoff. Durch alkalische Lösungen wird die Säure vollständig zersetzt.

2. Hydroxylävalinsäure. Neben Acetacrylsäure entsteht in überwiegender Menge eine hellgelb gefärbte, ölige, äusserst reactionsfähige Säure, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst, von den übrigen Lösungsmitteln aber nur spärlich aufgenommen wird. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer, reducirt alkalische Silberlösung und giebt beim Erwärmen mit Ammoniak die gleichen Producte wie Bromlävalinsäure (s. u.), nämlich die Base $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$ neben zwei

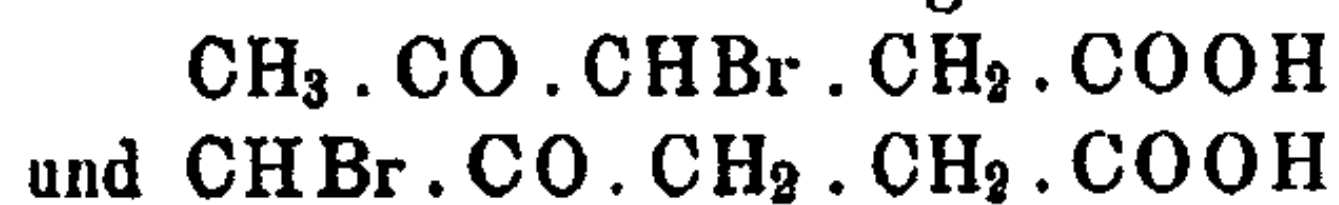
¹⁾ Die Ausbeute an Acetacrylsäure ist hierbei sehr gering und wird durch Kochen von Bromlävalinsäure mit Wasser nicht erheblich vergrössert, dagegen werden 30—40 pCt. der Theorie erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Natriumsalzes einige Minuten kocht, die beim Erkalten ausfallende Bromlävalinsäure mit kohlensaurem Natrium genau neutralisirt, wieder kocht u. s. f., bis schliesslich die Lösung alkalisch bleibt.

anderen nicht näher untersuchten Verbindungen; ähnlich wirkt Phenylhydrazin auf die Säure ein, wobei eine sauerstofffreie Base vom Schmelzpunkt 244° entsteht.

Die bis jetzt untersuchten Salze (K, Ca, Ba, Zn, Ag) sind leider sämtlich amorph und leicht zersetzlich, indem sie, wie auch die freie Säure, beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen gegen 100° unter Kohlensäureabspaltung verharzen.

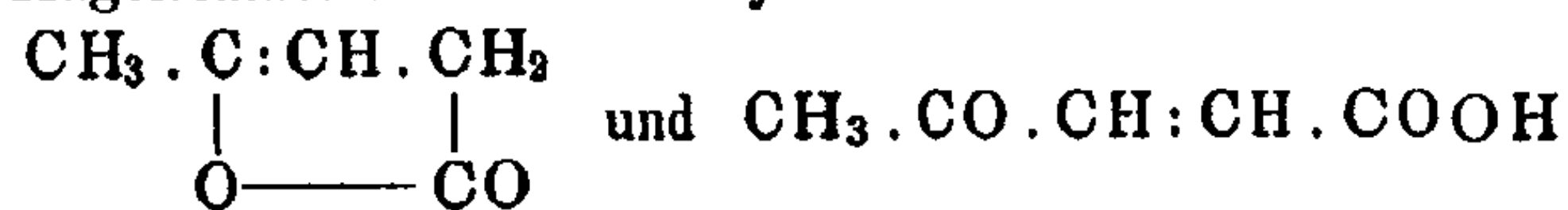
Nur das in absolutem Alkohol schwer lösliche Zinksalz $(C_5H_6(OH)O_3)_2Zn$ konnte ich bis jetzt der Analyse unterwerfen; die so gefundenen Werthe im Verein mit der Bildungsweise und den physikalischen und chemischen Eigenschaften machen es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die Säure als Hydroxylävalinsäure aufzufassen ist, doch hoffe ich noch weitere Anhaltspunkte für diese Auffassung beibringen zu können.

Aus der Bildung der Acetacrylsäure, welche durch Abspaltung von 1 Molekül Bromwasserstoff aus 1 Molekül Bromlävalinsäure entstanden und als ungesättigte Ketonsäure charakterisirt ist, ergibt sich, dass die gebromte Säure als β -Bromlävalinsäure bezeichnet werden muss, da von den für sie bisher zulässigen Formeln:



nur die erstere den Verhältnissen Rechnung trägt.¹⁾

α -Angelicalacton und Acetacrylsäure finden dann in den Formeln:



ihren richtigen Ausdruck.

II. Verhalten gegen Ammoniak.

Bei der Oxydation von Hydroxylävalinsäure mit Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung erhielt ich neben Essigsäure und anderen Producten eine Base $C_8H_{12}N_2$ vom Schmelzpunkt 86°, die jedoch, wie

¹⁾ Der von Conrad entdeckte Monobromlävalinsäureäthylester, welcher wiederholt zu synthetischen Versuchen benutzt wurde, ohne dass es gelang, die Constitution mit Sicherheit zu ermitteln, leitet sich, wie der folgende Versuch zeigt, von der β -Bromlävalinsäure ab. Beim mehrstündigen Kochen von 1 Theil des Esters mit 12 Theilen Wasser am Rückflusskühler entweicht Kohlensäure, und es entsteht eine homogene Flüssigkeit, welche die Zeretzungsproducte der β -Bromlävalinsäure: Acetacrylsäure und Hydroxylävalinsäure enthält. Unterbricht man aber die Reaction, bevor aller Ester zersetzt ist, so lassen sich aus der filtrirten Flüssigkeit hübsche Krystalle gewinnen, welche bei 59° schmelzen und alle Eigenschaften der β -Bromlävalinsäure besitzen; in letzterem Falle hat also einfach Verseifung stattgefunden.

weitere Versuche zeigten, blos der Einwirkung des Ammoniaks auf die Säure ihre Entstehung verdankt und einfacher direct aus β -Bromlävulinsäure erhalten werden kann.

Beide Säuren werden beim 6 bis 8stündigem Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak auf 110 bis 120° in gleicher Weise verändert. Als Hauptproduct entsteht, entsprechend den Gleichungen:



Die obige Base, welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und deshalb von einer nebenbei entstehenden nicht flüchtigen Base (Schmelzpunkt 202°) sowie einer stickstoffhaltigen Säure (Schmelzpunkt 154°) leicht getrennt werden kann. Die flüchtige Base ist identisch mit dem Dimethylketin, welches Gutknecht¹⁾ und Treadwell²⁾ durch Reduction von Isonitrosomethylaceton erhalten haben.

Aus heissem Wasser krystallisirt die Verbindung in längen, weissen, glänzenden Nadeln, welche nach der Analyse die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_2 + 3H_2O$ haben; dieses Hydrat schmilzt unregelmässig von 74 bis 77° unter theilweisem Verlust des Krystallwassers, besitzt wegen seiner ausserordentlichen Flüchtigkeit einen intensiven charakteristischen Geruch und verwandelt sich im Exsiccator unter Abgabe des Krystallwassers alsbald in spröde, glänzende Prismen, die sich an der Luft rasch in das Hydrat zurückverwandeln. Die wasserfreie Base schmilzt constant bei 86°, siedet ohne jede Zersetzung bei 190° und hat zufolge mehrerer Analysen und Dampfdichtebestimmungen die Formel $C_8H_{12}N_2$.

Von Aether, Alkohol u. s. w. wird sie leicht aufgenommen und giebt mit heissem Wasser völlig neutral reagirende Lösungen, die beim Erkalten gern übersättigt bleiben, um dann ganz plötzlich das Hydrat abzuscheiden.

Die Verbindung hat den Charakter einer schwachen zweisäurigen Base, welche mit verdünnten Säuren 2 Reihen sauer reagirender Salze liefert, die sich leicht dissociiren und schon mit Ammoniak zersetzt werden.

Analysirt wurden bis jetzt das salzsaure Salz $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl + 2H_2O$, welches sich in Wasser und Alkohol leicht löst und in wasserfreiem Zustande bei 91° schmilzt; diesem Salz entspricht die aus heissem Wasser in rothen, glänzenden Nadeln krystallisirende Doppelverbindung $(C_{12}H_8N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, welche beim Kochen mit Wasser sich unter Abscheidung von freier Base zersetzt.

Fällt man die salzsaure Lösung der Base direct mit Platinchlorid, so erhält man die Verbindung $C_8H_{12}N_2(HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$ in

¹⁾ Diese Berichte XII, 2291; XIII, 1116.

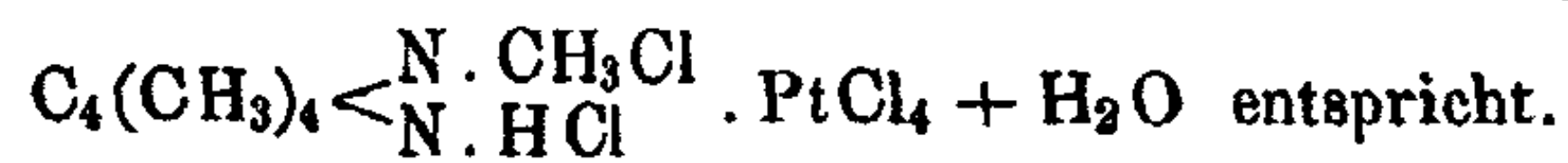
²⁾ Diese Berichte XIV, 1469.

orangeröthen, glänzenden Nadeln, die bereits Gutknecht und Treadwell in reinem Zustande unter Händen hatten.

Dass man es hier mit einer tertiären Base zu thun hat, folgt aus ihrem indifferenten Verhalten gegen salpetrige Säure und Benzoylchlorid (bei 130°), ganz besonders aber aus der leichten Bildung eines Jodürs der Ammoniumbase, wenn man die Verbindung mit Jodmethyl einige Stunden auf 100° erhitzt.

Das Jodür ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich und bildet, aus Wasser krystallisirt, hellgelbe Nüdelchen von der Formel $C_8H_{12}N_2 \cdot CH_3J + 2H_2O$, welche über Schwefelsäure in die wasserfreie, citronengelbe Verbindung übergehen; letztere schmilzt bei 216° unter Zersetzung in die Componenten.

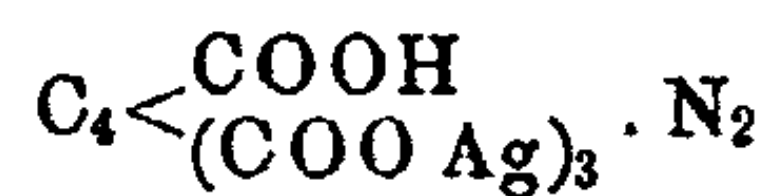
Durch Schütteln des Jodürs mit Chlorsilber wurde das Chlorid in weissen, bei circa 105° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und mit Platinchlorid ein aus heissem Wasser in orangeröthen Pyramiden krystallisirendes Platinsalz geben, dem zu folge einer Platinbestimmung die Zusammensetzung



Weitere Aufschlüsse über die Constitution des Dimethylketins wurden bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnen.

Während in saurer Lösung hauptsächlich Essigsäure, Kohlensäure und Ammoniak entstehen, verläuft die Oxydation in alkalischer Lösung viel gemässiger, und man erhält je nach den Temperatur- und Concentrationsverhältnissen verschiedene gut krystallisirte Säuren, deren Untersuchung mich gegenwärtig beschäftigt.

Bis jetzt gelang es mir, eine vierbasische Säuren in fast reinem Zustande zu isoliren, deren Zusammensetzung sich nach der Analyse des in heissem Wasser sehr schwer löslichen sauren Silbersalzes,



durch die Formel $C_4(COOH)_4N_2$ ausdrücken lässt.

Die Oxydation verlief demnach entsprechend der Gleichung:



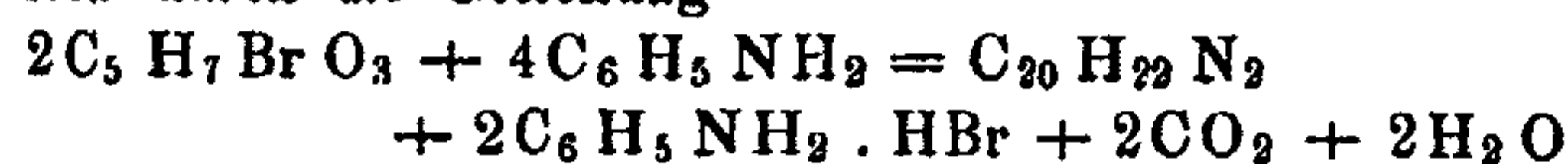
wodurch die Existenz von 4 Methylgruppen im Dimethylketin nachgewiesen ist.

III. Verhalten gegen Anilin.

Um die im vorangehenden Kapitel beschriebene Reaction zu verallgemeinern und gleichzeitig weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Reactionsverlaufs zu gewinnen, habe ich an Stelle des Ammoniaks Anilin genommen.

Erwärmt man ein Gemisch von 1 Theil Säure und 3 Theilen Anilin vorsichtig im Wasserbad und trägt Sorge, dass die Temperatur

des Productes nicht über 100° steigt, so bräunt sich die Masse unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und scheidet beim Erkalten Krystalle von bromwasserstoffsaurem Anilin und einer Base $C_{20}H_{22}N_2$ ab, deren Bildung sich durch die Gleichung



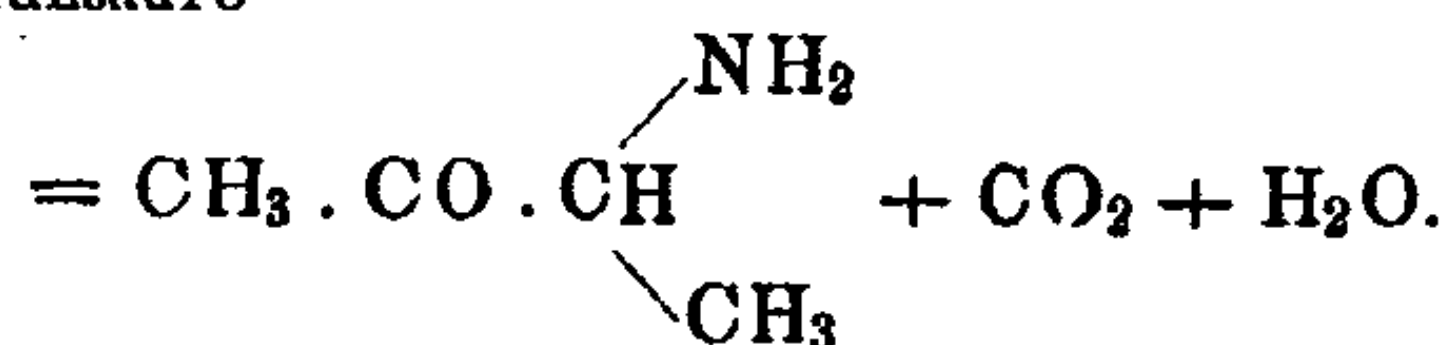
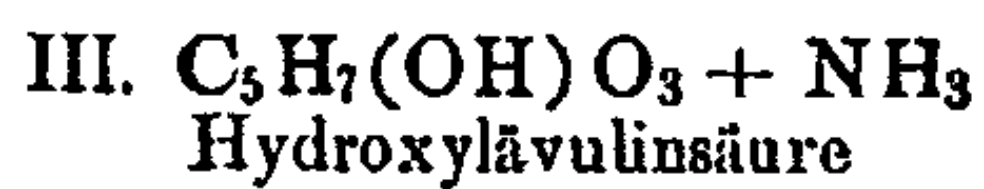
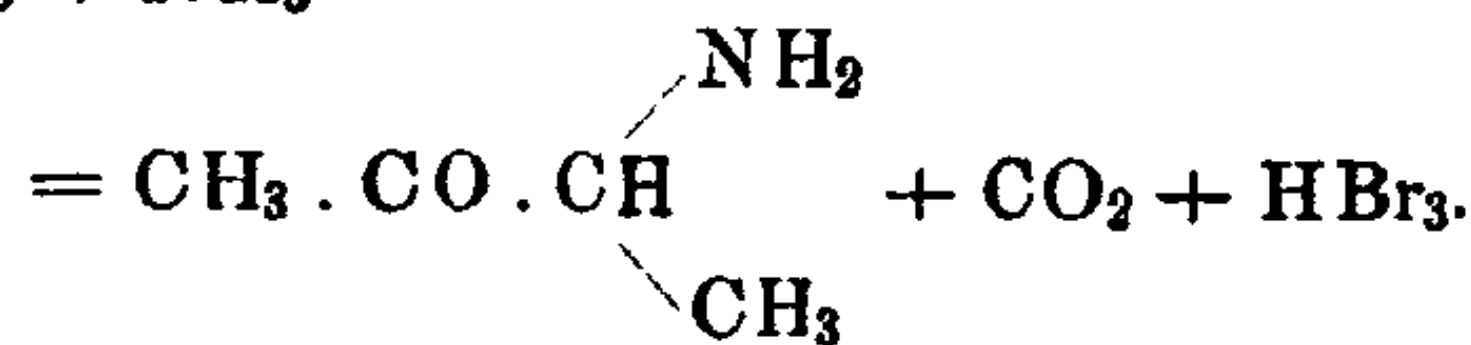
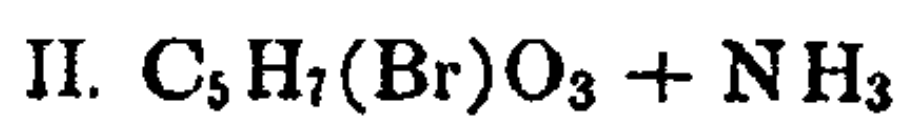
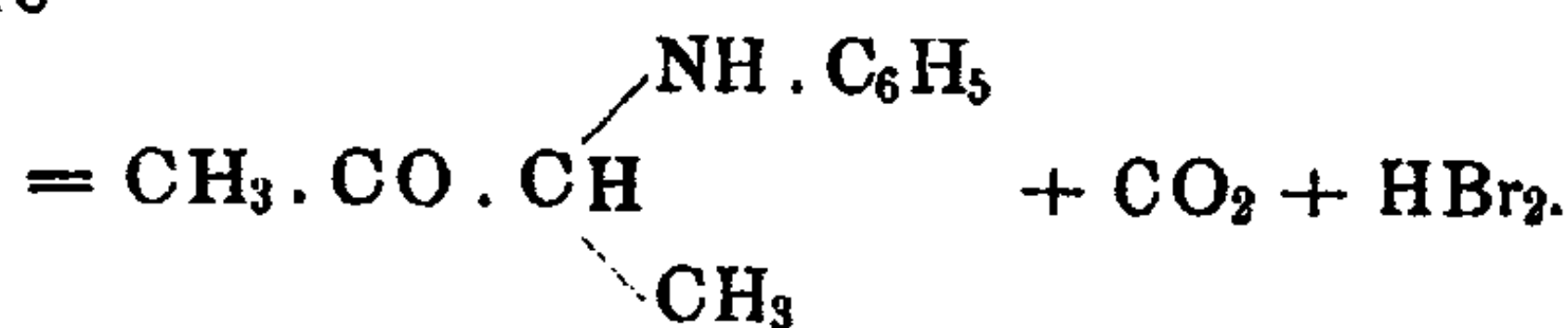
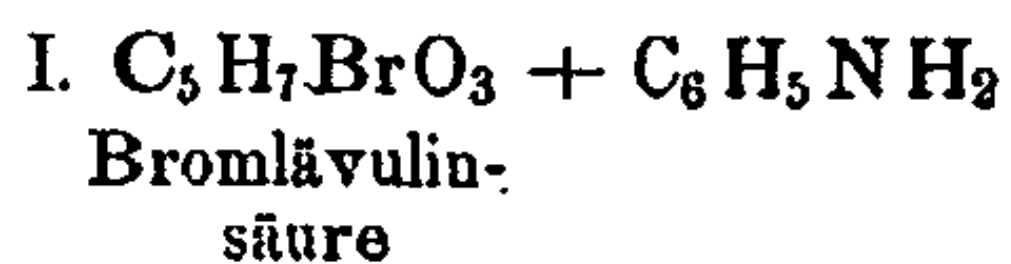
ausdrücken lässt.

Neben dieser Base, deren Ausbeute 65—75 pCt. der Theorie beträgt, entstehen noch harzige Producte und eine sehr kleine Menge einer in Nadeln krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen Verbindung, die den Geruch der Carbylamine besitzt.

Zur Isolirung der Base wird das Product mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die restirenden harzigen Krystalle mit Wasserdämpfen übergetrieben; durch 1—2maliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper in atlasglänzenden, weissen Blättern, die bei 107—108° schmelzen und sich am Lichte leicht gelb färben. Der Siedepunkt liegt bei 281°. In Aether, Chloroform und siedendem Alkohol ist die Verbindung leicht, in heissem Wasser schwer löslich, in kaltem Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure nahezu unlöslich; concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure nimmt sie zwar mit Leichtigkeit auf, doch wird sie durch Wasser unverändert ausgefällt.

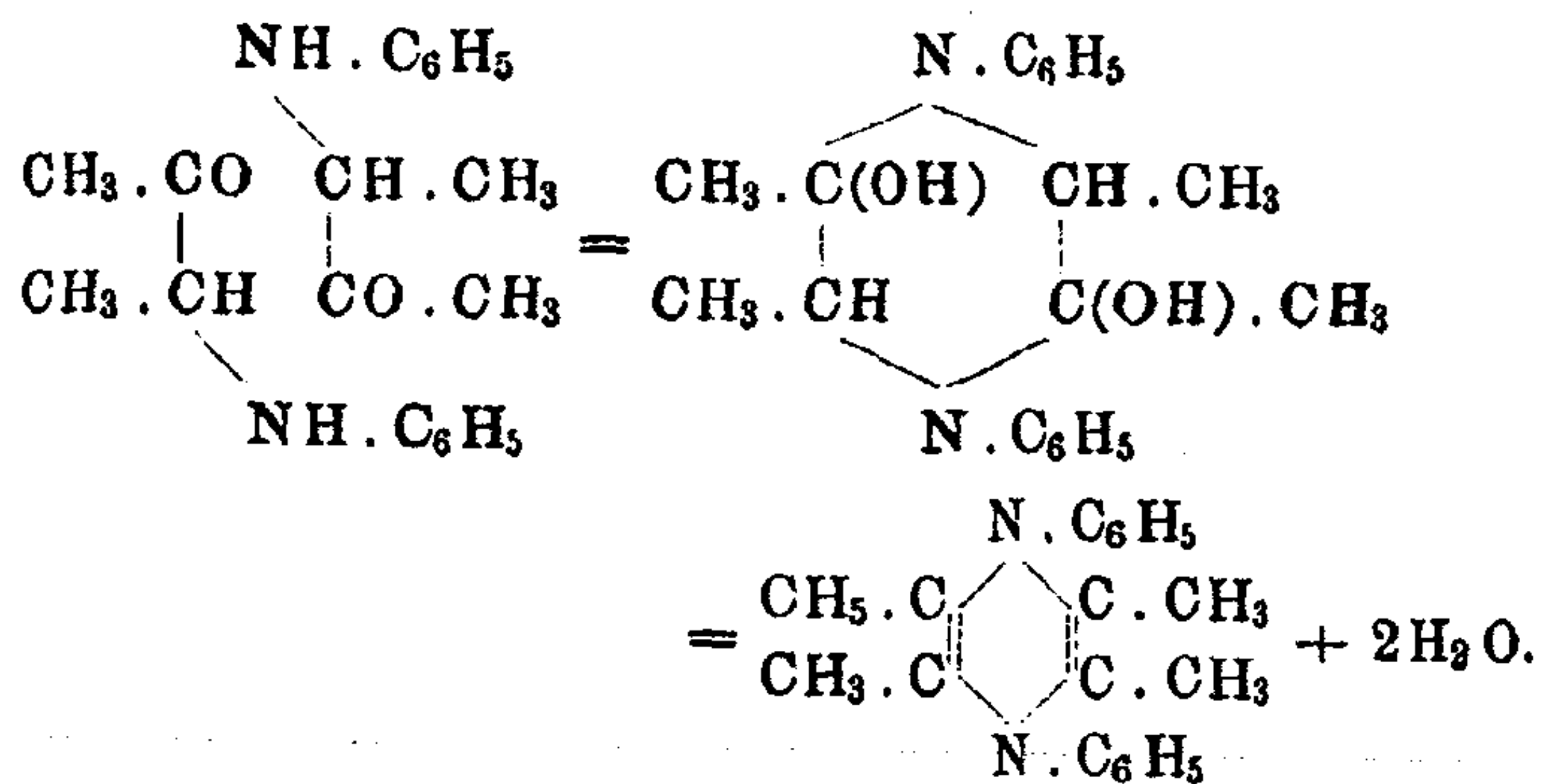
Die mitgetheilten Versuche gestatten einen Einblick in die Constitution der beschriebenen Basen, deren Bildung sich folgendermaassen veranschaulichen lässt:

1. Unter Abspaltung von Kohlensäure und Austritt von Bromwasserstoff resp. Wasser entstehen Amidoketone¹⁾:

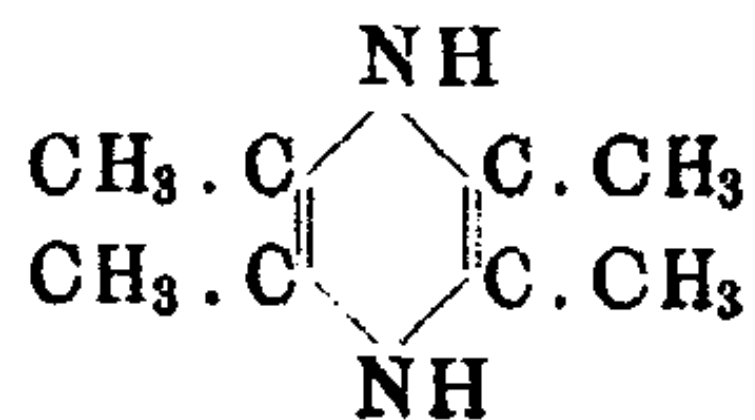


¹⁾ Vergl. Möhlan, diese Berichte XV, 2466 und Cloëz, Ann. chim. phys. (6), 9, 159.

2. Es findet Condensation zweier Moleküle dieser intermediären Producte unter Abgabe von Wasser statt:

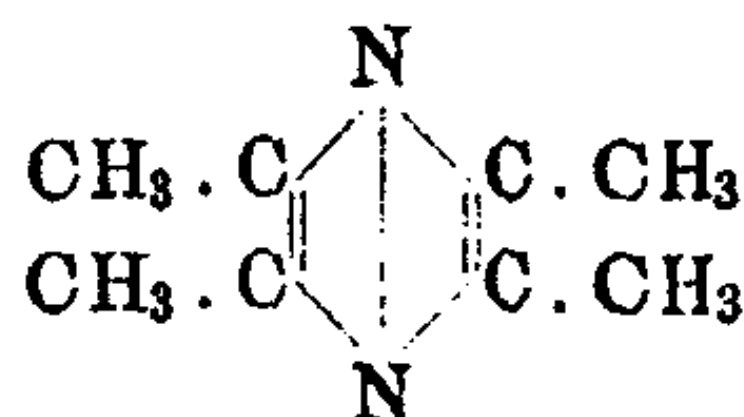


In gleicher Weise giebt auch das nach Gleichung II und III erhaltene Amidoketon einen Körper von der Formel



welcher

3. die zwei Imidwasserstoffatome abspaltet und sich in das Dimethylketin



verwandelt.

Ueber das Schicksal des austretenden Wasserstoffs vermag ich nichts bestimmtes anzugeben; offenbar wird derselbe zu weiteren Reductionen verwendet, da er weder als solcher entwickelt wird, noch dem Sauerstoff der Luft dabei eine Rolle zukommt.

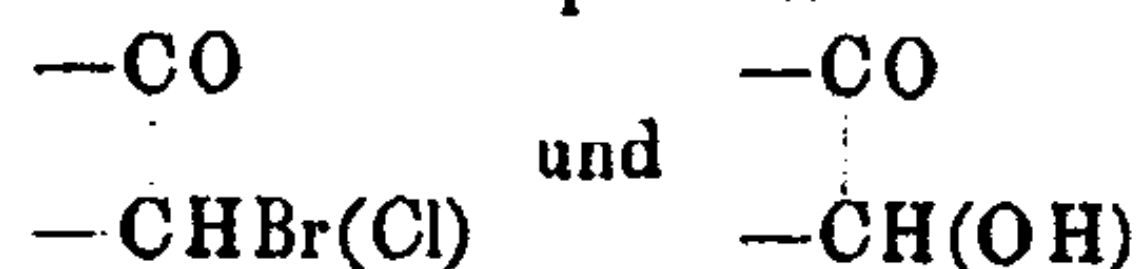
Die gegebenen Schemata tragen der tertiären Natur der Basen, der Existenz von 4 Methylgruppen, sowie der von Treadwell aufgefundenen Thatsache Rechnung, dass die Ketine Brom zu addiren vermögen; ähnliche Formeln, wie sie Wleügel¹⁾ und Oeconomides²⁾ vermuthet haben, sind mit den gefundenen Thatsachen nur schwer in Einklang zu bringen.

Die im Vorhergehenden besprochene Reaction scheint allgemeiner Natur zu sein, denn seit Jahren ist eine Anzahl, den erwähnten Basen

¹⁾ Diese Berichte XV, 1056.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2524.

homologer Verbindungen bekannt, welche der Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminbasen auf Körper mit den Gruppen



ihre Entstehung verdanken.

Es gehören hierher das aus Benzoin und Ammoniak erhaltliche Benzoinimid von Erdmann¹⁾, für das von Japp und Wilson²⁾ die Zusammensetzung $C_{28}H_{20}N_2$ festgestellt wurde, das Isoindol $C_{16}H_{12}N_2$, welches Staedel³⁾ aus Brom- und Chloracetophenon mittelst Ammoniak gewonnen hat*), ferner das Diphenyldiisoindol $C_{28}H_{22}N_2$, von Möhlau⁴⁾ aus Bromacetophenon und Anilin dargestellt, und schliesslich alle Verbindungen, die durch Reduction von Isonitrosoketonen erhalten und von V. Meyer und Treadwell mit dem Namen »Ketines« bezeichnet worden sind.

Auch diese letztere Reaction lässt sich, wie ich glaube, auf die obige zurückführen, denn die Isonitrosoketone geben bei der Reduction, ähnlich wie die Aldoxime und Acetoxime⁵⁾, offenbar zuerst Amidoketone von der allgemeinen Formel $\begin{array}{c} R_1 \cdot CO \\ | \\ R \cdot \dot{C}HNH_2 \end{array}$, welche, unter den

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 131.

²⁾ Journ. chem. Soc. 1886, 825.

³⁾ Diese Berichte XIII, 836; vergl. Treadwell und V. Meyer, diese Berichte XVI, 342.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2480.

⁵⁾ Anm. Die Bildungsweise des Isoindols, sowie die Thatsache, dass dasselbe eine tertiäre Base ist, liessen mich an der Richtigkeit der von Staedel der Base zuertheilten Formel $C_{16}H_{14}N_2$ zweifeln, ich glaubte vielmehr, dass auch hier die Reaction unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen vor sich gehen würde, so dass also dem Isoindol die Formel $C_{16}H_{12}N_2$ zukäme. Ich habe deshalb die Verbindung, welche Hr. stud. Röders aus Bromacetophenon und alkoholischem Ammoniak dargestellt hat, der Analyse unterworfen und meine Ansicht bestätigt gefunden.

Das Material bildete hellgelbe, breite, starkglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 196° (corr.); zur Analyse I und II war dasselbe wiederholt aus conc. Salzsäure, zur Analyse III mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt worden.

I. 0.2286 g gaben 0.1072 Wasser und 0.6914 Kohlensäure.

II. 0.2172 g gaben 23.3 ccm Stickstoff bei 17° und 745.5 mm Druck.

III. 0.2148 g gaben 0.1007 Wasser und 0.6514 Kohlensäure.

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|---|-----------------------|-----------------------|----------|-------|-------|
| | für $C_{16}H_{14}N_2$ | für $C_{16}H_{12}N_2$ | I. | II. | III. |
| C | 82.05 | 82.75 | 82.80 | — | 82.68 |
| H | 5.98 | 5.17 | 5.20 | — | 5.21 |
| N | 11.96 | 12.07 | — | 12.20 | — |

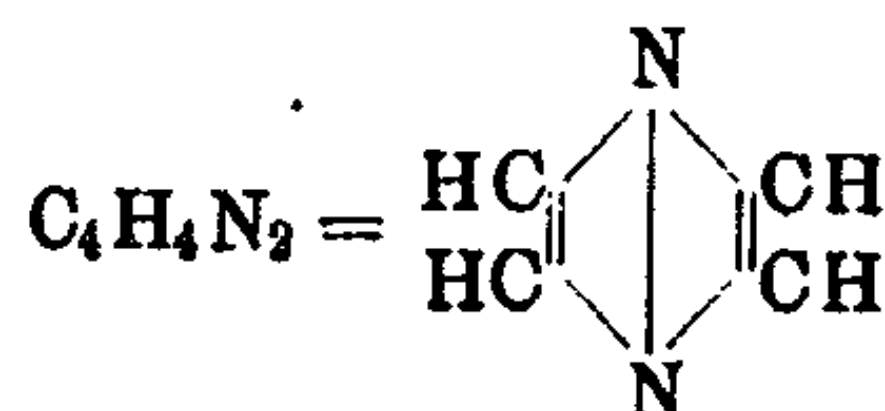
⁵⁾ Goldschmidt, diese Berichte XIX, 3232.

gegebenen Bedingungen unbeständig, die beschriebene Condensation erleiden.

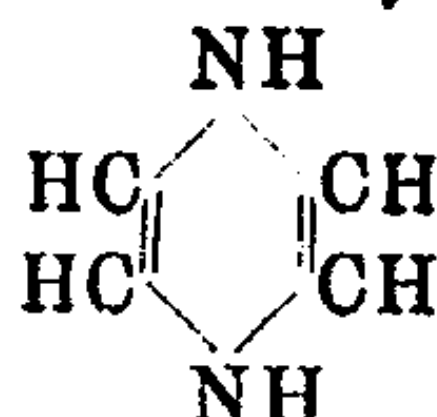
Bezüglich der Nomenclatur erlaube ich mir schliesslich noch eine Bemerkung.

Es erscheint mir zweckmässig, die bisher unter den verschiedensten Namen beschriebenen Verbindungen, deren Zusammengehörigkeit ausser Zweifel steht, einheitlich zusammenzufassen und auf die Muttersubstanz, die Base $C_4H_4N_2$, zu beziehen; für letztere den Namen Ketin einzuführen, halte ich nicht für vortheilhaft, weil diese Bezeichnung bisher dem Dimethylsubstitutionsproduct angehörte, also eine Aenderung doch vorgenommen werden müsste, die überdies leicht zu Verwechslungen führen könnte.

Ich erlaube mir daher für die Base



den Namen Pyrazin in Vorschlag zu bringen, der die Beziehungen zum Pyridin und zu den Azinen (Chinoxalin und Phenazin) zum Ausdruck bringen soll; die mittelst primärer Basen erhältlichen Körper würden dann als Substitutionsproducte des Dihydropyrazins



aufzufassen sein.

Bei Benutzung dieser Nomenclatur ergeben sich für die bis jetzt bekannten Verbindungen folgende Namen.

| | | |
|--|--|--|
| $C_4H_2(CH_3)_2N_2$ Dimethylpyrazin (Ketin). | $C_4H_2(C_6H_5)_2N_2$ Diphenylpyrazin (Isoindol). | $C_4(CH_3)_4N_2$ Tetramethylpyrazin (Dimethylketin). |
| $C_4\left\langle \begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ (CH_3)_2 \end{array} \right\rangle N_2$ Dimethyldiäthylpyrazin (Diäthylketin). | $C_4\left\langle \begin{array}{c} (C_3H_7)_2 \\ (CH_3)_2 \end{array} \right\rangle N_2$ Dimethyldipropylpyrazin (Dipropylketin). | $C_4\left\langle \begin{array}{c} (C_4H_9)_2 \\ (CH_3)_2 \end{array} \right\rangle N_2$ Dimethyldibutylpyrazin (Dibutylketin). |
| $C_4(C_6H_5)_4N_2$ Tetraphenylpyrazin (Benzoïnimid) (Ditolanazotid). | $C_4\left\langle \begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ (COOH)_2 \end{array} \right\rangle N_2$ Dimethylpyrazindicarbonsäure (Ketindicarbonsäure). | |
| $C_4H_2(C_6H_5)_2(N \cdot C_6H_5)_2$ Tetraphenyldihydropyrazin (Diphenyldiisindol). | $C_4(CH_3)_4(NC_6H_5)_2$ Tetramethyldiphenyldihydropyrazin. | |

Strassburg, den 10. Februar 1887.

98. Eug. Leilmann und Carl Schleich: Ueber nitrobenzylirte Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 14. Febr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folgendem soll die Einwirkung des *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorids auf die Natriumderivate des Malonsäureesters und des Aethylmalonsäureesters, sowie das Verhalten der resultirenden nitrobenzylirten Ester gegen reducirende Agentien beschrieben werden.

Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester.

Lässt man zu einem erwärmten Gemisch von 16 g Malonsäureester mit einer Auflösung von 2.3 g Natrium in absolutem Alkohol langsam eine warme alkoholische Lösung von 17.15 g *p*-Nitrobenzylchlorid fließen, so trübt sich die Lösung bald unter Abscheidung von Chlornatrium und Entwicklung von Wärme; zur Erzielung einer neutralen Reaction ist indessen noch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade erforderlich. Man saugt sodann ab und entfernt durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser aus diesem das Kochsalz; ungelöst bleibt hierbei ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 169°.

Aus der alkoholischen Lauge erhielt man nach geeigneter Concentrirung, nöthigenfalls durch Stehenlassen in einer Kältemischung, kleine bei 59 bis 61° schmelzende Säulen. In den letzten Mutterlaugen finden sich nicht unerhebliche Mengen unangegriffenen Malonsäureesters neben wenig Nitrobenzylchlorid und schmierigen Massen. Bemerkenswert sei, dass die hochschmelzende Substanz in der sechsfachen Menge der niedrighschmelzenden gewonnen wurde; Kochsalz fand sich in der theoretischen Quantität abgeschieden.

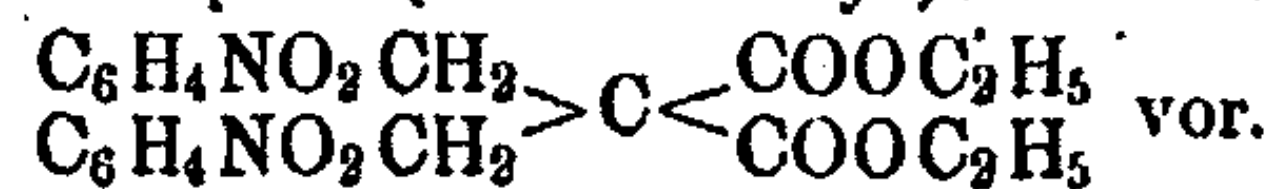
Das bei 169° schmelzende krystallinische Pulver war in Alkohol, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich, so dass zur Reinigung siedender Eisessig diente, aus welchem die Substanz in grossen, fast farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 170° anschoss.

Einer befriedigenden Elementaranalyse trat zuerst die Bildung einer sehr schwer verbrennlichen Kohle hindernd entgegen.

- I. 0.3696 g Substanz gaben 0.7899 g CO₂ und 0.1834 g H₂O;
II. 0.3100 g Substanz gaben 0.6692 g CO₂ und 0.1475 g H₂O.
0.6269 g Substanz gaben bei 15° und 725 mm 39.0 cc N.

| | Ber. für C ₂₁ H ₂₂ O ₈ N ₂ | Gefunden | |
|---|--|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 58.58 | 58.29 | 58.87 pCt. |
| H | 5.13 | 5.52 | 5.30 » |
| N | 6.53 | 6.95. | |

Es lag also der *p*-Di(nitrobenzyl)malonsäureester,



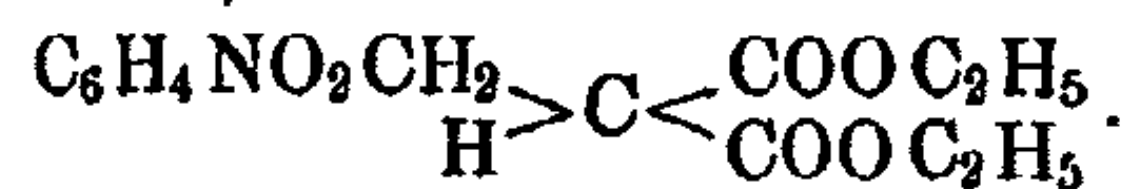
Durch wässrige Alkalien und conc. Salzsäure liess sich dieser Ester auch bei tagelangem Kochen nicht verseifen; alkoholische Kalilauge war wegen Bildung von Azokörpern ausgeschlossen.

Den oben erwähnten niedrigschmelzenden Körper haben wir mehrmals aus Alkohol und zuletzt aus Petroleumäther unkrystallisiert und dadurch in bei 63° schmelzenden, schwach gelbgrün gefärbten Säulen, die von den gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen wurden, gewonnen.

0.4117 g Substanz gaben 0.8619 g CO₂ und 0.2166 g H₂O.

| | Ber. für C ₁₄ H ₁₇ O ₆ N | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 56.93 | 57.10 pCt. |
| H | 5.77 | 5.86 » |

Die Analyse ergibt also die Zusammensetzung des *p*-Nitrobenzylmalonsäureesters,



Bemerkt sei, dass wir diese Verbindung nicht immer haben isoliren können, da sie in den meisten Fällen nur in ganz geringfügigen Quantitäten zu entstehen scheint; die weit überwiegende Menge des Nitrobenzylchlorids wird zur Bildung des Di(nitrobenzyl)derivates aufgebraucht. Aehnliche Beobachtungen sind schon mehrfach gemacht worden (siehe unten).

Kocht man diesen Ester mit wässriger Kalilauge am Rückflusskühler, so tritt zum Unterschiede vom di(nitrobenzylirten) Derivat in kurzer Zeit Verseifung ein, und man kann die *p*-Nitrobenzylmalonsäure aus der alkalischen Flüssigkeit durch Mineralsäuren in hellgelben Flocken abscheiden, die beim Trocknen ein citronengelbes Pulver darstellen, welches bei 240°, ohne zu schmelzen, verkohlt. Die neutrale ammoniakalische Lösung der Säure lässt auf Zusatz von Chlorbaryum und Chlorcalcium die *p*-nitrobenzylmalonsauren Salze als citronengelbe Niederschläge ausfallen, welche die normale Zusammensetzung besitzen.

0.2863 g des Baryumsalzes gaben 0.1785 g Ba SO₄.

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|--|------------|
| | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2 \\ \text{H} \end{array} > \text{C} < \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} > \text{Ba}$ | |
| Ba | 36.66 | 36.37 pCt. |

0.2012 g Calciumsalz hinterliessen beim Glühen 0.0409 g CaO.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|--|------------|
| | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2 \\ \text{H} \end{array} > \text{C} < \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} > \text{Ca}$ | |
| Ca | 14.44 | 14.42 pCt. |

Die neutrale ammoniakalische Lösung der Säure gab mit Metallsalzen folgende Niederschläge: Bleiacetat: chromgelb; Silbernitrat: gelb; Eisenchlorid: rothbraun; Kupfervitriol: hellgrün; Cobaltnitrat: rothbraun; Nickelsulfat: hellgrün; Mangansulfat: gelb; Zinksulfat: weiss.

Der *p*-Nitrobenzylmalonsäureester liess sich mit Natriumalkoholat und *p*-Nitrobenzylchlorid leicht in den bei 170° schmelzenden *p*-Di(nitrobenzyl)malonsäureester überführen.

Zur näheren Charakterisirung des *p*-Di(nitrobenzyl)malonsäureesters haben wir, da seine Verseifung nicht gelang, durch Reduction den

p-Di(amidobenzyl)malonsäureester

erzeugt. Die Amidirung wurde durch mehrstündiges Erwärmen mit Zinnchlorür und das nach dem Erkalten auskrystallisirte Zinndoppelsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die salzsaure Lösung ergab nach der Concentration schwach gelblich gefärbte Nadeln eines Chlorhydrates, welches in Wasser, Alkohol und Eisessig sich leicht löste und bei 230° schmolz.

Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes mit Natronlauge, so scheidet sich die Basis als ein helles Harz ab, welches nach einigen Tagen hart und krystallinisch wird. Durch Umkrystallisiren liess sich die Verbindung nicht reinigen, da sie sich aus allen Lösungsmitteln als Harz abschied. Dass die erhärtete, bei 60° schmelzende Masse übrigens schon einen genügenden Grad von Reinheit besass, zeigte folgende Analyse:

0.3975 g Substanz lieferten 0.9947 g Kohlensäure und 0.2637 g Wasser

| | Berechnet | Gefunden |
|--|-----------|------------|
| für $(C_6H_4NH_2CH_2)_2 = C = (COOC_2H_5)_2$ | | |
| C | 68.08 | 68.24 pCt. |
| H | 7.04 | 7.38 „ |

Es lag also der erwartete *p*-Di(amidobenzyl)malonsäureester vor, wie das auch die aus ihm dargestellten und analysirten Salze bestätigten.

1) 0.4097 g des Chlorhydrates ergaben 0.2641 g Chlorsilber.

2) 0.3423 g desselben Salzes lieferten 0.2241 g Chlorsilber.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|----|---|----------|------------|
| | $(C_6H_4CH_2CH_2)_2 = C = (COOC_2H_5)_2(HCl)_2$ | I. | II. |
| Cl | 16.00 | 15.94 | 16.19 pCt. |

Das in der Wärme durch Wasser zersetzliche Platindoppelsalz scheidet sich in rothbraunen Blättchen ab, wenn eine nicht zu verdünnte Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt wird.

0.1969 g Platinat gaben 0.0492 g Platin.

| Berechnet | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| für $(C_6H_4.NH_2.CH_2)_2=C=(COOC_2H_5)_2(HCl)_2PtCl_4$ | | |
| Pt | 24.99 | 24.98 pCt. |

Das Sulfat wird gewonnen, wenn zu einer Lösung der Basis in absolutem Alkohol vorsichtig wenig concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt wird; es bilden sich sofort schwach gelblich gefärbte Schuppen, die durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure oder bei Gegenwart von Wasser in Lösung gehen, ohne wieder zu krystallisiren.

0.2423 g Substanz gaben 0.1174 g $BaSO_4$.

| Berechnet | | Gefunden |
|---|------|-----------|
| für $(C_6H_4.NH_2.CH_2)_2=C=(COOC_2H_5)_2H_2SO_4$ | | |
| S | 6.84 | 6.66 pCt. |

Das Oxalat scheidet sich in glänzenden, strohgelben Schuppen ab, wenn die alkoholische Lösung des Amidoesters mit Oxalsäure versetzt wird.

0.3035 g Substanz gaben 0.0372 g CaO , entsprechend 19.69 pCt. Oxalsäure.

| Berechnet | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| für $(C_6H_4.NH_2.CH_2)_2=C=(COOC_2H_5)_2C_2H_2O_4$ | | |
| $C_2H_2O_4$ | 19.56 | 19.69 pCt. |

Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf Natriumäthylmalonsäureester.

Behandelt man den Aethylmalonsäureester in analoger Weise wie oben den Malonsäureester mit Natriumalkoholat und *p*-Nitrobenzylchlorid, so kann man nach dem Eintreten der neutralen Reaction und nach dem Abfiltriren des Kochsalzes (dem in der Regel wenig des *p*-Di(nitrobenzyl)malonsäureesters sowie eine äusserst geringe Menge eines bei 250° schmelzendea Körpers beigemischt ist), durch geeignete Concentration des Filtrates gelbgefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 48—50° gewinnen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Petroleumäther bildet die Verbindung fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 52°, die sehr leicht von Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin aufgenommen werden.

0.4348 g Substanz gaben 0.9474 g Kohlensäure und 0.2455 g Wasser.

0.4481 g Substanz lieferten bei 7° und 736 mm 17.8 cc Stickstoff.

| Berechnet | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| für $C_6H_4NO_2CH_2 \begin{matrix} >C \\ <C \end{matrix} \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ | | |
| C | 59.43 | 59.42 pCt. |
| H | 6.51 | 6.29 » |
| N | 4.34 | 4.66 » |

Die neue Verbindung zeigte also die Zusammensetzung des *p*-Nitrobenzyläthylmalonsäureesters.

Erhitzt man den Ester mit wässriger Kalilauge, so tritt bald Verseifung und Lösung ein, und aus der alkalischen Flüssigkeit lässt sich durch Mineralsäuren unter Entweichen von Kohlendioxyd eine braune, flockige, schwer lösliche Säure abscheiden. Dieselbe ist indessen nicht die erwartete *p*-Nitrobenzyläthylmalonsäure, sondern



welche aus der Malonsäure durch Austritt von Kohlendioxyd entstanden ist.

Löst man die Nitrobenzyläthyllessigsäure in der theoretischen Menge Ammoniak und versetzt mit Calcium- oder Baryumsalzlösungen, so fallen hellbraune Niederschläge, welche wir der Analyse unterworfen haben.

0.2755 g des Kalksalzes hinterliessen beim Glühen 0.0329 g Calciumoxyd.

| Berechnet | | Gefunden |
|--|------|-----------|
| für $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}\cdot\text{COO}]_2\text{Ca}$ | | |
| Ca | 8.62 | 8.47 pCt. |

0.1530 g des Baryumsalzes lieferten 0.0610 g BaSO_4 .

| Berechnet | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| für $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{COO}]_2\text{Ba}$ | | |
| Ba | 23.60 | 23.45 pCt. |

Beim Erhitzen über 300° verkohlt die Säure, ohne vorher zu schmelzen.

Die neutrale Lösung ihres Ammonsalzes giebt mit folgenden Metallsalzen Niederschläge:

Silbernitrat braun; Quecksilberchlorid hellgelb; Kupfersulfat dunkelgrün; Bleiacetat gelb; Eisenchlorid rostbraun; Mangansulfat gelb.

Einwirkung von Orthonitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester.

Die Umsetzung zwischen gleichen Molekeln Natriummalonsäureester und *o*-Nitrobenzylchlorid unterschied sich insofern von der des Paraderivates, als es uns überhaupt nicht gelang, den *o*-Nitrobenzylmalonsäureester zu isoliren.

Als wir eine alkoholische Lösung des Chlorides zu der theoretischen Menge des Natriumderivates tropfen liessen, fand unter sichtbarer Reaction die Abscheidung der erwarteten Kochsalzmenge statt; aus dem Filtrat gewannen wir gelbe Krystalle, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether bei 97° schmolzen. Diese Verbindung wurde als *o*-Di(nitrobenzyl)malonsäureester erkannt.

| | | |
|---|-------|------------|
| 0.4133 g Substanz gaben 0.8801 g Kohlensäure und 0.1950 g Wasser. | | |
| Ber. für $(C_6H_4NO_2CH_2)_2 = C = (COOC_2H_5)_2$ | | Gefunden |
| C | 58.58 | 58.07 pCt. |
| H | 5.13 | 5.24 » |

Dieser Ester wird durch tagelanges Kochen mit wässriger Kalilauge oder Barytwasser kaum verändert und verhält sich demnach der oben beschriebenen isomeren Paraverbindung ganz analog.

Dieser Umstand hat uns veranlasst, das Verhalten des noch nicht bekannten Dibenzylmalonsäureesters gegen wässrige Kalilauge zu studiren.

Dieser Ester lässt sich leicht aus dem Monobenzylmalonsäureester gewinnen und stellt eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit dar, welche unter einem Druck von 40 mm bei 250° siedet und das spezifische Gewicht 1.0930 bei 20° gegen Wasser von 4° besitzt. Die Analyse bestätigte die Formel: $(C_6H_5CH_2)_2 = C = (COOC_2H_5)_2$.

| | | |
|---|-----------|------------|
| 0.2831 g des Esters gaben 0.7733 g Kohlensäure und 0.1755 g Wasser. | | |
| | Berechnet | Gefunden |
| C | 74.10 | 74.50 pCt. |
| H | 7.07 | 6.90 » |

Dieser Ester wurde durch wässrige Lauge auch bei anhaltendem Kochen nicht verändert und verhielt sich demnach wie seine Nitroderivate. Erhitzen auf 140° mit höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure und ebenso mehrstündiges Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbade verseifen den Ester indessen ohne Schwierigkeit, nur resultirte in beiden Fällen anstatt der erwarteten Dibenzylmalonsäure, die schon von Fr. Lydia Sesemann¹⁾ beschriebene Dibenzylelessigsäure, welche wir nicht nur durch den Schmelzpunkt 85° , sondern auch durch die Analyse der Silber- und Baryumsalze identificirt haben:

0.1343 g des bei 100° getrockneten Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0.0418 g Silber.

| | |
|-----------------------------------|------------|
| Ber. f. $(C_6H_5CH_2)_2CH.COO Ag$ | Gefunden |
| Ag | 31.10 |
| | 31.13 pCt. |

0.1621 g Baryumsalz ergaben 0.0611 g $BaSO_4$.

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Ber. f. $[(C_6H_5CH_2)_2.CH.COO]_2Ba$ | Gefunden |
| Ba | 22.30 |
| | 22.17 pCt. |

In den letzten alkoholischen Mutterlaugen des *o*-Di(nitrobenzyl)-malonsäureesters haben wir vergeblich nach dem *o*-Nitrobenzylmalonsäureester gesucht; wir fanden neben viel Malonsäureester nur einige harzige, unkrystallisirbare Massen, aus denen durch Verseifungs- und Amidirungsversuche ebenfalls nichts Charakterisirtes gewonnen werden konnte.

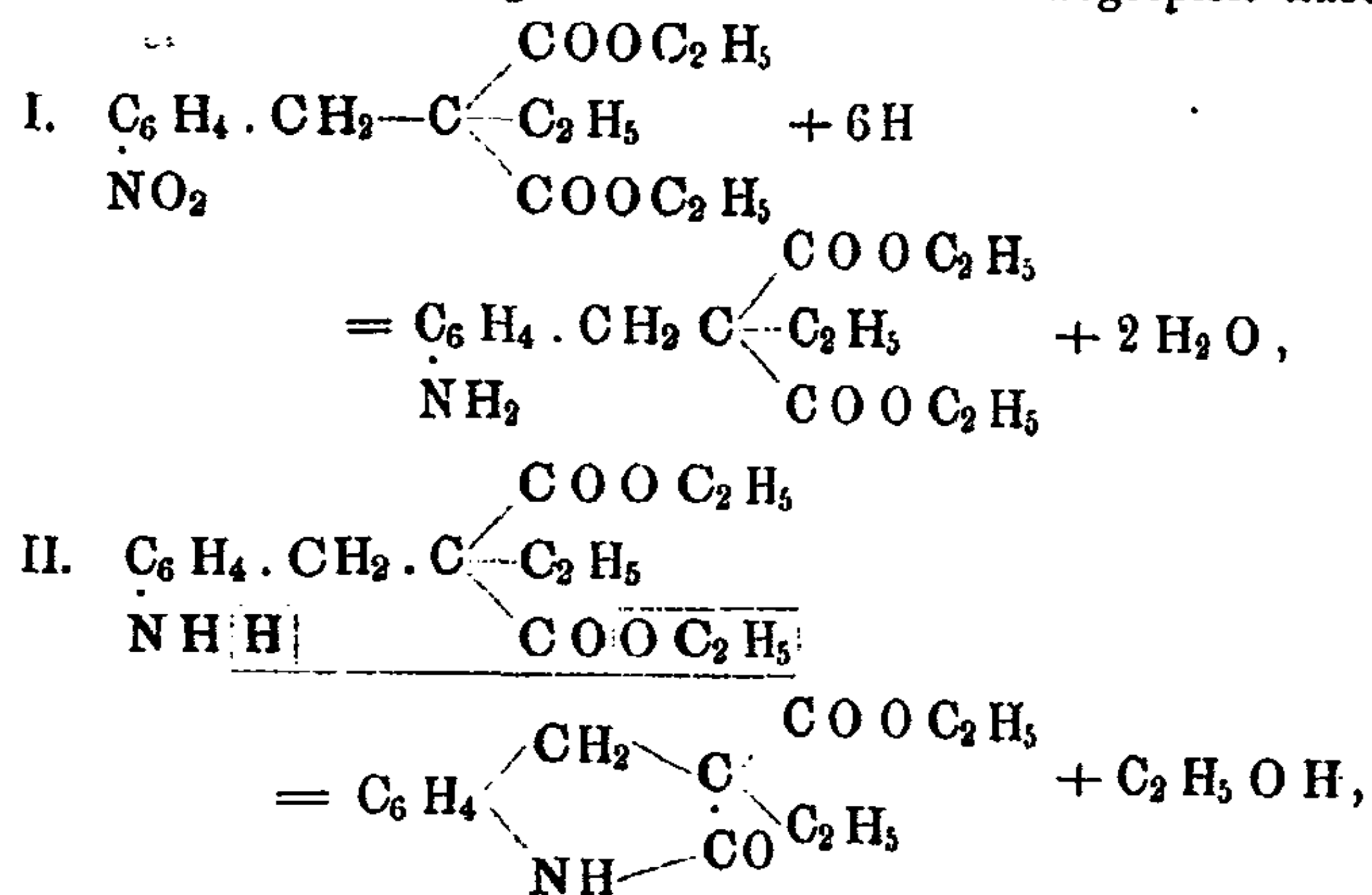
¹⁾ Diese Berichte VI, 1086.

Aehnliche Beobachtungen haben auch Bischoff und Rach¹⁾ gemacht.

Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriumäthylmalonsäureester.

Bei diesen Versuchen gelang es uns nicht, den gewünschten *o*-Nitrobenzyläthylmalonsäureester im Zustand der Reinheit abzuscheiden; das Reaktionsgemisch von Äthylmalonsäureester, Natriumalkoholat und *o*-Nitrobenzylchlorid wurde zwar nach kurzer Zeit neutral, aber die vom Chlornatrium abfiltrirte Lösung ergab nur einige Krystalle des bei 97° schmelzenden *o*-Di(nitrobenzyl)malonsäureesters. Weder Concentriren noch starkes Abkühlen vermochten einen zweiten Körper zur Abscheidung zu bringen. Wir haben demnach die nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende, braune, zähflüssige Masse in Eisessig gelöst, Zink hinzugefügt und so die

Reduction des *o*-Nitrobenzyläthylmalonsäureesters bewirkt. Das Reaktionsgemisch wurde nach mehrstündigem Digeriren in der Wärme farblos. Goss man die Lösung sodann in Wasser, so schieden sich klebrige, röthlichweisse Flocken ab, die sich nach einiger Zeit in ein weisses, körniges Pulver umwandelten; diese Substanz haben wir nach fünfmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, seideglänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 114° gewonnen. Unter der Annahme, dass das reducirte Rohproduct den gewünschten *o*-Nitrobenzyläthylmalonsäureester enthalten habe, mussten sehr wahrscheinlich die folgenden Reactionen sich abgespielt haben:



d. h. es wäre β -Äthylhydrocarbostyryl- β -carbonsäureäthylester entstanden. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte in der That diese Vermuthung.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2788.

0.1804 g gaben 0,4479 g Kohlensäure und 0.1062 g Wasser.

| Ber. für $C_{14}H_{17}O_3N$ | | Gefunden |
|-----------------------------|-------|------------|
| C | 67.99 | 67.71 pCt. |
| H | 6.89 | 6.56 » |

Uebrigens war die Ausbeute eine sehr unbefriedigende.

Reduction des *o*-Di(nitrobenzyl)malonsäureesters.

Die soeben beschriebene Abspaltung von Aethylalkohol aus dem *o*-Amidobenzyläthylmalonsäureester liess erwarten, dass bei der Amidirung des schon erwähnten *o*-Di(nitrobenzyl)malonsäureesters aus einer Molekel der Amidverbindung zwei Molekeln Alkohol austreten würden. Wir haben demnach den Ester in Eisessig gelöst, hieraufsoviel concentrirte Salzsäure zugegeben, dass die Substanz eben noch in Lösung blieb, und schliesslich Zinnchlorür hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde solange erwärmt, bis die Menge eines sich bald abscheidenden, weissen Körpers nicht mehr zuzunehmen schien und letzterer durch Absaugen und Waschen mit concentrirter Salzsäure und Wasser frei von Zinn gewonnen. Die so dargestellte Verbindung zeichnete sich durch eine äusserst geringe Löslichkeit in fast allen Lösungsmitteln aus; nur durch lang andauernde Behandlung mit Eisessig im Extractionsapparat gelang es, dieselbe in der Gestalt von kleinen, weissen, schwach glänzenden Schuppen zu erhalten. Die Substanz schmilzt nicht und zersetzt sich bei $350-360^{\circ}$ ¹⁾. Der Körper besitzt neben diesen unerfreulichen Eigenschaften auch noch die, äusserst schwer zu verbrennen, so dass unsere zahlreichen Elementaranalysen an Kohlenstoff stets 2-3 pCt. zu wenig lieferten. Angeführt seien die folgenden:

0.3020 g Substanz gaben 0.7825 g Kohlensäure und 0.1372 g Wasser.

0.3255 g Substanz gaben 0.8469 g Kohlensäure und 0.1484 g Wasser.

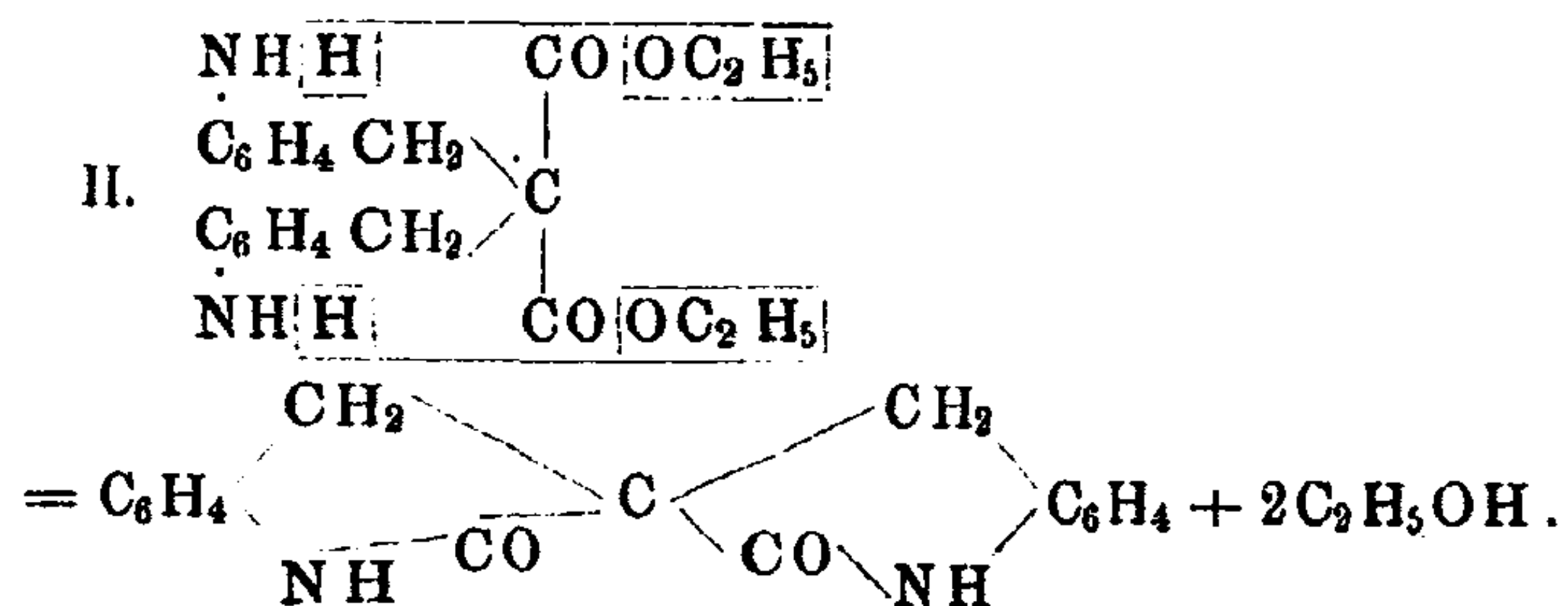
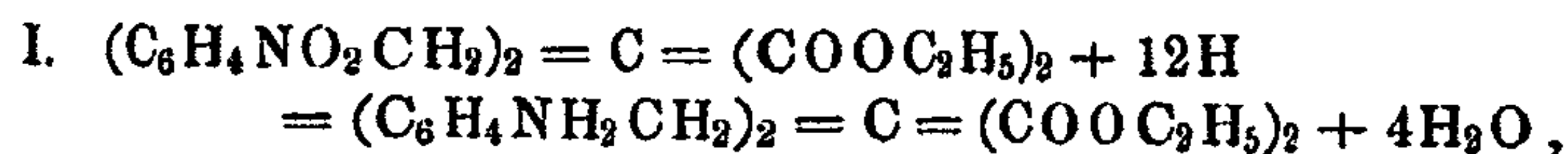
0.3984 g Substanz lieferten bei 737.3 mm und 18° 35.25 ccm Stickstoff.

0.3096 g Substanz lieferten bei 735 mm und 16° 27 ccm Stickstoff.

| | Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$ | Gefunden | |
|---|-------------------------------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 73.34 | 70.68 | 70.96 pCt. |
| H | 5.05 | 5.06 | 5.08 » |
| N | 10.10 | 9.90 | 9.82 » |

In Anbetracht des Umstandes, dass Wasserstoff und Stickstoff befriedigende Resultate gaben, möchten wir, trotz des zu gering gefundenen Kohlenstoffgehaltes das Entstehen der Verbindung uns vorläufig so erklären, dass zuerst *o*-Di(amidobenzyl)malonsäureester gebildet wurde und hierauf sogleich 2 Molekeln Alkohol verloren habe:

¹⁾ Bestimmt nach der von Lellmann und Alt (Ann. d. Chem. 237, 320) angegebenen Methode.



Weitere Untersuchungen werden die Richtigkeit dieser Vermuthung darzuthun haben.

94. A. Ladenburg: Ueber das Pyrrolidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Februar.)

Schon vor einiger Zeit habe ich angegeben¹⁾, dass bei der Reduction des Aethylencyanürs neben Tetramethyldiamin kleine Mengen von Pyrrolidin gebildet werden, wie ich durch Analyse des Goldsalzes nachweisen konnte.

Inzwischen habe ich grössere Mengen dieser noch wenig bekannten Base aus dem Tetramethyldiamin dargestellt, indem ich mich derselben Methode bediente, welche ich zur Darstellung des Piperidins aus Pentamethyldiamin benutzte, d. h. der Destillation des Chlorhydrats. Dabei will ich gleich bemerken, dass die Ausbeute an Iminbase eine wesentlich geringere ist, was zum Theil durch die grössere Schwierigkeit der Reindarstellung erklärt wird. Das Pyrrolidin liefert nämlich bei der Behandlung seines Chlorhydrats mit salpétrigsaurem Natrium nur sehr wenig Nitrosamin und dieses ist in Wasser leicht löslich, so dass es zur Reindarstellung nicht verwerthet werden kann.

Deshalb wurde das Destillat des Tetramethyldiaminchlorhydrats mit Kali destillirt, die übergegangene Base mit Salzsäure neutralisirt und etwas eingedampft. Die Lösung wurde dann mit festem Kali

¹⁾ Diese Berichte XIX, 780.

und Aether versetzt, wobei das meiste Ammoniak entweicht und das Pyrrolidin in die ätherische Lösung übergeht, welcher es durch Salzsäure wieder entzogen wird. Daraus wurde ein Platinsalz dargestellt, das vollständig reines Pyrrolidinplatin war. Es wurde durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in verschiedene Fractionen getheilt, doch gaben alle die gleichen Zahlen:

| | Gefunden | | Ber. f. $(C_4H_9NHCl)_2PtCl_4$ |
|----|----------|-------|--------------------------------|
| | I. | II. | |
| Pt | 35.07 | 35.18 | 35.29 pCt. |
| C | 17.45 | 17.72 | 17.45 > |
| H | 3.98 | 3.95 | 3.63 > |

Dieses Platinsalz bildet hübsche orangefarbene Krystalle und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Das Chlorhydrat des Pyrrolidins ist zerfliesslich und eignet sich daher nicht zur Analyse. Das Jodcadmiumdoppelsalz krystallisirt sehr schön, ist aber in Wasser nicht sehr schwer löslich.

Zur Darstellung der freien Base ward das durch Destillation des Tetramethyldiaminchlorhydrats gewonnene Product in Wasser gelöst, vom Rückstand filtrirt und die Lösung zur Trockne gedampft. Der Rückstand ward mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen und nach Entfernung des Lösungsmittels das Salz mit verdünnter Natronlauge sorgfältig destillirt und aus den ersten Destillaten die Base durch Kali abgeschieden und über festem Kali getrocknet.

Die so erhaltene Base zeigte starken Piperidingeruch, raucht an der Luft, namentlich bei schwachem Erwärmen und sotten bei 85—88°. (Ciamician und Magnaghi geben den Siedepunkt zu 82—83°. an.) Sie war übrigens wie die Analyse zeigte nicht ganz rein, wahrscheinlich noch mit etwas Tetramethyldiamin gemengt.

| | Gefunden | Ber. für C_4H_9N . |
|---|----------|----------------------|
| C | 66.22 | 67.59 pCt. |
| H | 13.68 | 12.68 > |

Die Base wurde dann in das Jodwismuthdoppelsalz verwandelt, das als ein in Wasser fast unlöslicher rother Niederschlag ausfällt, der sich beim Stehen in hübsche Prismen verwandelt. Diese wurden direct zur Analyse benutzt, da sie sich beim Umkrystallisiren zerlegen.

| | Gefunden | | Ber. f. $3C_4H_9NHJ, 2BiJ_3$ |
|----|----------|-------|------------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 8.30 | — | 8.14 pCt. |
| H | 1.85 | — | 1.69 > |
| Bi | 23.17 | 23.12 | 23.46 > |

Hier sei noch bemerkt, dass nach der ausserordentlichen Aehnlichkeit des Geruchs zu schliessen, das Pyrrolidin bei der Blüthe der ächten Kastanie (*Castanea vesca*) auftritt, dass es mir aber trotz wiederholter Versuche nicht gelungen ist, dies bestimmt nachzuweisen.

Ferner will ich erwähuen, dass das Studium der Imine in meinem Laboratorium fortgesetzt wird. So hat stud. Oldach das β -Methylpyrrolidin dargestellt und ist mit der Untersuchung seiner Eigenschaften beschäftigt. Dabei hat sich herausgestellt, dass es nicht identisch ist mit der kürzlich von Brieger bei Tetanusculturen isolirten Base $C_5H_{11}N$, welche aber höchst wahrscheinlich auch ein Imin ist.

Gemeinschaftlich mit stud. Abel habe ich das Aethylenimin dargestellt, was unerwartete Schwierigkeiten bot. Nach den uns bis jetzt bekannten Thatsachen ist die Identität mit dem Spermin noch nicht ausgeschlossen.

95. E. Dürkopf: Eine modificirte Methode zur Darstellung von Pyridinbasen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 18. Februar.)

Da meine Versuche über das Aldehydcollidin grössere Mengen dieser Base in Anspruch nahmen, suchte ich ein Verfahren zu finden, das ergiebiger war als die Krümer'sche Methode. Ich habe gefunden, dass die oben genannte Base sich mit grosser Leichtigkeit durch Erhitzen von Aldehydammoniak und Aldehyd gewinnen lässt. Das Reactionsproduct bildet eine braune, ölige Masse, aus welcher sich das Collidin durch geeignete Behandlung abscheiden lässt. Die Analysen ergaben, dass reines Collidin vorlag.

| Ber. für $C_8H_{11}N$ | | Gefunden | |
|-----------------------|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 79.34 | 79.12 | 78.87 pCt. |
| H | 9.09 | 9.22 | 9.38 » |

Diese Methode lässt die Darstellung einer grossen Anzahl von Pyridinbasen durch Anwendung verschiedener Aldehyde voraussehen. Ich werde auch die Aldehyde der Benzolreihe in den Kreis meiner Untersuchungen ziehen.

Ferner habe ich die Einwirkung von Aldehydammoniak auf Aceton studirt und auch hier stickstoffhaltige, wahrscheinlich hydrirte Pyridinbasen erhalten. Die weitere Untersuchung dieser Reactionsproducte möchte ich mir vorbehalten und werde demnächst ausführlichere Mittheilungen folgen lassen.

98. Norman Colli: Ueber einige Condensationsproducte des Amidoacetessigäthers mit Salzsäure. (Vorläufige Mittheilung.)

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

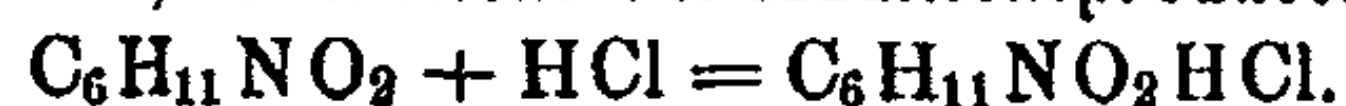
In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich schon gezeigt, dass der Amidoacetessigester sich leicht unter Bildung von Pyridinderivaten condensirt. Wird er für sich erhitzt, so bilden sich geringe Mengen von Oxylutidincarbonsäureäther gemäss der Gleichung:



Ebenso erhält man, wenn das Amid mit Paraldehyd und etwas Schwefelsäure versetzt wird, Dihydrocollidincarbonsäureäthyläther:



Leitet man trocknes Salzsäuregas in eine Lösung des Amids in Aether oder Benzol, so entsteht ein Additionsproduct:



Diese Substanz ist in Aether oder Benzol unlöslich und scheidet sich als Oel ab, verwandelt sich aber beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum in eine aus harten weissen Krystallen bestehende Masse, welche leicht zerfliesslich in Wasser löslich ist. Eine Analyse der Substanz gab folgende Zahlen:

| | Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HCl}$ | Gefunden |
|----|---|-----------|
| Cl | 22.3 | 21.9 pCt. |

Die wässrige Lösung der Substanz reagirt sauer und zersetzt sich beim Erwärmen in Acetessigäther und Ammoniumchlorid. Werden die Krystalle indessen für sich erhitzt, so beginnen sie bald zu schmelzen und bei ungefähr 130° C. schäumt die ganze Masse unter Ausscheidung von Ammoniumchlorid auf. Beim Hinzufügen von Wasser zu dem erkalteten Rückstand verwandelt sich das Ganze in eine Krystallmasse, welche von dem Ammoniumchlorid und geringen Mengen eines Harzes durch Kochen mit Wasser und Filtriren getrennt werden kann. Die neue Verbindung krystallisirt dann beim Abkühlen als eine voluminöse Masse feiner Nadeln. Den Analysen zufolge scheint der Substanz die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ zuzukommen und wäre sie dann isomer mit dem Oxylutidincarbonsäureäthyläther.

| | Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ | Gefunden | | | |
|---|--|----------|-------|-------|--------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 61.54 | 61.30 | 61.95 | 61.51 | — pCt. |
| H | 6.67 | 7.15 | 6.78 | 6.70 | — > |
| N | 7.18 | — | — | — | 7.43 > |

Die Substanz besitzt den Schmelzpunkt 137° C. und ist ausserordentlich beständig. Sie kann in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst werden, wird aber durch Zusatz von Wasser aus der Lösung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 294.

unverändert niedergeschlagen. Wird sie mit festem Kalihydrat erhitzt so destillirt ein Oel über, welches Pyridingeruch besitzt, während sich zugleich Ammoniak entbindet. Erhitzt man sie dagegen mit starker Potaschelösung, so entweicht kein Ammoniak; sie löst sich vielmehr unter Abgabe von Alkohol und Bildung des Kaliumsalzes einer neuen Säure. Durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure lässt sich die freie Säure erhalten, sie scheidet sich hierbei als unlösliches, krystallinisches Pulver aus, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann.

| | Ber. für $C_8H_9NO_3$ | Gefunden |
|---|-----------------------|------------|
| C | 57.49 | 57.47 pCt. |
| H | 5.39 | 5.71 » |
| N | 8.38 | 8.27 » |

Erhitzt man die Säure auf etwa $300^\circ C.$, so schmilzt sie unter Kohlensäureentwicklung und es destillirt eine weisse krystallinische Substanz, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

| | Ber. für C_7H_9NO | Gefunden |
|---|---------------------|------------|
| C | 68.29 | 68.45 pCt. |
| H | 7.31 | 7.49 » |
| N | 11.38 | 11.36 » |

Ihr Schmelzpunkt liegt bei $176^\circ C.$; sie siedet ohne Zersetzung bei $306.5^\circ C.$ und stimmt in jeder Beziehung mit dem Pseudolutidostyryl überein, welches Herr Hantzsch durch Zersetzung des Methyl-dicarboxycollidiniumhydrats erhielt¹⁾.

Wenn das Chlorhydrat des Acetessigätheramids (1 Molekül) mit dem 1 Moleküle des Amids selbst gemischt und die Mischung dann erhitzt wird, so findet scheinbar dieselbe Reaction statt als wenn das Chlorhydrat des Amids allein erhitzt wird; indessen besitzt die aus der resultirenden Masse durch Kochen mit Wasser erhaltene Verbindung den Schmelzpunkt $165^\circ C.$ und nicht $137^\circ C.$ Dieser Substanz scheint aber den Analysen nach ebenfalls die Formel $C_{10}H_{13}NO_3$ zuzukommen.

| | Ber. für $C_{10}H_{13}NO_3$ | Gefunden | | |
|---|-----------------------------|----------|-------|--------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 61.54 | 61.07 | 61.88 | — pCt. |
| H | 6.67 | 6.93 | 6.82 | — » |
| N | 7.18 | — | — | 7.42 » |

Beim Erhitzen mit kaustischem Kali entwickelt sie kein Ammoniak, aber die Krystalle lösen sich unter Bildung des Kaliumsalzes einer Säure ($C_8H_9NO_3$), welche durch Zugabe von Schwefelsäure zu dem Kaliumsalze als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten werden kann. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet sie sich in prächtigen blattartigen Tafeln aus.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2903.

97. P. T. Cleve: Ueber die Einwirkung von Chlor auf
Acet- α -naphthalid.

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

In eine Lösung von Acet- α -naphthalid in Eisessig wurde ein Strom von 1 Molekül Chlorgas, aus berechneten Mengen Kaliumdichromat und Salzsäure entwickelt, eingeleitet. Beim Vermischen der Lösung mit Wasser erhält man hauptsächlich eine Krystallisation von Dichloracetnaphthalid. Es wurden darum bei den folgenden Versuchen 2 Moleküle Chlor in die Lösung von 1 Molekül Acetnaphthalid eingeleitet. Beim Zusatz von wenig Wasser erhält man eine Masse von Krystallnadeln, welche man durch Krystallisiren aus Eisessig und kochendem Alkohol reinigt. In den Mutterlaugen bleiben gefärbte, klebrige Massen, welche ich durch Auflösen in Alkohol zu reinigen versuchte. Ich erhielt so eine Menge von Dichloracetnaphthalid und eine sehr kleine Menge von einer bei 184° schmelzenden krystallisirenden Substanz, welche Monochloracetnaphthalid zu sein scheint. Ich konnte jedoch bei der Analyse keine gut stimmenden Zahlen erhalten.

Dichloracet- α -naphthalid $C_{10}H_5Cl_2NHCOC_2H_5$,

bildet lange, dünne, ganz weisse Krystallnadeln. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Eisessig, Weingeist und Chloroform, aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig in diesen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen schmilzt es bei 214° und sublimirt in wolligen Massen.

Als Mittel von mehreren Analysen wurden folgende Zahlen erhalten:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| C | 56.55 | 56.74 pCt. |
| H | 4.04 | 3.55 » |
| N | 5.56 | 5.52 » |
| Cl | 27.79 | 27.89 » |
| O | (6.06) | 6.30 » |

Dichlornaphthylamin, $C_{10}H_5Cl_2NH_2$.

Die obige Verbindung wurde mit sehr concentrirter Kalilauge einige Stunden erhitzt. Das so erhaltene Dichlornaphthylamin wurde aus Weingeist krystallisirt und schied sich in warzenartigen Massen ab. Das Dichlornaphthylamin besitzt einen unangenehmen fäcalen Geruch, es löst sich sehr leicht in Weingeist und verflüchtigt sich mit Wasserdampf. Schmelzpunkt 82° . Es giebt keine Salze mit Säuren.

Die Analyse ergab:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| Cl | 33.27 | 33.43 pCt. |
| N | 6.67 | 6.61 » |

Das Dichlornaphtylamin wurde mit Salpetersäure in einem Destillationsapparate gekocht. Es verflüchtigten sich nach Chlorpikrin stark riechende gelbe chinonähnliche Nadeln, welche bei der Chlorbestimmung den Chlorgehalt des Dichlornaphtochinons gaben. Ich erhielt nur eine sehr kleine Menge von diesen Körpern und konnte beim Krystallisiren keine Verbindung von constantem Schmelzpunkt erhalten. Der Rückstand war eine harzähnliche Masse, aus der keine krystallisirte Verbindung zu erhalten war, indessen wurde aus der sauren Lösung Phtalsäure erhalten. Die Phtalsäure schmolz bei 202° (pulverförmig) und ihr Anhydrid bei 129°.

Bei der Elementaranalyse gab die Säure:

| | Gefunden | Ber. für $C_8H_4O_4$ |
|---|----------|----------------------|
| C | 57.94 | 57.83 pCt. |
| H | 3.74 | 3.51 » |
| O | 38.32 | 38.56 » |
| | 100.00 | 100.00 pCt. |

Sie war somit reine Phtalsäure, woraus man schliessen darf, dass das Dichlornaphtylamin die Amidgruppe und die zwei Chloratome in demselben Kern enthält.

Dichlornaphtalin

von dem Schmelzpunkt 61° wurde aus Dichlornaphtylamin durch die Diazoreaction erhalten. Dies Dichlornaphtylamin, fein gepulvert, wurde in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die dunkelgrüne Lösung mit ein wenig Wasser vermennt und kalt gehalten mit Salpetersäure gesättigt. Die Masse wurde nun mit einem Ueberschuss von absolutem Alkohol gemengt und auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Vermischen der klaren Lösung mit Wasser krystallisirten weisse, durch einen röthlichen harzähnlichen Körper verunreinigte Nadeln aus. Das noch unreine Dichlornaphtalin wurde in Weingeist gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Das so erhaltene Dichlornaphtalin bildete feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 61°.

Die Analyse gab 35.88 Procent Chlor statt 35.98, entsprechend der Formel $C_{10}H_6Cl_2$.

Das Dichlornaphtalin wurde mit Salpetersäure in geschlossenen Röhren oxydirt. Beim Verdampfen der Lösung resultirte eine honigähnliche Masse, woraus ich ein wenig eines phtalsäureähnlichen Körpers erhalten konnte. Beim Erhitzen mit Kalk zeigte sich die Säure ganz frei von Chlor. Es war somit Phtalsäure, nicht wie ich erwartete Dichlorphtalsäure.

Es ist, besonders durch die Untersuchungen von Claus sehr wahrscheinlich, dass das β_1 - β_2 -Dichlornaphtalin den Schmelzpunkt 61° hat, aber ich habe Dichlornaphtaline von diesem Schmelzpunkt aus zwei verschiedenen Nitronaphtalin- β -sulfonsäuren erhalten, woraus zu folgen scheint, dass es entweder zwei isomere Dichlornaphtaline von dem Schmelzpunkt 61° giebt oder das eine Molecularveränderung bei meinen Versuchen mit Phosphorpentachlorid eingetreten ist.

Wäre nun das aus Dichlornaphtylamin erhaltene Dichlornaphtalin ein β_1 - β_2 -Derivat, so ist auch das Dichlornaphtylamin ein α_1 - β_1 - β_2 -Derivat.

Monochlornaphtylamin aus Dichlornaphtylamin.

Erwärmt man Dichloracet- α -naphthalid mit Zinn und Salzsäure, so erhält man nach kürzerer Zeit eine Lösung, die beim Erkalten dünne, glänzende Blättchen absetzt. Diese Verbindung ist



Dieses Doppelsalz gab bei der Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|-------------------|---------------------------------------|
| Sn | 29.39 | 29.26 pCt. |
| Cl | 26.56 (fällbares) | 26.40 » ($\frac{3}{4}$ d. Chlorgeh.) |

Behandelt man das Zinndoppelsalz mit Wasser, so erhält man eine Emulsion, woraus sich Nadeln von Monochlornaphtylamin bald absetzen.

Monochlornaphtylamin bildet dünne, weisse Nadeln, die bei 56° schmelzen. Es ist wenig in kochendem Wasser löslich, und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Es löst sich sehr leicht in Weingeist. An der Luft färbt es sich röthlich. Es besitzt einen äusserst unangenehm fäcalen Geruch.

Die Analyse ergab:

| | Gefunden | | | Berechnet |
|----|----------|------|-------|-----------|
| N | 7.61 | 7.74 | — | 7.89 pCt. |
| Cl | — | — | 20.03 | 19.95 » |

Das Monochlornaphtylamin giebt mit Säuren krystallisirende Salze, doch werden diese von Wasser leicht und vollständig zersetzt.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_6ClNH_2HCl + H_2O_1$ bildet seideglänzende Nadeln. Bei der Analyse wurde die berechnete Menge 15.27 pCt. fällbares Chlor erhalten.

Das Sulfat $C_{10}H_6ClNH_2.H_2SO_4 + H_2O$, krystallisirt ebenfalls in feinen weissen Nadeln. Die Analyse gab 10.41 pCt. Säure, berechnet 10.91 pCt. Die Formel mit $2H_2O$ fordert 10.28 pCt.

Man kennt bisher noch zwei Monochlornaphtylamine, nämlich das von Atterberg dargestellte $\alpha_1 - \alpha_2$ von dem Schmelzpunkt 85° , 86° und $\alpha_1 = \alpha_2$ vom Schmelzpunkt 94° . Beide sind von dem oben beschriebenen, welches $\alpha_1\text{NH}_2 - \beta_1\text{Cl}$ oder $\alpha_1\text{NH}_2 - \beta_2\text{Cl}$ sein muss, verschieden.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung ist Herr A. Sjöström mir behülflich gewesen und sage ich ihm dafür meinen besten Dank.

Upsala, im Januar 1887, Universitätslaboratorium.

98. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 14. Februar 1887.)

In meiner letzten Mittheilung über Mononitrobrucin wurde bereits erwähnt, dass dasselbe mit Brom in salzsaurer Lösung behandelt unter Entwicklung von Brompikrin einen krystallinischen, farblosen Körper lieferte, welcher mit Salpetersäure keine Farbenreaction mehr gab. Es wurde damals angekündigt, dass der Verlauf dieser Reaction näher studirt werden sollte. Eine dahingehende Untersuchung zeigte jedoch bald, dass auf diesem Wege schwer die gestellte Aufgabe gelöst werden würde. Die Ausbeute an dem betreffenden Reactionsproduct war, indem der grösste Theil des Nitrobrucins durch Brom in einen braunen nicht krystallisationsfähigen Lack übergeführt wurde, stets eine so geringe, dass man bald zu der Ueberzeugung gelangte, dass die Beschaffung des Untersuchungsmaterials mit viel Schwierigkeiten verknüpft sein müsste.

Die grosse Aehnlichkeit, welche das Kakothelin in vielen Beziehungen mit dem Mononitrobrucin besitzt, liess nun erwarten, dass sich vielleicht dasselbe auch gegen Brom analog, wie dieses, verhalten würde. Zu gleicher Zeit war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Kakothelin beständiger gegen Brom wie das Mononitroproduct im Stande sein könnte, eine befriedigende Ausbeute des gewünschten Untersuchungsobjectes zu liefern. Diese Hoffnung bestätigte sich in vollem Maasse. Mit dem Studium dieser Reaction schien es zweckmässig, eine weitere Untersuchung des Kakothelins zu verbinden, und zwar zu prüfen, welche Veränderung dasselbe durch oxydirende und reducirende Reagentien erleidet. Durch eine spätere Vergleichung der

erzielten Resultate durfte man hoffen, einen näheren Einblick in die Constitution dieses Körpers zu erlangen, um schliesslich die Frage aufzustellen: Ist die demselben von den früheren Forschern zuerkannte Formel beizubehalten oder nicht? Die Eigenschaft des Brucins, gegen Salpetersäure sehr reactionsfähig zu sein, musste bald die Hoffnung rege machen, auf diese Weise Producte zu erzielen, welche zur Aufklärung der Constitution dieses Alkaloids dienen könnten. Das Ergebniss dieser Forschung war die Entdeckung des Kakothelins, eine Substanz, welche nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Laurent¹⁾, Rosengarten²⁾ und besonders Strecker³⁾ als ein Nitrokörper von der Formel $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5$ anzusehen ist. Bei der Bildung dieses Körpers wurde der Salpetersäure eine Einwirkung dreifacher Art zuerkannt, und zwar sollte sie ausser als nitirendes Agens theils methylabspaltend, weil Entwicklung von Methylnitrit stattfand, theils oxydirend wirken, indem Oxalsäure in der Reactionsflüssigkeit nachzuweisen war.

Zur Darstellung des Untersuchungsmaterials verfuhr ich in etwas anderer Weise, als wie Strecker angegeben, indem ich nicht Salpetersäure von specifischem Gewicht 1.4, sondern eine etwas schwächere Salpetersäure (spec. Gewicht 1.20) auf Brucin langsam unter Abkühlung einwirken liess. Sobald sich das Alkaloid in der im Ueberschuss hinzugefügten Säure zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst hatte, wurde der Kolbeninhalt in einem Wasserbade von 50 — 60° so lange erwärmt, bis die kirschrothe Farbe in eine gelbrothe umgewandelt worden war. Bei diesem Verfahren schied sich das Kakothelin sofort in kleinen, prächtigen Krystallen aus, während man es sonst in gelben Flocken erhielt, welche umzukrystallisiren, sehr mühsam war.

Die Eigenschaften des so gewonnenen Körpers stimmten mit den von Strecker für das Kakothelin angegebenen überein. Ebenfalls wurde die empirische Formel $C_{20}H_{22}N_4O_9$ des Kakothelins für denselben festgestellt.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{20}H_{22}N_4O_9$ |
|---|----------|-------|-------------------------------|
| C | 51.83 | 51.42 | 51.90 pCt. |
| H | 5.10 | 4.92 | 4.80 > |
| N | 11.82 | — | 12.10 > |

I. Oxydation.

Dieser Theil der Untersuchung war darauf bedacht, das Verhalten dieses Nitrokörpers gegen dasjenige Oxydationsmittel (Chromsäure und

¹⁾ Diese Berichte XIX, 520.

¹⁾ Jahrgang 1847/48, 361.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1865, 111.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 76.

Schwefelsäure) zu studiren, welches beim Brucin und Strychnin zu dem Abbauproducte $C_{16}H_{18}N_2O_4$ führte. Es konnte nämlich möglich sein, dass die Veränderung des Brucins bei der Kakothelinbildung sich nur auf die durch die Oxydation zerstörbare Gruppe $C_7H_8O_2$, von der schon die Vermuthung¹⁾ ausgesprochen wurde, dass es der Rest eines dioxymethylirten Benzolringes sei, beschränkt hätte. Zum Mindesten musste erwartet werden, dass die eingetretenen Nitrogruppen in diesem Theil vorhanden sein würden, weil der Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_4$ keine Nitroderivate bildet.

Die Oxydation führte zu dem Resultat, dass bei der Kathotelinbildung lediglich der oxydirbare Theil des Brucins eine Veränderung erleidet. Das nach bereits mitgetheiltem Verfahren²⁾ isolirte Oxydationsproduct war seinen Eigenschaften nach vollständig identisch mit dem des Brucins, eine Thatsache, welche durch die Analyse weitere Bestätigung fand.

| | Gefunden | Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_4$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 63.33 | 63.57 pCt. |
| H | 6.52 | 5.96 » |

II. Reduction.

Der Versuch, das Kakothelin als Nitrokörper in ein Amidoprodukt überzuführen ist bereits von Claus und Röhre³⁾ gemacht worden, ohne dabei zu einem positiven Resultate zu gelangen. Sie erhielten unkrystallinische, leicht zersetzbare Körper, welche sich für die Analyse als nicht brauchbar erwiesen. Nachdem es mir gelungen war, das Monamidobrucin⁴⁾ darzustellen, hoffte ich auf dieselbe Weise eine Reduction des Kakothelins ausführen zu können. Der Erfolg hat der Erwartung entsprochen.

Zur Ausführung dieser Operation wurde der Nitrokörper in der Siedhitze so lange mit Zinn und verdünnter Salzsäure behandelt, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden war. Sobald dies der Fall, wurde der Kolbeninhalt vom Zinn in ein Becherglas abgegossen. Beim Erkalten setzte sich ein harziger, mehr oder weniger grüngelb gefärbter Niederschlag zu Boden, welcher bald besonders beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrte. Bei langsamer Ausscheidung aus verdünnter Lösung erhielt man das Zinndoppelsalz in schön ausgebildeten Würfeln. Zur Abscheidung des Zinns aus dieser Doppelverbindung wurde der Niederschlag nach dem Trocknen in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Eindampfen der

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1917.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2849, XVIII, 777.

³⁾ Diese Berichte XIV, 770.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 520.

vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit färbte sich dieselbe blau, und zwar um so mehr, sobald man das in Flocken sich ausgeschiedene Kakothelin zur Reduction verwandt hatte.

Das genügend concentrirte Filtrat lieferte beim Erkalten grosse glänzende Krystalle in guter Ausbeute, welche zur Analyse nochmals aus Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugesetzt war, wodurch sich die Abscheidung des Salzes befördern liess, umkrystallisirt wurden. Nach dem Trocknen bis 150°, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand, gelangte das salzsaure Salz zur Analyse:

Gefunden:

| | | | | | |
|---|-------|---|------|---|-----------|
| C | 53.20 | H | 6.27 | N | 8.59 pCt. |
| C | 53.52 | H | 6.19 | N | 8.80 » |

Der Chlorgehalt betrug 14.96.

Die freie Base zu gewinnen empfahl es sich, weil sich dieselbe an der Luft im feuchten Zustande rasch färbte, womit eine Zersetzung verbunden sein konnte, so vorzugehen, dass man das salzsaure Salz in ausgekochtem Wasser löste und nach dem Ueberschichten der Flüssigkeit mit Aether, die Fällung durch Soda vornahm.

Man erhielt auf diese Weise einen anfangs flockigen weissen Niederschlag, welcher bald krystallinisch wurde und sich zu Boden senkte. Rasch ausgewaschen und auf einem Thonteller getrocknet bestand derselbe aus schwach grün gefärbten Nadeln, welche nach einigen Tagen, ohne dabei zu verharzen, blauschwarz wurden. Ebenso wurden sie durch Eisenchlorid gefärbt. Rasch erhitzt, weil sonst allmähliche Verkohlung eintrat, schmolzen die Krystalle bei 231 bis 232° zu einem braunen Liquidum. In Wasser und Alkohol unlöslich, letzterer wirkte zersetzend, löste sich dagegen die freie Base leicht in Natronlauge mit rothgelber Farbe. Mit Jodmethyl bildete sie eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Ammoniumverbindung, welche bis jetzt noch nicht näher untersucht wurde. Eine Auflösung des salzsauren Reductionsproductes mit Platinchlorid versetzt gab einen schmutziggelben Niederschlag, welcher wegen seiner Unbeständigkeit keine weitere Berücksichtigung fand.

Nach dem Trocknen bei 100°, wobei tiefe Blaufärbung eintrat, wurde folgender Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff für die isolirte Base gefunden.

| | | | |
|---|-------|---|-----------|
| C | 63.98 | H | 6.14 pCt. |
|---|-------|---|-----------|

Mit den sowohl für das salzsaure Salz, wie für die freie Base erhaltenen Zahlen, war es nicht vereinbar anzunehmen, dass ein dem Kakothelin entsprechendes Diamidoprodukt vorlag, sondern es musste eine Nitrogruppe bei der Reduction vollständig eliminirt worden sein. Dass Letzteres der Fall war, erklärte die Eigenschaft des Reductionsproductes mit Salpetersäure sofort wieder einen diesmal in Wasser sehr leicht löslichen, durch Aetherweingeist als rothes Harz fällbaren

Nitrokörper zu bilden, welcher sich mit Zinnchlorür violett färbte, wie das Kakothelin.

Doch auch ein salzsaures Amidoprodukt von der Formel $C_{20}H_{25}N_3O_5 \cdot 2HCl$ konnte den Resultaten der Analyse nicht entsprechen. Es blieb daher nur noch übrig als grösste Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass der Kohlenstoffgehalt des Kakothelins stets zu niedrig gefunden worden ist, bedingt durch eine geringe fremde Beimengung, von der es erst nach der Reduction getrennt werden kann. Dass ein solcher beigemengter Körper in der That zu existiren scheint, wurde bei der Reindarstellung des in dem nächsten Abschnitt beschriebenen Productes beobachtet.

Ich möchte daher dem Kakothelin die Formel $C_{21}H_{22}N_4O_9$ zuschreiben und zwar schon aus dem Grunde, weil die Formel $C_{20}H_{22}N_4O_9$ von Strecker mit der Erkenntnis, dass das Brucin behufs Kakothelinbildung nur in dem aboxydirbaren Benzolrest verändert wird, und auch mit sonst beobachteten Thatsachen nicht in Einklang zu bringen ist. Drei Kohlenstoffatome können nicht aboxydirt sein, weil sonst eine Sprengung des Kohlenstoffringes hätte stattfinden müssen, eine Anforderung, welcher weder das Verhalten des Nitro-, noch das des Amidokörpers entspricht.

Unter Zugrundelegung der Formel $C_{21}H_{22}N_4O_9$ für das Kakothelin, würde sich für das salzsaure Amidoprodukt, welches dadurch entstanden ist, dass nur die eine Nitrogruppe amidirt, die andere dagegen abgespalten wurde, die Zusammensetzung $C_{21}H_{25}N_3O_5 \cdot 2HCl$ ergeben. Mit den für die so veränderte Formel verlangten Zahlen stimmen die gefundenen überein.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{21}H_{25}N_3O_5 \cdot 2HCl$ |
|----|----------|-------|--|
| C | 53.20 | 53.52 | 53.39 pCt. |
| H | 6.19 | 6.15 | 5.72 » |
| N | 8.80 | 8.59 | 8.89 » |
| Cl | 14.96 | — | 15.04 » |

Für die freie Base wäre zwar ein zu hoher Kohlenstoffgehalt gefunden. Dieser Umstand ist wohl auf die leichte Zersetzbarkeit derselben beim Trocknen zurückzuführen, wobei sie sich, wie schon angegeben, tief blau färbt.

| | Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{25}N_3O_5$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 63.98 | 63.15 pCt. |
| H | 6.14 | 6.26 » |

Was die Kakothelinbildung selber anbetrifft, so wäre sie dadurch vor sich gegangen, dass einestheils die beiden Alkyle der Oxymethylgruppen abgesprengt, andernteils zwei Wasserstoffatome durch Nitrogruppen substituirt wurden, und ausserdem Wasseraufnahme stattfand. Die auftretende Oxalsäure ist als Zersetzungsproduct des leicht oxydirbaren Kakothelins selbst anzusehen.

III. Verhalten gegen Brom.

Vertheilte man fein zerriebenes Kakothelin in salzsäurehaltigem Wasser, und fügte, während die Flüssigkeit kochend erhalten wurde, allmählich Bromwasser hinzu, so trat hier eine ähnliche Reaction ein, wie sie schon beim Mononitrobrucin erwähnt wurde. Der Nitrokörper löste sich allmählich, je nachdem der Prozess mehr und mehr fortschritt, unter Entwicklung von Brompikrin zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit auf, welche mit Zinnchlorür keine bemerkbare Farbreaktion mehr gab. Beim Einengen des Reaktionsgemisches bis zur Hälfte erhielt man das salzsaure Salz des entstandenen Körpers in mehr oder minder gelbgefärbten Nadeln. Wurde das Eindampfen nach dem Abfiltriren der Krystallisation weiter fortgesetzt, so schied sich unter stürmischer Bromentwicklung eine harzige Masse ab, aus welcher bis jetzt nichts Krystallisirbares zu isoliren war. Um das erwähnte Salz in farblosem Zustande zu erhalten, wurde dasselbe mehrmals aus heissem Wasser, in dem es leicht löslich war, umkrystallisirt. Hierdurch liess sich jedoch die Reindarstellung nicht bewerkstelligen, und wurde sie erst durch die Behandlung von einer mit Salzsäure versetzten heissen Zinnchlorürlösung erreicht. Das Anfangs in schwach violett gefärbten Nadeln erhaltene Zinndoppelsalz erschien nach nochmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser schneeweiss. Dass auf diese Weise nur eine Verunreinigung beseitigt worden war, ohne dass eine Amidirung stattgefunden, ging später aus der Thatsache hervor, dass das durch Brom entstandene Product überhaupt keine Nitrogruppen mehr enthielt.

Zur Gewinnung des in Frage stehenden Körpers wurde das mit stark salzsäurehaltigem Wasser abgspülte Zinndoppelsalz in reinem Wasser gelöst, darauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die nach dem Abfiltriren vom Schwefelzinn erhaltene Flüssigkeit nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch überschüssiges Silberoxyd von Chlor befreit. Bei dieser Operation wurde Silber gelöst, dessen Abscheidung durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff geschah. Nach dem Eindampfen des vom Schwefelsilber getrennten Filtrats bis zur Trockne wurde der Rückstand mit möglichst wenig heissem Wasser, in dem derselbe ziemlich schwer löslich war, wieder aufgenommen und die erhaltene Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die so isolirte Substanz schied sich beim Erkalten in kleinen harten Prismen und sehr feinen Nadeln aus. Letztere konnten durch Kochen mit Wasser in erstere übergeführt werden. Gegen Lackmuspapier reagirte eine wässrige Lösung stark sauer. Es musste daher durch die Einwirkung von Brom aus dem Kakothelin eine Säure entstanden sein. Denn hier konnte der saure Charakter weder durch Nitrogruppen, wie beim Kakothelin, noch durch eingetretenes Brom bedingt sein, weil erstere fehlten und die Substanz der Prüfung nach bromfrei war.

Eine verdünnte Auflösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt, gab ein in heissem Wasser schwer lösliches, in orangegelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Die Elementaranalyse der freien Säure, sowie ihres Platindoppelsalzes führte zu der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_7$.

| | Gefunden | Ber. für $C_{19}H_{24}N_2O_7$ |
|-----|----------|--|
| C | 57.75 | 58.16 pCt. |
| H | 6.44 | 6.12 » |
| N | 7.23 | 7.14 » |
| | Gefunden | Ber. für $(C_{19}H_{24}N_2O_7 H Cl)_2 Pt Cl_4$ |
| C | 37.94 | 38.21 pCt. |
| H | 4.61 | 4.18 » |
| Pt. | 16.16 | 16.28 » |

Als Krystallwassergehalt wurde ein Molekül gefunden.

| Gefunden | Berechnet |
|----------|-----------|
| 4.41 | 4.39 pCt. |

Bei der Feststellung des Schmelzpunktes trat allmähliche Verkohlung ohne Schmelzen ein. Wurde die Säure in einem Röhrchen stark erhitzt, so destillirte ein gelbes, nach Pyridinbasen riechendes Oel, welches an der Luft verharzte.

Zur Bestimmung der Basicität wurde das Silbersalz durch Digestiren einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bildete dasselbe sehr feine, seidenglänzende in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Eine Silberbestimmung bewies, dass die Säure einbasisch war.

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| Ag | 22.06 | 21.64 pCt. |

Das Natrium-, Baryum- und Kupfersalz ebenso gewonnen, wie das Silbersalz, boten wenig Interesse dar, indem sie unkrystallisationsfähige Lacke bildeten. Aus wässriger Lösung wurden sie durch Alkohol in Flocken gefällt. Ein Versuch, den Methylester durch Einwirkung einer berechneten Menge Jodmethyl auf das Silbersalz darzustellen, scheiterte. Ebenso wurde dieses nicht erreicht, sobald die Säure mit der entsprechenden Menge Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung behandelt wurde. Stets gewann man die Säure unverändert zurück. Diese Thatsache erinnerte an das vergebliche Bemühen Laiblin's¹⁾ Aether der Nicotinsäure durch Einwirkung von Jodmethyl auf ihre Salze darzustellen, und erregte zugleich den Gedanken, es könnte hier ebenfalls eine Säure vorliegen, dessen Carboxylgruppe mit einem Pyridinkern verbunden sei. Sollte diese Ansicht sich bestätigen, so durfte man erwarten, dass, wie es Hantzsch²⁾ bei andern Pyridinsäuren nachgewiesen hat, auch hier

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, S. 134.

²⁾ Diese Berichte XIX, S. 31.

der Aether des Ammoniumjodids resp. -chlorids existenzfähig sein würde, dagegen der des Ammoniumhydroxyds nicht, weil bei dessen Darstellung sofort durch Silberoxyd Verseifung eintritt. Ein dahin gehendes Studium bestätigte diese den Pyridinsäuren zukommende Eigenthümlichkeit auch für die vorliegende Säure, und wurde der thatsächliche Beweis dafür in folgender Weise geliefert.

Zur Darstellung des zur weiteren Untersuchung dienenden Jodmethylats erhitze man die Säure mit der 2—3 fach berechneten Menge Natriummethylat (0.10 Natrium auf 0.50 Substanz) und überschüssigem Jodmethyl, weil so die Reaction am Günstigsten verlief, in methylalkoholischer Lösung einige Stunden im Wasserbade. Die entstandene Ammoniumverbindung bildete nach der Reindarstellung harte, etwas gelbgefärbte, in Wasser nicht sehr schwerlösliche Prismen. Dieselbe wurde nicht weiter untersucht, sondern ein Theil derselben Darstellung in wässriger Lösung mit Chlorsilber, der andere Theil dagegen mit Silberoxyd geschüttelt. Die Filtrate mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt, lieferten so verschiedene Doppelsalze, dass gar kein Zweifel daran sein konnte, dass hier verschiedene Körper vorlagen. Das Platindoppelsalz der mit Chlorsilber behandelten Portion krystallisirte in leichten goldglänzenden Schuppen, welche in heissem Wasser ungemein leicht löslich waren, während die in Nadeln krystallisirende Doppelverbindung der andern mit Silberoxyd geschüttelten Portion sich sehr schwer in heissem Wasser löste. Die Analyse lieferte für das leicht lösliche Doppelsalz folgende Procentzahlen:

C 41.54 H 4.95 Pt 15.42 pCt.

für das schwerlösliche Salz ergab sich durch dieselbe folgende procentische Zusammensetzung¹⁾:

C 40.44 H 4.65 pCt.

Hiernach hatte durch die Behandlung mit Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl ausser der Jodmethylatbildung eine Substitution zweier Wasserstoffatome durch Methyl stattgefunden. Von diesen beiden Methylgruppen, war die eine unzweifelhaft die esterbildende wieder durch Silberoxyd abgespalten worden.

Im Folgenden sei eine Zusammenstellung der gefundenen mit den für diese Auffassung berechneten Zahlen gegeben.

I. Leicht lösliches Salz.

| | Gefunden | Ber. für $(C_{19}H_{27}(CH_3)_2N_2O_7CH_3Cl)_2PtCl_4$ |
|----|----------|---|
| C | 41.54 | 41.33 pCt. |
| H | 4.95 | 4.85 » |
| Pt | 15.42 | 15.23 » |

¹⁾ Der Platingehalt wurde nicht bestimmt, weil dadurch die verschiedene Zusammensetzung beider Salze nicht bewiesen werden konnte.

II. Schwer lösliches Salz.

| | Gefunden | Ber. für $(C_{19}H_{23}(CH_3)N_2O_7CH_3Cl)_2PtCl_4$ |
|---|----------|---|
| C | 40.44 | 40.46 pCt. |
| H | 4.65 | 4.65 » |

Von weiterem Interesse musste es für die Folge sein, zu erfahren, ob das Ammoniumhydrat der Säure eben solche betaïnartige Eigenschaft zeigen würde, wie dies bei den betreffenden Verbindungen der Pyridinmonocarbonsäuren meistens der Fall¹⁾ ist. Der bezügliche Körper, welcher nur aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt erhalten werden konnte, weil derselbe beim Verdunsten des wässrigen Lösungsmittels zu einem Lack eintrocknete, entsprach dieser Erwartung nicht, sondern reagierte stark sauer, in Folge dessen eine betaïnartige Substanz nicht vorliegen konnte. Diese abweichende Eigenschaft der Säure liesse sich vielleicht dadurch erklären, dass hier die Carboxylgruppe nicht direkt, sondern vermuthlich durch eine Seitenkette mit dem Pyridinring in Verbindung steht.

Um über die Constitution dieser Säure Einiges zu erfahren, schien es auch hier am Zweckmässigsten, dieselbe einer Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure zu unterwerfen. Dadurch musste sich ergeben, ob sich auch die Einwirkung von Brom nur auf den aboxydirbaren Benzolrest beschränkt hatte, indem die beiden Nitrogruppen mit den mit ihnen in Verbindung stehenden Kohlenstoffatomen²⁾ als Brompikrin unter Sprengung des Kohlenstoffringes ausgeschieden worden waren, ein Vorgang mit denen noch weitere Reactionen stattfinden mussten, oder ob dieselbe eine weitere Veränderung des Brucinmoleküls bewirkt hatte.

Bei der Oxydation von 0.5 gr Substanz erhielt man ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Platinsalz, dessen Menge zwar nicht für eine genaue Untersuchung hinreichte, dessen Eigenschaften aber mit denen des aus dem Oxydationsproduct des Brucins gewonnenen Doppelsalzes so übereinstimmten, dass es keinem Zweifel unterlag, hier den Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_4$ wieder vor sich zu haben. Letzterer konnte aber nur unter Verlust von 3 Atomen Kohlenstoff, 6 Atomen Wasserstoff und 3 Atomen Sauerstoff aus der Säure entstanden sein. Hieraus ergiebt sich die Schlussfolgerung, dass ausser der Carboxylgruppe jedes Kohlenstoffatom der Seitenkette eine Hydroxylgruppe besitzen muss, in Folge dessen die Formel $CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$ die annehmbarste Atomgruppierung in dieser Kette bezeichnen würde. Dass durch Natriummethylat und Jodmethylat ausser der Carboxyl- noch eine Hydroxylgruppe ätherificirt wurde, hängt wohl mit der Thatsache zusammen, dass mehrwerthige ein-

¹⁾ A. Hantzsch l. c.

²⁾ Hier wird die Formel $C_{21}H_{22}N_4O_9$ für das Kakothelin angenommen.

basische Säuren Neigung haben, mit mehr als 1 Aequivalent der Metalle Salze zu bilden.

Als Resultate dieser Untersuchungen würden sich folgende ergeben:

1. Das Kakothelin besitzt nicht die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N_4O_9$, sondern enthält ein Kohlenstoffatom mehr.

2. Im Brucin¹⁾ ist ausser dem Chinolin²⁾ aller Wahrscheinlichkeit nach ein Dioxymethylphenylpyridin, und demnach im Strychnin ein Phenylpyridin enthalten.

3. Alle bis jetzt erhaltenen und näher untersuchten Abbauproducte des Brucins sind durch Veränderung des dioxymethylirten Benzol-Restes entstanden. Sie liefern bei der Oxydation sämmtlich den Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_2O_4$ ¹⁾. Wegen dieser Beständigkeit des Brucins ist nach Analogien anzunehmen, dass durchgehend eine ringförmige Anordnung der Atome in diesem Körper vorliegt. Das Gleiche gilt vom Strychnin.

99. Heinrich Fasbender: Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit zweiwerthigen Mercaptanen und über Polysulfide.

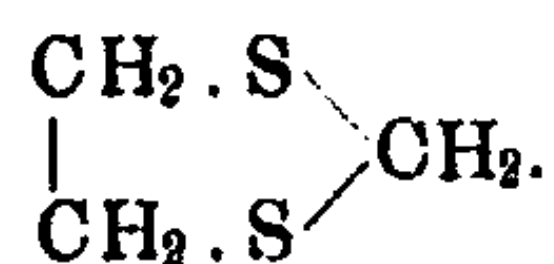
(Eingegangen am 18. Februar.)

Auf Grund der Erfahrungen, welche E. Baumann und Andere über Verbindungen der Mercaptane mit Aldehyden und Ketonen gewonnen hatten, habe ich mir die Aufgabe gestellt, von zweiwerthigen Mercaptanen ausgehend, entsprechende Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen darzustellen. Die hierbei zu erwartenden Körper würden nach ihrer Constitution geschlossene Ringe bilden, in welchen zwei

¹⁾ Loebisch und Schoop, Monatsheft VII, S. 609, bemerkten beim Erhitzen des als braunes Pulver erhaltenen Oxydationsproductes mit Natronkalk Indolgeruch. Letzterer ist mir beim Schmelzen von krystallisirter, analysenreiner Substanz mit Kalihydrat nicht aufgefallen, sondern es entwickelte sich Anfangs starker Ammoniakgeruch, bis dieser mehr und mehr verschwand und anstatt dessen ein chinolinartiger auftrat. Brucin zeigte dies Verhalten nicht.

²⁾ Oechsner de Coninek, Compt. rend. 99, 1077—79.

Schwefelatome mit drei und mehr Kohlenstoffatomen in directer Bindung sich befinden, z. B.



Es ist ersichtlich, dass eine solche Verbindung als ein reducirtes Thiophen aufgefasst werden könnte, in welchem eine Kohlenstoffgruppe durch ein Schwefelatom substituirt ist. Im Hinblick auf diese Beziehungen schien es mir von Interesse, zunächst vom Aethylenmercaptan auszugehen.

Bei der Darstellung des Aethylenmercaptans bin ich denselben Schwierigkeiten begegnet, welche V. Meyer¹⁾ kürzlich erwähnt hat. Ich habe nach der älteren Darstellung²⁾ — schlechte Ausbeuten an Mercaptan bekommen, daneben stets wechselnde Mengen des Disulfids. Schliesslich habe ich folgende Darstellungsmethode, welche fast genau mit der von V. Meyer beschriebenen übereinstimmt, befolgt und dabei eine Ausbeute von etwa 70 pCt. der theoretischen erhalten.

75 g gepulvertes Aetzkali werden in 300—400 ccm Alkohol gelöst und unter starker Abkühlung mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt; nach Zusatz von 100 g Aethylenbromid (in 100 ccm Alkohol gelöst) und häufigem Schütteln lässt man unter Anwendung eines Liebig'schen Kühlers die äusserst stürmische Reaction ohne jedwede Abkühlung verlaufen und beendet dieselbe durch Erwärmen.

Nunmehr destillirt man durch Einleiten von Wasserdämpfen und indem man die Vorlage gut kühlt, das Mercaptan über, digerirt das alkoholische Destillat mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, saugt das breiige Mercaptid durch einen Leinwandconus ab und wäscht mit Wasser aus. Hierauf wird das Mercaptid in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Mercaptan sofort mit Wasserdämpfen abdestillirt, von dem wässerigen Destillat mittelst des Scheidetrichters getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das Aethylenmercaptan verbindet sich unter starker Erwärmung mit Brenztraubensäure, Benzaldehyd, Propylaldehyd und anderen Aldehyden. Hierbei entstehen zunächst Additionsproducte, die durch Wasser leicht in ihre Componenten zerlegt werden; leitet man in die Mischung von gleichen Molekülen Benzaldehyd und Aethylenmercaptan Chlorwasserstoffgas ein, so entsteht unter äusserst heftiger Reaction und Wasserabspaltung ein Sulfid, das:

Benzylidenäthylendisulfid, eine sehr beständige Substanz, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht

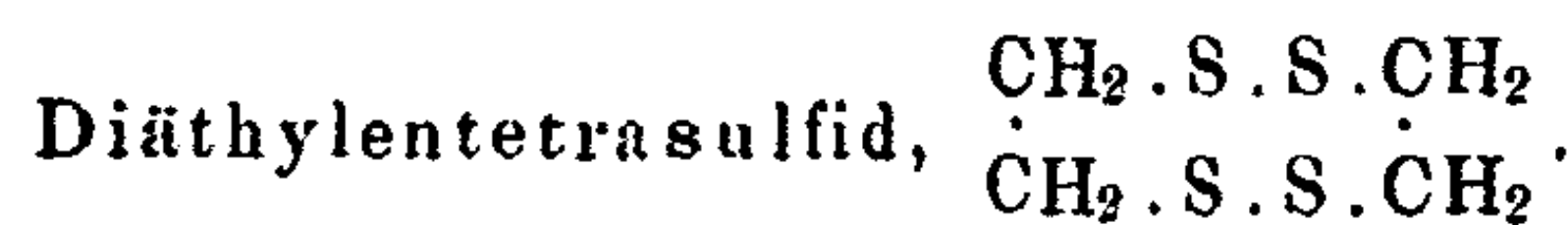
¹⁾ Diese Berichte XIX, 3263.

²⁾ Werner, Zeitschrift für Chemie 1862, S. 584.

löslich ist, am besten aus Chloroform krystallisirt wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 29°. ¹⁾

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein Gemenge von Brenztraubensäure und Aethylenmercaptan tritt eine so starke Erhitzung ein, dass dadurch eine tiefgehende Zersetzung bewirkt wird. Mässigt man diese Reaction durch Abkühlen, so erhält man eine schön krystallisirende Säure, die sehr leicht durch weitere Veränderung in eine halbflüssige Verbindung übergeht, die nicht mehr krystallisirt erhalten werden konnte. Vorläufige Versuche ergaben auch, dass das Thioresorcin mit Aldehyden und Ketonen leicht sich vereinigt; die dabei gebildeten Körper, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, sollen später eingehend beschrieben werden.

Zunächst möchte ich eine eigenthümliche Zersetzung des Benzylidenäthylendisulfids erwähnen, bei welcher ein sehr schwefelreicher Körper gebildet wird, welcher die Zusammensetzung des Diäthylentetrasulfids besitzt.



Bringt man Benzylidenäthylendisulfid mit Brom in Chloroformlösung zusammen, so findet eine heftige Einwirkung statt; zuerst scheint ein Additionsproduct sich zu bilden, das aber alsbald eine Zersetzung erfährt, indem Ströme von Bromwasserstoff entweichen, während ein gelblichweisser bromhaltiger Körper sich abscheidet; sind Spuren von Wasser zugegen, so bemerkt man beim Verdunsten der vom Niederschlag abfiltrirten Lösung den Geruch von Bittermandelöl. Nach dem Verdunsten der Chloroformlösung erhält man ein bromhaltiges krystallinisches Product, das aus einem Gemisch von mehreren Bromverbindungen besteht. Beim Auskochen des bei der Einwirkung von Brom zuerst erhaltenen Niederschlages mit Chloroform gelingt es, dem unlöslichen Körper das Brom vollständig zu entziehen, welches in Form einer Bromverbindung im Chloroform sich löst. Die Analyse der bromfreien Substanz ergab für Diäthylentetrasulfid gut stimmende Werthe.

Da ich in der Literatur Angaben über dieses Sulfid nicht gefunden habe, versuchte ich, es auch direct aus dem Aethylenmercaptan darzustellen. Bringt man Letzteres mit in Chloroform gelöstem Brom zusammen, so erhält man einen reichlichen Niederschlag einer ganz unlöslichen Substanz, welche mit dem oben erwähnten Körper als durchaus identisch sich erweist.

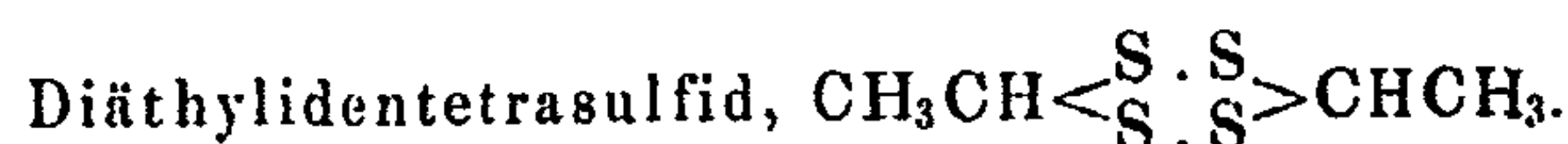
¹⁾ Es ist möglich, dass bei sorgfältiger Reinigung der Substanz der Schmelzpunkt dieser leicht schmelzenden Krystalle um einige Grade höher wird gefunden werden.

| | Berechnet für C ₄ H ₈ S ₄ | Gefunden |
|-----|--|------------|
| lz. | C ₄ 26.09 | 26.15 pCt. |
| ige | H ₈ 4.35 | 4.13 » |
| ke | S ₄ 69.56 | 69.5 » |

Das Diäthylentetrasulfid ist nicht flüchtig, beim Erhitzen zersetzt es sich bei 152—154° unter Verkohlung; es ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, welche Lösung beim Erhitzen unter Schwefligsäureentwicklung braunschwarz gefärbt wird. Von wässriger sowie alkoholischer Kalilauge wird es nicht angegriffen; beim Schütteln mit Brom erhält man eine klare Lösung, welche mit Chloroform versetzt nach dem Abdunsten einen schön krystallisirenden, bromhaltigen Körper liefert. Natriumamalgam scheint auf das Tetrasulfid nicht einzuwirken; vielleicht findet hier eine solche Einwirkung deshalb nicht statt, weil der Körper ganz unlöslich ist. Das Diäthylentetrasulfid gehört zu den schwefelreichsten organischen Verbindungen, welche man bis jetzt kennt. Durch seine vollständige Unlöslichkeit unterscheidet es sich von dem von J. Bongartz¹⁾ beschriebenen Aethenyltrisulfid, C₄H₆S₃, sowie auch hinsichtlich seines Verhaltens bei der Oxydation erheblich. Nach seiner Entstehung aus dem Aethylenmercaptan und seinen Eigenschaften ist die einfache Formel C₂H₄S₂ wohl so gut wie ausgeschlossen. Seine Bildung erfolgt wie die der Disulfide aus den einwerthigen Mercaptanen; wenn die Analogie eine vollkommene ist, so kommt unserem Körper die Formel:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$$

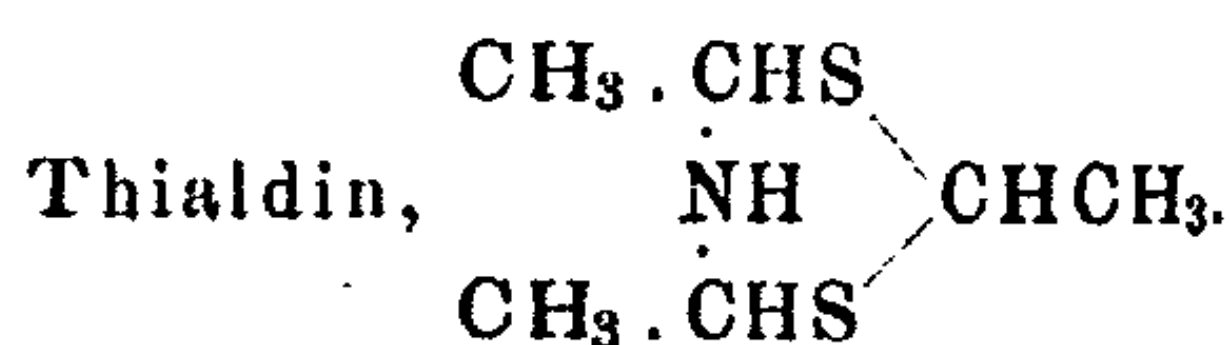
zu. Dieselbe würde einen geschlossenen Ring darstellen, in welchem 4 Schwefelatome vorkommen, und es ist bemerkenswerth, dass diese Substanz eine grosse Resistenz besitzt.



Da das Diäthylentetrasulfid ein, wie gezeigt wurde, sehr beständiger Körper ist, schien es mir von Interesse zu versuchen, ob man die ihm isomere Verbindung, das Diäthylidentetrasulfid, darstellen kann. Da das zweiwerthige Mercaptan des Aethylidens nicht bekannt ist, musste man zu diesem Zwecke ausgehen von einer Substanz, welche das genannte zweiwerthige Mercaptan bei der Zersetzung liefern konnte. Als ein solcher Körper erschien das Thialdin geeignet, dessen Constitution von Guareschi und neuerdings von W. Markwald²⁾ nachgewiesen ist.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2182.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2382.



W. Markwald hat kürzlich¹⁾ gezeigt, dass das Thialdin leicht zerfällt, indem der einfache geschwefelte Aldehyd gebildet wird. Diese Spaltung kann man in der Art auffassen, dass sie unter Abspaltung von Aethylidenmercaptan verläuft, welches sofort weiter zerfällt in Thioaldehyd und Schwefelwasserstoff, welcher von dem gebildeten Aldehyd alsbald wieder fixirt wird. Trifft diese Voraussetzung zu, so liegt die Möglichkeit vor, durch ein gelindes Oxydationsmittel das Aethylidenmercaptan in sein Disulfid überzuführen. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Löst man salzsaures Thialdin in viel Wasser auf, säuert mit Salzsäure stark an und bringt eine schwache Lösung von Jod in Jodkalium allmählich hinzu, so bildet sich bald eine weisse Substanz, die in Form eines Harzes sich abscheidet. Dieser harzartige Körper enthält immer Jod eingeschlossen. Durch Lösen in Chloroform und Schütteln der Chloroformlösung mit schwefliger Säure erhält man ihn frei von Jod. Auf Zusatz von Aether lässt die Chloroformlösung einen flockigen, amorphen Niederschlag entstehen, der nun über Schwefelsäure getrocknet wird. Ein anfangs anhaftender, lauchartiger Geruch verschwindet hierbei vollständig. Die so gewonnene Substanz gab folgende Zahlen bei der Analyse:

| Berechnet für C ₄ H ₈ S ₄ | | Gefunden | | |
|--|---------------|----------|------|-----------|
| | | I. | II. | III. |
| C ₄ | 48 26.09 | 24.82 | 24.7 | — pCt. |
| H ₈ | 8 4.35 | 4.28 | 4.7 | — » |
| S ₄ | 128 69.56 | — | — | 68.87 » |
| | 184 100.00 | | | |

Die bei den Analysen erhaltenen Werthe zeigen keine vollständige Uebereinstimmung mit den von der Formel des Diäthylidentetra-sulfids geforderten, allein, die Abweichungen sind doch so geringe, dass man nicht wohl auf einen anderen Körper daraus schliessen darf. Sie sind auch erklärlich aus der physikalischen Beschaffenheit unserer Substanz, welche unter keinen Umständen zur Krystallisation gebracht werden konnte. Dadurch, dass sie stets in Form eines Harzes aus den Lösungen abgeschieden wird, hält sie immer etwas Feuchtigkeit eingeschlossen und kann nur getrocknet werden, nachdem man sie in dünne Streifen geschnitten hat.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1831.

Versucht man, das Thialdin mit kräftigeren Oxydationsmitteln, z. B. Chlorwasser oder Bromwasser, zu behandeln, so erhält man den oben beschriebenen Körper nicht, weil in der Flüssigkeit die Oxydation weiter geht und lösliche Oxydationsproducte des Thialdins gebildet werden.

Freiburg in Br., den 15. Februar 1887.

Laboratorium des Prof. Baumann.

Berichtigung:

Jahrg. XIX, No. 16, S. 2923, Z. 16 v. o. lies: »48 g« statt »18 g«.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Februar 1887, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 28. Februar 1887.

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

Der Vorsitzende beklagt, die Versammlung mit einer Trauerbotschaft eröffnen zu müssen.

»Wer mit dem Vorsitze einer Gesellschaft betraut ist, deren Mitglieder nach Tausenden zählen, weiss, wie oft er derselben die Lücken anzeigen muss, welche, von den natürlichen Wechselfällen des Lebens bedingt, in ihren Reihen fort und fort entstanden sind. Allein es wird ihm nur selten eine so traurige Pflicht obliegen, wie sie der Vorsitzende am heutigen Abende erfüllt, indem er von einem schmerzlichen Verluste Kunde giebt, welchen wir durch ein fluchwürdiges Verbrechen erlitten haben.

Am 17. Februar ist unser langjähriges, hochgeschätztes Mitglied

DR. LEOPOLD VON PEBAL,

Professor der Chemie an der Universität Graz, noch jüngst erst Vice-Präsident der Gesellschaft, auf der Schwelle seines Hauses meuchlings ermordet worden. In dunkler Abendstunde hinter der Eingangsthüre lauernd hatte der feige Mörder den arglos Heimkehrenden mit gezücktem Dolche erwartet. Seine letzten Kräfte aufbietend war der tödtlich Getroffene noch im Stande, das Laboratorium zu erreichen, um an der Stätte, die er mit solcher Liebe gepflegt, an der er jahrelang mit solchem Eifer im Dienste des Unterrichts und der Forschung gewirkt hatte, seinen letzten Seufzer auszuhauchen. Dem schnöden Rachedurste eines Elenden, den

man aus dem Dienste des Instituts hatte entlassen müssen, war ein edles, der Wissenschaft gewidmetes Leben zum Opfer gefallen!

Die entsetzliche Katastrophe hat in weitesten Kreisen die Menschen erschüttert.

Pebal war der glücklichste Gatte, und wer in sein trautes Familienleben hat einblicken dürfen, kann nur voll tiefsten Mitgefühls der jugendlichen Gattin gedenken, welche nun in so erschreckender Plötzlichkeit vereinsamt im Leben dasteht. Möge der edlen Frau die innige Theilnahme, welche ihr von den Mitgliedern der deutschen chemischen Gesellschaft, welche ihr von der ganzen Fachgenossenschaft des Dahingeshiedenen entgegengebracht wird, möge ihr das Gefühl, dass wir uns Alle bewusst sind, was wir in ihrem Gatten verloren haben, in ihrem Schmerze einigen Trost gewähren!

Wer mit dem Dahingeshiedenen wenn auch nur in flüchtige Berührung gekommen, hat den einfachen, anspruchslosen Mann gewiss in freundlicher Erinnerung behalten. Seine Bescheidenheit in der Schätzung des eigenen Werthes, seine bereitwillige Anerkennung fremden Verdienstes, seine unbeirr-bare Wahrheitsliebe, welcher jeder Winkelzug fremd war, mussten ihm die Zuneigung und das Vertrauen der Menschen gewinnen. Kein Wunder, dass dieser Mann der Mittelpunkt eines schönen Kreises von Freunden geworden war, welche nicht aufhören werden, um den ihnen so jäh Entrückten zu trauern.

Pebal war eine frische, fröhliche Natur, ein ächter Sohn seiner steierischen Heimath, die er über Alles liebte. Er hatte die Bergzüge von Steiermark nach jeder Richtung hin durchstreift, und wie glücklich, wie stolz war er jedesmal, wenn er Freunde oder Fachgenossen, zumal die aus der Ebene kommenden, in die Herrlichkeit dieser Alpenwelt einführen konnte! War es aber doch auch eine Freude mit dem lebenswürdigen Manne zu wandern! Wie viel erfuhr man auf solchem Wege von dem des Landes und der Leute Kundigen! Wie hatte man Gelegenheit, seinen klaren Blick und sein gesundes Urtheil im Leben und in der Wissenschaft erkennen und schätzen zu lernen! Demjenigen, der sich heute dankbar seiner freundschaftlichen Beziehungen zu dem Dahingeshiedenen erinnert, ist es allerdings nur einmal vergönnt gewesen, auf solcher

Fahrt mit dem seltenen Manne zusammenzutreffen; allein die vielseitige Belehrung, welche er damals aus seinem Munde empfing, ist ihm unvergesslich geblieben. Aber man höre, was seine Jugendfreunde von solchen gemeinschaftlichen Ausflügen, die sie wiederholt und in weiterem Umfange mit ihm ausführten, zu erzählen wissen! Von Ost und West, von Nord und Süd pflegten sie zu kommen, um mit dem lieben treuen Studien-genossen Erholung in den Alpen zu suchen. Lothar Meyer und Friedrich Beilstein, Hans Landolt und der jüngst gleichfalls schon geschiedene Francesco Filippuzzi gehörten zu diesen intimen Freunden. Schnell hatte man sich über ein Hauptquartier in den steierischen oder den tyroler Alpen geeinigt. Oft genug in letzter Zeit versammelten sich die Freunde in dem reizend an der Rienz im Pusterthale gelegenen Bruneck, wo auch Liebig in seinen späteren Lebensjahren gerne Aufenthalt zu nehmen pflegte. Es war für die von so verschiedener Seite Kommenden ein willkommener Mittelpunkt, von dem aus man die mannichfaltigsten Bergfahrten unternehmen konnte; war man doch in unmittelbarer Nähe der Dolomiten des Ampezzothales, winkten doch den Steigelustigen Monte Cristallo und Monte Antelao, und konnte man doch, fast ohne die Ebene zu verlassen, Cortina und Pieve di Cadore erreichen, um gelegentlich den nach Italien zurückkehrenden Filippuzzi bis nach Padua und Venedig zu begleiten!

Pebal war schon 1865, nachdem er mehrere Jahre ein Extraordinariat an der Universität Lemberg bekleidet hatte, als Professor der Chemie nach Graz berufen worden. Dort wurde ihm die schöne Aufgabe, ein neues chemisches Institut zu begründen. Diese Aufgabe hätte in keine besseren Hände gelegt werden können. Nach jahrelangen, mit liebevoller Hingebung fortgesetzten Studien, welche Alles umfassten, was bei den mannichfaltigen chemischen Neubauten der unmittelbar vorausgegangenen Periode geleistet worden war, kam dieser Bau endlich im Jahre 1878 zu Stande. Eine Beschreibung desselben ist 1880 von Pebal veröffentlicht worden, eingehende Mittheilungen über das Grazer Laboratorium sind auch in dem monumentalen Berichte über die naturwissenschaftlichen Institute Deutschlands und Oesterreichs enthalten, welchen Adolph Wurtz der französischen Regierung erstattet hat. Es herrscht nur eine Stimme über das wunderbar gelungene

Werk. Die von Pebal erdachten Einrichtungen sind unübertroffen geblieben. Wenn heute Einer ein neues chemisches Laboratorium bauen will, geht er in erster Linie nach Graz, um die Schöpfung Pebal's zu studiren.

Die mit solchem Glücke gelöste Aufgabe ist für den Dahingeshiedenen eine Quelle stolzer Freude gewesen, allein, wie es nur allzu oft im Leben zu geschehen pflegt, dass, was uns am liebsten ist, auch am meisten Sorge bereitet, so sollten sich an das der Universität gewonnene herrliche Institut für den Schöpfer desselben gleichzeitig wie die schönsten, auch die bittersten Erinnerungen seines Lebens knüpfen. Einem Manne, dem das Glück zu Theil geworden war, einen so schönen Freundeskreis sich zu gewinnen, konnte es auch an Feinden nicht fehlen. Sein Freimuth, der Ausfluss der unerschütterlichen Wahrheitsliebe, welche den Grundzug seines Wesens bildete, hatte Manchen verletzt. Es wäre seltsam gewesen, wenn ihm die Erfahrung erspart geblieben wäre, dass nur wenige Menschen die Wahrheit ertragen können. Wohl war das Gebahren der ihm feindlich Gesinnten ein solches, dass es bei dem Unbefangenen die Hochachtung für den Angefeindeten nur erhöhen konnte; sie haben ihm aber gleichwohl schwere Stunden bereitet. Es war einige Jahre nach Vollendung des Laboratoriumsbaues, als diese Feindschaft zu unverhohlenem Ausdrücke kam. Das einheitlich geplante und einheitlich ausgeführte Institut schien den Uebelwollenden zu gross und zu schön für den einen glücklichen Besitzer. Es müsse, behaupteten sie, getheilt, in zwei Institute umgewandelt werden. Kein Mittel wurde von den Feinden Pebal's unversucht gelassen, um ihren Zweck zu erreichen. Verdächtigungen aller Art sind gegen ihn ausgestreut worden. Man ging so weit, seine wissenschaftlichen Leistungen zu verkleinern, seine Lehrbegabung anzuzweifeln, ihm zum Vorwurfe zu machen, dass er sich, inmitten der Sorgen um den Laboratoriumsbau, der chemischen Forschung weniger eifrig gewidmet habe. In dieser schweren Nothlage glaubte eine Reihe angesehenen Chemiker — alle Mitglieder unserer Gesellschaft, — dem bedrängten Fachgenossen zu Hülfe eilen zu sollen. In einem Schriftstücke, welches an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig liess, haben dieselben in erster Linie ihre Ansicht über Pebal's Stellung in der Wissenschaft ausgesprochen, dann aber den Eindruck geschildert, welche die das chemische

Institut in Graz bedrohende Verstümmelung in fachgenossenschaftlichen Kreisen hervorgebracht hatte. Auf dieses Schriftstück, welches zunächst der philosophischen Facultät und schliesslich dem österreichischen Unterrichtsminister mitgeteilt wurde, ist eine Antwort allerdings nicht erfolgt, allein es verdient bemerkt zu werden, dass man seither von Theilungsgelüsten nichts mehr gehört hat. Pebal's Freunde, als sie den im vorigen Herbst zur Naturforscherversammlung nach Berlin Gekommenen begrüßten, waren jedenfalls glücklich, von dem wieder freudig in's Leben hinein Blickenden zu vernehmen, dass seine Feinde die Segel gestrichen hätten.

In dieser der Trauer gewidmeten Stunde erwarten Sie nicht, dass ich es versuche, Ihnen die Lebensarbeit des Dahingegangenen ihrem ganzen Umfange nach zu schildern, die näheren Freunde werden Sorge tragen, dass wie über seinen Lebensgang, so auch über seine Forschungen eingehende Mittheilung den »Berichten« nicht fehle. Hier müssen nur wenige Andeutungen genügen.

Wer im Lehramte wirkt, wird sich zunächst an den glücklichen Versuch erinnern, durch welchen Pebal die Dissociationserscheinungen zum ersten Male zur Anschauung brachte, als er die Spaltungsproducte des vergasteten Salmiaks in eine Wasserstoffatmosphäre diffundiren liess. Bei dieser Gelegenheit hat Pebal in Gemeinschaft mit Ste. Claire-Deville bekanntlich auch die vielfach angezweifelte Thatsache festgestellt, dass Quecksilber und Salzsäure selbst bei sehr hoher Temperatur nicht auf einander wirken. Weitere Untersuchungen betreffen die Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoff, zumal die Unterchlorsäure, deren Erforschung mit grossen Schwierigkeiten verbunden war. In Gemeinschaft mit Schacherl gelang es ihm, die Dampfdichte der schon bei 9° siedenden Säure zu bestimmen und die von Gay-Lussac und Humphry Davy aufgestellte Formel zu bestätigen. Euchlorin ist nur eine Mischung von Unterchlorsäure und Chlor. Verbindungen von seltsamer Zusammensetzung, welche einige Chemiker erhalten zu haben glaubten, existiren nicht.

Auch auf dem Gebiete der organischen Chemie liegen zahlreiche Arbeiten von Pebal vor. Hier sind zunächst seine Versuche über das Triäthylphosphinoxid zu nennen, dessen

Kenntniss er durch Darstellung verschiedener Verbindungen erweiterte. Im Anschlusse an diese Arbeit lehrte er die bequeme Darstellung des Zinkäthyls ohne Anwendung von Druckapparaten kennen. Mit Vorliebe hat sich Pebal dem Studium der höhergegliederten organischen Säuren gewidmet. Die Stearinsäure, die Mesaconsäure und zumal die Citronensäure sind nacheinander Gegenstand seiner Forschung gewesen. Die Arbeit über die Anilide der Citronensäure ist eine musterhafte Leistung, welche einerseits die Ansichten über die Natur der Citronensäure befestigt, andererseits die Kenntniss der Anilide umfassend erweitert hat. Sie ist einer ganzen Reihe ähnlicher Arbeiten, welche in jüngster Zeit ausgeführt worden sind, Vorbild gewesen. In den letzten Jahren hatte Pebal in Gemeinschaft mit Hans Jahn, der zu dem Ende von Wien nach Graz übersiedelt war, den Plan zu einer grossen Reihe physikalisch chemischer Untersuchungen entworfen. Die umfassenden Vorbereitungen für dieselben sind kaum zu Ende geführt worden.

Wenn man von Pebal's Forscherleben spricht, sollten einige besonders schöne Arbeiten, die in den letzten Jahren unter seinen Auspicien ausgeführt worden sind, nicht unerwähnt bleiben. Die gechlorten, aliphatischen Alkohole, welche Garzarolli-Thurnlackh durch die Einwirkung gechlorter Aldehyde auf Zinkmethyl und Zinkäthyl erhalten hat, ebenso wie die von Schacherl gewonnene Propargylentetracarbonsäure und die hieraus dargestellte der Aconitsäure isomere Säure haben die Aufmerksamkeit der Chemiker lebhaft in Anspruch genommen. Eine Reihe der interessanten Körper, welche diese Untersuchungen zu Tage gefördert haben, liegt hier in schönen Exemplaren vor. Pebal hatte sie mir noch kurz vor seinem Tode übersendet.

Fügen wir dem, was hier über die von ihm angeregten experimentalen Forschungen flüchtig angedeutet worden ist, noch hinzu, dass sich Pebal mit grosser Vorliebe auch seinen Vorlesungen zu widmen pflegte, welchen die bei dem Laboratoriumsbau so glänzend bethätigte Gestaltungskraft in glücklichster Weise zu Gute kam, dass er also auch nach dieser Richtung hin eine umfassende Lehrthätigkeit geübt hat.

Das Bild des so plötzlich und so grausam dem Leben Entrückten, welches sich in der Stunde Kürze vor unseren

Blicken entrollt hat, wie dürtig die Umrisse, wie matt die Farbe, hat in uns Allen gleichwohl das schmerzliche Gefühl des schweren Verlustes wachgerufen, von welchem die Wissenschaft wie die Freunde durch den unzeitigen Tod des Mannes betroffen worden sind.«

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren.

»Die Deutsche Chemische Gesellschaft«, fährt der Vorsitzende fort, »hat gleichzeitig noch einen zweiten schmerzlichen Verlust zu beklagen.«

Am 20. Februar ist ihr

DR. KARL BIRNBAUM,

Professor der Chemie an der technischen
Hochschule in Karlsruhe,

in der Vollkraft der Jahre durch den Tod entrissen worden.

Hr. Professor C. Engler in Karlsruhe hat seinem langjährigen Freunde und Collegen warme, den Lebensgang und die Wirksamkeit des Dahingeschiedenen in anschaulichem Bilde schildernde Gedächtnissworte gewidmet, denen sich der Vorstand in ihrem vollen Umfange anschliesst.

»Durch den Tod Karl Birnbaum's ist unserer technischen Hochschule unerwartet rasch einer der hervorragendsten Lehrer, der Wissenschaft ein namhafter Gelehrter und unserem engeren Heimathlande, vor allem aber unserer Stadt ein Mann entrissen worden, der dem öffentlichen Wohle das wärmste Interesse entgegengebracht und einen grossen Theil seiner Arbeitskraft gewidmet hatte.

Karl Birnbaum war geboren den 14. Oktober 1839 zu Helmstedt im Herzogthum Braunschweig als der Sohn des später nach Braunschweig versetzten Gymnasialoberlehrers Dr. H. Birnbaum, eines Mannes, der, ausgezeichnet als

Lehrer für Naturwissenschaften und auch auf gleichem Gebiete literarisch thätig, seine Vorliebe für naturwissenschaftliche Studien auf seinen Sohn verpflanzte. Nachdem dieser das Gymnasium zu Braunschweig absolvirt hatte, wandte er sich dem Studium der Chemie zu und studirte zu diesem Behufe zuerst ein Jahr lang auf dem Polytechnikum zu Braunschweig, später unter Wöhler's Leitung auf der Universität zu Göttingen. 1864 nahm er die Stelle eines Assistenten des damaligen Vorstandes der chemischen Schule an hiesiger technischer Hochschule, Hofraths Weltzien, an und noch im selben Jahre promovirte er auf Grund einer Dissertation »Ueber die Bromverbindungen des Iridiums«. Seine Assistentenzeit am hiesigen Polytechnikum war von weitgehendstem Einflusse auf seine weitere Entwicklung; denn wurde er einerseits durch den vielfachen Verkehr mit dem für die neuesten Theorien und Fortschritte der Wissenschaft stets begeisterten und geistig sehr anregenden Weltzien mit den modernen Richtungen seiner Wissenschaft auf's engste vertraut gemacht, so wurde er andererseits durch seine Lehrthätigkeit doch auch schon damals auf die Richtung hingeführt, in welcher er später seine namhaftesten Leistungen aufzuweisen hatte, auf das Gebiet der technischen Chemie. 1868 wurde er zum ausserordentlichen und 1870 zum ordentlichen Professor der chemischen Technologie ernannt und in dieser Stellung legte er den Grund zu dem jetzt rasch emporgeblühten zweiten, dem chemisch-technischen Laboratorium unserer Hochschule. Im Jahre 1876, bei dem Fortgange Lothar Meyer's, des Nachfolgers Weltzien's, vertauschte Birnbaum seine bisherige Professur mit derjenigen für reine Chemie und zugleich übernahm er auch die Vorstandschafft der chemischen Schule.

Neben einer rastlosen wissenschaftlichen, namentlich literarischen Thätigkeit entfaltete Birnbaum einen unermüdllichen Eifer in seinem Lehrberufe. Schon als Assistent gab er im Verein mit einer Anzahl hervorragender Fachgenossen die damals viel verbreitete »Zeitschrift der Chemie« heraus und übernahm nach Bolley's Tod die Herausgabe eines grossen Sammelwerkes der chemischen Technologie und später auch die neue Ausgabe der Otto'schen landwirthschaftlichen Gewerbe, welche er nicht bloss durch Heranziehung tüchtiger Mitarbeiter, sondern auch durch seine eigenen Beiträge zu den hervorragendsten literarischen Leistungen auf dem Gebiete

der chemischen Technologie gestaltete. Hier sind insbesondere die beiden Werke »Das Brotbacken, Besprechung der Grundlagen für den rationellen Betrieb des Bäckergewerbes« (1878), und »die Torf-Industrie und die Moor-Cultur« (1880) zu erwähnen. Aus dem Jahre 1872 stammt sein »Löthrohrbuch«, und 1877 erschienen seine »einfachen Methoden zur Prüfung der Lebensmittel« in dritter, sein »Leitfaden der chemischen Analyse« 1886 in 5. Auflage. Mit der Bearbeitung eines auf drei Bände berechneten »kurzen Lehrbuches der landwirthschaftlichen Gewerbe«, welches als 8. Auflage des ursprünglich Otto'schen Werkes ausgegeben werden sollte, hatte er vor wenigen Monaten begonnen.

Ausserdem legen eine Anzahl experimentaler Arbeiten Zeugniß von seiner fortgesetzten wissenschaftlichen Thätigkeit ab.

So lehrte er die Darstellung von Iridiumbromür und -bromid und beschrieb eine Reihe von Doppelsalzen derselben mit anderen Bromiden. Eine grössere Zahl von Abhandlungen sind dem Studium der Einwirkung von Schwefligsäure auf Iridium- und Platinverbindungen gewidmet: es ergab sich, dass aus Schwefligsäure und Iridiumoxyd Sulfite des Iridiumsesquioxids und Iridiumoxyds entstehen, dass schwefligsaures Platinoxid-kali resp. -ammoniak oder die entsprechenden Platinoxidulsalze sich bilden, wenn man Platinoxidhydrat in Natriumbisulfid suspendirt und Schwefligsäure kürzere oder längere Zeit hindurchleitet. Bei dieser Gelegenheit schlägt Birnbaum eine Trennung der beiden Platinmetalle vor, welche auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Sulfite beruht. Die reducirende Wirkung der Schwefligsäure kommt ferner zum Ausdruck bei ihrem Zusammentreffen mit Platinchlorid, insofern zunächst Platinchlorür gebildet wird, welches seine beiden Chloratome subsequent gegen $(\text{HSO}_3)_2$ austauscht. Bei weiteren Versuchen mit Platinchlorid wurde ein Doppelsalz desselben mit Bleichlorid beobachtet, während ein solches mit Chlorsilber resp. Chlorquecksilber nicht zu erhalten war. — Birnbaum hat ferner die Formel des Zeise'schen Kaliumäthylplatinchlorürs geprüft und bestätigt gefunden, sowie die entsprechenden Propylen- und Amylenverbindungen kennen gelehrt.

In der Reihe der Edelmetalle beschäftigte ihn ferner das Silber: er prüfte die Einwirkung des Jods auf das Acetat

desselben und wies unter den flüchtigen Producten der Reaction Essigsäure und ihren Methyläther, Kohlensäure, Acetylen und Wasserstoff nach, und fand im Rückstand ausser Jodsilber meist auch Kohle und Silber; in wässriger Lösung entstehen aus den beiden Componenten dagegen Essigsäure, Silberjodid und -jodat.

Auch auf dem Gebiete der analytischen Chemie ist Birnbaum thätig gewesen, indem er (gemeinsam mit Chojnacki) die verschiedenen Methoden der Phosphorsäurebestimmung einer Besprechung unterzog und eine Modification des Chancel'schen Verfahrens als brauchbar empfahl; sodann hat er (gemeinsam mit Packard) Untersuchungen über die Ursachen des Unlöslichwerdens eines Theiles des Calciumphosphates in Superphosphaten angestellt: er empfiehlt, das Superphosphat nur wenig über 100° zu trocknen, da sonst unlösliches Phosphat entsteht, er präcisirt die Bedingungen für die Titration der Superphosphate und ermittelt den Einfluss der gleichzeitig anwesenden Salze auf die Zersetzung des Monocalciumphosphates: bezüglich des letzteren widerlegt er die mehrfach aufgestellte Behauptung, dass es an der Luft constantes Gewicht annehme.

Schliesslich sei angeführt, dass Birnbaum (gemeinsam mit Schmelzer) ein zweites Phosphat des Harnstoffs dargestellt, die Formel des aus Wasserstoffsperoxyd und Thallium erhältlichen Trioxydes festgestellt, ferner die Analyse eines Glimmerporphyrs von Rohrbach, und eine Untersuchung von Kesselspeisewasser und Kesselstein mitgetheilt hat. Endlich beobachtete er bei der Prüfung einiger Rohfettsäuren auf ihren Gehalt an Neutralfett, dass bei der Fettzersetzung durch Erhitzen mit Wasserdampf im Autoklaven die Verseifung keine vollständige ist.

Trotz starker Inanspruchnahme durch Lehrberuf sowie durch experimentale Forschung und schriftstellerische Thätigkeit fand Birnbaum doch noch Zeit, sich in uneigennützigster Weise dem öffentlichen Wohle zu widmen. Zahlreiche wissenschaftliche Gutachten für Ministerien und andere Behörden und seine Thätigkeit als Mitglied des Karlsruher Ortsgesundheitsrathes legen dafür beredtes Zeugnis ab. Besonders eifrig beschäftigte er sich aber in den letzten Jahren mit Untersuchung der Nahrungsmittel, wofür eine besondere Station unter seiner Leitung für das Grossherzogthum Baden

errichtet wurde, und seiner Energie und Thätigkeit ist es in erster Reihe zu danken, dass in unserem Lande die Controle von Qualität und Echtheit der Nahrungs- und Genussmittel in so mustergiltiger Weise gehandhabt wird. In der Bekämpfung des Geheimmittel-Swindels stand er unserem Ortsgesundheitsrath treu und stets hilfsbereit zur Seite; es gelang ihm dabei eine ganze Anzahl schwindelhafter Reclame-Elixire durch seine Untersuchungen aufzudecken.

In seinem ganzen Schaffen und Wirken hat Birnbaum sich stets als ein treuer geistiger Epigone seines Lehrers Wöhler erwiesen. Seine wissenschaftlichen Arbeiten zeichnen sich durch Sorgfalt in der experimentalen Durchführung und durch Sicherheit in der Schlussfolgerung, seine schriftstellerischen Arbeiten durch kritische Sichtung des Materials aus, und gleich seinem berühmten Lehrer hat er sich die Verehrung und Liebe seiner Schüler in seltenem Grade erworben. Gerade dies war seine grösste Genugthuung, seine grösste Freude, und es war ihm noch im letzten Jahre seines Lebens das Glück beschieden, durch seine Thätigkeit die Frequenz unserer chemischen Schule auf die höchste bis jetzt erreichte Blüthe entfaltet zu sehen. Das Gedeihen der chemischen Schule war es auch, was ihn noch in seinen letzten Lebenstagen am meisten beschäftigte, und schon als die Schatten des Todes sich auf sein Antlitz niedergesenkt hatten, da war es die Sorge um das Wohl einzelner seiner Schüler, die seine dahinscheidenden Kräfte in Anspruch nahm.

Einer so erfolgreichen Wirksamkeit konnte auch die äussere Anerkennung nicht fehlen. 1879 erfolgte seine Ernennung zum Hofrath, und bald darauf erhielt er das Ritterkreuz I. Classe des Zähringer Löwenordens. 1883 wurde er durch das Vertrauen Sr. Königl. Hoheit des Grossherzogs als Mitglied in die erste Kammer berufen, der er bis zu seinem Tode angehörte. Auch von Seiten seiner Collegen, die ihn 1877 zum Director wählten, wie von Seiten seiner Fachgenossen und namentlich von Seiten seiner zahlreichen Schüler wurden ihm mannichfache Beweise der Anerkennung, Verehrung und Liebe zu Theil.

Doch der Anstrengung einer so ausserordentlichen Thätigkeit war sein Körper nicht gewachsen. Schon vor zwei Jahren stellten sich die Vorboten der Krankheit ein, gegen welche menschliche Hilfe sich als machtlos erweisen sollte, und welcher

er, bis an sein Ende treu gepflegt von seiner Gattin, Sonntag, den 20. Februar, früh 2 $\frac{1}{2}$ Uhr erlag.

Das Professorencollegium unserer Hochschule verliert in Birnbaum einen Genossen, der durch seine uneigennützig und gerechte Behandlung aller Fragen gemeinsamer Berathung, durch ideale Auffassung seines Lehrberufes, durch strenge Pflichterfüllung und durch sein stets freundliches und opferwilliges Entgegenkommen sich ein Anrecht auf bleibendes Andenken erworben hat.«

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Kunert, Dr. Gustav, Görlitz a./N.;
 Drawe, Paul, Charlottenburg;
 Nass, Georg, } Berlin;
 Stieglitz, Alfred, }
 Cavallo, Wilhelm, }
 Ach, Fritz, } Würzburg;
 Behringer, Carl, }
 Bayer, Friedr., Elberfeld;
 Jay, Rudolf, Karlsruhe i./B.;
 Vlasto, Ernest, Paris;
 Carpmael, Wilfred, Berlin;
 Wöhrle, Ernst, Karlsruhe i./B.;
 Maier, Emil, Traun bei Linz;
 Tornier, V., }
 Schäfer, K., }
 Dreher, C., }
 Dreher, Aug., }
 Knorr, E., }
 Föcking, L., } Freiburg i./B.;
 Morris, M., }
 Steinicke, G., }
 Spies, G., }
 Fabrion, Wm., }
 Wesener, M., }
 Cruismann, M., }
 Fromm, Em., }
 Klee, Carl, Apotheker, } Marburg i./H.;
 Schaaf, Georg, }
 Finkelstein, Dr. Berthold, Leipzig-Lindenau;
 Rössler, Dr. Oskar, } Heidelberg;
 Senthler, Erhard von }
 Ferber, Eduard, Zürich;
 Jakoda, Rudolf, } Wien;
 Stransky, Alfred, }
 Lang, Johann, } Erlangen;
 Göbel, Franz, }
 Bachér, F., }
 Saggau, Th., }
 Hinrichsen, W., } Kiel.
 Schlaugk, M., }
 Reuter, L., }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

- Heuber, Erich, Lüben i./Schlesien (durch H. Steffens und M. Pauly);
 Bessel, Max, Dresden-Neustadt (durch W. Will und H. Leymann);
 Arnold, Eduard, Würzburg (durch C. Klotz und W. Wislicenus);
 Popp, Georg, Heidelberg, Akademiestr. (durch M. Salzmann und S. Gabriel);
 Dawson, John, Huddersfield, Kirkheaton Coal Tar Color Works (durch R. Hirsch und M. v. Obremsky);
 Goldmann, Fr., Unter den Linden 12, III, Berlin (durch S. Kleemann und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

561. Wisser, John P. Compressed gun cotton for military use. Transl. from the german of M. v. Förster. With an introduction on modern gun cotton, its manufacture etc. New York 1886.
 562. Monselise, G. Il sorgo-ambra e le sucrerie agricole. Milano 1887.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

100. C. Engler und Constantin Schestopal: Einwirkung von Aceton auf *p*-Amidoazobenzol.
 (Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Lässt man in analoger Weise, wie solches schon früher bei der Einwirkung von Aceton auf Anilin im hiesigen Laboratorium geschah, je 1 Molekül Aceton auf 2 Moleküle salzsaures *p*-Amidoazobenzol bei 150—160° während 2—3 Tagen im Autoclaven einwirken, so bildet sich neben erheblichen Mengen brennbaren Gases (Sumpfgas) ein festes Condensationsproduct, aus welchem durch Auskochen mit Salzsäure

¹⁾ Engler und Riehm: Diese Berichte XVIII, 2245 und 3296.

und darauf folgendes fractionirtes Fällen mit Kalilauge zunächst schmierige Basengemische, später reiner aussehende Producte als Niederschläge erhalten werden. Bei fractionirter Destillation der letzteren gehen bis 280° ölige Producte über, von da ab im Vacuum destillirt, erhält man ein Destillat, welches schon in der Vorlage theilweise krystallinisch erstarrt. Das gesammte Vacuumdestillat wurde aus Aether umkrystallisirt und ergab dabei einen in hellgelben Nadelchen krystallisirenden Körper, welcher bei 204—205° schmilzt, in Alkohol und Aether, auch in Säuren leicht löslich ist, überhaupt den ausgesprochenen Charakter einer Base besitzt.

Das saure schwefelsaure Salz erhält man durch Auflösen der Base in Weingeist und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure als voluminösen Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol feine Nadelchen, aus wässrigem Alkohol (1:1) kleine Prismen des monoklinen Systems bildet. Zwei Schwefelsäurebestimmungen der bei 110° getrockneten Kryställchener gaben: H_2SO_4 .

| | Gefunden | | Ber. für $C_{17}H_{15}N_3H_2SO_4$ |
|---|----------|-------|-----------------------------------|
| | I. | II. | |
| S | 27.51 | 27.42 | 27.29 pCt. |

Das Salz ist in absolutem Alkohol schwer, in Wasser sehr leicht löslich. Noch in starker Verdünnung zeigt die wässrige Lösung stark blaue Fluorescenz, eine Eigenschaft, die sämmtliche Salze der Base besitzen.

Das saure chromsaure Salz. Man versetzt eine wässrige Lösung des schwefelsauren Salzes mit einer solchen von Kaliumbichromat, wobei das Salz sich krystallinisch ausscheidet. Aus heissem Wasser kann es umkrystallisirt werden und wird dabei in orange-gelben Krystallnadel-Conglomeraten erhalten. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab bei der Elementaranalyse:

| | Gefunden | | | Ber. für $C_{17}H_{15}N_3H_2Cr_2O_7$ |
|---|----------|-------|------|--------------------------------------|
| | I. | II. | III. | |
| C | 42.37 | 42.42 | — | 42.59 pCt. |
| H | 3.92 | 3.83 | — | 3.54 » |
| N | — | — | 8.89 | 8.76 » |

Das Platinsalz wurde durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid dargestellt. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Verbindung scheidet sich aus heisser wässriger Lösung in goldgelben flachen Krystallnadeln aus, welche nach vollständigem Austrocknen im Vacuum einen Plattingehalt von 29.22 pCt. aufweisen. Dieses Resultat entspricht einem Salze von der Zusammensetzung: $C_{17}H_{15}N_3, 2HClPtCl_4$.

Wir müssen uns vorläufig enthalten, eine bestimmte Ansicht über die Constitution der oben beschriebenen Base zu äussern, bemerken

jedoch, dass die empirische Zusammensetzung derselben ($C_{17}H_{15}N_3$) mit der Formel eines Dimethylchinolinazobenzols übereinstimmt. In diesem Falle wäre dann die Bildung der Base, analog der oben citirten Reaction bei Einwirkung von Aceton auf Amidokörper nach folgender Gleichung verlaufen:



Mit dieser Auffassung ist die Zusammensetzung des Platinsalzes, welches eine zweisäurige Base voraussetzt, nicht ohne Weiteres in Uebereinstimmung zu bringen. Desgleichen ist es uns bis jetzt nicht gelungen, auch unter Anwendung verschiedenster Reductionsmittel eine Spaltung in zwei Amidverbindungen (Anilin und Amidodimethylchinolin) zu erzielen. Wir behalten uns deshalb vor, diese Reaction noch eingehender zu studiren.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure erhielten wir als Endproduct immer nur das schön krystallisirende Zinndoppelsalz einer Base, welche nach ihrer Auscheidung mit Natronlange und Ausschütteln mit Aether aus diesem letzteren in blendend weissen Krystrallnadeln erhalten wird. Sie schmilzt bei 185° , löst sich leicht in Alkohol und Aether und bildet mit Säuren in Wasser lösliche gut krystallisirende Salze.

Ausgeschlossen ist übrigens nicht, dass die neue Base ein Product der Einwirkung von Aceton auf ein zwischengebildetes Amido-Benzidin ist. Wir erinnern an die Bildung des Benzidins durch Einwirkung von Salzsäure auf Azobenzol; auch ist es uns gelungen, durch Erhitzen eines Gemisches von Azobenzol, Aceton und Chlorzink beträchtliche Mengen von Benzidin zu gewinnen. Unter Voraussetzung der Zwischenbildung von Amido-Benzidin würde die neue Base voraussichtlich 2 Atome Wasserstoff mehr enthalten, was bei dem hohen Moleculargewicht in den analytischen Resultaten sich nicht markiren, vielmehr nur durch weiteres Studium der Base ermittelt werden kann. — Die Versuche der Darstellung von Amidobenzidin nach analoger Reaction aus Amido-Azobenzol waren bisher erfolglos, werden aber fortgesetzt.

Chem. technisches Laboratorium der technischen Hochschule
Karlsruhe.

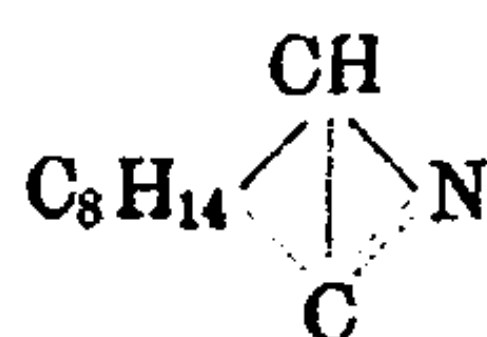
101. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Abkömmlinge des Camphoroxims.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Seit drei Jahren mit Arbeiten über Camphoroxim beschäftigt, habe ich es dennoch so viel wie möglich vermieden, die von mir beobachteten Reactionen zu discutiren, bevor meine Untersuchungen zu einem vollständigen Abschluss gelangt sind. Herr R. Leuckart in Göttingen hat sich nun veranlasst gesehen, im Anschluss an eine Arbeit über Bornylamin¹⁾ eine Discussion der von mir erhaltenen Resultate und der darüber angedeuteten Ansichten zu geben, der ich nun meine Anschauung der fraglichen Punkte entgegenstellen möchte.

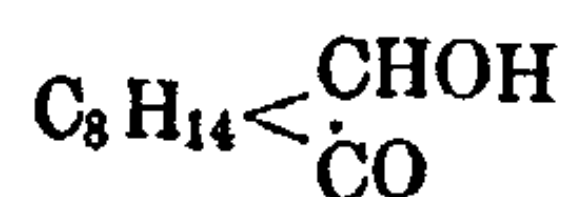
Vor Allem halte ich durchaus nicht, wie dies Herr Leuckart zu denken scheint, den Campher für ein Aldehyd, das Camphoroxim für ein Aldoxim. Ich verweise diesbezüglich auf die Arbeit »zur Kenntniss des Camphers« von mir und Dr. Zürrer (diese Berichte XVII, 2072). Nichtsdestoweniger scheinen mir alle Beobachtungen dafür zu sprechen, dass die von mir aufgestellten Formeln für das Anhydrid des Camphoroxims $C_9H_{15}.CN$, für das Isocamphoroxim $C_9H_{15}.CONH_2$, die Campholensäure $C_9H_{15}.COOH$, und das Camphylamin $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$, die einzig zulässigen sind.

Für die Nitrilnatur des Anhydrids spricht die Fähigkeit des Körpers, durch Verseifung in Verbindungen vom Charakter eines Säureamids und einer Carbonsäure überzugehen und die Rückbildung aus diesen Verbindungen durch Wasserentziehung. Ferner giebt das Anhydrid mit Hydroxylamin ein Amidoxim, mit salzsaurem Amilin und *p*-Toluidin Amidine, mit nascirendem Wasserstoff ein primäres Amin, lauter Reactionen, die für ein Nitril charakteristisch sind. Zwar decretirt Herr Leuckart, auch eine Verbindung



müsse Nitrilnatur besitzen, so lange er aber keinen analogen nitrilartigen Körper anführen kann, wird durch eine derartige Behauptung wenig bewiesen. Was Herr Leuckart mit dem Hinweis auf das Aethylenoxyd bezweckt, ist mir leider nicht verständlich.

Die Natur der Campholensäure als Carboxylverbindung erscheint Herrn Leuckart zweifelhaft, weil es Zürrer²⁾ nicht gelungen sei, das Vorhandensein der Carboxylgruppe direct nachzuweisen. Er stellt für die Campholensäure die Formel

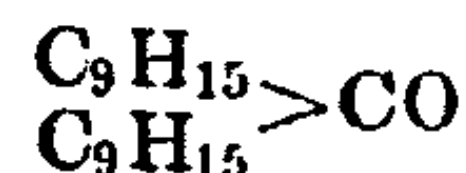


¹⁾ Diese Berichte XX, 104.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2228.

auf, die an die Formel des Benzoïns erinnert, das doch gar keine saueren Eigenschaften besitzt.

Es ist übrigens Dr. Zürrer möglich gewesen, einen directen Beweis für das Vorhandensein von Carboxyl in der Campholensäure zu erbringen. Derselbe ist bis jetzt noch nicht publicirt, weil der Versuch noch einmal im grösseren Maassstabe wiederholt werden sollte, was bis jetzt noch nicht geschehen ist. Als Dr. Zürrer campholensaures Calcium der trockenen Destillation unterwarf, erhielt er statt des erwarteten Ketons

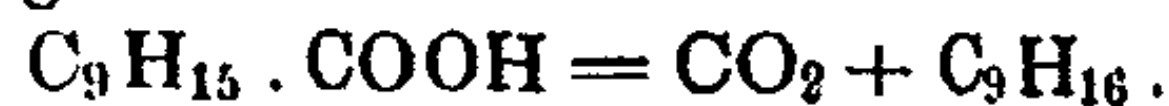


Kohlenwasserstoffe. Diese wurden fractionirt, wobei es sich zeigte, dass die Hauptmenge zwischen 130 und 140° destillirte. Eine weitere Fractionirung war der kleinen Menge wegen nicht möglich, die Fraction 130—140° wurde daher ohne weitere Reinigung analysirt. Hierbei zeigte es sich, dass ein Kohlenwasserstoff C_9H_{16} vorlag.

0.2568 gr gaben 0.8149 gr Kohlensäure und 0.2612 gr Wasser.

| | Gefunden | Ber. für C_9H_{16} |
|---|----------|------------------------------------|
| C | 86.55 | 87.10 pCt. |
| H | 11.30 | 12.90 » |

Wenn die Analyse auch nicht vollständig stimmt, was bei der unvollständigen Reinigung der Substanz nicht zu verwundern ist, so zeigt sie doch das Vorliegen einer Verbindung C_9H_{16} an, die wohl mit dem aus Campholsäure erhaltenen Campholen identisch ist. Die Entstehung eines derartigen Körpers erklärt sich am leichtesten nach folgender Gleichung:



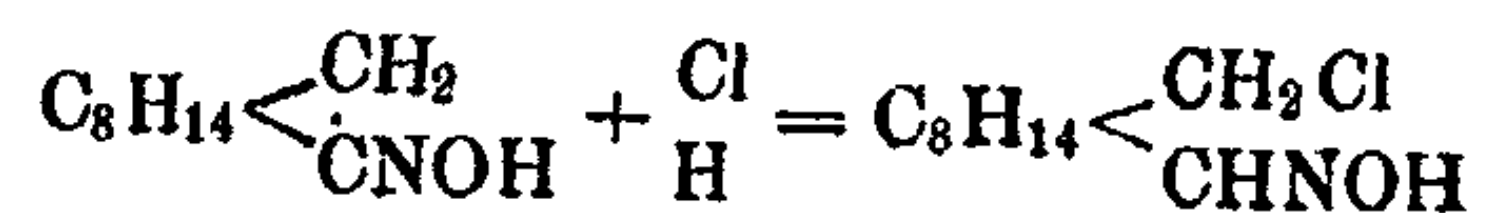
Die Campholensäure ist also carboxylsubstituirtes Campholen.

Es scheint nun Schwierigkeiten zu bieten, die Entstehung des Camphoroximanhydrids zu erklären, wenn man für dieses die Nitrilformel, für Campher aber die Ketonformel annimmt. Indessen lassen sich diese leicht beseitigen, wenn man sich vor Augen hält, wie häufig bei verschiedenartigen Reactionen eine Sprengung des im Campher-molekül enthaltenen Kohlenstoffringes eintritt. Eine solche Sprengung des Ringes muss man z. B. bei der Bildung der Campholsäure durch Addition der Elemente des Wassers annehmen:

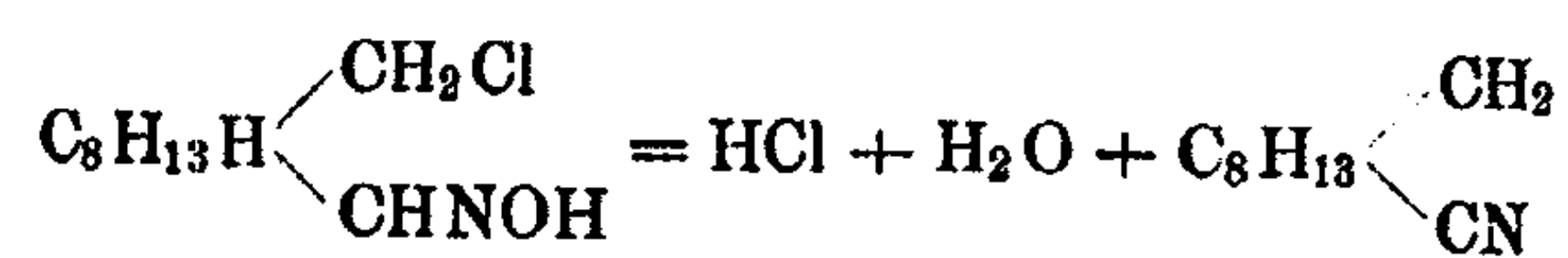


Eine ganz analoge Reaction scheint auch beim Uebergang des Camphoroxims in sein Anhydrid zu verlaufen. Was diesen Process anbetrifft, so geht er, wie bekannt, bei der Einwirkung von Säurechloriden und Säureanhydriden auf das Oxim vor sich. Dass sich das Anhydrid beim Kochen des Oxims mit verdünnten Säuren bildet, wie Herr Leuckart angiebt, habe ich schon längst beobachtet. Besonders

glatt geht die Anhydridbildung, wie Herr Dr. Schulhof beobachtet hat, vor sich, wenn man über geschmolzenes Camphoroxim Salzsäuregas leitet. Um die Reaction bei letzterem Verfahren zu erklären, nehme ich an, dass zuerst unter Sprengung des Kohlenstoffringes Addition von einem Molekül Chlorwasserstoff stattfindet:

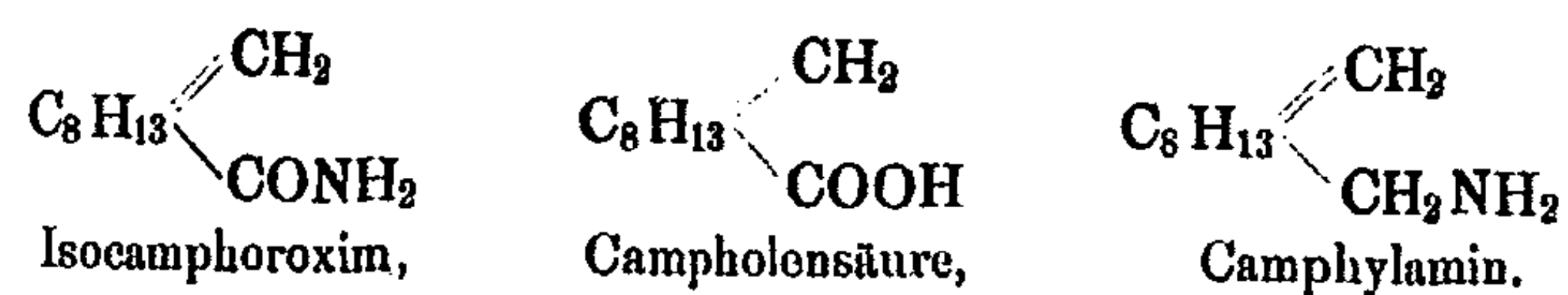


Es entsteht also intermediär ein chlorhaltiges Aldoxim. Indem nun das Chlor mit einem Wasserstoffatom des Kerns, über dessen Stellung sich vorläufig noch nichts sagen lässt, austritt und gleichzeitig die den Aldoximen eigenthümliche Wasserabspaltung erfolgt, wird das Nitril der Campholensäure gebildet:

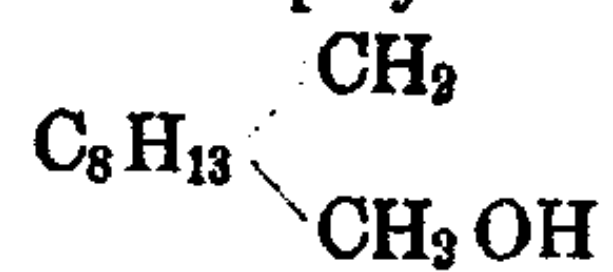


In ganz analoger Weise lässt sich die Anhydridbildung bei den übrigen Bildungsweisen erklären.

Dann folgen für die verschiedenen Abkömmlinge des Nitrils die Formeln:



Ich habe gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Schulhof aus dem Camphylamin nun auch den Camphylalkohol



gewonnen, mit dessen Untersuchung ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

102. Heinrich Goldschmidt und Elias Kisser: Untersuchungen über das Carvol.

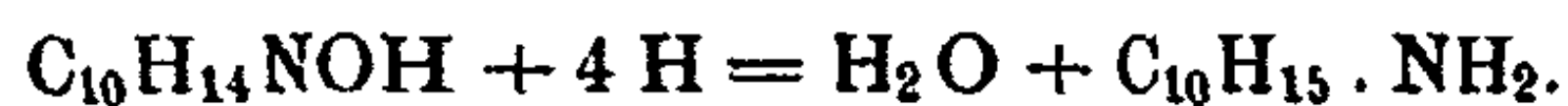
(Eingegangen am 17. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Reduction des Carvoxims.

Vor einiger Zeit haben wir Versuche angestellt, das Carvol $C_{10}H_{14}O$ in eine Base $C_{10}H_{15}.NH_2$ überzuführen und haben uns zu dem Zweck der von Tafel¹⁾ angegebenen Methode der Reduction der Phenylhydrazide bedienen wollen. Wir gingen von dem von dem Einen von uns dargestellten Condensationsproduct von Phenylhydrazin und Carvol, $C_{10}H_{14}:N_2H.C_6H_5$, aus und liessen auf die alkoholische Lösung desselben Natriumamalgam und Essigsäure einwirken. In der That entstand hierbei neben Anilin eine neue Base, aber in so geringen Mengen, dass die Trennung vom Anilin nicht gut möglich war. Darauf untersuchten wir, ob sich nicht vielleicht Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, zu einer Base reduciren lasse, obgleich bis dahin die Reduction von Acetoximen stets mit negativem Erfolg unternommen worden war. Es zeigte sich aber, dass wirklich Carvoxim in eine Base, das Carvylamin, $C_{10}H_{17}N$, überführbar ist. Wie der Eine von uns dann gezeigt hat,²⁾ lassen sich nach der von uns befolgten Methode Acetoxime und Aldoxime in Amine verwandeln.

Bei der Reduction des Carvoxims verfahren wir folgendermassen: 4 g Carvoxim wurden in 40 bis 50 ccm Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur successive mit 200 g $2\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam und ca. 20 g Eisessig versetzt. Die Reduction dauerte ungefähr drei Stunden. Dann wurde die mit Krystallen durchsetzte Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen und mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt, filtrirt und mit Aether ausgezogen. Dann wurde sie mit starker Natronlauge gemengt, wobei sich eine Trübung und ein basischer Geruch bemerkbar machte, und neuerdings mit Aether extrahirt. Dieser ätherische Auszug wurde über calcinirter Pottasche getrocknet und der Aether sodann auf dem Wasserbade verjagt. Der ölige Rückstand wurde unter verringertem Druck fractionirt und der zwischen 160 bis 190° übergehende Antheil auf das salzsaure Salz der entstandenen Base weiterverarbeitet.

Die neue Base, des Carvylamin, war nach folgender Gleichung entstanden:



Wir haben die Base, die frisch bereitet eine wasserhelle Flüssigkeit von stark aromatischem, basischem Geruch vorstellte, nicht selbst

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1924.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3232.

analysirt, da wir erstens immer nur verhältnismäßig geringe Mengen davon erhielten und sie auch die Eigenschaft zeigte, begierig Kohlensäure zu absorbiren. Wir verwandelten sie daher in das salzsaure Carvylamin. Zu dem Zweck wurde das Carvylamin in absolutem Aether gelöst und in diese Lösung vorsichtig trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Sofort schied sich ein schneeweisser, krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt und mehrmals mit absolutem Aether gewaschen wurde. Man muss sich hüten, die Salzsäure zu lange einzuleiten, da sich sonst der Anfangs entstandene Niederschlag wieder löst. Aus dieser Lösung lässt sich das salzsaure Salz nicht wiedergewinnen, vielmehr hinterbleiben nach dem Verdunsten des Aethers nur harzige Substanzen.

Das salzsaure Salz stellt so bereitet ein weisses, krystallinisches Pulver vor, das bei ca. 180° unter Zersetzung schmilzt und sich in Wasser leicht löst. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt erhält man es in feinen, seideglänzenden, drusenförmig angeordneten Nadelchen. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{17}NHCl$.

0.1259 g des Salzes gaben 0.2941 Kohlensäure und 0.1097 Wasser.

0.1352 g gaben 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei einem Barometerstand von 707 mm und einer Temperatur von 13° .

0.109 g geben 0.0791 g Chlorsilber und 0.0035 g Silber.

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-------------|
| C | 63.71 | 64.0 pCt. |
| H | 9.69 | 9.60 » |
| N | 7.47 | 7.47 » |
| Cl | 18.99 | 18.93 » |
| | 99.86 | 100.00 pCt. |

Aus dem salzsauerem Salz haben wir durch Natriumhydroxyd die Base isolirt. Diese giebt mit alkoholischem Kali und Chloroform erwärmt die Pseudocyanürreaction, wodurch sie als primäres Amin charakterisirt ist. Durch Vermischen der ätherischen Lösung mit Benzoylchlorid entstand eine Benzoylverbindung, die durch Umkrystallisiren aus Benzol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 169° erhalten wurde. Als wir die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit einer Lösung von Natriumnitrit erwärmten, schied sich ein Oel von eigenthümlichem Geruche ab, das möglicherweise mit dem von Leuckart¹⁾ durch Reduction des Carvols erhaltenen Carveol, $C_{10}H_{15} \cdot OH$, identisch ist.

Carvol und Chlorwasserstoffgas.

Schon vor vielen Jahren hat Varrentrapp²⁾ beobachtet, dass sich Carvol mit Chlorwasserstoff zu gleichen Molekülen vereinigt. Da,

¹⁾ Diese Berichte XX, 114.

²⁾ Liebig's Handwörterbuch der Chemie, 4, 686.

wie weiter unten mitgetheilt wird, Carvol sich unter dem Einfluss von Chlorwasserstoffgas mit Acetessigester condensirt, so haben wir uns das Hydrochlorcarvol dargestellt und einer neuerlichen Untersuchung unterzogen.

In reines Carvol wurde eine Stunde lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Hierauf wurde das Oel in Wasser gegossen, mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung so lange mit Wasser durchgeschüttelt, bis sie nicht mehr Salzsäure an dasselbe abgab. Dann wurde die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und mehrere Tage hindurch im Vacuum stehen gelassen. Es resultirte ein schwach brännlich gefärbtes Oel, das sich beim Destilliren unter Salzsäureabspaltung zersetzte. Wir unterwarfen das Oel der Analyse, die auf die Formel $C_{10}H_{15}ClO$ stimmte.

| | | |
|--|----------|----------------------------|
| 0.1644 g lieferten 0.1085 g Chlorsilber und 0.0122 g Silber. | | |
| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_{15}ClO$ |
| Cl | 18.79 | 19.03 pCt. |

Die Anlagerung des Chlorwasserstoffs an das Carvolmolekül erfolgt, wie es uns nachzuweisen gelang, in der Weise, dass nicht etwa die doppelte Bindung des Sauerstoffs in Mitleidenschaft gezogen wird, sondern es wird vielmehr durch Anlagerung von Chlor und Wasserstoff eine der im Carvol enthaltenen doppelten Kohlenstoffbindungen in eine einfache Bindung verwandelt. Als wir nämlich auf die alkoholische Lösung des Hydrochlorcarvols eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natron einwirken liessen, entstand schon nach kurzem Stehen des Gemenges bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrochlorcarvoxim, $C_{10}H_{15}Cl:NOH$, dieselbe Verbindung, die schon vor anderthalb Jahren der Eine von uns gemeinschaftlich mit Dr. Zürrer¹⁾ durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die methylalkoholische Lösung von Carvoxim erhalten hat. Wir isolirten das Hydrochlorcarvoxim, indem wir die alkoholische Lösung mit Wasser fällten und den Niederschlag erst aus Alkohol, dann aus heissem Ligroin umkrystallisirten. Aus letzterem Lösungsmittel erhielten wir die Verbindung in den charakteristischen über einander geschichteten Tafeln. Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit den früheren Angaben bei 132° gefunden. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf die Formel $C_{10}H_{15}Cl:NOH$.

0.2103 g gaben bei einer Temperatur von 19° und dem Barometerstand 732 mm 13.4 ccm feuchten Stickstoff.

| | | |
|---|----------|-----------|
| | Gefunden | Berechnet |
| N | 7.04 | 6.95 pCt. |

Durch diesen Versuch ist die Ketonnatur des Hydrochlorcarvols nachgewiesen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1731.

Der Körper reagiert auch leicht mit Phenylhydrazin. Wird die alkoholische Lösung von Hydrochlorcarvol mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin versetzt, so scheiden sich bald Krystalle aus, die durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt werden. So erhält man weisse, kleine Prismen vom Schmelzpunkt 137°. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{15} \cdot Cl : N_2H \cdot C_6H_5$.

0.2922 g lieferten 26.4 ccm feuchten Stickstoff bei 723 mm Druck und 14°.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{16}H_{21}ClN_2$ |
|---|----------|-----------------------------------|
| N | 10.10 | 10.13 pCt. |

Die Verbindung zersetzt sich beim Stehen an der Luft unter Bräunung.

Carvol und Acetessigester.

Ein Gemenge von Carvol und Acetessigester (gleiche Moleküle) wurde unter Kühlung der Einwirkung von Salzsäuregas unterworfen. Nach ungefähr einer Stunde wurde das Einleiten des Gases unterbrochen und die entstandene, dunkelgefärbte, dickflüssige Masse mehrere Tage lang stehen gelassen, wobei sie immer zähere Consistenz annahm. Dann wurde sie in Wasser gegossen, mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen im Vacuum eingedunstet. Der Rückstand war ein Gemenge eines Oels und eines krystallisirten Körpers. Er wurde unter Umrühren mit Ligroin behandelt, wobei das Oel nach und nach in Lösung ging, während die Krystalle zurückblieben. Sie wurden durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, mehrmals mit Ligroin gewaschen und durch zweimaliges Lösen in wenig heissem Benzol und Versetzen der entstandenen Lösung mit Ligroin rein erhalten.

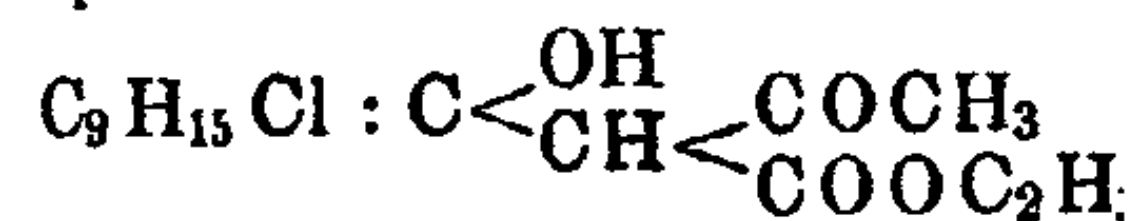
Der Körper bildete weisse, glänzende, harte Prismen, die bei 146° schmolzen. Der Analyse zufolge kam ihm die Formel $C_{16}H_{25}ClO_4$ zu.

0.203 g gaben 0.4502 g Kohlensäure und 0.1484 g Wasser.

0.1707 g lieferten 0.0575 g Chlorsilber und 0.0132 g Silber.

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| C | 60.44 | 60.66 pCt. |
| H | 8.12 | 7.89 » |
| Cl | 10.89 | 11.21 » |

Die Verbindung ist demnach durch Addition je eines Moleküls Carvol, Chlorwasserstoff und Acetessigester entstanden. Es wäre möglich, dass zuerst entstandenes Hydrochlorcarvol mit Acetessigester eine Art Aldolcondensation eingegangen wäre, so dass vielleicht die Constitution des Körpers durch die Formel:

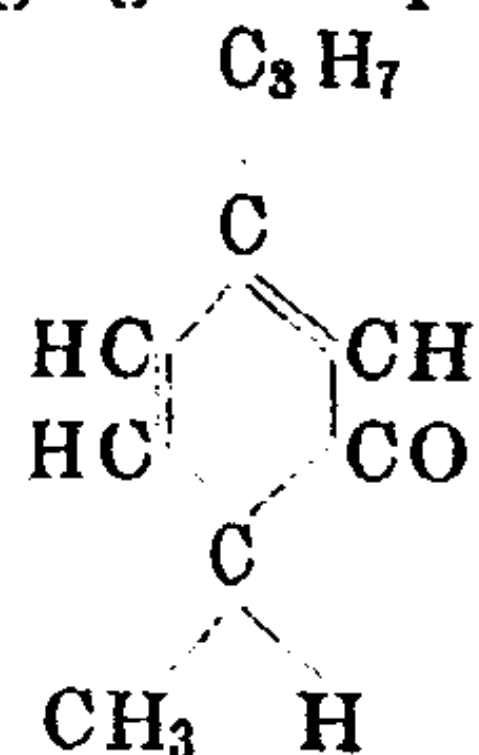


auszudrücken sein würde. Doch könnte man sich die Vereinigung

auch in anderer Weise vorstellen. Mit der Aufklärung dieser Verhältnisse sind wir gegenwärtig beschäftigt, ebenso auch mit der Untersuchung des öligen Reactionsproductes. Auffällig ist es übrigens, dass die Verbindung $C_{16}H_{25}ClO_4$ selbst in der Wärme nicht mit Acetylchlorid zu reagiren vermag, was gegen das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe spricht.

Mit Aceton reagirt Carvol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser, so geht Aceton in Lösung, während Hydrochlorcarvol zurückbleibt, das durch die Ueberführung in Hydrochlorcarvoxim erkannt wurde.

Ich möchte mir erlauben im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen meine Ansichten über die Constitution des Carvols darzulegen. Durch die nahe Beziehung desselben zum Carvacrol, $C_6H_3CH_3OHC_3H_7$, folgt, dass es eine Methyl- und eine Normalpropylgruppe in der Parastellung haben muss und dass das Sauerstoffatom sich in benachbarter Stellung zum Methyl befindet. Dieses Sauerstoffatom muss mit beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden sein, wie aus dem von mir untersuchten Verhalten des Carvols gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin hervorgeht¹⁾. Ferner ist noch zu berücksichtigen, dass Carvol optisch activ ist, seine Constitutionsformel muss also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Allen diesen Bedingungen entspricht die folgende Formel:

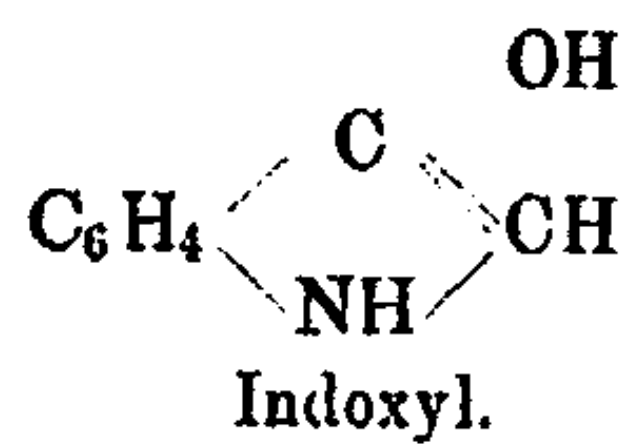
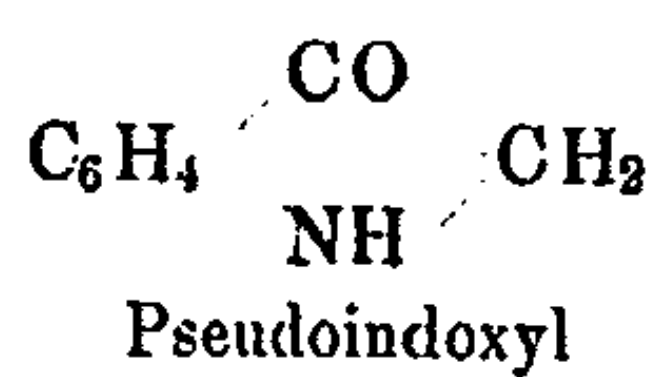
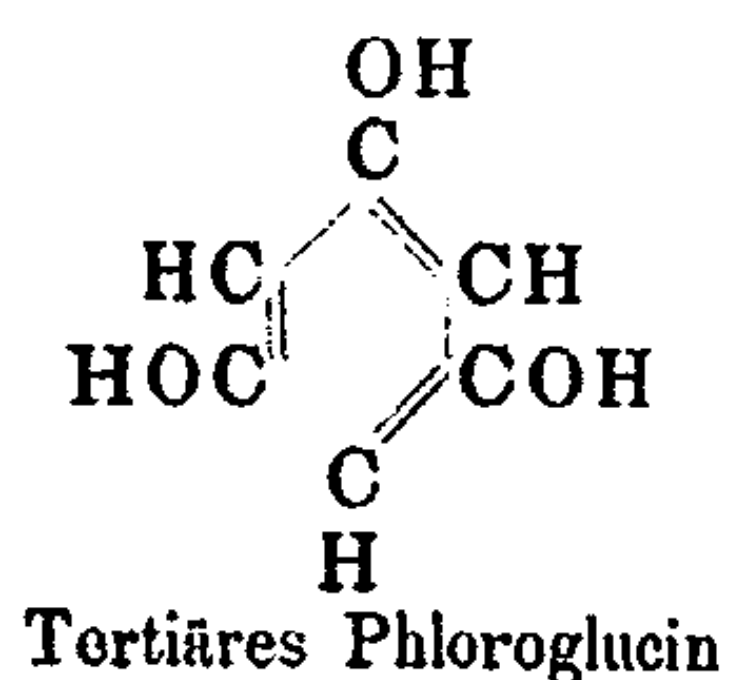
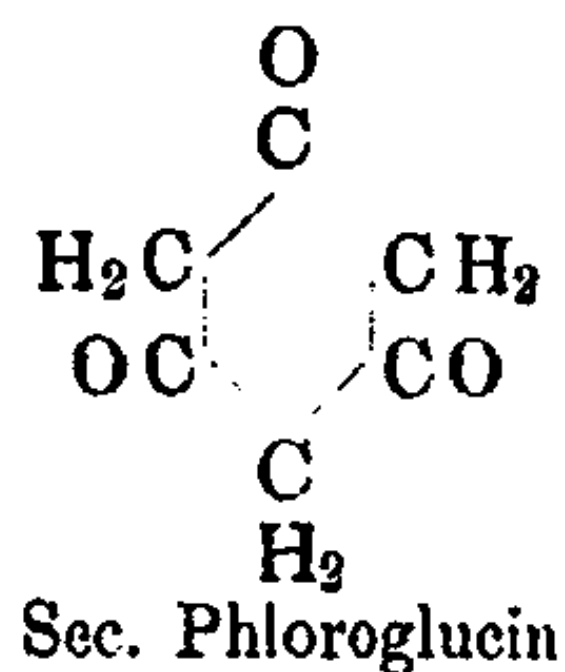
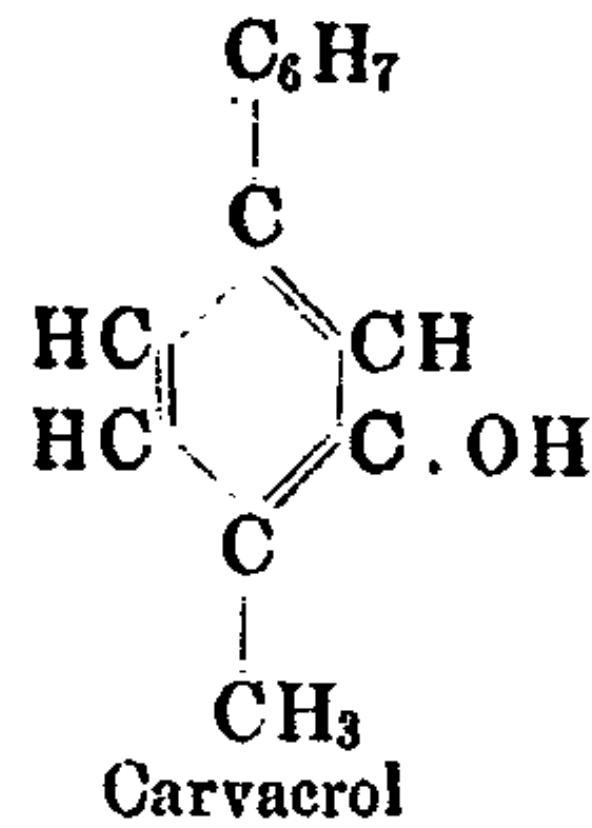
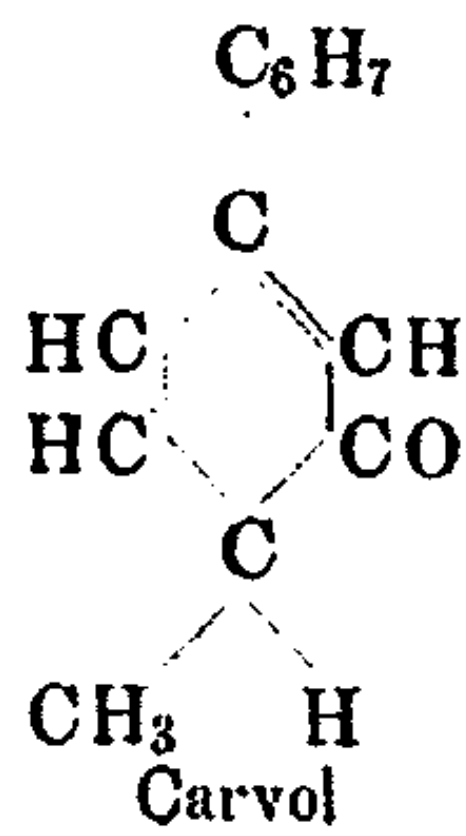


Das Carvol wäre hiernach als Ketodihydrocymol aufzufassen. Gegen diese Formel scheint zu sprechen, dass es sich nicht, wie bei dem Vorhandensein zweier doppelter Kohlenstoffbindungen zu erwarten wäre, mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff vereinigt, sondern nur mit einem einzigen. Aber andrerseits ist nachgewiesen, dass sich Hydrochlorcarvoxim, $C_{10}H_{14} \cdot ClNOH$, mit Brom additionell zu verbinden vermag²⁾, es muss dieser Körper trotz dieser Anlagerung von Salzsäure immer noch eine doppelte Bindung enthalten, daher muss man auch im Carvol zwei doppelte Bindungen annehmen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1578.

²⁾ Goldschmidt und Zürner, diese Berichte XVIII, 2223.

Das Carvol ist die »secundäre Form« des Carvacrols. Es verhält sich zu diesem ebenso, wie das secundäre Phloroglucin zum tertiären¹⁾, oder auch, wie Pseudoindoxyl zu Indoxyl.



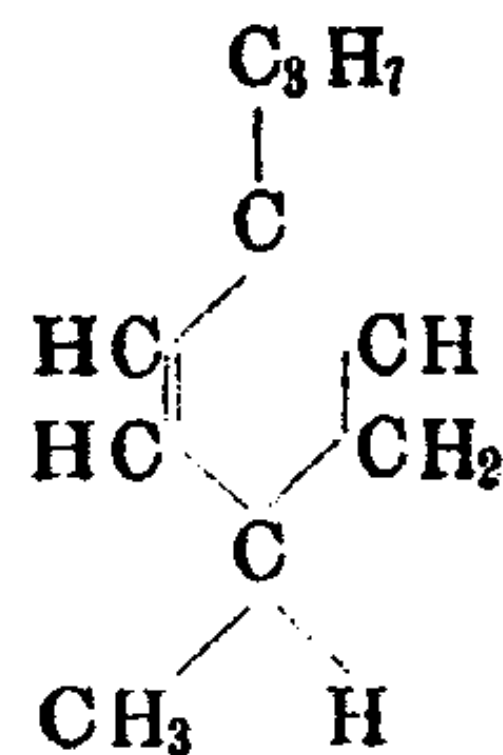
Hier liegt also der besondere Fall vor, dass von einem Phenol sowohl die tertiäre, als auch die secundäre, ketonartige Form für sich existiren kann.

Nachdem die Formel des Carvols festgestellt ist, kann man auch die Formel eines der Terpene, des Limonens, ableiten. Die nahe Beziehung von Limonen und Carvol habe ich schon vor längerer Zeit gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Zürrer nachgewiesen²⁾. Das aus Limonen mittelst Nitrosylchlorid erhältliche Nitrosylchloridhesperiden von Tilden und Shenstone geht beim Kochen mit Weingeist glatt in Carvoxim über, Carvoxim wiederum spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin ab und liefert Carvol. Man muss daher annehmen, dass sich Carvol vom Limonen durch Ersatz zweier

¹⁾ Baeyer, diese Berichte XVIII, 3458; XIX, 162.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1729, 2220.

Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ableitet, es ist also Keto-limonen. Dann würde aber das Limonen nach der Formel



constituirt sein.

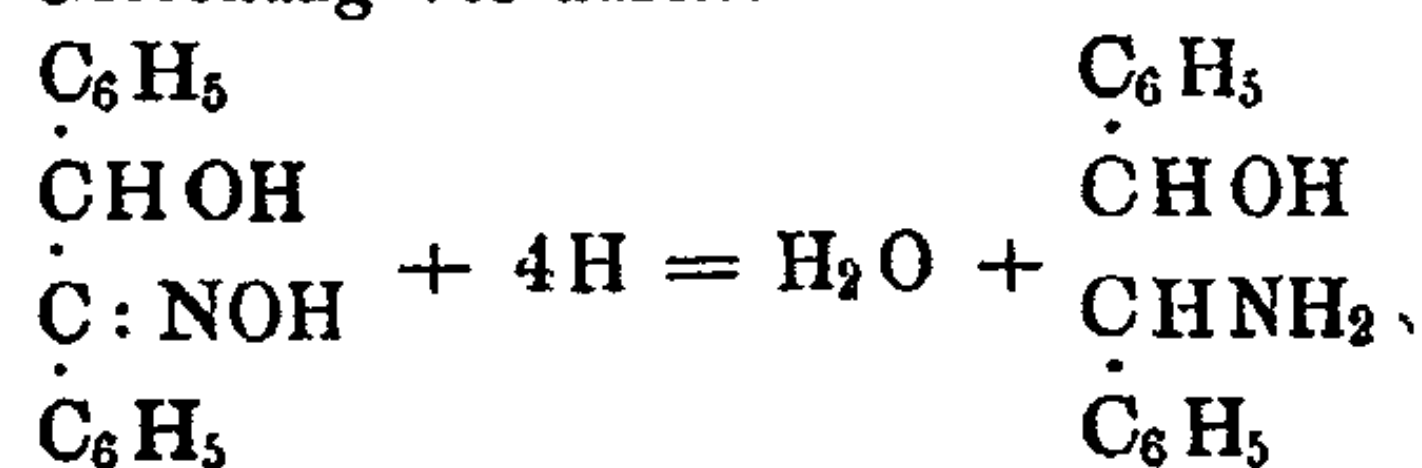
Goldschmidt.

Zürich, Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

108. **Heinrich Goldschmidt und Natalie Polonowska:**
Ueber das Diphenyloxäthylamin.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wie der Eine von uns kürzlich gezeigt hat¹⁾, lassen sich Acetoxime und Aldoxime durch die Einwirkung von Natriumamalgam und Eisessig auf die alkoholische Lösung in Amine überführen. Wir haben das von Wittenberg und V. Meyer²⁾ beschriebene Benzoïnoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH}$ der gleichen Behandlung unterworfen, in der Voraussetzung zu dem Diphenyloxäthylamin zu gelangen. Die Reaction sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



Der Versuch hat in der That ergeben, dass die Reduction des Benzoïnoxims in diesem Sinne vor sich geht.

Das Benzoïnoxim stellten wir etwas abweichend von dem von Wittenberg und Meyer angegebenen Verfahren in der Weise dar, dass wir 5 g Benzoïn mit 20 ccm Weingeist übergossen und hierzu die wässrige Lösung von 4 g salzsaurem Hydroxylamin und 2.2 g Aetz-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3232.

²⁾ Diese Berichte XVI, 504.

natron gaben. Die Mischung wurde eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht und die entstandene klare Lösung sodann in Wasser gegossen. Das Oxim schied sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der ohne weitere Reinigung zur Reduction verwendet wurde.

Diese nahmen wir so vor, dass wir 5 g des Oxims in 30 ccm Alkohol lösten und zu der auf 50° erwärmten Flüssigkeit successive 100 g 2½ procentiges Natriumamalgam und 10 g Eisessig in der Weise hinzufügten, dass das Reaktionsgemisch stets saure Reaction zeigte. Dann wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen und mit Wasser versetzt. Hierbei schieden sich geringe Mengen von unangegriffenem Benzoxim aus, die durch Filtration entfernt wurden. Die klare Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt, wobei sich die entstandene Base in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlags ausschied. Dieser wurde solange aus absolutem Weingeist umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb.

So gereinigt stellte die Base kleine, weisse, durchsichtige Nadeln vor, die bei 161° schmolzen. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether schwerlöslich. In kaltem Alkohol löst sie sich ziemlich schwierig, leicht aber in heissem. Die Analyse ergab, dass das erwartete

Diphenyloxäthylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNH}_2$ vorlag.

0.1335 g der Substanz gaben 0.3823 g Kohlensäure und 0.088 g Wasser.

0.113 g gaben 7.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21.5° und 722 mm Druck.

0.1592 g lieferten 9.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 716 mm Druck.

| | Gefunden | | Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$ |
|---|----------|------|--|
| C | 78.09 | — | 78.87 pCt. |
| H | 7.32 | — | 7.04 » |
| N | 7.0 | 6.58 | 6.57 » |

Das Diphenyloxaethylamin löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren auf. Durch Eindunsten der wässrigen Lösungen krystallisiren wohlcharakterisirte Salze aus.

Das salzsaure Diphenyloxäthylamin, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl}$, scheidet sich beim langsamen Verdunsten der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure in langen, durchsichtigen Nadeln aus. Es ist in Wasser leicht löslich. Bei 210° schmilzt es unter Zersetzung.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.1153 g des Salzes lieferten 0.0572 g Chlorsilber und 0.0056 g Silber.

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ |
|----|----------|---|
| Cl | 13.86 | 14.23 pCt. |

Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, fällt aus einer concentrirten, neutralen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid in goldgelben, mikroskopischen Blättchen aus.

0.1756 g erlitten beim Trocknen bei 110° ein Gewichtsverlust von 0.0085 g.

| Gefunden | | Berechnet |
|------------------|-------|---|
| | | für $(C_{14}H_{15}NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ |
| H ₂ O | 23.05 | 4.13 pCt. |

0.1671 g des entwässerten Salzes gaben beim Glühen 0.0335 g Platin.

| Gefunden | | Berechnet |
|----------|------|-------------------------------------|
| | | für $(C_{14}H_{15}NO, HCl)_2PtCl_4$ |
| Pt | 4.84 | 23.27 pCt. |

Das Acetat wird beim Verdunsten der essigsauren Lösung des Diphenyloxäthylamins in schönen, durchsichtigen Prismen von Glanz erhalten, die beim Liegen über Schwefelsäure verwittern. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 156°.

Wir erwarteten durch Acetylierung des Diphenyloxäthylamins zu

einer Anhydrobase $C_6H_5 \cdot CH \cdot O$
 $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \begin{array}{l} | \\ \diagup C \cdot CH_3 \end{array}$ zu gelangen. Der Versuch

ergab jedoch, dass beim Kochen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid zwei Acetylgruppen eintreten, so dass das Diacetyl-

diphenyloxäthylamin $C_6H_5 \cdot CH \cdot O \cdot COCH_3$
 $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot COCH_3$ erhalten wird.

Dasselbe bildet durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt, ein weisses, krystallinisches Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei 159°. Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Die Zusammensetzung wurde durch eine Stickstoffbestimmung festgestellt.

0.2871 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 7.33 mm Druck.

| Gefunden | | Ber. für $C_{18}H_{19}NO_3$ |
|----------|------|-----------------------------|
| N | 5.18 | 4.72 pCt. |

Wird eine alkoholische Lösung des Diphenyloxäthylamins mit einem Ueberschuss von Jodmethyl kurze Zeit gekocht, so resultirt eine

tertiäre Base, der Formel $C_6H_5 \cdot CHOH$
 $C_6H_5 \cdot CHN(CH_3)_2$. Diese bildet, mittelst

Natronlauge in Freiheit gesetzt und aus Aether umkrystallisirt, lange, weisse Nadeln, die bei 108—110° schmelzen. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes, dem die Formel $(C_{16}H_{19}NO, HCl)_2PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$ zukommt, festgestellt.

I. 0.1716 g verloren beim Erhitzen auf 110° 0.0016 g Wasser.

II. 0.1484 g verloren 0.0016 g Wasser.

III. 0.1435 g verloren 0.0015 g Wasser.

| Gefunden | | | Berechnet |
|------------------|----------|------|---|
| | | | für $(C_{16}H_{19}NO, HCl)_2PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$ |
| | I. | II. | III. |
| H ₂ O | 0.99 | 1.08 | 1.04 |
| | 1.0 pCt. | | |

I. 0.1699 g getrocknetes Salz gaben beim Glühen 0.0372 g Platin.

II. 0.1468 g gaben 0.0321 g Platin.

III. 0.142 g gaben 0.0311 g Platin.

| | Gefunden | | | Berechnet |
|----|----------|-------|-------|-------------------------------------|
| | I. | II. | III. | für $(C_{10}H_{19}NO_2, HCl)PtCl_4$ |
| Pt | 21.89 | 21.87 | 21.90 | 21.81 pCt. |

Die zu den Analysen I und II verwendeten Präparate waren durch Fällung des mit Wasser verdünnten und mit Chlorsilber behandelten Reactionsproductes mit Platinchlorid bereitet. Das Salz, dessen Analyse unter III angeführt ist, war aus der salzsauren Lösung der vorher isolirten Base gewonnen.

Wir sind gegenwärtig mit der Reduction des β -Diphenylglyoxims $C_6H_5 \cdot CNOH$ zu Diphenyläthylendiamin $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2$ beschäftigt. In der That sind wir auf diesem Wege bereits zu einer neuen Base gelangt.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

104. O. Hinsberg: Ueber eine Verbindung von *o*-Toluyldiamin und Traubenzucker.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ beschreiben die Herren P. Griess und G. Harrow in einer vorläufigen Mittheilung eine Methode, nach welcher Condensationsproducte von aromatischen Diaminen und Zuckerarten entstehen.

Da auch ich vor einiger Zeit die Verbindung einer Zuckerart, des Traubenzuckers, mit einem aromatischen Orthodiamine, dem *m-p*-Toluyldiamin, dargestellt habe, will ich nicht zögern, meine Resultate ebenfalls mitzutheilen.

Die von mir befolgte Methode weicht einigermassen von derjenigen der Herren Griess und Harrow ab. Während jene beobachteten, dass Traubenzucker und *o*-Phenylendiamin in wässriger Lösung bei Gegenwart von wenig Salzsäure und bei mässiger Wärme auf einander einwirken, konnte ich feststellen, dass Traubenzucker sich mit *m-p*-Toluyldiamin in concentrirt alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur zu einer gut krystallisirenden Verbindung vereinigt.

Zur Ausführung des Versuches löst man *m-p*-Diamidotoluol in Alkohol, fügt Traubenzucker im Verhältniss von 2 Molekülen auf ein

¹⁾ Diese Berichte XX, 281.

Molekül Diamin hinzu und erwärmt das Ganze in einer Schale auf dem Wasserbade. Da der Traubenzucker ziemlich schwerlöslich in Alkohol ist, geht anfangs nur ein kleiner Theil desselben in Lösung, sobald jedoch die alkoholische Diamidotoluollösung durch Verdunsten des Alkohols eine gewisse Concentration erreicht hat, löst sich sämtlicher Zucker unter Bildung einer dickflüssigen Masse auf. Erwärmt man diese unter Umrühren weiter, so verwandelt sie sich plötzlich in einen weissen, festen Körper, welcher das Condensationsproduct von Zucker und Diamidotoluol darstellt.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung rein; die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Traubenzucker-Diamidotoluol bildet aus dem eben erwähnten Mittel krystallisirt feine, weisse, seidenglänzende Nadelchen, welche sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen über 100° bräunen und bei ca. 160° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Analyse ergab ¹⁾, dass der Körper durch Austritt von 2 Molekülen Wasser aus einem Molekül Toluyldiamin und zwei Molekülen Traubenzucker entstanden ist, dass ihm demnach die Formel $C_{19}H_{30}N_2O_{10}$ zukommt.

| | Berechnet | Gefunden ²⁾ | | |
|---|-----------------------------|------------------------|-------|------------|
| | für $C_{19}H_{30}N_2O_{10}$ | I. | II. | III. |
| C | 51.12 | 51.06 | 50.66 | 50.98 pCt. |
| H | 6.72 | 6.46 | 6.61 | 6.03 „ |
| N | 6.3 | 5.96 | 5.7 | — „ |

Beim Erhitzen auf 100° verliert die Substanz etwas an Gewicht; es wurde in zwei Fällen eine Gewichtsabnahme von 3.73 pCt. und 4.52 pCt. constatirt; dieselbe beruht jedoch nicht auf der Abgabe von Wasser, da der bei 100° getrocknete Körper einen noch etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt zeigt, wie der im Exsiccator getrocknete (Gefunden Kohlenstoff = 50.55, Wasserstoff = 6.69 pCt.). Vielmehr scheint der Gewichtsverlust durch eine geringe Zersetzung veranlasst zu sein, worauf auch die schwach braune Färbung hindeutet, welche bei 100° eintritt.

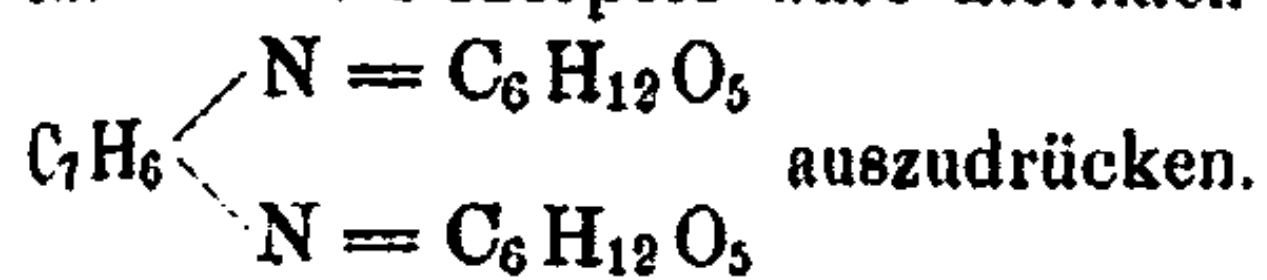
Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid in wässriger Lösung entsteht eine rothe Färbung.

Von verdünnten Alkalilösungen wird das Condensationsproduct nicht verändert. Interessant ist sein Verhalten gegen Säuren; es wird nämlich von verdünnten Mineralsäuren beim Erwärmen, von concentrirten Mineralsäuren schon in der Kälte unter Zurückbildung von Diamido-

¹⁾ Substanz im Exsiccator getrocknet.

²⁾ Die Analyse stimmt ebenso gut für einen um 2 Wasserstoffatome ärmeren Körper, jedoch macht der glatte Verlauf der Reaction die obige Formel weit wahrscheinlicher.

toluol, welches mittelst der Phenanthrenchinonreaction nachgewiesen wurde, und wahrscheinlich auch von Traubenzucker zerlegt. Die Constitution des Körpers wäre hiernach wahrscheinlich durch die Formel:



Die einwerthigen fetten Aldehyde vereinigen sich, wie ich demnächst zeigen werde, mit den Orthodiaminen zu sehr beständigen Verbindungen, welche von Säuren nicht zersetzt werden. Die Zerlegbarkeit des Traubenzucker-Toluyldiamins scheint demnach darauf hinzudeuten, dass der Traubenzucker keine Aldehydgruppe enthält. Freilich wird dieser Schluss sehr schwankend gemacht durch die Bemerkung, dass, da keine Reaction ganz allgemein ist, ein stark mit Sauerstoff beladener Aldehyd sich einem Reagens gegenüber ganz anders verhalten könnte wie ein gewöhnlicher Aldehyd, z. B. Acetaldehyd; immerhin ist die Beobachtung aber werth, bei einer Discussion der Traubenzuckerformel mit in Betracht gezogen zu werden.

Andere aromatische Orthodiamine wirken unter den angegebenen Bedingungen mit derselben Leichtigkeit wie *o*-Toluyldiamin auf Traubenzucker ein, dagegen konnte aus einer anderen Zuckerart, dem Milchzucker, und Diamidotoluol kein gut krystallisirter Körper erhalten werden.

Freiburg, den 15. Februar 1887.

Prof. Baumann's Laboratorium.

105. Victor Meyer: Zur Kenntniss einiger Metalle.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. F. Tiemann.)

Bei Anlass der pyrochemischen Untersuchungen, mit welchen einige meiner Schüler und ich jetzt wiederum beschäftigt sind, ist eine Anzahl vereinzelter Beobachtungen über verschiedene Metalle gemacht worden, welche hier kurz mitgetheilt werden mögen.

I. Schmelzpunkt des Magnesiums.

Der Schmelzpunkt des Magnesiums wird in den Lehrbüchern zu ca. 500° angegeben. Von einem Fabrikanten dieses Metalls wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass jene Angabe mit vielen in der Fabrikation gemachten Beobachtungen im Widerspruche stehe, und ich

veranlasste daher Herrn Alexander Meyer zu einer neuen Schmelzpunktbestimmung. Dieselbe ergab, dass Magnesium, gleichzeitig mit kleinen Proben von Bromnatrium erhitzt, noch nicht schmilzt, wenn dieses Salz vollkommen flüssig ist, und es folgt daher, dass der Schmelzpunkt des Magnesiums über 700° C liegt. Erhitzt man Magnesium in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff neben reiner wasserfreier Soda (in getrennten Schiffchen) auf starke Rothgluth, so kann man sich überzeugen, dass beide annähernd gleich schmelzen; es gelang einmal den Schmelzversuch in dem Augenblicke zu unterbrechen, als die Soda zum kleinen, das Magnesium zum grösseren Theile geschmolzen war. Da Soda bei 800° schmilzt, so liegt demnach der Schmelzpunkt des Magnesiums zwischen 700 und 800° , und man wird kaum fehl gehen, wenn man ihn als sehr nahe unter 800° liegend bezeichnet.

II. Destillation und Reinigung von Quecksilber.

Gewöhnlich wird angenommen, dass Quecksilber sich durch blosse Destillation nicht völlig reinigen lasse. Ich selbst habe früher gefunden, dass eine dreimalige Destillation in rohem Quecksilber noch erhebliche Verunreinigungen zurück lässt. Es entstand daher die Frage, ob die Dämpfe des Quecksilbers die fremden Metalle mit überreissen, ähnlich wie es bei der Destillation mit Wasserdampf geschieht, oder ob die Metalle mechanisch mit verspritzt werden. Um diese Frage zu prüfen, habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Dacomo einige Versuche angestellt. Quecksilber wurde absichtlich mit einer Anzahl Metalle (gleichzeitig mit Blei, Wismuth, Zinn, Natrium und Kupfer) vermischt und das Gemisch zunächst aus einer porzellanenen, dann aus einer Glas-Retorte wiederholt destillirt. (So lange das Metall unrein war, wurden die Glasretorten jedesmal zerstört, so dass Anfangs die Destillation aus Porzellan, erst später aus Glasgefässen vorgenommen wurde.) Hierbei ergab es sich, dass nach 12 Destillationen keine Spur eines Rückstandes in der Glas-Retorte blieb. Das nun übergehende Quecksilber enthielt aber auch keine fremden Metalle mehr beigemischt, sondern war völlig rein. Dies wurde durch folgenden Versuch bewiesen: ca. 2 g wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösung im gewogenen Platintiegel verdampft und geglüht. Das Gewicht des Tiegels blieb unverändert.

Für die rasche, vollkommene Reinigung des Quecksilbers dürfte indessen trotzdem der bekannte Weg der Ueberführung in das Oxydulnitrat und dessen Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren vorzuziehen sein.

III. Versuche über Flüchtigkeit des Germaniums.

In seiner schönen Arbeit über das Germanium giebt Winkler an, dass dies Metall nicht weit über seinem Schmelzpunkte [ca. 900°]

flüchtig zu sein scheine. Dies veranlasste mich, in Gemeinschaft mit Herrn Justus Mensching die Dampfdichtebestimmung des Germaniums zu versuchen. Auf meine Bitte übersandte uns Herr Winkler eine erhebliche Probe des unschätzbaren Metalles in reinen, glänzenden Stückchen. Wir haben die Dampfdichtebestimmung in Porzellanbirnen bei ca. 1350° C. sowohl in Wasserstoff- als in Stickstoffgas versucht, allein leider keine irgend nennenswerthe Verflüchtigung des Metalls erzielen können. Der neue Grundstoff ist daher doch wohl erheblich weniger flüchtig, als angenommen wird, wenn auch, nach den Beobachtungen Winkler's, eine thatsächlich stattfindende geringe Verdampfung desselben nicht bezweifelt werden kann.

Nach einer gefälligen Privatmittheilung des Herrn Nilson hat dieser in Gemeinschaft mit Herrn Pettersson ähnliche Beobachtungen gemacht. In einer Kohlensäure-Atmosphäre konnten sie selbst bei gegen 1500° C. das Germanium nicht reichlich genug verflüchtigen, um seine Dampfdichte zu bestimmen. — Porzellan scheint von Germanium nicht angegriffen zu werden. Platin wird dagegen, wie wir uns, ganz in Uebereinstimmung mit Winkler, überzeugt haben, sehr leicht von dem geschmolzenen Metalle durchgefressen.

IV. Versuche über Verdampfung von Magnesium.

Bei diesem Anlass seien noch einige Bemerkungen über Versuche zur Bestimmung der Dampfdichte des Magnesiums gestattet. Herr Mensching und ich haben — ebenso wie schon vor 8 Jahren Carl Meyer und ich — zu diesem Zwecke viele Versuche unternommen, die aber immer scheiterten. Lässt man Magnesium in eine mit Stickstoff gefüllte weissglühende Porzellanbirne fallen, so entwickeln sich, infolge einer plötzlich eintretenden Temperatursteigerung — einige Gasblasen, und gleich darauf steigt die Flüssigkeit rasch zurück. Diese Erscheinung ist leicht zu erklären, da Stickstoff sich mit Magnesium verbindet. Auf dieses bekannte Phänomen ist offenbar die plötzliche Temperatursteigerung zurückzuführen. Wendet man eine Atmosphäre von Wasserstoff an, so findet keine Verdampfung und keine Temperatursteigerung statt. Man kann sich aber leicht überzeugen, dass das Porzellan stark angegriffen wird.

Wir haben daher schliesslich versucht, das Magnesium im Platinapparate, dessen Boden mit gebrannter Magnesia bedeckt war, zu verflüchtigen. Eine Wasserstoffatmosphäre konnten wir, da natürlich starke Diffusion durch die Platinwandungen stattfinden musste, nicht anwenden. Da Stickstoff ausgeschlossen ist und auch glühende Kohlensäure durch Magnesium unter Abscheidung von Kohle reducirt wird, so blieb schliesslich kaum etwas anderes übrig, als eine Atmosphäre von Kohlenoxyd anzuwenden.

Wir arbeiteten bei beginnender Weissglühhitze, aber es konnte keine nennenswerthe Verflüchtigung des Magnesiums erzielt werden. Die Versuche, die Dampfdichte des Magnesiums zu bestimmen, müssen daher vorläufig wohl als aussichtslos bezeichnet werden.

Schliesslich sei bemerkt, dass

Antimon

oberhalb 1300° recht reichlich, aber doch nicht rasch genug verdampft, um eine Gasdichtebestimmung zu ermöglichen. Wir sind daher mit der Construction eines Ofens beschäftigt, welcher uns hoffentlich erlauben wird, die Dampfdichte dieses Grundstoffs bei 1600° C. zu bestimmen.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

106. Victor Meyer und A. Warrington: Zur Kenntniss der Acetoxime.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

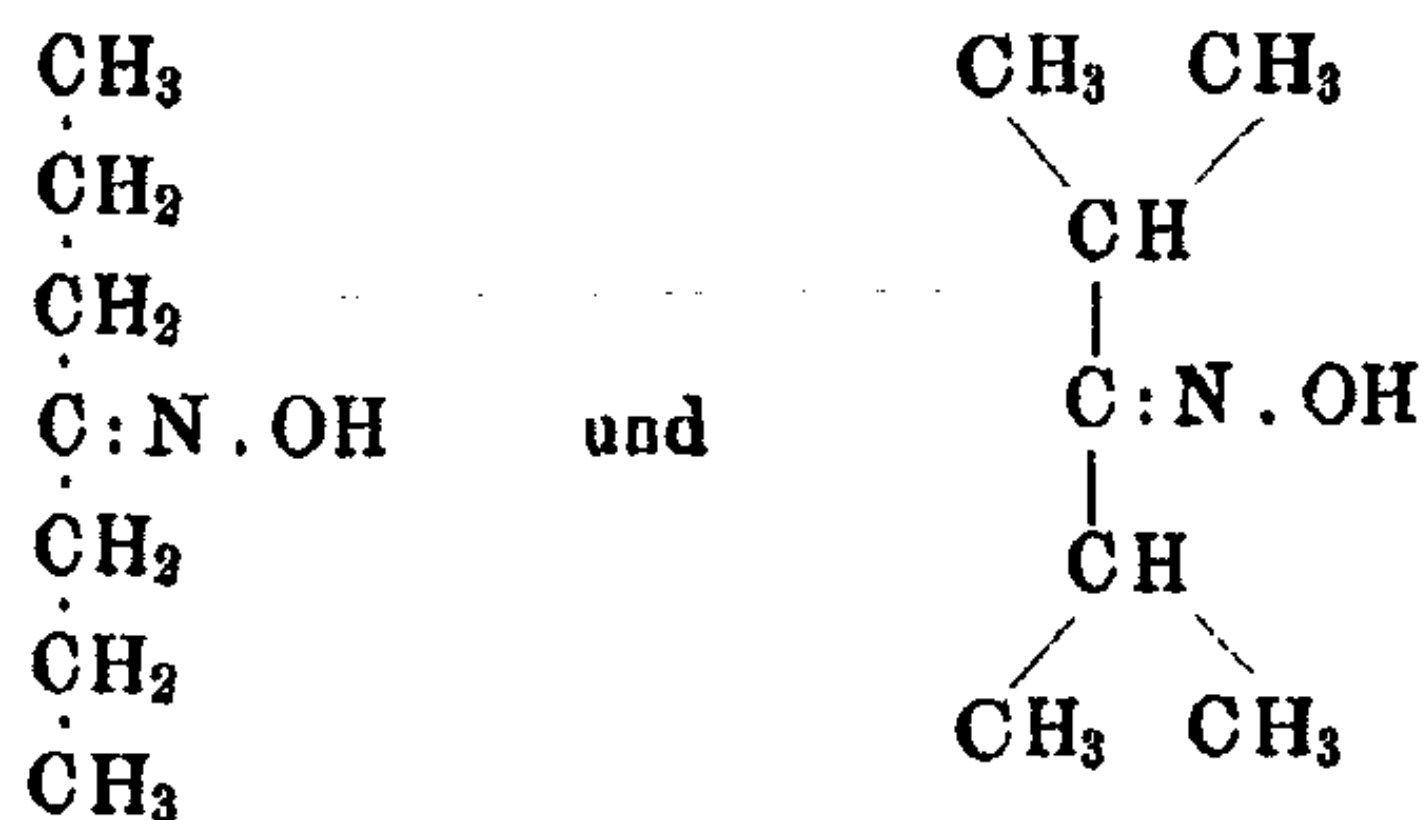
In einer im vorigen Jahre veröffentlichten vorläufigen Mittheilung haben wir den Plan der folgenden Arbeit und die ersten orientirenden Versuche kurz mitgetheilt. Damals wurde etwa Folgendes gesagt: Fast alle Aldoxime geben mit Acetylchlorid Nitrile nach der Gleichung:



fast alle Acetoxime aber geben mit dem gleichen Reagens Acetyläther der Formel: $R \cdot C(N \cdot O \cdot C_2H_5O) \cdot R_1$. Eine Ausnahme bildet bei den Aldoximen dasjenige des Terephtalaldehyds, welches einen Diacetyläther giebt; bei den Acetoximen das Campheroxim, welches in Nitril der Campholensäure verwandelt wird. Die letztere Thatsache ist nur dadurch zu erklären, dass der Campher als eine Art von Additionsproduct der aromatischen Reihe Wasserstoffatome in besonders exponirter Stellung enthält, welche in ihrer Lage mit den Wasserstoffatomen der Aldehyde und der Aldoxime Aehnlichkeit haben. Danach drängte sich die Frage auf, ob das Campheroxim und das Terephtalaldoxim allein stehende Ausnahmen seien, oder ob sie Analogien haben. Die Untersuchung des Isophtalaldoxims, welche Hr. Münchmeyer auf Veranlassung des Einen von uns vor Kurzem ausgeführt, hat gezeigt, dass das Analogon des Terephtalaldoxims diesem durchaus nicht

gleich. Es gab Metadiacyanbenzol; eine Verschiedenheit im Verhalten zweier so ähnlicher Körper, die vorläufig ganz unerklärbar ist.

Um ein Analogon des Campheroxims von genauer bekannter Constitution, als es bei dem Derivate der immer noch problematischen Camphergruppe der Fall ist, untersuchen zu können, wandten wir uns zu Acetoximen mit tertiären Wasserstoffatomen. Richard Meyer hat die besonders angreifbare Natur solcher Wasserstoffatome erwiesen; ihre Stellung scheint uns mit denjenigen der an das Benzol addirten Wasserstoffatome wohl vergleichbar. Wir theilten schon damals mit, dass die beiden Acetoxime:



also das Dipropyl- und das Diisopropylacetoxim, sich gegen Chloracetyl ganz verschieden verhalten. Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse bildet den Gegenstand unserer heutigen Mittheilungen.

Dipropylacetoxim.

Dipropylketon, leicht zu erhalten durch Destillation von buttersaurem Kalk, wurde in bekannter Weise durch ein- oder mehrtägiges Kochen mit alkalischer Hydroxylaminlösung in sein Oxim verwandelt. Das letztere bildet eine farblose Flüssigkeit, welche zwischen 190 und 195° C. siedet, einen starken und charakteristischen Geruch besitzt und in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Die Analyse ergab:

0.2069 g gaben 19.7 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° C. und 746.3 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 10.85 | 10.92 pCt. |

Das Acetoxim wurde in einen grossen Ueberschuss von Acetylchlorid eingetragen — die Verdünnung durch das überschüssige Chlorid verhindert, dass die Reaction zu stürmisch wird — dann das Gemisch erwärmt und schliesslich in kaltes Wasser oder Eis gegossen. Es scheidet sich ein ätherisch riechendes Oel ab, das durch Aether extrahirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Dasselbe ist der erwartete Acetyläther $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{N.O.C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.

0.2720 g gaben 18.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 752 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| N | 8.00 | 7.91 pCt. |

Eine Umwandlung dieses Aethers, ähnlich der seines im folgenden Abschnitt zu beschreibenden Isomeren, haben wir nicht beobachtet, obwohl wir den Körper in ganz analoger Weise behandelt haben.

Diisopropylacetoxim.

Das erforderliche Diisopropylketon wurde durch Destillation von isobuttersaurem Kalk gewonnen. Mit Hydroxylamin in der oben angegebenen Weise behandelt, geht es leicht in sein Oxim über. Dies bildet ein farbloses, sehr stark und charakteristisch, nicht unangenehm riechendes Oel, welches zwischen 181 und 185° C. siedet und in einer Kältemischung zu Krystallen erstarrt. Diese letzteren schmelzen zwischen + 6 und + 8° C.

Die Analyse derselben ergab:

| | |
|--|------------|
| 0.1555 g gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° C. und 748 mm Druck. | |
| | Berechnet |
| | Gefunden |
| N | 10.85 |
| | 10.48 pCt. |

Wird dieses Oxim in einen grossen Ueberschuss von Chloracetyl sehr vorsichtig eingetragen — die Reaction kann leicht explosionsartig werden — und das Gemisch in Eis gegossen, so erhält man ein Acetyl-derivat, welches dem im vorigen Abschnitte beschriebenen ähnlich ist. Destillirt man aber nach dem Eintragen des Oxims das überschüssige Chloracetyl im Wasserbade ab und erwärmt den Rückstand längere Zeit auf dem Wasserbade, so ist der Anfangs gebildete Aether verschwunden. Denn giesst man nunmehr die Masse in Wasser oder Eis, so scheidet sich nichts ab, sondern man erhält eine völlig klare Lösung. Fügt man zu der erwärmten Lösung Natronlauge oder festes Natron, so steigt ein braunes Oel an die Oberfläche, welches einen betäubenden Alkaloidgeruch besitzt. Die Untersuchung dieses Oeles hat nun merkwürdige und unerwartete Resultate ergeben. Dasselbe besitzt keinen constanten Siedepunkt, erleidet aber bei der Destillation keine erhebliche Zersetzung. Während des Destillirens, ja auch beim längeren Aufbewahren des nicht destillirten Oeles, bemerkt man eine reichliche Abscheidung von Krystallen. Diese lässt sich sehr vermehren, wenn man das Oel auf dem Boden grosser, flacher Glasschalen ausbreitet und längere Zeit stehen lässt. Bald scheint das Ganze erstarrt, aber beim Absaugen der Krystalle erhält man doch eine beträchtliche Menge öliger Mutterlauge. Diese wird wieder ausgebreitet stehen gelassen, worauf sie von Neuem Krystalle abscheidet. So gelang es im Laufe von Wochen, die Menge des Oeles immer mehr und mehr zu verkleinern und das Meiste in Krystalle zu verwandeln, die schliesslich zwischen Filtrirpapier scharf ausgepresst und aus lauwarmen Wasser umkrystallisirt werden.

Die reinen so erhaltenen Krystalle erwiesen sich nun zu unserer Ueberraschung als vollkommen geruchlos. Der intensive Alka-

lödgeruch ist offenbar nicht den Krystallen, sondern dem Oel zuzuschreiben, dessen letzte Spuren schliesslich durch das Abpressen und Umkrystallisiren entfernt worden waren. Der neue Körper ist eine Substanz von ausserordentlich einladenden Eigenschaften. Er bildet weisse, farblose Nadeln, welche in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind, in Wasser gerade so leicht, um bequem daraus umkrystallisirt werden zu können. Er ist sehr flüchtig, denn, ähnlich dem Naphtalin, sublimirt er beim Aufbewahren schon bei Zimmertemperatur in grossen, perlmutterglänzenden, federförmigen Krystallen. Er schmilzt bei 102°C . und siedet constant und unzersetzt bei 210°C .

Seine Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1587 g Substanz gaben 15.20 ccm feuchten Stickstoff bei 21°C . und 742.5 mm Druck.

II. 0.1334 g Substanz gaben 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17°C . und 754.5 mm Druck.

III. 0.2186 g Substanz gaben 0.5198 g Kohlensäure und 0.2301 g Wasser.

| Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$ | Gefunden | | |
|---|----------|-------|------------|
| | I. | II. | III. |
| C 65.12 | — | — | 64.94 pCt. |
| H 11.63 | — | — | 11.74 » |
| N 10.85 | 10.65 | 10.53 | — |

Diese Zahlen führen zu dem unerwarteten Resultat, dass der Körper dieselbe Zusammensetzung hat, wie das angewandte Acetoxim, während die Eigenschaften beider Substanzen so verschieden wie möglich sind. Dass auch die Moleculargrössen identisch sind, beweisen die folgenden Dampfdichtebestimmungen:

Die Bestimmungen geschahen nach der Methode von V. und C. Metger im Thymoldampf.

I. 0.0464 g Substanz verdrängten 8.8 ccm Luft bei 24.5°C . und 741.3 mm Druck.

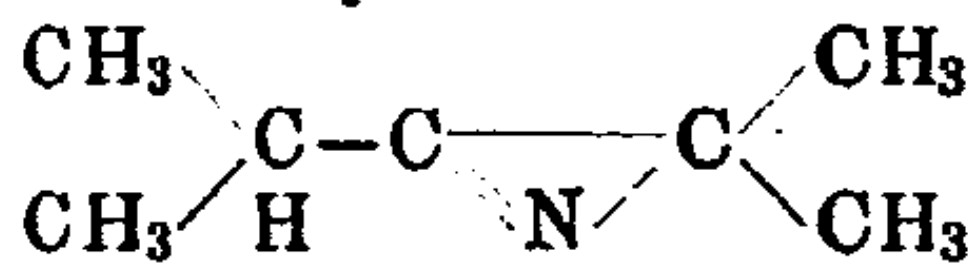
II. 0.0508 g Substanz verdrängten 9.8 ccm Luft bei 24.5°C . und 741.3 mm Druck.

III. 0.0396 g Substanz verdrängten 7.55 ccm Luft bei 24.5°C . und 741.3 mm Druck.

Dampfdichte:

| Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$ | Gefunden | | |
|---|----------|------|-----------|
| | I. | II. | III. |
| 4.47 | 4.70 | 4.62 | 4.67 pCt. |

Legt man sich die Frage nach der Constitution des entstandenen Körpers vor, so drängt sich zunächst der Gedanke auf, dass das Oxim, ähnlich dem Campheroxim, Wasser verliert und einen nitrilartigen Körper erzeugt habe; dies wäre ein sogenanntes »Meta-Nitril«.



$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{N} \cdot \text{Cl} \end{array}$$
 erzeugt, sondern dass es — durch eine der über-
 raschendsten intramolecularen Umlagerungen — in das, diesem iso-
 mere Benzanilidchlorid
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$
 übergeht; dieses lieferte,
 mit Wasser zersetzt, dann Benzanilid.

In derselben Weise liefert unser Oxim durch Sprengung der Kohlenstoffbindungen und Ersatz derselben durch Stickstoff-Kohlenstoffverketzung das

Isopropylamid der Isobuttersäure,

d. h. die Verbindung
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{HC} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 verwandelt

sich in das isomere
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 und nichts

anderes als dies ist der von uns beschriebene flüchtige und krystallisirbare Körper. Dass sich derselbe aus dem als Zwischenproduct

entstandenen Aether
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \text{O}) \cdot \text{C} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 bildet,

steht fest. Welcher Art aber der Verlauf der Atomverschiebung ist, das bleibt hier so dunkel, wie bei der Beckmann'schen Entstehungsweise des Benzanilidchlorids.

Ist die oben entwickelte Ansicht die richtige, so musste sich der neue Körper leicht durch Synthese erhalten lassen, und um dies zu constatiren, haben wir die

Einwirkung von Isobutyrylchlorid auf Isopropylamin studirt. Die erste Aufgabe, welche sich hierbei stellte, war die

Gewinnung von Isopropylamin.

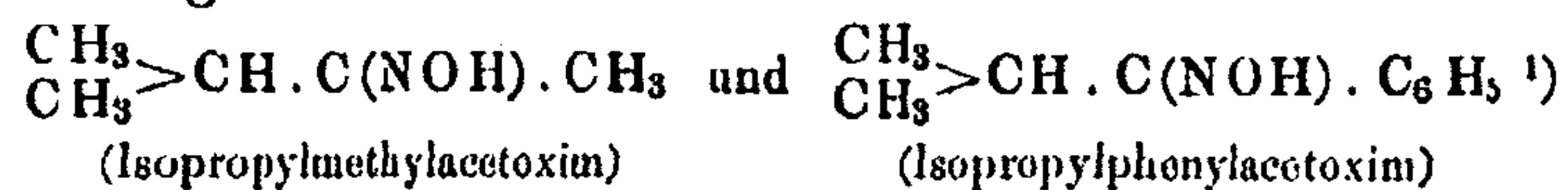
Diese bisher so schwer zugängliche Base kann ohne Schwierigkeit unter Benutzung der Beobachtungen von Emil Fischer, Tafel und namentlich von Heinrich Goldschmidt gewonnen werden. Der letztere hat ganz kürzlich gezeigt, dass die Oxime mit $2\frac{1}{2}$ proc. Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung reducirt, Amine geben.

Nun ist kaum irgend ein Oxim so leicht darstellbar, als das schön krystallisirende Dimethylacetoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$. Durch Reduction desselben, nach der Methode H. Goldschmidt's, erhielten wir das für die Versuche erforderliche Isopropylamin in genügender Menge, um die Synthese zu ermöglichen. Eine ätherische Lösung von Isopropylamin verwandelt sich mit Isobutyrylchlorid ganz glatt in

eine Verbindung, welche in Ansehen, Löslichkeit, Krystallisation, Schmelz- und Siedepunkt sowie chemischen Eigenschaften mit unserer Base durchaus identisch ist.

Die Frage nach der Natur dieser Base ist somit in entscheidender Weise beantwortet. Was aber noch der Aufklärung bedarf, ist der folgende Punkt: Wie mitgetheilt, entsteht ausser der farblosen, krystallisirenden und völlig geruchlosen Verbindung stets ein Oel von intensivstem Alkaloïdgeruche. Ueber die Natur dieser Base Hypothesen anzustellen ist leicht, dieselben zu beweisen aber schwierig, da, wie gesagt, die Base nur in geringer Menge entsteht und von dem Rest an Krystallen, welche sie noch aufgelöst enthält, vorläufig nicht hat befreit werden können. Die Frage nach der Natur dieser basischen Substanz soll den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden, welche in hiesigem Laboratorium in Angriff genommen werden.

Schliesslich sei bemerkt, dass es Eigenthümlichkeit der Oxime mit tertiären Wasserstoffatomen ist, Reactionen wie die hier beschriebene zu geben. Die Oxime:



verhalten sich ganz analog; sie geben Substanzen von basischem Charakter, anstatt der zu erwartenden Acetyläther oder neben diesen. Dagegen werden die Oxime des Benzophenons und Acetophenons



durch Chloracetyl einfach in Acetyläther verwandelt. Der erstere ist schon vor Jahren von E. Spiegler im Laboratorium des einen von uns in Zürich dargestellt worden. Die letztere Verbindung hat Hr. Rattner im hiesigen Laboratorium dargestellt; sie bildet Krystalle,

¹⁾ Das Isopropylphenylacetoxim, dargestellt von Hrn. Rattner, bildet (aus Ligroïn umkrystallisirt) Blättchen, welche bei 58° schmelzen. Bei der Analyse lieferten

0.1113 g Substanz 8.3 cem feuchten Stickstoff bei 16° und 764 mm Druck.

| Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|
| für $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ | |
| N 8.64 | 8.74 pCt. |

Acetylchlorid wirkt auf Isopropylphenylacetoxim sehr heftig. Wird wie oben beim Diisopropylacetoxim verfahren, so erhält man, ausser viel Harz, wenige Krystalle, die bei 115° schmelzen und einen basischen Charakter zeigen.

Wurde während der Reaction das Acetylchlorid abgekühlt, so entstand ein Gemisch aus dem Acetyläther und unverändertem Oxim.

welche (aus Ligroin umkrystallisirt) bei 53° schmelzen und ergab bei der Analyse:

0.141 g Substanz lieferten 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 745 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|----------------------------------|-----------|-----------|
| für $C_6H_5.C(N.O.C_2H_3O).CH_3$ | | |
| N | 7.91 | 8.29 pCt. |

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

107. F. Münchmeyer: Zur Kenntniss der Reactionen einiger Dialdehyde und Ketone.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. F. Tiemann.)

Nachdem ich in Heft 11 der vorjährigen Berichte gezeigt habe, dass sich ein Gesetz in Beziehung auf die Einwirkung von Hydroxylamin auf Biketone vor der Hand noch nicht aufstellen lässt, jedenfalls aber die früher aufgestellte Regel, dass nur diejenigen Diacetone, welche die Carbonylgruppen mit einander verbunden enthalten, mit 2 Molekülen Hydroxylamin reagiren, als gänzlich beseitigt anzusehen ist, war es interessant, das Verhalten von Dialdehyden gegen Hydroxylamin zu studiren. — Hierzu wurde ich noch besonders durch folgenden Umstand veranlasst: Westenberger hat gezeigt, dass sich Terephthalaldehyd mit 2 Molekülen Hydroxylamin zu Terephthalaldoxim verbindet, und dass dies Aldoxim, abweichend von allen seinen Analogen, mit Chloracetyl nicht Terephthalnitril sondern einen sehr beständigen Acetylerster liefert. Diese merkwürdige Beobachtung, von deren völliger Richtigkeit erst kürzlich wieder Hr. Zelinsky im hiesigen Laboratorium sich überzeugt hat, macht es erwünscht, das Verhalten eines isomeren Dialdoxims gegen Chloracetyl kennen zu lernen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Isophthalaldehyd.

Der Isophthalaldehyd ist von Hrn. Dr. Faust in Göttingen zuerst rein dargestellt worden. Die ältere Angabe, die den Körper als Oel hinstellt, muss sich auf ein ganz unreines Präparat beziehen; das mir von Hrn. Dr. Faust freundlichst überlassene bestand aus Krystallblättchen, die genau wie Benzoesäure aussahen, und welche alle Farbenreactionen der Aldehyde in der ausgezeichnetsten Weise zeigten und mit Kaliumpermanganat reichlich reine Isophthalsäure lieferten. Schmelz-

punkt 113—114° C. Zu einem Molekül des Isophtalaldehydes wurden in wässriger Lösung unter Abkühlung 3 Moleküle salzsaures Hydroxylamin und 3 Moleküle Natron gesetzt, wobei sich die Flüssigkeit beträchtlich erwärmte. Nach Beendigung der Reaction schüttelte man die wässrige Lösung, nachdem der reichlich gebildete Niederschlag abfiltrirt worden war, mit Aether aus und krystallisirte den Niederschlag und den nach der Verdunstung des Aethers erhaltenen Körper aus heissem Alkohol um. Auf diese Weise erhielt ich glänzende weisse Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 211—212° lag.

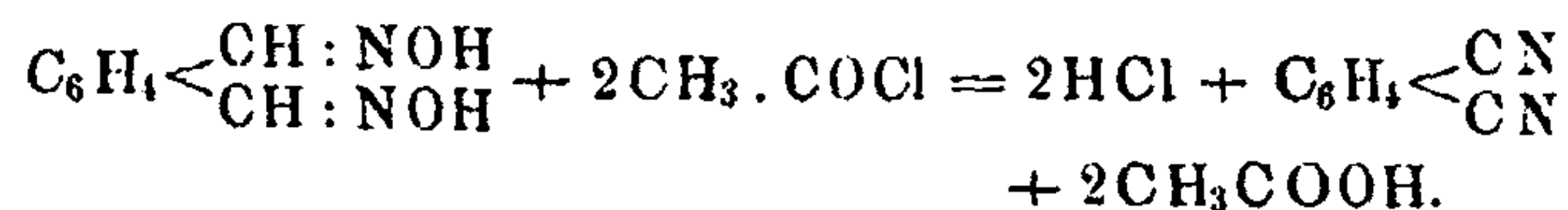
0.1719 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 20° C. und 746 mm Barometerstand 26.3° ccm Stickstoff, entsprechend 0.0295 g = 17.16 pCt. Stickstoff.

| Berechnet | | |
|---|-------|------------|
| für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CH:NOH \\ <CH:NOH \end{smallmatrix}$ | | Gefunden |
| N | 17.06 | 17.16 pCt. |

Einwirkung des Isophtalaldoxims auf Acetylchlorid.

Zu einem Ueberschuss von Acetylchlorid setzte man allmählich die fein gepulverte Isonitrosoverbindung des Dialdehydes, erwärmte das Gemenge längere Zeit auf dem Wasserbade und erhielt nach Vertreibung des überschüssigen Acetylchlorides durch Zusatz von Wasser einen Niederschlag, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt, kleine Nadeln vom Schmelzpunkte 151—152° ergab. Der Körper erwies sich als reines Metadiacyanbenzol.

Der bei dieser Reaction stattfindende Process kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



0.1536 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 20° C. und 745 mm Barometerstand 30.1 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0337 g = 21.94 pCt. Stickstoff.

| Berechnet | | |
|---|-------|------------|
| für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CN \\ <CN \end{smallmatrix}$ | | Gefunden |
| N | 21.87 | 21.97 pCt. |

Sonach reagirt das Isophtalaldoxim ganz normal, wie die übrigen Aldoxime, und verhält sich also total verschieden von dem isomeren Terephtalaldoxim.

Der Aethyläther des Isophtalaldoxims wurde in bekannter Weise mittelst Natriumäthylat und Jodäthyl bereitet, in ätherischer Lösung mit Thierkohle gekocht und nach theilweiser Verdunstung des Aethers in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 165° erhalten.

0.1520 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 20° C. und 744 mm Barometerstand 18° ccm Stickstoff, entsprechend 0.0199 g Stickstoff = 13.09 pCt.

| Berechnet | | |
|--------------|--|------------|
| für C_6H_4 | $\begin{matrix} CH : NOC_2H_5 \\ CH : NOC_2H_5 \end{matrix}$ | Gefunden |
| N | 12.96 | 13.09 pCt. |

Der Methyläther des Isophthalaldoxims bildet farblose Nadeln, welche bei 77° schmelzen.

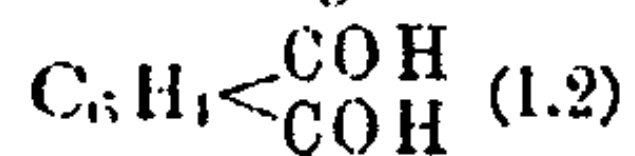
0.1964 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 24° C. und 753 mm Barometerstand 25.9° ccm Stickstoff, entsprechend 0.0287 g = 14.61 pCt

| Berechnet | | |
|--------------|--|------------|
| für C_6H_4 | $\begin{matrix} CH : NOCH_3 \\ CH : NOCH_3 \end{matrix}$ | Gefunden |
| N | 14.58 | 14.61 pCt. |

Einwirkung von Hydroxylamin auf Orthophthalaldehyd.

1 Molekül Phtalaldehyd¹⁾ wurde mit 4 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und 4 Molekülen Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung einen Tag hindurch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt; nach theilweiser Vertreibung des Alkohols wurde mittelst Wasser ein krystallinischer Körper ausgefällt, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 245° bildete.

¹⁾ Der so viel gesuchte Phtalaldehyd, welchen auch Hjelt (diese Berichte XVIII, 2879) schon in Händen gehabt zu haben scheint:



ist ebenfalls von Hrn. Dr. Faust in Göttingen dargestellt und mir zur Prüfung übergeben worden. Er bildet ein farbloses, durchsichtiges, etwas dickliches Oel von schwachem Bittermandelölgeruch, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt und an der Luft erst nach vieltägigem Stehen langsam oxydirt wird. Kaliumpermanganat oxydirt es glatt zu Phtalsäure. Von dem isomeren Phtalid ist der Körper total verschieden. Er giebt die Reactionen der Aldehyde, reducirt ammoniakalische Silberlösung, seine alkoholische Lösung liefert mit fuchsinschwefliger Säure eine schön violettrothe Färbung. Mit Anilin giebt er schon in der Kälte ein Condensationsproduct.

Colson und H. Gautier (Compt. rend. 102, 690) beschreiben in derselben Abhandlung, in welcher sie den Isophthalaldehyd irrtümlich als ein Oel schildern, auch den Phtalaldehyd, und zwar als gegen 52° schmelzende, hellgelbe Krystalle, deren Zusammensetzung ungefähr die des Phtalaldehyds sei. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass sie mit etwas Phtalaldehyd verunreinigtes Phtalid unter Händen hatten.

Ueber die Darstellungsweise dieser neuen Aldehyde wird Hr. Dr. Faust demnächst selbst berichten. Victor Meyer.

0.1046 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 21° C. und 757 mm Barometerstand 15.8 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0179 g = 17.11 pCt. Stickstoff.

| Berechnet | | Gefunden |
|--------------|--|------------|
| für C_6H_4 | $\begin{matrix} & CH : NOH \\ < & CH : NOH \end{matrix}$ (1.2) | |
| N | 17.06 | 17.11 pCt. |

Alle bis jetzt untersuchten Dialdehyde verbinden sich also mit 2 Molekülen Hydroxylamin zu wohl charakterisirten und gut krystallisirten Verbindungen.

In meiner letzten Abhandlung (Diese Berichte XIX, 1852) habe ich das Verhalten des Tetramethyldiamidobenzophenons gegen Hydroxylamin studirt und gefunden, dass dieses Keton mit Hydroxylamin relativ leicht, hingegen mit Phenylhydrazin in keiner Weise in Verbindung gebracht werden konnte, weder mit salzsaurem, noch mit freiem Phenylhydrazin, noch nach der von E. Fischer bevorzugten Methode in essigsaurer Lösung. Es war daher zu prüfen, ob auch andere amidirte Ketone wohl mit Hydroxylamin, nicht aber mit Phenylhydrazin reagiren würden, und deshalb habe ich die folgenden Versuche angestellt, um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen. Ich bin bei diesen Versuchen auf keine Gesetzmässigkeit gestossen, denn die von mir untersuchten nitrirten und amidirten Ketone gehen sowohl mit Hydroxylamin als auch mit Phenylhydrazin gut charakterisirte Verbindungen ein; eine Ausnahme bildet bislang nur das Tetramethyldiamidobenzophenon. Für die Thatsache, dass gerade dieses Keton kein Hydrazid bildet, kann ich vor der Hand noch keine Erklärung geben.

Einwirkung von Hydroxylamin auf β -Dinitrobenzophenon.

1 Molekül β -Dinitrobenzophenon wurde mit 3 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und 3 Molekülen Natriumhydroxyd in conc. alkoholischer Lösung einen Tag hindurch am Rückflusskühler gekocht. Nachdem dann der grösste Theil des Alkohols abdestillirt war, fällte man mit Wasser eine harzige Masse aus, die mit Thierkohle gereinigt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, kleine goldgelbe Nadeln lieferte, deren Schmelzpunkt zwischen 205 und 207° C. lag.

0.1568 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 20° C. und einem Barometerstande von 740 mm 20.9 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0232 g = 14.79 pCt. Stickstoff.

| Berechnet | | Gefunden |
|--------------|---|------------|
| für C_6H_4 | $\begin{matrix} & N O_2 \\ & > C : NOH \\ & N O_2 \end{matrix}$ | |
| N | 14.63 | 14.79 pCt. |

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Dinitrobenzophenon.

Auf 1 Molekül festes β -Dinitrobenzophenon lässt man 2 Moleküle salzsaures Phenylhydrazin, in wenig Wasser gelöst einwirken. Nach

eintägigem Stehen des Gemenges hatte sich eine rothe harzige Masse ausgeschieden, die in heissem Wasser unlöslich, in heissem Alkohol schwer löslich war; aus Eisessig erhielt man ein schönes rothes Pulver, das Fehling'sche Lösung leicht reducirte und einen Schmelzpunkt von 219 bis 220° C. zeigte.

0.1618 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 18° C. und einem Barometerstande von 738 mm 22.5 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0252 g = 15.57 pCt. Stickstoff.

| Berechnet | | Gefunden |
|-----------|---|------------|
| für | $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{matrix} > \text{C} : \text{N} . \text{NH} . \text{C}_6\text{H}_5$ | |
| N | 15.64 | 15.57 pCt. |

Sonach verhalten sich, wie nicht anders zu erwarten war, die nitrirten Ketone in völlig normaler Weise. Von Interesse war es nun, nach dem constatirten abweichenden Verhalten des Michler'schen Ketons, das Verhalten der amidirten Ketone zu studiren.

Einwirkung von Hydroxylamin auf β -Diamidobenzophenon.

1 Molekül des Ketons wurde mit 1½ Molekülen salzsaurem Hydroxylamin, in wenig Alkohol gelöst, unter Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure einen Tag lang erhitzt. Nach theilweiser Verjagung des Alkohols setzte man zu dem Rückstande Wasser und etwas Ammoniak, zog die wässrige Lösung mit Aether aus und krystallisirte den nach Verdunstung des Aethers erhaltenen Körper aus Aether um. Schmelzpunkt 177 bis 178°.

| Berechnet | | Gefunden |
|-----------|--|------------|
| für | $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{matrix} > \text{C} : \text{NOH}$ | |
| N | 18.50 | 18.69 pCt. |

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Diamidobenzophenon.

1 Molekül β -Diamidobenzophenon wurde in alkoholischer Lösung mit 1½ Molekülen salzsaurem Phenylhydrazin unter Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure einen Tag lang auf dem Wasserbade gekocht. Durch Wasser fällt man dann einen amorphen Niederschlag aus, der durch Zusatz von Ammoniak sich noch reichlicher bildete, um nach einiger Zeit sich zu Klumpen zusammen zu ballen. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt man schöne gelbliche Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 183° C. besaßen. Die Analyse ergab:

0.1990 g Substanz lieferten mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 24° C. und einem Barometerstande von 739 mm 34 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0370 g = 18.59 pCt. Stickstoff.

| Berechnet | | Gefunden |
|-----------|---|------------|
| für | $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{matrix} > \text{C} : \text{N} . \text{NH} . \text{C}_6\text{H}_5$ | |
| N | 18.54 | 18.59 pCt. |

Einwirkung von Hydroxylamin auf *p*-Amidoacetophenon.

1 Molekül des *p*-Amidoacetophenons wurde mit 2 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von etwas Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Man setzte hiernach Wasser hinzu, machte die wässrige Lösung alkalisch und schüttelte dieselbe mehrere Male mit Aether aus; nach dem Verdunsten des letzteren blieb ein krystallinischer Körper zurück, welcher aus Alkohol umkrystallisirt kleine Nadeln vom Schmelzpunkte 147 bis 148° ergab.

0.1860 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 14° C. und einem Barometerstande von 743 mm 30.3 cem Stickstoff, entsprechend 0.0347 g = 18.70 pCt. Stickstoff.

| Berechnet | | Gefunden |
|-----------|--|------------|
| für | $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ $\text{CH}_3 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ (1.4) | |
| N | 18.67 | 18.70 pCt. |

Einwirkung von Phenylhydrazin auf *p*-Amidoacetophenon.

Auf 1 Molekül *p*-Amidoacetophenon liess man 2 Moleküle salzsaures Phenylhydrazin, in wenig Alkohol gelöst, unter Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure einen Tag lang unter Kochen am Rückflusskühler einwirken. Beim Erkalten der Lösung bildete sich ein rother krystallinischer Niederschlag, der durch wiederholtes Waschen mit Wasser von dem ihm anhaftenden salzsauren Phenylhydrazin befreit, aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Wie die Analyse ergab, ist der Körper das salzsaure Salz des Phenylhydrazinderivates des *p*-Amidoacetophenons, welches sich bei der Bestimmung des Schmelzpunktes bräunte und bei 205 bis 207° C. in lebhaftes Sieden gerieth.

0.1600 g Substanz gaben mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 21° C. und einem Barometerstande von 736 mm 23.6 cem Stickstoff, entsprechend 0.0260 g = 16.25 pCt. Stickstoff.

| Berechnet | | Gefunden |
|-----------|---|------------|
| für | $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ $\text{CH}_3 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ | |
| N | 16.06 | 16.25 pCt. |

0.1490 g der Substanz gaben mit festem Silbernitrat im Rohr auf 250° C. erhitzt 0.0750 g Chlorsilber, entsprechend 0.0199 g Chlor = 13.36 pCt. Chlor.

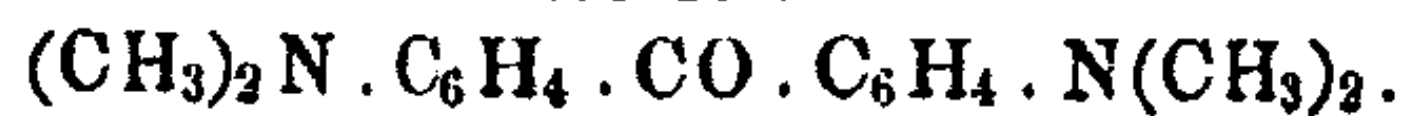
| Berechnet | | Gefunden |
|-----------|---|------------|
| für | $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ $\text{CH}_3 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ | |
| Cl | 13.57 | 13.36 pCt. |

Das Ergebnis der in dieser und meinen früheren Abhandlungen mitgetheilten Versuche lässt sich wie folgt zusammenfassen:

Diketone reagiren mit 1 oder 2 Molekülen Hydroxylamin, und zwar wirken einige mit der Gruppe CO.CO versehene nur auf

1 Molekül, einige getrennte Carbonylgruppen enthaltende aber auch auf 2 Moleküle der Base.

Alle untersuchten Ketone reagiren mit Hydroxylamin; mit Phenylhydrazin alle, mit Ausnahme des Ketons:



Kein Lacton reagirt mit Hydroxylamin, mit Phenylhydrazin aber reagirt das Phtalid so leicht wie ein Keton. Ebenso reagirt der aus Terephtalylechlorid und Zinkäthyl erhaltene, wahrscheinlich lactonartige Körper nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin.

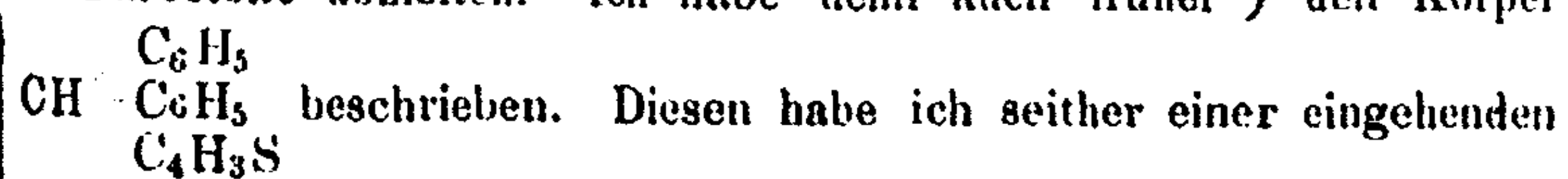
Göttingen, Universitätslaboratorium.

108. Louis E. Levi: Ueber Thiophengrün.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiomanu.)

Die Chemie des Thiophens, welche sonst ein getreues Abbild derjenigen der aromatischen Verbindungen darstellt, enthält eine Lücke, da es bisher auf keine Weise hat gelingen wollen, die den Anilinfarbstoffen entsprechenden Körper darzustellen. Weder durch Oxydation eines Gemenges von Paratoluidin und Amidothiophen, noch aus Nitrothiophen (beim Arbeiten nach dem sogenannten Nitrobenzolverfahren) werden Farbstoffe gebildet. Diese Lücke ist um so auffallender, als das Thiophen selbst in viel höherem Maasse als das Benzol chromogenen Charakter zeigt — sind doch bekanntlich alle früher dem Benzol und Toluol zugeschriebenen Farbenreactionen durch Victor Meyer auf Beimengungen von Thiophenen zurückgeführt und die entstandenen Farbstoffe als Thiophenderivate erkannt worden.

Unter den zahlreichen Versuchen zur Gewinnung fuchsinartiger Körper der Thiophenreihe, welche in hiesigem Laboratorium unternommen wurden, sind mir diejenigen zugefallen, welche auf Ueberführung eines dem Triphenylmethan entsprechenden Thiophenderivates in Farbstoffe abzielten. Ich habe denn auch früher¹⁾ den Körper

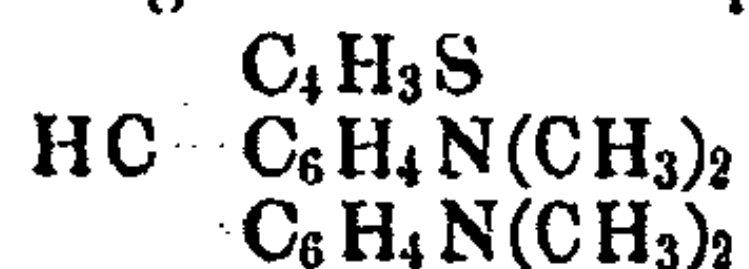


und mühevollen Untersuchung unterzogen, welche aber in Bezug auf

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1623.

die Umwandlung in rosanilinartige Körper, ja selbst in das zu Grunde liegende Carbinol, vollkommen erfolglos verlief. Ich bin indessen jetzt zur Gewinnung eines dem Malachitgrün entsprechenden und diesem vollkommen ähnlichen Thiophenderivates gelangt, indem ich den von Biedermann¹⁾ im hiesigen Laboratorium dargestellten Thiophenalddehyd zum Ausgangs-Material wählte. Die Reaction ist qualitativ schon von Peter und von Biedermann beobachtet worden. Bei Durchführung derselben gelang es mir leicht, den gesuchten grünen Farbstoff zu isoliren.

Tetramethyldiamidodiphenylthiénylmethan oder Leuko-Malachitgrün der Thiophenreihe.



Diese Base wird am besten dargestellt, indem man in einem Becherglase auf dem Wasserbade 1 Theil Thiophenalddehyd mit 2 Theilen Dimethylanilin unter Zusatz von wenig Alkohol und 3 bis 4 Theilen Zinkchlorid circa 6 Stunden erhitzt. Das Zinkchlorid wird unter Umrühren nach und nach zugesetzt. Da hierbei nach einiger Zeit die Masse sehr dickflüssig wird, wodurch eine weitere Einwirkung nur sehr langsam vor sich geht, so wird etwas Wasser zugesetzt, bis wieder ein homogener nicht zu dicker Brei entsteht. Nachdem man so lange erhitzt hat, bis der Geruch des Aldehyds verschwunden ist und eine Probe, mit Natronlauge behandelt, nur wenig unverändertes Dimethylanilin abscheidet, wird die ganze Masse mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht. Das Product wird mit Wasserdampf behandelt und dann mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine dicke, braune Flüssigkeit, welche im Exsiccator bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Zur weiteren Reinigung wurde der letztere in Alkohol gelöst und langsam krystallisiren gelassen. Die so gewonnene Base zeigt folgende Eigenschaften: sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol, ist dagegen in Wasser unlöslich. Ferner ist für sie charakteristisch, dass sie in alkoholischer Lösung an der Luft sehr schnell grün wird. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie derbe Nadeln von 92°—93° Schmelzpunkt.

0.1620 g Substanz gaben bei 22° und 746 mm Druck 12.5 ccm Stickstoff.

0.1936 g Substanz gaben 0.1370 g Baryumsulfat.

| Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$ |
|----------|--|
| N 8.57 | 8.33 pCt. |
| S 9.71 | 9.52 „ |

Wie die Analyse zeigt, entsteht die Base nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XIX, 636.

Sie ist dem Leuko-Malachitgrün ganz ähnlich und bildet wie jenes mit zwei Molekülen Salzsäure ein Salz, dessen Platinverbindung der Analyse unterworfen wurde:

| | |
|--|---|
| 0.1490 g Substanz gaben 0.0395 g Platin. | |
| Gefunden | Ber. für $C_{31}H_{24}N_2S, 2HCl, PtCl_4$ |
| Pt 26.51 | 26.33 pCt. |

Pikrat der Leuko-Base.

Lässt man zur concentrirten alkoholischen Lösung der Basis Pikrinsäurelösung fließen, so scheidet sich die in gelblich-grünen Nadelchen krystallisierende Doppelverbindung vom Schmelzpunkt ca. 208° aus. Sie ist leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich, in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich.

| | |
|--|--|
| 0.0690 g Substanz gaben bei 22° und 743 mm Druck 8.70 ccm Stickstoff. | |
| Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{24}N_2S, 2C_6H_3(NO_2)_3OH$ |
| N 13.95 | 14.07 pCt. |

Leuko-Base und Jodmethyl.

Löst man die Leuko-Base in Methylalkohol und kocht diese Lösung mit überschüssigem Jodmethyl etwa 6 Stunden auf dem Wasserbade, so bildet sich das Jodmethyladditionsproduct der Base, welches nach dem Abdestilliren des Alkohols und des überschüssigen Jodmethyls zurückbleibt. Es krystallisirt aus Alkohol und Wasser in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 210° – 212° .

| | |
|---|--|
| 0.2095 g Substanz gaben 0.1610 g Jodsilber. | |
| Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2S, 2CH_3J$ |
| J 41.05 | 40.96 pCt. |

Oxydation des Leuko-Thiophengrüns.

Die Oxydation wurde mit Chlorauil in alkoholischer Lösung, Bleisuperoxyd in verdünnter schwefelsaurer Lösung und Mangandioxyd in verdünnter schwefelsaurer Lösung versucht. Diese Mittel führen alle zum Ziel, jedoch liefert die Oxydation mit Braunstein die beste Ausbeute.

10 Theile Tetramethyldiamidodiphenylthienylmethan wurden mit 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und dann mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnt. 10 Theile fein gepulverten Braunsteins wurden dann nach und nach unter Umrühren zugefügt. Als die Masse eine tiefgrüne Farbe angenommen hatte, wurde der Farbstoff mit heissem Wasser ausgezogen und vom überschüssigen Braunstein abfiltrirt. Die Lösung wurde dann mit Salmiak versetzt und mit Ammoniak gefällt.

Der so erhaltene Niederschlag wurde sammt der Lösung mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung auf dem Wasserbade zur

Trockne verdampft. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Oel, welches nach mehrmaligem Reinigen durch Lösen und Wiederausfällen nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

0.2123 g Oel gaben 0.1554 g Baryumsulfat.

| Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2SO$ |
|----------|-----------------------------------|
| S 10.05 | 9.99 pCt. |

Die Analyse stimmt für ein Carbinol von der Formel:



Die Farbbasis des »Thiophengrüns« ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und — frisch gefällt — in Aether löslich, in Wasser aber unlöslich. Mit überschüssiger Säure färbt sie sich dunkelroth und ist nicht destillirbar. Die Salzbildung erfolgt, wie beim Malachitgrün, unter Austritt von einem Molekül Wasser.

Zinkdoppelsalz des Thiophengrüns,
 $3(C_{21}H_{22}N_2S) + ZnCl_2 + 2H_2O$.

Dieses Salz wird erhalten, indem man zu der concentrirten Lösung der Base eine alkoholische Lösung von Chlorzink zufließen lässt. Hierauf wird der Alkohol verdampft und mit Wasser verdünnt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen und der Niederschlag abfiltrirt. Aus verdünntem Alkohol erhält man das Zinkdoppelsalz in schönen kupferglänzenden Blättchen, welche in Wasser, Alkohol, Chloroform etc. leicht löslich sind. Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche auf die obige Formel stimmen.

0.1118 g Substanz verloren bei 120° 0.0038 g Wasser, gleich 2 Molekülen.
0.1118 g Substanz gaben 0.0078 g Zinkoxyd.

| Gefunden | Berechnet für $3(C_{21}H_{22}N_2S)ZnCl_2 + 2H_2O$ |
|-------------|--|
| H_2O 3.39 | 3.06 pCt. |
| Zn 5.69 | 5.53 » |

Der Farbstoff löst sich in Wasser mit prachtvoller, tief blaugrüner Farbe; auf Zusatz von Säuren wird diese Lösung rothgelb. Mit Wasser verdünnt wird sie wieder grün. Ammoniak und Natronlauge fällt die freie Base aus. Seide wird im reinen Seifenbade gefärbt und mit Essigsäure kalt avivirt. Wolle färbt sich direct unter Zusatz von Natriumacetat. Die Farbe ist der des Bittermandelölgrüns fast gleich, doch etwas gelber.

Pikrat des Thiophengrüns,
 $C_{21}H_{22}N_2S + 2C_6H_3(NO_2)_3OH$.

Dieses Salz wird leicht erhalten, indem man eine concentrirte Lösung von Pikrinsäure in Alkohol zu der alkoholischen Lösung der Base zufließen lässt und dann mit Wasser ausfällt. Der entstandene

Niederschlag, welcher dunkelgrün ist, wird gut ausgewaschen und aus Chloroform umkrystallisirt. Man bekommt kupferglänzende Blättchen, welche sich beim Erhitzen leicht zersetzen. Das Pikrat ist in Wasser sehr schwer löslich, jedoch in Alkohol leicht löslich.

0.1652 g Substanz gaben bei 19° und 722 mm Druck 22.05 ccm Stickstoff.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2S + 2C_6H_3(NO_2)_3OH$ |
|----|----------|---|
| N. | 14.56 | 14.14 pCt. |

Sulfat des Thiophengrüns, $C_{21}H_{22}N_2SH_2SO_4$.

Lässt man die berechnete Menge concentrirte Schwefelsäure, welche vorher mit Wasser verdünnt wurde, auf die Farbbasis einwirken, so entsteht eine tiefgrün gefärbte Lösung des Salzes. Durch Aussalzen und Umkrystallisiren erhält man sie in hübschen Blättchen, welche sehr leicht in Wasser löslich sind.

0.1101 g Substanz gaben 0.1184 g Baryumsulfat.

| | Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{22}N_2S, H_2SO_4$ |
|---|----------|--------------------------------------|
| S | 14.76 | 14.81 pCt. |

Oxalat des Thiophengrüns,
 $2(C_{21}H_{22}N_2S) + 3C_2O_4H_2 + 2H_2O$.

Dieses Salz wurde wie die übrigen dargestellt, indem man auf die Base Oxalsäure einwirken liess. Nach dem Aussalzen und Reinigen mit verdünntem Alkohol bildet sie metallglänzende Blättchen, welche in Wasser, Alkohol etc. leicht löslich sind. Dieses Oxalat gebraucht man, um die Farbbasis zu reinigen. Eine Wasserbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, weil die Substanz sich sehr leicht zersetzt.

0.0988 g Substanz gaben 0.0307 g Calciumcarbonat gleich 0.0273 g Oxalsäure.

| | Berechnet | Gefunden |
|-----------|-----------|------------|
| Oxalsäure | 27.69 | 27.72 pCt. |

Göttingen, Universitätslaboratorium.

109. Fritz Ernst: Ueber die Wasserstoffaddition des Thiophenkerns. II.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Tetrahydrothiophenmonocarbonsäure.

Im Anschluss an die der Gesellschaft im Heft 18 des vorigen Jahrganges zugegangene Mittheilung über die Tetrahydrothiophendicarbonsäure lasse ich heut das Ergebniss weiterer Untersuchungen folgen. Wie die Thiophendicarbonsäure bei der Reduction befähigt ist, vier Wasserstoffatome aufzunehmen, so ist auch die Thiophenmonocarbonsäure durch Reduction mit Natriumamalgam leicht in die entsprechende Tetrahydrosäure überzuführen.

Darstellung der α -Thiophensäure
(neue Nomenclatur).

Zur Darstellung der α -Thiophensäure ging man bisher stets vom Acetothiënon aus, welches aber bei der Oxydation stets erhebliche Mengen von Thiënylglyoxylsäure liefert und daher eine mühsame Trennung nöthig macht. Viel bequemer ist es, das Thiophen mittelst Propionylehlorid und Aluminiumchlorid in

Propiothiënon

zu verwandeln und dies zu oxydiren. So erhält man α -Thiophensäure fast ohne Nebenproducte.

Die Reduction der α -Thiophensäure wird mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung vorgenommen und durch Kochen auf dem Wasserbade gefördert. Nach dem Ansäuern der Flüssigkeit wird die Hydro-säure mit Aether extrahirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus kaltem Wasser im Exsiccator über Schwefelsäure ist sie vollständig rein. Die Krystalle wurden bei 30° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

1) 0.1040 g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben 0.1725 g Kohlensäure entsprechend 45.23 pCt. Kohlenstoff; 0.0563 g Wasser entsprechend 6.01 pCt. Wasserstoff.

2) 0.1218 g Substanz gaben 0.1996 g Kohlensäure entsprechend 44.69 pCt. Kohlenstoff; 0.0671 g Wasser entsprechend 6.12 pCt. Wasserstoff.

| | Gefunden | | Ber. für C_4H_7SCOOH |
|---|----------|-------|------------------------|
| | I. | II. | |
| H | 6.01 | 6.12 | 6.06 pCt. |
| C | 45.23 | 44.69 | 45.45 > |

Schwefelbestimmung nach Carius:

0.0820 g Substanz gaben 0.1437 Baryumsulfat entsprechend 0.0173 g Schwefel.

| | | |
|---|----------|------------------------|
| | Gefunden | Ber. für C_4H_7SCOOH |
| S | 24.07 | 24.24 pCt. |

Die Säure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, etwas weniger in Aether. Aus Wasser krystallisirt sie in grossen, tafelförmigen, farblosen Blättern.

Unrein scheidet sie sich aus Wasser gern als Oel ab, rein aber in sehr schönen Drusen.

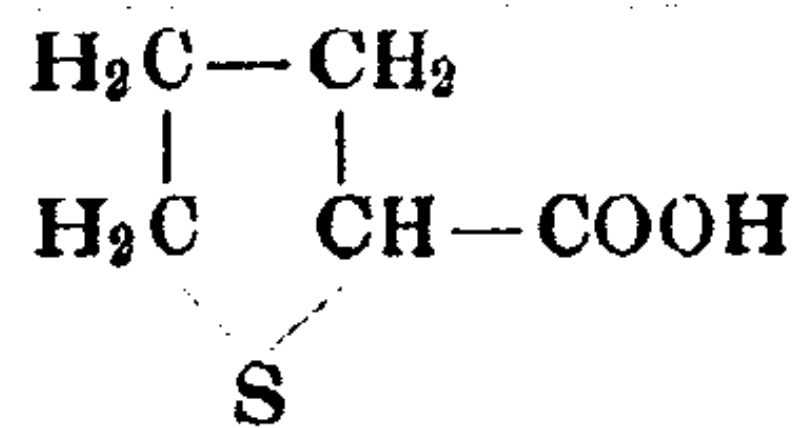
Die Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Bei der Destillation wird sie grösstentheils zersetzt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 51° (corr.).

Wie die Hydrodicarbonsäure so besitzt auch die Hydro- α -Thiophensäure einen äusserst heftig sauren Geschmack, ferner ist der Geruch beider Säuren ein eigenthümlich widerlicher, welcher auch den ganz reinen, oft umkrystallisirten Präparaten eigen ist.

Die Formel der Säure ist:



Hydro- α -Thiophensäuremethylester.

Der Ester entsteht durch Sättigung der alkoholische Säurelösung mit trockenem Salzsäuregas. Er bildet eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, die bei ca. $206^\circ C.$ (uncorr.) unzersetzt siedet.

Die Analyse ergab:

0.1067 g Substanz gaben nach Carius 0.1733 g Baryumsulfat entsprechend 0.0238 g Schwefel.

| | | |
|---|----------|---------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_4H_7SCOOCH_3$ |
| S | 22.30 | 22.16 pCt. |

Hydro- α -Thiophensäureäthylester.

Aus dem Silbersalz durch Zusatz und Kochen mit der berechneten Menge Jodmethyls erhalten, wurde der Ester mit Aether extrahirt und nach Verdunstung desselben im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, die destillirbar ist. Den Siedepunkt habe ich wegen Mangels an genügender Substanz nicht bestimmt.

Die Analyse ergab:

0.0886 g Substanz gaben nach Carius 0.1276 g Baryumsulfat entsprechend 0.01752 g Schwefel.

| | | |
|---|----------|------------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_4H_7SCOO C_2H_5$ |
| S | 19.78 | 20 pCt. |

Von den Salzen wurden zur Charakterisirung der Säure das Silber- und das Calciumsalz dargestellt.

Calciumsalz. Dasselbe bildet eine in Wasser lösliche, krystallinische, weisse Masse, welche beim Kochen der wässrigen Lösung der freien Säure mit reinem Calciumcarbonat entsteht.

Die Analyse ergab;

0.1594 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° C. 0.0247 g Wasser.

| | | |
|------------------|-----------------------------|------------|
| | Ber. für 3 H ₂ O | Gefunden |
| H ₂ O | 15.17 | 15.49 pCt. |

0.1347 g der wasserfreien Substanz gaben 0.0621 g Calciumsulfat entsprechend 0.01823 g Calcium.

| | | |
|----|----------|---|
| | Gefunden | Ber. für (C ₄ H ₇ SCOO) ₂ Ca |
| Ca | 13.55 | 13.24 pCt. |

Silbersalz. Aus der Lösung des Ammonsalzes fällt dasselbe auf Zusatz von Silbernitrat anfangs harzig aus, verwandelt sich aber über Nacht in schöne, harte Krystallkörner. Es bildet kleine, glänzend-weiße Krystalle, welche in Wasser etwas löslich sind. Ueber Schwefelsäure getrocknet wurde das Salz analysirt.

0.1505 g Substanz gaben 0.06756 g Silber.

| | | |
|----|----------|--|
| | Gefunden | Ber. für C ₄ H ₇ SCOO Ag |
| Ag | 44.89 | 45.19 pCt. |

Das Verhalten der Säure

ist ganz das eines Hydro-additionsproductes. Beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung giebt sie reichlich Silberabscheidung. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sie Ströme von Kohlenoxyd, las, über Kali aufgesammelt, mit blauer Flamme verbrennt und von Kupferchlorid ganz absorbirt wird. Während aber die Tetrahydrodicarbonsäure (l. c.) hierbei stets genau 1 Molekül Kohlenoxyd liefert, verläuft die Reaction bei der Moncarbonsäure weniger glatt, und man erhielt bei verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen Kohlenoxyd.

Mit Isatin und Schwefelsäure geben beide Hydrosäuren in der Hitze sehr schön die Indopheninreaction.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

110. W. Brömme: Ueber das verschiedene Verhalten isomerer cyanirter aromatischer Säuren und über die Verbindungen der Nitrile mit Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Je 3 g des scharf getrockneten Calciumsalzes der Metacyanbenzoesäure wurden der trockenen Destillation unterworfen. Ausser Benzonitril ging ein Oel über, welches bald krystallinisch erstarrte. Es wurde abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirte in feinen Nadeln, welche bei 157.5° C schmolzen. Es war in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol, sowie in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Wasser nicht löslich. Die Stickstoffbestimmung bestätigt, dass es Metadicyanbenzol war.

0.1040 g Substanz gaben 19.9 ccm feuchten Stickstoff bei 19° C und 742 mm Druck entsprechend 21.47 pCt.

| | |
|-------------------------|------------|
| Ber. für $C_6H_4(CN)_2$ | Gefunden |
| N 21.87 | 21.47 pCt. |

Es haben sich also zwei Moleküle Metacyanbenzoesäure derart umgesetzt, dass einerseits Isophtalsäure entstand, welche an Kalk gebunden und in der Hitze zersetzt wurde, andererseits Metadicyanbenzol überdestillirte.

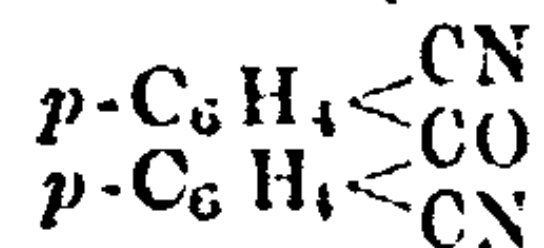


Die Verseifung des auf diese Art erhaltenen Metadicyanbenzols ergab Isophtalsäure, kenntlich an ihrem Schmelzpunkt (über 300° C) und an dem in Wasser sehr leicht löslichen Baryumsalze.

Einen total andern Verlauf nimmt die

Trockene Destillation des Calciumsalzes der Paracyanbenzoesäure.

Je 3 g des Calciumsalzes der Paracyanbenzoesäure wurden der trockenen Destillation unterworfen. Ausser Benzonitril ging ein Keton über, welches auf Thon abgepresst, mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es liess sich unzersetzt sublimiren und hatte den Schmelzpunkt 204.5° C. Es war in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Petroläther und viel heissem Wasser etwas löslich und krystallisirte in Warzen. Es ist Paradicyanbenzophenon.



0.1058 g Substanz gaben 0.2997 g Kohlensäure entsprechend 77.31 pCt. Kohlenstoff und 0.0374 g Wasser entsprechend 3.83 pCt. Wasserstoff.

0.0603 g Substanz gaben 6.15 ccm feuchten Stickstoff bei 760 mm Druck und 13° C. entsprechend 12.04 pCt.

| Berechnet | | Gefunden |
|-----------|--|------------|
| für | $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 < \text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_4 < \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_4 < \text{CN} \end{matrix}$ | |
| C | 77.59 | 77.31 pCt. |
| H | 3.45 | 3.83 „ |
| N | 12.07 | 12.04 „ |

Tri-Phenylhydrazid des Ketons.

Zur näheren Charakterisierung des Ketons wurde das Phenylhydrazid dargestellt. Eine abgewogene Menge Paradicyanbenzophenon wurde mit überschüssigem salzsauren Phenylhydrazin und Natriumacetat zwei Tage auf dem Wasserbade digerirt. Das erhaltene Product wurde aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildete Warzen, hatte den Schmelzpunkt 212° C. und war in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Petroläther und viel heissem Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen sublimirte das Keton, kenntlich an seinem Schmelzpunkt 204.5° C., unzersetzt. Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass sich mit einem Molekül Paradicyanbenzophenon drei Moleküle Phenylhydrazin verbunden hatten.

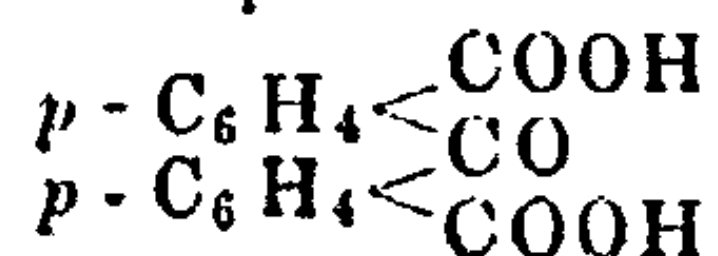
0.0645 g Substanz gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 10° C. und 751 mm Druck entsprechend 20.55 pCt.

| Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|---|------------|
| für | $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 < \text{C} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 < \text{C} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 < \text{C} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ | |
| NH ₂ | | |
| N | 20.82 | 20.55 pCt. |

Da die Addition von Phenylhydrazin an Nitrile noch nicht beobachtet ist, hatte ich zunächst nur Addition von 1 Molekül Phenylhydrazin erwartet. Um nun zu sehen, ob sich auch andere Nitrile mit Phenylhydrazin verbinden, habe ich Benzonnitril mit der Base behandelt und gefunden, dass sich, allerdings schwieriger, eine feste Verbindung bildet, welche noch näher untersucht werden soll.

Sonach verbinden sich gewisse Nitrile — wie nach Tiemann mit Hydroxylamin — auch mit dem stets analog wirkenden Hydrazin.

Benzophenonparadicarbonsäure,



Das Paradicyanbenzophenon wurde mit alkoholischer Kalilauge ziemlich leicht zum Kaliumsalze einer Benzophenonparadicarbonsäure

verseift, welches sich aus der Lösung krystallinisch ausschied. Die Säure, mit Salzsäure abgeschieden, zeigte auffallende Aehnlichkeit mit der Terephtalsäure. Bei höherer Temperatur sublimirte sie, ohne vorher zu schmelzen, in Alkohol war sie schwer, in Benzol und Aether sehr schwer löslich. In ungefähr 50000 Theilen heissen Wassers löste sie sich und krystallisirte aus der wässerigen Lösung in mikroskopischen Nadelchen, welche zum Theil sternförmig gruppirt waren. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes gab mit Eisenchloridlösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Chlorbaryum- und Chlorcalciumlösung weisse Fällungen, mit Kupferlösung einen hellblauen, mit Cobaltlösung einen hellrosa Niederschlag, mit Blei-, Chrom-, Zink-, Mangan- und Nickellösung gab sie keine Fällungen.

0.1131 g Substanz gaben 0.2760 g Kohlensäure und 0.0402 g Wasser entsprechend 66.31 und 3.95 pCt.

| Ber. für $C_{15}H_{10}O_5$ | Gefunden |
|----------------------------|------------|
| 66.67 | 66.31 pCt. |
| 3.70 | 3.95 » |

Silbersalz. Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wurde das Silbersalz mit Silbernitratlösung ausgefällt. In Wasser ist das Salz unlöslich. Die Silberbestimmungen gaben Zahlen, welche auf ein basisches Salz der Säure gut stimmten.

I. 0.1005 g Silbersalz gaben 0.0608 g metallisches Silber entsprechend 60.49 pCt.

II. 0.0984 g Silbersalz gaben 0.0594 g metallisches Silber entsprechend 60.37 pCt.

| Ber. für $C_{15}H_8O_5Ag_2 + Ag_2O$ | Gefunden |
|-------------------------------------|------------------|
| Ag 60.33 | 60.49 60.37 pCt. |

Um mich zu überzeugen, ob das so abnorm zusammengesetzte Silbersalz ganz rein war, wurde es zunächst durch Digeriren mit überschüssigem Jodmethyl in den Methylester übergeführt. Dieser war in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, sowie in Aether ziemlich leicht, in Wasser unlöslich. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirte er in schönen grossen Nadeln, welche constant bei $138^{\circ} C.$ schmolzen. Auch dieser Ester gleicht dem Terephtalsäuremethylester ausserordentlich.

Der durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Ester wurde mit ganz reiner Natronlauge verseift, die gebildete Säure ausgefällt und aus ihr, wie oben beschrieben, das Silbersalz bereitet. Die vollständigen Analysen ergaben wieder dieselben merkwürdigen Zahlen wie oben.

III. 0.1681 g Substanz gaben 0.1012 g metallisches Silber entsprechend 60.20 pCt.

| | | | | |
|--|-------|------------|-------|------------|
| Ber. für $C_{15}H_8O_5Ag_2 + AgO$ | | Gefunden | | |
| | | I. | II. | III. |
| Ag | 60.33 | 60.49 | 60.37 | 60.20 pCt. |
| 0.1340 g Substanz gaben 0.1493 g Kohlensäure entsprechend 25.02 pCt. | | | | |
| und 0.0202 g Wasser entsprechend 1.49 pCt. | | | | |
| Ber. für $C_{15}H_8O_5Ag_2 + Ag_2O$ | | Gefunden | | |
| C | 25.14 | 25.02 pCt. | | |
| H | 1.12 | 1.49 » | | |

Da die Benzophenonparadicarbonsäure und namentlich ihr Methyl-ester so grosse Aehnlichkeit mit der Terephtalsäure und deren Ester hatten, so wurden, um Täuschung ganz auszuschliessen, die analogen Versuche mit der letzteren ausgeführt. Zunächst wurde das Silbersalz aus reiner Terephtalsäure wie oben dargestellt und analysirt.

0.2070 g Substanz gaben 0.1178 g metallisches Silber entsprechend 56.62 pCt.

| | | |
|--------------------------|-------|------------|
| Ber. für $C_8H_4O_4Ag_2$ | | Gefunden |
| Ag | 56.77 | 56.62 pCt. |

Aus dem Silbersalze der Terephtalsäure wurde mit Jodmethyl-ester der Methyl-ester bereitet. Dieser krystallisirte in langen, flachen Prismen, während der Ester der Benzophenonparadicarbonsäure in langen Nadeln krystallisirte. Der Schmelzpunkt der beiden Ester wurde gleichzeitig an demselben Thermometer bestimmt. Letzterer schmolz scharf bei $138^{\circ}C$., ersterer scharf bei $140^{\circ}C$. Diese Schmelzpunktdifferenz blieb auch nach dem Umkrystallisiren constant.

Merkwürdig ist es, dass die Meta- und die Para-Cyanbenzoësäure sich bei der Destillation des Kalksalzes so durchaus verschieden verhalten. Während die Metasäure das Nitril der Isophtalsäure liefert, giebt die Paraverbindung ein dicyanirtes Benzophenon.

Aehnliche auffallende Verschiedenheiten von Meta- und Para-Phtalaldehyd werden von Herrn Münchmeyer im gleichen Hefte dieser Berichte beschrieben.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

III. W. Brömmel: Ueber die Meta-cyanbenzoësäure.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Traugott Sandmeyer stellte aus den Amidobenzoësäuren mittelst der schönen nach ihm benannten Reaction die Cyanbenzoësäuren dar¹⁾, untersuchte dieselben aber nicht näher, da ihn zunächst nur die Umwandlung in Dicarbonsäuren interessirte. Auf Veranlassung des Herrn

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1496.

Professor Victor Meyer habe ich die cyanirten Säuren einem näheren Studium unterworfen.

Silbersalz der *m*-Cyanbenzoesäure $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOAg} \end{matrix}$. Das Salz ist ein in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Silberbestimmung:

0.218 g Silbersalz gaben 0.1235 g Chlorsilber entsprechend 42.53 pCt. Silber.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{Ag} \end{matrix}$ | Gefunden |
| Ag 42.52 | 42.53 pCt. |

Das Baryumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \end{matrix})_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, erhielt ich durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat, Filtriren und Einengen der Lösung. Das auskrystallisirte schwach gelblich gefärbte Salz ward aus Wasser umkrystallisirt. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

0.2250 g an der Luft getrockneter Substanz gaben im Xylolbade 0.0232 g Wasser ab entsprechend 12.98 pCt.

| | |
|---|------------|
| Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \end{matrix})_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | Gefunden |
| H_2O 12.76 pCt. | 12.98 pCt. |

Baryumbestimmung:

0.1958 g wasserfreies Salz gaben 0.1066 g Baryumsulfat entsprechend 31.87 pCt.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \end{matrix})_2\text{Ba}$ | Gefunden |
| Ba 31.93 pCt. | 31.87 pCt. |

Calciumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \end{matrix})_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Das Calciumsalz wurde durch Fällen einer concentrirten ammoniakalischen Lösung der Säure mit Calciumchlorid dargestellt. Das ausgeschiedene Salz wurde filtrirt, abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle waren sehr schwach gelblich gefärbt und in heissem Wasser leicht löslich. Das Salz krystallisirte mit drei Molekülen Wasser.

0.4672 g an der Luft getrockneter Substanz verloren im Xylolbade 0.0668 g Wasser entsprechend 14.29 pCt.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \end{matrix})_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ | Gefunden |
| H_2O 13.99 | 14.29 pCt. |

0.3612 g wasserfreies Salz gaben 0.0560 g Calciumoxyd entsprechend 12.26 pCt.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \end{matrix})_2\text{Ca}$ | Gefunden |
| Ca 12.05 | 12.26 pCt. |



Weisser Niederschlag. Zur Analyse ward es bei 100° getrocknet.
0.1950 g wasserfreies Salz gaben 0.46 g Zinkoxyd entsprechend 18.92 pCt.

| | |
|---|------------|
| Ber. für $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \end{array} \right\rangle \right)_2 \text{Zn}$ | Gefunden |
| ZnO 18.74 | 18.92 pCt. |

Versuch zur Darstellung des Metacyanbenzoësäurechlorids.

Mittelt Phosphorpentachlorid erhält man ein bei ca. 260° unter starker Zersetzung siedendes Product. Der Körper ist chlorhaltig, konnte aber nicht rein erhalten werden.

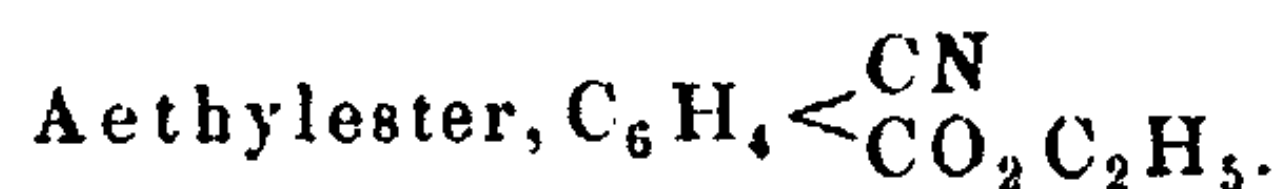
Metacyanbenzoësäuremethylester.

Der Methylester wurde aus dem Silbersalze mit Jodmethyl bereitet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte den Schmelzpunkt 65° C., war in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

I. 0.2281 g Substanz gaben 17.8 ccm feuchten Stickstoff bei 733 mm Druck und 8° C. entsprechend 9.05 pCt.

II. 0.1509 g Substanz gaben 11.7 ccm feuchten Stickstoff bei 747 mm Druck und 21° C. entsprechend 8.67 pCt.

| | | |
|--|----------|---------------|
| Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH}_3$ | Gefunden | |
| N 8.70 | I. 9.05 | II. 8.67 pCt. |



In gleicher Weise erhalten.

Er schmilzt scharf und constant bei 56° C., während Gustav Müller, welcher ihn auch dargestellt hat, den Schmelzpunkt bei 48° angiebt¹⁾. Er ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser kaum löslich.

I. 0.1512 g Substanz gaben 10.8 ccm feuchten Stickstoff bei 732 mm Druck und 9° C. entsprechend 8.32 pCt.

II. 0.1538 g Substanz gaben 11 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C. und 752 mm Druck entsprechend 8.01 pCt.

| | | |
|---|----------|---------------|
| Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \end{array} \right\rangle \text{C}_2\text{H}_5$ | Gefunden | |
| N 8.00 | I. 8.32 | II. 8.01 pCt. |



Die Ester der Metacyanbenzoësäure wurden mit alkoholischem Ammoniak in eine Röhre eingeschlossen und auf 100° C. längere Zeit

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1494.

erhitzt. Nach vollendeter Reaction wurde das Amid mit Wasser ausgefällt, mit Aether ausgeschüttelt und aus Aether umkrystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt über 300° C. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich.

0.1256 g Substanz gaben 20.2 ccm feuchten Stickstoff bei 5° C und 733 mm Druck, entsprechend 18.95 pCt.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$ | Gefunden |
| N 19.18 | 18.95 pCt. |

Die Destillation des Calciumsalzes der Metacyanbenzoësäure mit Kalk lieferte Wasser und Benzonitril, das an seinem Geruche und durch Umwandlung in Benzoësäure (Schmelzpunkt 120°) erkannt wurde.

Versuche zur Nitrirung der *m*-Cyanbenzoësäure.

I. Versuch: Eine abgewogene Menge der Säure wurde allmählich in rauchende Salpetersäure eingetragen. Es bildeten sich rothe Dämpfe, aber es fand keine Wärmeentwicklung statt. Nach vollendeter Reaction wurde die Säure in Wasser gegossen und das Ausgeschiedene aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Es zeigte getrocknet den Schmelzpunkt 217°, war also unveränderte Metacyanbenzoësäure, was die Analyse bestätigte.

0.2043 g Substanz gaben 17.8 ccm feuchten Stickstoff bei 9° C und 734 mm Druck, entsprechend 10.09 pCt.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ | Gefunden |
| N 9.66 | 10.09 pCt. |

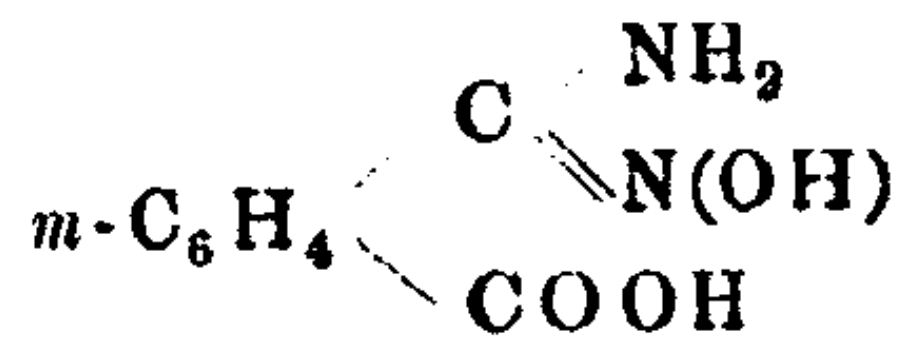
II. Versuch: Die Substanz wurde allmählich in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure eingetragen und etwas erwärmt. Unter Wärmeentwicklung und Ausstossung rother Dämpfe trat Reaction ein. Nach vollendeter Einwirkung wurde die Säure in Wasser gegossen und das Ausgeschiedene aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es zeigte sich, dass ein Theil der Substanz zerstört war, der andere Theil wurde an dem Schmelzpunkt 217° als unveränderte Cyanbenzoësäure erkannt.

III. Versuch: 2 g Substanz wurden mit 4 g Salpeter und 8 g conc. Schwefelsäure erwärmt. Es fand lebhafte Reaction unter theilweiser Verkohlung statt. Die Säure wurde in Ammoniumcarbonat gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und aus Wasser mehrmals umkrystallisirt. Es zeigte sich, dass die gebildete Säure gar keinen Stickstoff mehr enthielt, und ihre weitere Prüfung liess sie als Isophthal-säure erkennen. Demnach war Verseifung eingetreten, und die Cyangruppe war in Carboxyl verwandelt worden.

Die Reductionsversuche mit der Metacyanbenzoësäure blieben ohne Erfolg. Natriumamalgam in wässriger, alkalischer, sowie in alko-

holischer Lösung wirkte garnicht ein, Natrium und Alkohol wirkten nur verseifend. Es wurde reine Isophthalsäure erhalten. Die erwartete Verbindung: $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ erhielt ich nicht.

Darstellung des Amidoxims der Metacyanbenzoësäure,



Eine alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wurde mit der äquivalenten Menge wässriger Sodalösung und einem Molekül Metacyanbenzoësäure versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols schied sich ein Oel aus, das bald krystallinisch erstarrte. Es wurde mittelst Alkohol vom Kochsalz getrennt und dann aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Der Körper schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 198°C . (nach G. Müller, l. c., bei 200°C .)

I. 0.0635 g Substanz gaben 8.8 ccm feuchten Stickstoff bei 22°C . und 754 mm Druck, entsprechend 15.26 pCt.

II. 0.0872 g Substanz gaben 12.5 ccm feuchten Stickstoff bei 25°C . und 747 mm Druck, entsprechend 15.69 pCt.

Berechnet

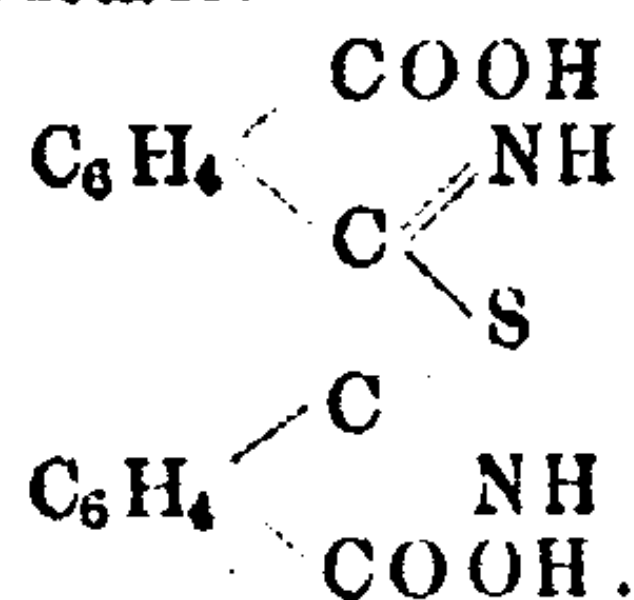
| | | | | |
|----------------------------|------------|---------------|----------|----------------|
| | | | | |
| | | NH_2 | | |
| für C_6H_4 | C | NOH | | Gefunden |
| | | COOH | | |
| | N | 15.55 | I. 15.26 | II. 15.69 pCt. |

m-Cyanbenzoësäure und Schwefelwasserstoff.

A. W. Hofmann stellte, vom Benzotrill ausgehend, durch Sättigen einer alkoholischen und schwach ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff das Thiobenzamid dar. Dem analog löste ich *m*-Cyanbenzoësäure in wenig concentrirtem Ammoniak und sättigte mit Schwefelwasserstoff. Es bildete sich dabei aber nicht die dem

Thiobenzamid entsprechende Carbonsäure $m\text{-C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{S} \end{array} \\ \text{COOH} \end{array}$, sondern,

unter Anlagerung von nur 1 Molekül H_2S an 2 Moleküle der Säure eine Verbindung von der Formel:



Die Analyse ergab:

0.2050 g Substanz gaben 15.5 cem feuchten Stickstoff bei 25° C. und 745 mm Druck, entsprechend 8.32 pCt.

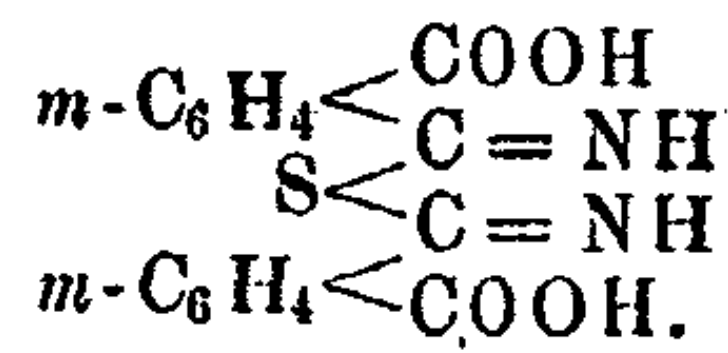
| | |
|-------------------------------------|-----------|
| Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_2S$ | Gefunden |
| N 8.53 | 8.32 pCt. |

- I. 0.1092 g Substanz gaben 0.0804 g Baryumsulfat, entsprechend 10.11 pCt.
 II. 0.1614 g Substanz gaben 0.1217 g Baryumsulfat, entsprechend 10.34 »

| | | |
|-------------------------------------|----------|------------|
| Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_2S$ | Gefunden | |
| S 10.25 | I. | II. |
| | 10.11 | 10.34 pCt. |

Die Säure schmilzt bei 199° C. und ist in Alkohol und heissem Wasser sehr leicht, in Aether ziemlich leicht löslich.

Reduction der Säure,



Die Säure wurde in wässriger Lösung mit Zink und Salzsäure zuerst in der Kälte, dann in der Wärme reducirt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhörte. Dann wurde vom Zink abgegossen und mit Aether extrahirt. In der ätherischen Lösung war eine organische Zinkverbindung, welche nach dem Verdunsten des Aethers mit Salzsäure zersetzt wurde. Die freie Säure wurde mit Aether extrahirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie war in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in viel heissem Wasser etwas löslich. Sie schmolz oberhalb 300° C. und liess sich unzersetzt sublimiren. Die Stickstoffbestimmung bestätigte, dass die

nach Analogie zu erwartende Säure

$$\begin{array}{c}
 m-C_6H_4 < \begin{array}{l} COOH \\ CH_2 > NH \\ CH_2 > NH \\ m-C_6H_4 < COOH \end{array}
 \end{array}$$

0.2272 g Substanz gaben 9.6 cem feuchten Stickstoff bei 26° C. und 755 mm Druck, entsprechend 4.65 pCt.

| | |
|----------|---|
| | Berechnet |
| | für $C_6H_4 < \begin{array}{l} COOH \\ CH_2 > NH \\ CH_2 > NH \\ C_6H_4 < COOH \end{array}$ |
| Gefunden | 4.94 pCt. |
| N 4.65 | |

Für die Säure charakteristisch ist das in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser leicht lösliche und sehr hygroskopische Zinksalz. Da sein Gewicht trotz dreitägigem Erhitzen im trockenen Luftstrom bei 130° C. nicht constant erhalten werden konnte, wurde von einer Analyse abgesehen.

Wasseradditionsproduct.

Metacyanbenzoesäure und Benzol wurden in rauchende Schwefelsäure eingetragen, das Gemisch 24 Stunden sich selbst überlassen und dann vorsichtig in Wasser gegossen, wobei Erwärmung möglichst vermieden wurde. Es schied sich ein brauner Niederschlag aus, welcher mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Er schmolz oberhalb 300° C., zeigte sowohl saure, wie schwach basische Eigenschaften und war in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0.0866 g Substanz gaben 6.8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C. und 749 mm Druck, entsprechend 8.77 pCt.

| | |
|----------|---|
| | Berechnet |
| | für $C_6H_4 \begin{matrix} < COOH \\ < C = NH \\ O < C = NH \end{matrix}$ |
| Gefunden | $C_6H_4 \begin{matrix} < COOH \\ < C = NH \\ O < C = NH \end{matrix}$ |
| N | 8.77 |
| | 8.97 pCt. |

Die Analyse bestätigte, dass, unter gleichen Umständen wie bei dem Benzotrinitril, an zwei Moleküle Säure sich ein Molekül Wasser angelagert hatte.

Silbersalz der Imidsäure.

Eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit Silbernitratlösung versetzt und das unlösliche Silbersalz mit Wasser wiederholt ausgewaschen. Es war in Wasser unlöslich und wenig lichtbeständig.

Silberbestimmung:

0.1118 g Silbersalz gaben 0.0813 g Chlorsilber, entsprechend 58.14 pCt.

| | |
|----------|---|
| | Berechnet |
| | für $C_6H_4 \begin{matrix} < COO Ag \\ < C = N Ag \\ O < C = N Ag \end{matrix}$ |
| Gefunden | $C_6H_4 \begin{matrix} < COO Ag \\ < C = N Ag \\ O < C = N Ag \end{matrix}$ |
| Ag | 58.14 |
| | 58.22 pCt. |

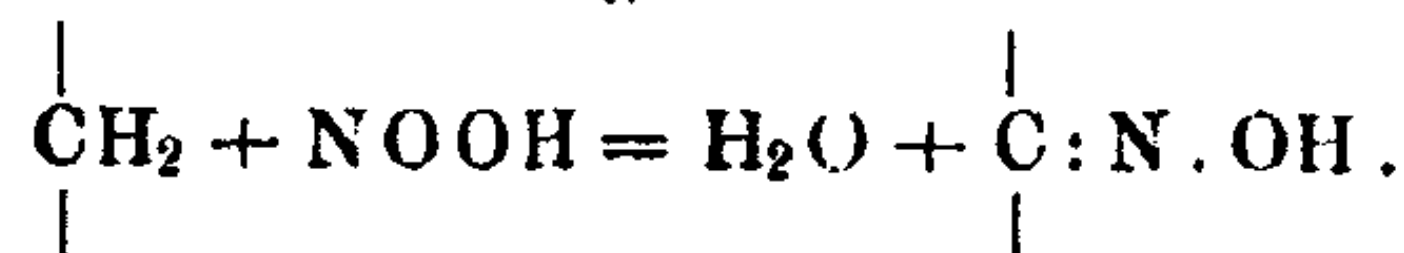
Göttingen, Universitätslaboratorium.

112. Henry Bergreen: Zur Kenntniss der Isonitrosokörper.

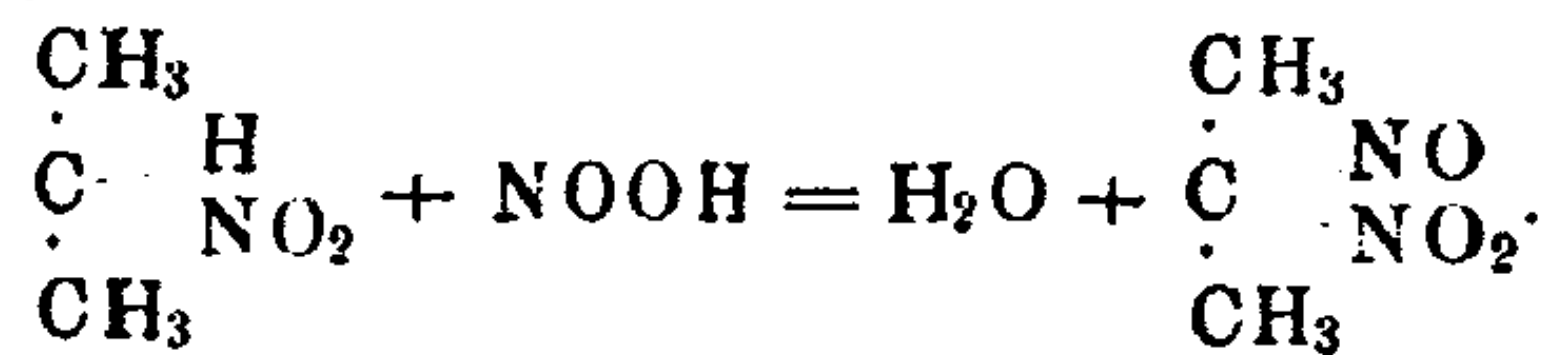
(Eingegangen am 22. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Aus ihren Untersuchungen über die Bildung von Nitrosokörpern haben V. Meyer und Ceresole im Jahre 1883 die folgende Regel abgeleitet:

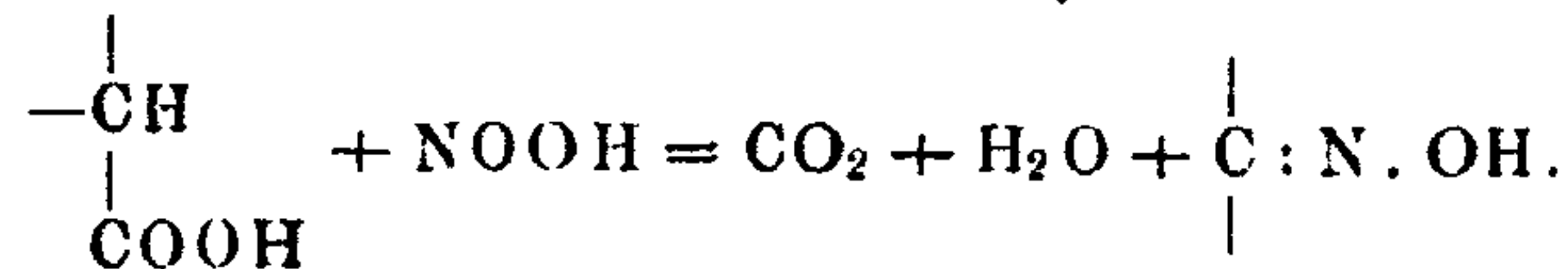
Wirkt salpetrige Säure auf die Gruppe CH_2 , so entstehen Isonitrosokörper nach der Gleichung



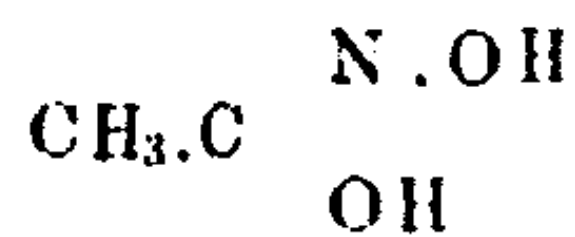
Findet aber Reaction zwischen salpetriger Säure und der Gruppe CH statt, so können zwei Fälle eintreten: Befindet sich die CH -Gruppe in Verbindung mit einem nicht verdrängbaren Reste, so entstehen wahre Nitrosokörper; so erhält man die Pseudonitrole aus secundären Nitrokörpern¹⁾:



Ist aber die CH -Gruppe in Verbindung mit einem verdrängbaren Complexe, wie z. B. der Carboxylgruppe, so wird diese abgespalten und es entsteht ebenfalls ein Isonitrosokörper:



¹⁾ Ueber die Constitution der Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe veröffentlicht seit Jahren Hr. Kissel im Journal der russischen chemischen Gesellschaft fortlaufend Abhandlungen, welche meine Ansichten über diese Körper widerlegen sollen. Die Darlegungen dieses Forschers bedürfen, wie ich glaube, einer eingehenden Bekämpfung nicht; ich habe dieselben daher bisher nicht erwähnt und würde das auch heute nicht thun, wenn nicht jüngst Hr. Alexejeff ebenfalls in dem genannten Journal für das Nitroäthan das Schema

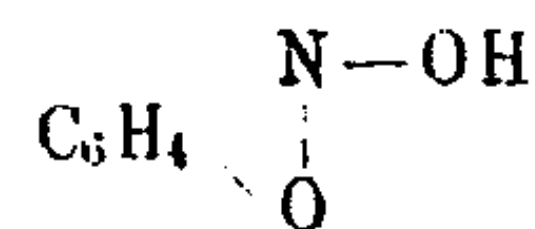


aufgestellt hätte. Gegenüber dieser überraschenden Formel, welche so ziemlich mit der Gesamtsumme dessen, was ich über die Nitrokörper der Fettreihe ermittelt habe, in Widerspruch steht und wohl vorwiegend die Nitrosäurebildung und die Spaltung in Essigsäure und Hydroxylamin erklären soll, möchte ich nur darauf hinweisen, dass das Nitroäthan weder mit Chlorphosphor noch mit Chloracetyl reagirt, und dass dies Verhalten nicht gerade sonderlich zu Gunsten der Annahme von zwei Hydroxylgruppen in demselben spricht.

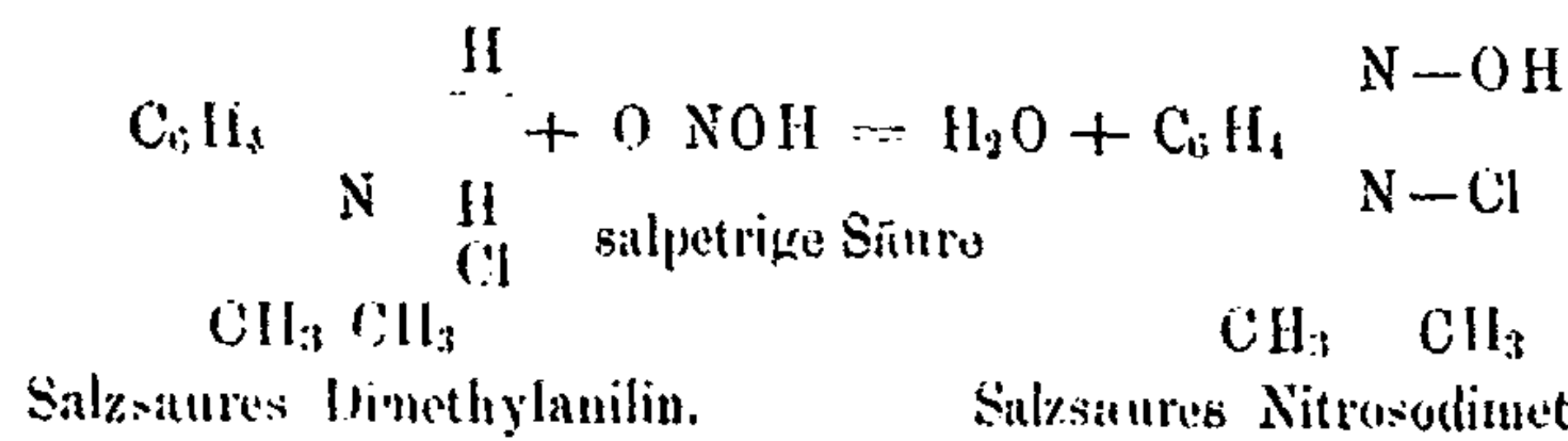
Victor Meyer.

Im Laufe der citirten Untersuchung stellte es sich heraus, dass viele der früher für Nitrosoverbindungen gehaltenen Körper, wie Nitrosomalonsäure u. s. w. gar keine Nitrosoverbindungen sind, sondern vielmehr zu den Isonitrosoverbindungen gehören, welche die Gruppe $=N-OH$ enthalten, und es giebt, wie es scheint, zur Zeit nur zwei Verbindungen, von welchen man mit Sicherheit annehmen muss, dass sie echte Nitrosokörper sind, welche die Gruppe NO am Kohlenstoff gebunden enthalten: das Propyl- und Butylpseudonitrol. Das Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin Baeyer's würde man ebenfalls hierher rechnen müssen, wenn über diese nur schwierig zu erhaltenden Substanzen, für welche (zumal beim Naphtalinderivat) ganz wohl auch ein anderes Moleculargewicht möglich erscheint, bisher schon genügende theoretische Klarheit verbreitet wäre¹⁾. In Uebereinstimmung mit der Eingangs aufgestellten Regel liefert der Malonsäureester bei Einwirkung von salpetriger Säure bekanntlich sein Isonitrosoderivat. Es erschien nun von Interesse zu prüfen, wie sich der ihm homologe Isobernsteinsäureester gegen salpetrige Säure verhalte, denn hier waren zwei Möglichkeiten gegeben: es konnte Nitrosoisobernsteinsäure

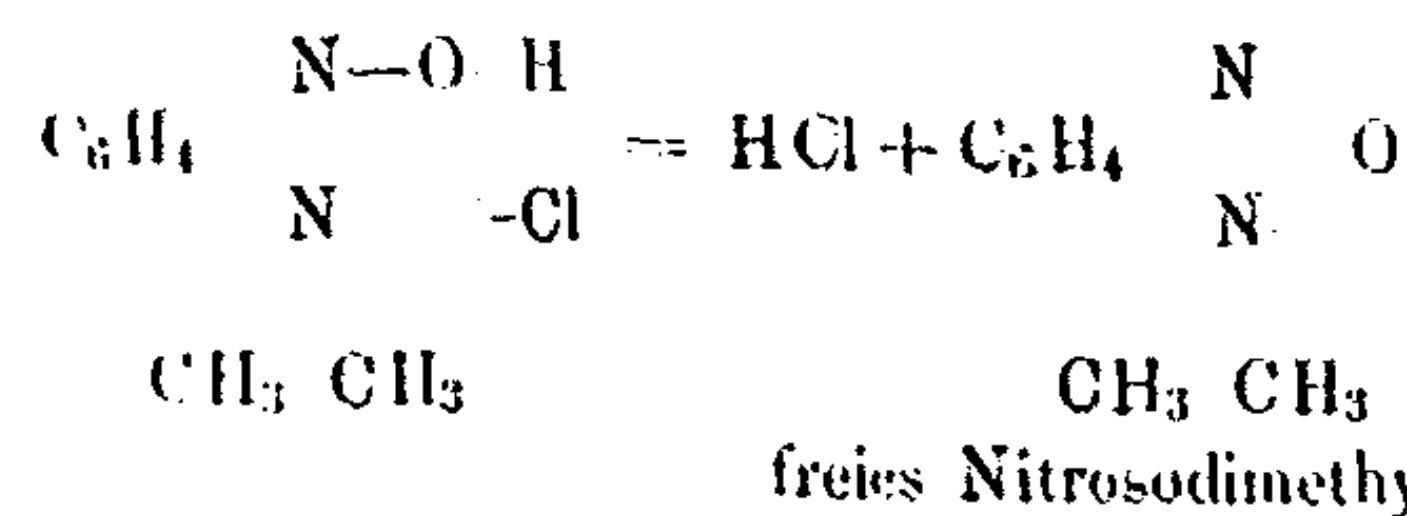
¹⁾ Auch die Nitrosophenole von Baeyer und Caro dürfen, auf Grund des von Heinrich Goldschmidt geführten Nachweises, als Chinonoxime zu den Isonitrosokörpern gezählt werden. Giebt man dem Nitrosophenol unter Zugrundelegung der Gräbe'schen Chinonformel die Structur:



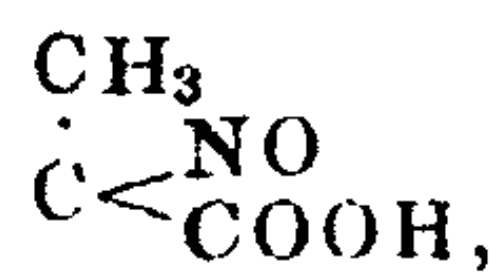
so muss aber auch das Nitrosodimethylanilin und die Einwirkung der salpetrigen Säure auf salzsaures Dimethylanilin anders aufgefasst werden, als es bisher geschah, nämlich im Sinne der folgenden Gleichung:



Das freie Nitrosodimethylanilin aber entsteht aus dem salzsauren Salze unter Verlust von Salzsäure nach der Gleichung:

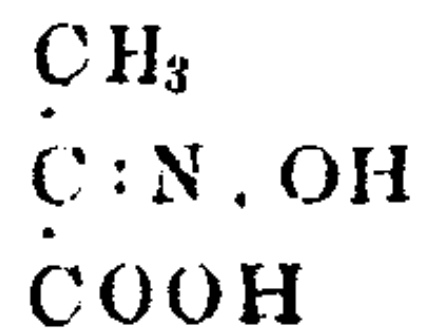


Es ist ein Analogon der von H. Goldschmidt untersuchten Anhydride von Dichinonoximen. Victor Meyer.



COOH

oder unter Abspaltung von Kohlensäure, Isonitrosopropionsäure



gebildet werden.

Der Versuch hat in letzterem Sinne entschieden.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Isobernsteinsäureester

wurde in genau derselben Weise wie die Zersetzung des Malonsäureesters durch salpetrige Säure vorgenommen¹⁾. Es resultirte ein Oel, welches erst bei sehr andauerndem Stehen über Schwefelsäure krystallisirt. Saugt man die ausgeschiedene, feste Substanz ab und stellt das Oel von Neuem über Schwefelsäure, so scheiden sich abermals Krystalle aus, und diese Erscheinung wiederholt sich wochenlang immer in gleicher Weise, so dass schliesslich eine erhebliche Menge Krystalle gewonnen werden, während nur ein sehr kleiner Rest Oel übrig bleibt. Das letztere scheint als solches stickstofffrei zu sein, denn es ergab bei der Analyse nur einen Stickstoffgehalt von ca. 2 pCt., der auf noch darin aufgelöste Krystalle zurückzuführen ist.

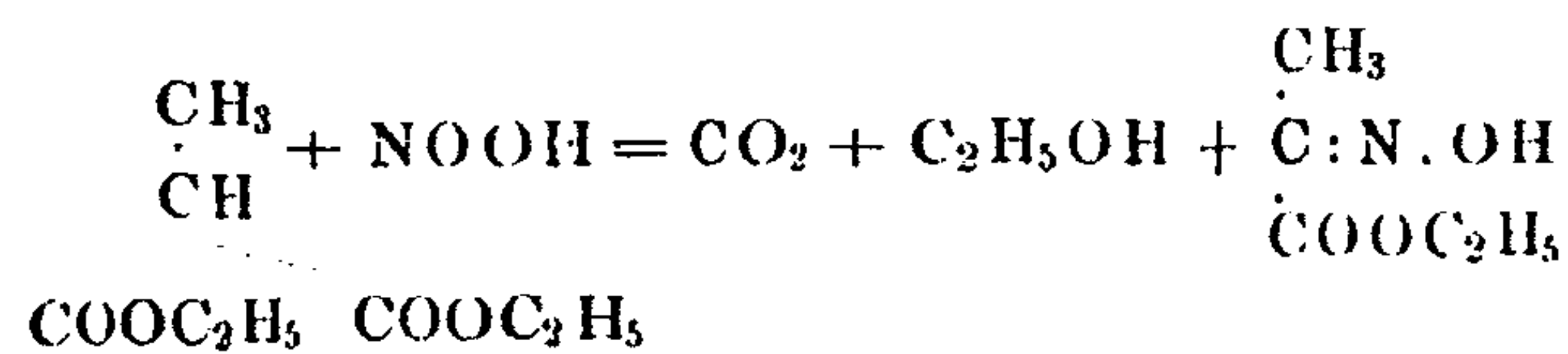
Die Krystalle erwiesen sich als der im Jahre 1877 von V. Meyer und Julius Züblin dargestellte Isonitrosopropionsäureester. Sie zeigen den Schmelzpunkt 94° und alle charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers.

Bei der Analyse ergaben sie:

0.1625 g gaben 15 cem feuchten Stickstoff bei 15° C. und 758 Barom.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 10.69 | 10.78 pCt. |

Die Einwirkung verlief also nach der Gleichung:



COOC₂H₅ COOC₂H₅

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethyl- und Benzylmalonsäureester entstehen ebenfalls stickstoffhaltige Oele, aus denen reine, krystallisirende Substanzen bisher nicht erhalten worden sind.

¹⁾ Conrad, Ann. Chem. Pharm. 209, 211.

Durch Behandlung des Formyltricarbonsäureesters, $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$, mit salpetriger Säure erhält man beim Arbeiten in Gegenwart von Natriumacetat merkwürdiger Weise ein Product, das nur Spuren von Stickstoff enthält. Die erwartete Bildung von Isonitrosomalonsäureester war daher nicht eingetreten.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

113. Victor Meyer: Ueber die negative Natur der Phenylgruppe.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann)

Dass durch den Eintritt stark negativer Gruppen Wasserstoffatome des Grubengases sauer, d. h. durch Metalle vertretbar gemacht werden können, ist zuerst in vereinzelt Fällen, nämlich bei der Knallsäure, Dilitursäure und dem Nitroform beobachtet worden. Dass die Erscheinung eine allgemeine ist, zeigte ich im Jahre 1872, indem ich nachwies, dass Wasserstoffatome, die sich am gleichen Kohlenstoffatom mit einer Nitrogruppe befinden, immer durch Metalle vertretbar sind. Alle primären und secundären Nitrokörper erkannte ich demgemäss als Säuren, während die tertiären sich indifferent erwiesen.

Die Forschungen von Wislicenus und Conrad zeigten später, dass allgemein der Wasserstoff einer CH - oder CH_2 -Gruppe vertretbar ist, wenn diese sich zwischen 2 CO -Gruppen befindet.

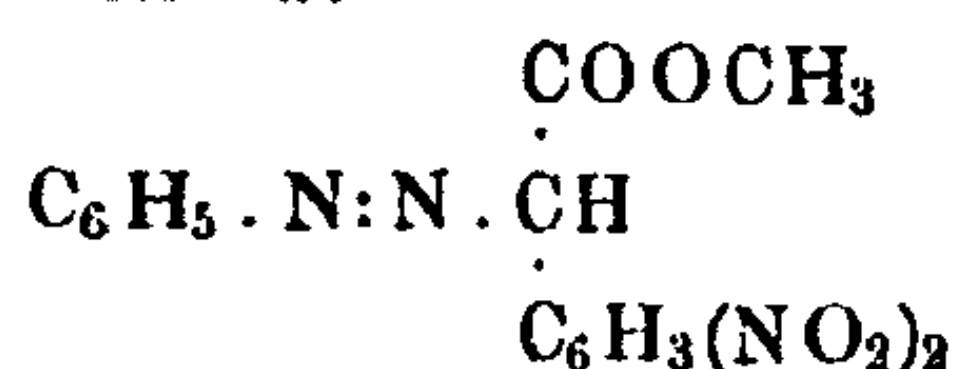
Die grossartigen synthetischen Erfolge, welche diese letzteren Ermittlungen hatten, haben merkwürdiger Weise kaum Veranlassung dazu gegeben, zu prüfen, ob andere negative Gruppen der Nitrogruppe oder den Carbonyl-Gruppen ähnlich zu wirken vermögen. Zwar hat Henry gezeigt, dass das Malonitril 2 Atome Silber aufnimmt, um die Verbindung: $\text{CN} \cdot \text{CAg}_2 \cdot \text{CN}$ zu bilden, auch liegen Untersuchungen von Lovén über gewisse Sulfofettsäurederivate vor; allein etwas weiter ab liegende Probleme über die Wirkung negativer Radicale sind nicht in Angriff genommen worden.

Ich habe mir die Frage vorgelegt, ob nicht die Phenylgruppe, deren Negativität durch die saure Natur des Phenols und durch die abgeschwächte Basicität, welche das Di- und Triphenylamin gegenüber dem Anilin zeigen, bewiesen ist, eine ähnliche Wirkung haben möchte, wie die CO -Gruppen. Den ersten Versuch stellte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Studiosus Oelkers über das Desoxybenzoin

an, und es zeigte sich sogleich, dass dieser Körper die Reactionsfähigkeit des Acetessigesters und des Malonsäureesters vollkommen theilt, obwohl seine Structurformel: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ zeigt, dass er die Methylengruppe nur mit einem CO in Verbindung enthält. Die Darstellung des Methyl-, Aethyl-, Butyl- und Benzyl-desoxybenzoïns, welche genau ebenso leicht und nach ganz denselben Methoden erhalten werden, wie die homologen Acetessig- und Malonsäureester, belehrte uns von der grossen Reactionsfähigkeit des Körpers. Die betreffenden Substanzen sind schön krystallisirende Körper, welche eben so charakteristische Hydroxylaminderivate liefern. Herr Oelkers wird über alle diese Verbindungen eingehend berichten.

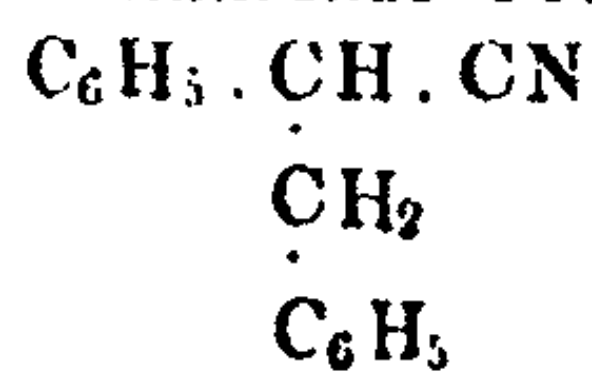
Entfernt man die eine der beiden Phenylgruppen des Desoxybenzoïns und setzt an deren Stelle Wasserstoff, so resultirt das Acetophenon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, dessen Prüfung aber erschwert ist, da es durch Natrium oder Natriumäthylat allein in sehr hochsiedende Condensationsproducte verwandelt wird.

Von grossem Interesse war es nun, das Verhalten des Dibenzylketons: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, welches sich ja vom Desoxybenzoïn nur durch Einschubung einer Methylengruppe unterscheidet, zu prüfen. Hr. Stud. Rattner hat aus demselben ein hochschmelzendes Benzylderivat erhalten, dessen Untersuchung noch im Gange ist. — Nach den beim Desoxybenzoïn gemachten Erfahrungen war zu vermuthen, dass der Phenylessigäther, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, in welchem die Methylengruppe zwischen C_6H_5 und CO steht, reaktionsfähig sein würde. Versuche des Hrn. Stud. Alexander Meyer zeigten aber, dass dies, wenigstens unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht der Fall ist; dagegen ist der Dinitrophenylessigäther befähigt — ähnlich dem Nitroäthan, dem Acetessigäther und dem Malonsäureäther — mit Diazoverbindungen zu reagiren und so z. B. mit Diazobenzolchlorid das hübsch krystallisirende



zu liefern.

Von grossem Interesse erschien es mir, die beiden Verbindungen $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (Phenylessigäther) und $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ (Benzylcyanid) mit einander zu vergleichen. Während der erstere, wie erwähnt, unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht reaktionsfähig ist, giebt der zweite mit Natriumäthylat und Chlorbenzyl das schön krystallisirende und unzersetzt destillirende benzylirte Benzylcyanid:



und erweist sich also die Cyangruppe entschieden negativer als die Gruppe COOC_2H_5 . Allein das Verhalten des Benzyleyanids unterscheidet sich doch in einem Punkte von dem des Desoxybenzoin: während dieses glatt und vollständig in Homologe verwandelt wird, bleibt beim Benzyleyanid ein Theil unangegriffen, so dass also die gemeinschaftliche Wirkung einer Phenyl- und einer Cyangruppe derjenigen zweier Phenyl- und einer Carbonylgruppe doch nicht ganz äquivalent ist.

Die Thiénylgruppe wirkt der Phenylgruppe gleich. Das dem Desoxybenzoin entsprechende Keton $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (von Hrn. Stud. Pampel dargestellt) reagirt ebenso leicht wie Desoxybenzoin und liefert gut krystallisirende Derivate. Vergleichende Versuche, welche der beiden einander so ähnlichen Gruppen Thiényl und Phenyl die stärker negative ist, werden sich auf diesem Wege vielleicht anstellen lassen.

Aber noch zahlreiche andere Fragen sind durch die hier mitgetheilten Beobachtungen angeregt. Wie verhält es sich mit der Wirkung mehrerer, gleichzeitig in die Essigsäure eingeführter Phenylgruppen? Die Untersuchung des Diphenylessigesters wird darüber Auskunft geben. Dagegen ist kaum zu bezweifeln, dass das Benzoin sich dem Desoxybenzoin anschliessen wird. Auch die Wirkung des Mandelsäureäthers ist zu untersuchen. Vergleichende Versuche über die Wirkung der Naphtyl-, der isomeren Tolygruppen u. s. w. sind anzustellen, und es ist zu prüfen, wie die Phenylengruppe sich verhält. Die Einwirkung von Diazokörpern und salpetriger Säure auf die als reactionsfähig erkannten Körper bleibt zu untersuchen. Ja, der Gedanke, dass vielleicht 2 oder 3 Phenylgruppen allein, ohne gleichzeitige Anwesenheit einer Carbonylgruppe, acidificirend wirken können, liegt nahe. Versuche, ob sich nicht die aliphatischen Wasserstoffatome des Di- und namentlich des Triphenylmethans unter geeigneten Bedingungen durch Alkyle substituiren lassen, sind bereits begonnen. Ich möchte indessen die zahlreichen weiteren Fragen, welche sich nach dem obigen von selbst aufdrängen, nicht weiter ausspinnen, sondern diese kurze Mittheilung mit der Bemerkung abschliessen, dass eine Anzahl meiner Schüler mit dem Studium jener Probleme beschäftigt ist.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

114. Arnaldo Piutti: Synthese der Trimesinsäureäther.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Um durch die Synthese Aufschluss über die Constitution der Asparagine zu erhalten, beabsichtigte ich die Darstellung der Aethylverbindung des Halbaldehyds der Malonsäure $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ oder des Formylessigsäureäthers durch die Einwirkung von Ameisensäure auf Natriumessigäther zu unternehmen. Die zahlreichen Arbeiten von Geuther, Wanklyn, Oppenheim und Precht, Frankland und Duppa, und neuerlichst von Baeyer bezüglich der Einwirkung des Natriums auf die Aether lassen die Bildung des Formylessigäthers bei dieser Reaction nicht wahrscheinlich erscheinen, dennoch, zumal ich in der Litteratur keine Angaben fand, verfuhr ich zunächst nach den Angaben von Wislicenus¹⁾ bezüglich der Darstellung des Acetessigäthers.

Ich liess fein geschnittenes Natrium auf Essigäther einwirken und that zu dem noch warmen Reactionsproduct Ameisensäure; indess weder so, noch auch bei Niedrighalten der Temperatur gelang es mir in den Reactionsproducten die gewünschte Verbindung zu erhalten. — Ich änderte dann meinen Versuch in der Weise ab, dass ich fein geschnittenes Natrium auf ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisen- und Essigäther einwirken liess. Die Anfangs ziemlich heftige Reaction hat statt unter Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenoxyd; man that deshalb gut, den Kolben durch Eis zu kühlen und erst, nachdem alles Natrium verbraucht ist, zu erwärmen. Man erhält so schliesslich eine gelbbraune, dichte, fluorescirende Flüssigkeit, zu welcher man, während sie noch warm ist, Essigsäure hinzufügt und zwar in solcher Verdünnung, dass völlige Lösung der anfangs abgeschiedenen krystallinischen Fällung erfolgt. Zur Abscheidung des unangegriffenen Aethers destillirt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade und giebt dann zu dem Kolbeninhalt bis zur beginnenden Trübung heisses Wasser. Ein sich ausscheidendes Oel löst man wieder durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol. Nach dem Stehen scheiden sich lange, prismatische, glänzende Nadeln ab, die, einige Male aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 133° schmelzen und bei der Analyse ergaben:

| | |
|---|------------|
| C | 61.29 pCt. |
| H | 6.21 » |

Zahlen, welche mit denen für die Formel des Formylessigäthers minus 1 Molekül Wasser (C 61.22; H 6.12) übereinstimmen.

Der Körper besitzt indessen die Eigenschaften eines aromatischen Aethers: mit concentrirtem Kalihydrat gekocht, erhält man Alkohol

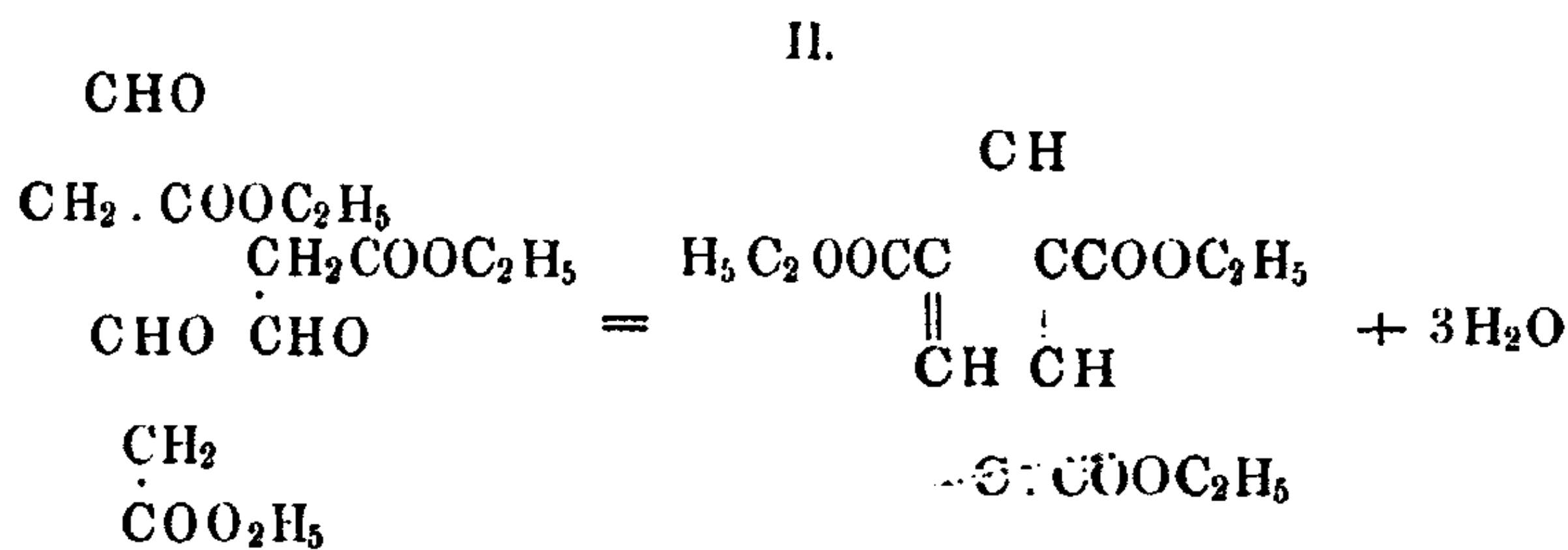
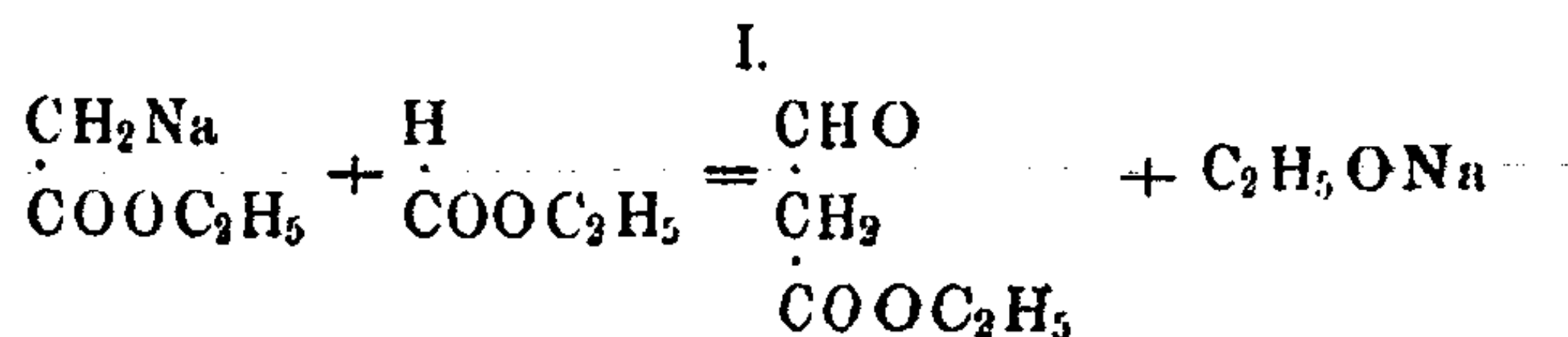
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 161.

und beim stärkeren Erhitzen des trockenen Rückstandes Benzol. Der Schmelzpunkt¹⁾, sowie die sonstigen Eigenschaften charakterisiren den Körper als »Trimesinsäuretriäthylester« $C_6H_3(COOC_2H_5)_3$. — Trimesinsaures Silber wurde aus dem neutralen Kalisalz durch Fällung mit salpetersaurem Silber erhalten.

| | Gefunden | Ber. für $C_6H_3(COOAg)_3$ |
|----|----------|----------------------------|
| Ag | 61.06 | 61.02 pCt. |

Zur Darstellung der freien Säure empfahl es sich, von dem Kupfersalz auszugehen und dasselbe mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen.

Die Bildung des Trimesinsäuretriäthylesters beim Einwirken von Natrium auf das Gemisch von Ameisen- und Essigsäureäther lässt sich nur erklären durch die intermediäre Bildung des Formylessigäthers, von dem 3 Moleküle unter Austritt von 3 Molekülen Wasser zusammentreten.



Beim Einwirken von Natrium auf die andern Aether der Ameisen- und Essigsäure müsste man obiger Gleichung gemäss immer die Trimesinsäureäther des mit der Essigsäure vereinten Alkoholradicals erhalten, während das Alkoholradical der Ameisensäure in der Form von Alkoholat austritt. — Durch Einwirken von Natrium auf:

1. Ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäuremethyl und Essigsäureäthyl
2. Ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäureäthyl und Essigsäuremethyl

sollte man im ersten Falle Trimesinsäuretriäthyl, im zweiten Falle Trimesinsäuretrimethyl erhalten. Indessen ist das Reactionsproduct in beiden Fällen ein Gemisch von Trimesinsäuremethyl und -äthyl, zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 105—110° und lässt sich auch durch fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol nicht

¹⁾ Fittig und Furtenbach: Annalen 147, 301 gaben 129° an; Ost (Journ. f. pract. Chem. 15, 314): 133°.

trennen. — Trimesinsäuretrimethyl erhielt ich leicht durch Einwirken von Jodmethyl auf trimesinsaures Silber, es krystallisirt in kleinen, seidglänzenden, bei 143° schmelzenden Nadeln, schmilzt also 10° höher als die entsprechende Aethylverbindung. Ein Gemisch gleicher Theile bei dem Aether schmilzt genau bei $105-110^{\circ}$. — Wenn man das Natrium im Essigäther löst und allmählich Ameisensäureäthyl hinzufügt, so hat eine ziemlich kräftige Reaction statt. Der Ameisenäther wird völlig in Alkoholat und Kohlenoxyd zersetzt und aus dem Endproduct erhält man nur Acetessigäther. Dieser Versuch spricht zu Gunsten obiger Gleichungen, für welche die gleichzeitige Anwesenheit der beiden Aether nöthig ist, um durch Einwirkung von Natrium zum Trimesinsäureäther zu gelangen.

Die angegebene Weise der Darstellung des Trimesinsäureäthers empfiehlt sich durch Einfachheit der Ausführung bei guter Ausbeute. Aus 100 g Ameisensäureäther konnte ich 6—7 g reinen Trimesinsäureäther erhalten. Ueberdies gewinnt man aus den wässrig-alkoholischen Mutterlaugen, aus denen der Aether auskrystallisirte, eine nicht unbedeutende Menge von Acetessigäther wieder.

Das Studium der Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisen- und Acetessigäther beabsichtige ich fortzusetzen.

115. C. Willgerodt und F. Dürr: Ueber tertiäres Chlorisobuttersäuretrichlorid und Acetonchloroformäther.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Lässt man Phosphorpentachlorid auf festes Acetonchloroform bei Wasserbadwärme einwirken, so entstehen: Tertiäres Chlorisobuttersäuretrichlorid, Acetonchloroformäther, Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Die neuen organischen Verbindungen werden rein erhalten, indem man das Phosphorsäurechlorid mit Wasser zerlegt und das gewonnene, über Chlorcalcium getrocknete Oel der fractionirten Destillation unterwirft. Die bis zu 160° übergehende Fraction enthält den Aether, die von $160-170^{\circ}$ siedende, in der Vorlage fast gänzlich erstarrende dagegen das Tetrachlorid, das durch Abpressen, Umkrystallisiren aus Schwefeläther und Sublimiren leicht vollständig rein erhalten werden kann.

Der Acetonchloroformäther, $C_8H_{12}Cl_6O$,

ist eine gegen 156° siedende, die Schleimhäute stark angreifende, die Augen in ausserordentlicher Weise zu Thränen reizende Flüssigkeit, die in einer gewöhnlichen Kältemischung nicht erstarrt und aus diesem Grunde von den letzten Spuren des Tetrachlorides getrennt werden kann. Mit Wasserdämpfen ist dieser Aether unzersetzt destillirbar, mit Wasser wird er erst bei hohen Temperaturen umgesetzt. Es gelang uns bis jetzt nicht, denselben durch Phosphorpentachlorid in das Chlorisobuttersäuretrichlorid überzuführen. Der Acetonchloroformäther repräsentirt das Dibutylactinsäurehexachlorid $O[C(CH_3)_2(CCl_3)]_2$. Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| C | 28.63 | 28.48 pCt. |
| H | 3.59 | 3.56 » |
| Cl | 63.04 | 63.2 » |

Das tertiäre Chlorisobuttersäuretrichlorid, $ClC(CH_3)_2CCl_3$, ist ein fester flüchtiger Körper, von heftigem Geruch, dasselbe schmilzt und siedet fast bei der gleichen Temperatur, nämlich gegen 167° . Dieses Chlorid ist leicht in Aether, Alkohol, Petroläther, sowie überhaupt in allen organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich dagegen in Wasser; es ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und wird von denselben nicht angegriffen. Soll es mit Wasser umgesetzt werden, so muss es mit demselben auf eine hohe Temperatur erhitzt werden. Die durch Analysen festgestellten Daten sind die folgenden:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| C | 24.33 | 24.49 pCt. |
| H | 3.42 | 3.06 » |
| Cl | 71.26 | 72.45 » |

Freiburg i. Br., den 20. Februar 1887.

116. Hugo Schiff: Furfurolreactionen.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tie mann.)

Im Jahre 1851 hat Voelckel zuerst nachgewiesen, dass bei der Destillation von Zucker und von Holz Furfurol entsteht, und aus der beim Erhitzen des Holzes unterhalb 200° übergehenden Flüssigkeit hat es Heill (diese Berichte X, 936) in etwas grösserer Menge abscheiden können. Ich habe gefunden, dass es sich hier um eine

ganz allgemeine, für die Kohlenhydrate und ihre nächsten Abkömmlinge charakteristische Reaction handelt. Das in diesen Fällen auftretende Furfurol kann auch in geringster Menge mit einer Erstaunen erregenden Schärfe nachgewiesen werden, wenn man sich einer mit etwas Alkohol versetzten Mischung gleicher Volume von Xylidin und Eisessig bedient¹⁾. Das Xylidin hat vor dem Anilin den Vorzug, dass die Salze des Furoxylidins, $C_4H_3O \cdot CH(C_6H_5 \cdot NH_2)_2$, intensiver roth gefärbt sind als diejenigen des Furanilins und dass die gleiche Menge Furfurol mit Xylidin eine relativ grössere Menge von Farbstoff erzeugt als mit Anilin.

Bei Anwendung von mehreren Kilogramm Rohrzucker hat Voelckel seiner Zeit nur mit Mühe das Furfurol abscheiden und als solches erkennen können. Erhitzt man aber $\frac{1}{20}$ mg Zucker in einem 6—7 cm langen Reagenzrohr bis zu anfangender Zersetzung und bringt in die sich entwickelnden Dämpfe einen schmalen, an dem einen Ende mit Xylidinacetat getränkten Papierstreif, so erhält man alsbald die tiefrothe Färbung des Furoxylidinsalzes. Giebt der Zucker bei anfangender Zersetzung 1 pCt. Furfurol (wahrscheinlich weniger), so gelangt hier $\frac{1}{2000}$ mg Furfurol zum Nachweis, welche Menge aber doch bei Weitem nicht ganz an der Reaction theilhaftig ist. Sämmtliche Zucker, Stärkemehl, Gummi und Cellulosearten (auch Sulfitecellulose), die Glykoside und auch das stickstoffhaltige Amygdalin und verwandte Körper geben diese Reaction mit der gleichen Schärfe. Wegen ihrer Empfindlichkeit ist die grösste Vorsicht bezüglich der Reinigung der Reagenzröhrchen nöthig. Die kleinsten Holzsplitter oder Baumwollfäden, längere Zeit offen dagestandene und innen staubige Röhrchen geben die Reaction.

Für die Demonstration am auffallendsten gestaltet sie sich in folgender Form: Ein etwa $\frac{1}{2}$ cm breiter und 5—6 cm langer Papierstreifen wird an dem einen Ende mit dem Reagenz benetzt und mit diesem Ende nach oben in das Röhrchen eingeschoben. Wird nun das untere Ende der mit dem Finger geschlossenen Röhre erhitzt, so bräunt sich das trockene Ende des Papierstreifs und das dabei auftretende Furfurol genügt, um an dem befeuchteten Ende eine intensive Rothfärbung eintreten zu lassen.

Es war bereits Voelckel, welcher in Solothurn eine Holzessigfabrik leitete, bekannt, dass das Furfurol in die Essigsäure übergehe, worin es auch später V. Meyer (diese Berichte XI, 1870) nachgewiesen hat. K. Foerster (diese Berichte XVI, 322) hat dargethan, dass Furfurol bereits beim Kochen von concentrirteren Zucker-

¹⁾ Bei einer ähnlich bereiteten Lösung von Anilinacetat wurde beobachtet, dass sie nach einigen Monaten bei einer Temperatur von 15—20° vollständig in Acetanilid übergegangen war.

lösungen entstehen und dann in Bier, Wein und Essig übergehen kann. Es ist mir aber gelungen nachzuweisen, dass das Furfurol ein sehr häufig auftretendes Erzeugniss unserer Küchenprocesses ist. Es entsteht regelmässig bei der Anfertigung von Karamellen aus geschmolzenem Zucker, bei Bereitung von Backwerk, beim Rösten des Kaffees und des Cacaos, beim Kochen mancher Gemüse, z. B. Blumenkohl und vielleicht beim Kochen von jeder zarten Cellulose. Es findet sich auch im Tabakrauch, so lange der Tabak noch nicht mit stickstoffhaltiger Jauche durchdrängt ist, aber auch im ersteren Falle immer nur in auffallend geringer Menge.

Hlasiwetz (Ann. Chem. Pharm. 106, 368) hat wahrscheinlich gemacht, dass bei der Destillation des Guajakharzes etwas Furfurol entstehe, aber Schwanert hat es später (Ann. Chem. Pharm. 116, 285) nicht daraus abscheiden können. Dennoch tritt dabei eine sehr geringe Furfurolmenge auf, welche vielleicht einer Verunreinigung, vielleicht einer Spur eines schon von Kosmann (Jahresbericht 1863, 557) darin vermutheten Glykosids zuzuschreiben ist; ich habe das Furfurol aber mit drei Präparaten nachweisen können. — Cholalsäure giebt keine Spur von Furfurol, ist also kein Glykosederivat der Oelsäure ($C_6 H_{12} O_6 + C_{18} H_{34} O_2 - 3 H_2 O$), wie es vor 30 Jahren C. G. Lehmann in einer sehr wohl ausgedachten und auf Thatsachen beruhenden Hypothese der Gallenbildung angenommen hatte. — Auch Mekonsäure giebt kein Furfurol, welches ohne Zweifel auftreten würde, wenn die Säure ein Furanderivat wäre. — Furfurol entsteht bei der Destillation von Calciumpyromucate mit Calciumformiat (entgegen einer Angabe von Schwanert l. c.) aber in geringer Menge auch schon bei Zersetzung von Calciumpyromucate allein, ja von freier Pyroschleimsäure, sowie von Schleimsäure. Furoin und Furil geben die Reaction nach dem Verpuffen ihres Dampfes mit Luft; ferner tritt sie auf bei der trockenen Destillation von Furfurin und von Hydrofurfuramid in lufthaltigen Gefässen. Aber man erhält sie nicht mit Pyromucanilid, und bezeichnend für die Constitution des Furanilinchlorhydrats ist es, dass bei dessen trockener Destillation auch keine Spur von Furfurol mehr zurückgebildet wird. Auch Fette und Fettsäuren geben bei der Zersetzung in der Hitze kein Furfurol.

Florenz, Universitätslaboratorium.

117. Christian Göttig: Ueber ein neues Hydrat des Aetz-
natrons.

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Bei vorsichtigem und gelindem Erhitzen einer concentrirten Lösung von Natronhydrat in hochprocentigem Alkohol beobachtet man eine langsame Abscheidung von äusserst feinen Krystallen, deren Menge sich bei Fortsetzung der Erwärmung wesentlich vermehrt. Diese Krystalle, welche nach der Abkühlung der alkoholischen Lösung zu-
meist allmählich wieder verschwinden, sind sehr unbeständig und lassen sich nur schwierig von der Lösung trennen.

Wenn man aber diese alkoholische Natronlösung, in der sich die feinen Krystalle gebildet haben, vorsichtig weiter erhitzt, so verschwinden dieselben zunächst wieder, doch scheiden sich nach längerer Erwärmung der Lösung bei einer Temperatur von reichlich 100° C. unter theilweiser Verdunstung des Alkohols in sehr reichlicher Menge Aggregate von dichteren Krystallen aus, welche die der Formel $\text{NaHO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ entsprechende, bis jetzt noch nicht bekannte Zusammensetzung und ein weiter unten zu beschreibendes interessantes Verhalten bei der Berührung mit Wasser zeigen.

Zu diesen Versuchen wurden Natronlaugen aus 96.8 pCt. Alkohol vom spec. Gewicht 0.935 in Glaszylindern langsam im Luftbade erwärmt. Während des Erhitzens begann gewöhnlich schon bei 25 bis 30° C. die Ausscheidung sehr feiner, glänzender Krystalle, die aber während des mehrfach versuchten Abfiltrirens sich wieder zum grossen Theil verflüssigten; in seltenen Fällen zeigte sich statt der Krystalle eine flockige Trübung der Lösung. Bei weiterer Erwärmung bis auf gegen 80° C. wurde die Flüssigkeit wieder auf einige Zeit ziemlich klar, doch schieden sich bald auf's Neue bei gleichzeitiger theilweiser Verdunstung des Lösungsmittels compactere Krystalle aus, deren Menge allmählich bedeutend zunahm. Diese Krystalle, welche sich nach kurzer Zeit zu Boden senkten, wurden durch sehr poröse Filtrirvorrichtungen isolirt und zwischen Fliesspapier gründlich getrocknet.

Bei den in grösserer Zahl und nach verschiedenen Methoden ausgeführten Natrium- und Wasserbestimmungen des vollständig trocknen Hydrats ergaben sich, auch wenn die Krystalle längere Zeit mit der Mutterlösung in Berührung gewesen waren, stets übereinstimmende Resultate:

| | Berechnet nach der Formel $\text{NaHO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ | Gefunden im Durchschnitt |
|------------------|---|-----------------------------|
| Na | 30.2 | 29.9 pCt. |
| H ₂ O | 47.4 | 47.3 „ |

Das so gewonnene Natronhydrat ist nicht sehr hygroskopisch, zieht aber aus der Luft ziemlich schnell Kohlensäure an, so dass

solche sogar meistens in der frisch bereiteten Verbindung nachgewiesen und in vielen Fällen quantitativ bestimmt werden konnte. Der Gehalt an Kohlensäure variierte bei frisch bereiteten Krystallen zwischen 0.3 und 1.28 pCt.; eine Portion, die 20 Stunden im offenen Gläschen stand, ergab einen Gehalt von 3.52 pCt.

Das Krystallwasser des Hydrats wird im Exsiccator über Chlorcalcium oder Schwefelsäure allmählich theilweise abgegeben. Nach längerem Erhitzen auf etwa 120° C. wurde ungefähr die Hälfte des Wassers freigelassen, während die auf 220° erhitzte Substanz nur noch sehr wenig Krystallwasser festhielt, welches durch directe Einwirkung der Flamme vertrieben wurde.

Wirft man die Substanz in kleinen Mengen auf Wasser, so bewegt sie sich ähnlich dem Natrium sehr lebhaft auf dessen Oberfläche und wird dabei schnell aufgelöst.

Berlin, den 24. Februar 1887.

118. V. Merz und P. Müller: Monotolyl- und Dytolylamine aus den drei isomeren Kresolen.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wir haben vor Kurzem mitgetheilt, dass beim Erhitzen des Benzolphenols mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak oder mit den entsprechenden Bromverbindungen Monophenyl- und Diphenylamin in grosser Menge entstehen ¹⁾.

Nach Art des Benzolphenols reagiren mit obigen Substanzen unter gleichen Umständen auch die isomeren Kresole.

Das Verhalten des Parakresols zu Chlorzink-Ammoniak allein ist übrigens schon von C. Buch ²⁾ studirt worden. Buch hat wohl primäres, aber nicht mit Sicherheit sekundäres Tolyamin darstellen können.

Unsere ersten, mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium ausgeführten Versuche ergaben ohne Weiteres beträchtliche Mengen sowohl des Mono- als des Di-*p*-tolylamins. Wir arbeiteten daher zunächst ausschliesslich mit den eben genaunten Bromverbindungen. Spätere Versuche bewiesen jedoch die vollständige Brauchbarkeit der Mischung von Chlorzink-Ammoniak und Salmiak.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2901.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2637.

Vermuthlich hatte Buch's Chlorzinkammoniak nicht die richtige Beschaffenheit, auch operirte er ohne Salmiak, welcher, wie unsere erste Abhandlung zeigt, die Reaction des Chlorzink-Ammoniaks mit Phenolen (spec. für Benzolphenol bewiesen) erklecklich fördert.

I. Parakresol.

Dieses Phenol wurde mit seinem dreifachen Gewicht Bromzink-Ammoniak und gleichem Gewicht Bromammonium vierzig Stunden auf 300—310° erhitzt.

Der Rohrinhalt bestand aus zwei undeutlich getrennten Schichten; die höheren, viel dunkler gefärbten Theile waren namentlich an der Oberfläche deutlich erkennbar blätterig krystallinisch. Wasser hatte sich reichlich gebildet. Druck in den Röhren fast Null.

Die Reaktionsmasse wurde im Rohre selbst mit verdünnter, warmer Salzsäure wiederholt ausgezogen. Ungelöst blieb viel zähe, harzartige, dunkle Substanz. Diese Substanz ist zunächst mit Aether allein, dann mit diesem und mit salzsäurehaltigem Wasser rückfließend erwärmt worden; sie löste sich schliesslich bis an etwas kohleartigen Rückstand.

Wir haben die verschiedenen sauren, wässerigen, sowie den ätherischen Auszug nach dem bei der Darstellung des Monophenyl- und Diphenylamins gebrauchten Verfahren (s. l. c.) verarbeitet.

Die hierbei gemachten Beobachtungen gleichen den früher gesammelten Erfahrungen, sodass auf diese verwiesen werden kann.

Also reagiren das Bromzink-Ammoniak und Bromammonium auch mit dem Parakresol unter Bildung von primärem und secundärem Amin.

Zwei andere, mit derselben Mischung des Parakresols und der Bromverbindungen bei 300—310° und bei 330—340° ausgeführte Versuche bestätigten dieses Ergebniss, aber bei der höheren Temperatur war erheblich mehr kohleartige Substanz entstanden.

Ganz analog, wenigstens in qualitativer Beziehung, gestaltete sich das Resultat beim Erhitzen des Parakresols mit seinem vierfachen Gewicht Chlorzink-Ammoniak und gleichen Gewicht Salmiak auf 330 bis 340°. Die völlig dunkle Reaktionsmasse im Versuchsrohr liess übrigens hier kaum verschiedene Schichten erkennen; auch war sie an der Oberfläche, soweit ersichtlich, nicht krystallinisch. Methode der Verarbeitung wie bei den Versuchen mit den Bromverbindungen.

Nun zunächst einige Worte über die Beschaffenheit der nicht anders als früher das Anilin und Diphenylamin abgeschiedenen Tolyamine.

p-Toluidin. — Die mittelst Aether isolirte, noch undestillirte Base bildete ein braunes, nicht unangenehm riechendes Oel, welches bald blätterig krystallinisch erstarrte und der Hauptmenge nach von

198—200° siedete. Durch Krystallisation aus warmem Petroläther wurden schön weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 45° des reinen *p*-Toluidins erhalten. Auch krystallirte die Acetylverbindung unserer Base aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln, welche bei 145° und nach erneuter Krystallisation, ganz so wie das völlig reine *p*-Acetoluid, bei 147° schmolzen.

Di-*p*-tolylamin. — Das rohe secundäre Amin (Rückstand aus Aether; s. beim Diphenylamin), eine dunkle krystallinische Masse, siedete nahezu vollständig von 320—330°, bei wiederholter Destillation von 320—327°, und zwar in der Hauptsache von 320—324°. Behufs Reinigung wurde es aus seiner Lösung in Aether-Petroläther durch trockenen Chlorwasserstoff gefällt, abfiltrirt, mit chlorwasserstoffhaltigem Aether-Petroläther gewaschen (Filtrat gab blos geringen wenig erquicklichen Verdampfungsrückstand), dann mit Natronlauge wieder frei gemacht.

Nun destillirte das Präparat von 320—321°; aus verdünntem, warmem Weingeist krystallisirte es in langen, weissen Nadeln vom normalen Schmelzpunkt 79°. Concentrirte Salpetersäure bewirkte die das Di-*p*-tolylamin kennzeichnende Gelbfärbung.

Dass dieser Körper, $C_{14}H_{15}N = (C_7H_7)_2NH$, vorlag, bestätigte eine Elementaranalyse.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 85.28 | 85.07 pCt. |
| H | 7.62 | 7.95 » |

Noch sei hier angeführt, dass Girard, de Laire und Chapeautot (Ann. Chem. Pharm. 140, 346) den Kochpunkt ihres aus *p*-Toluidin und dessen Salzsäureverbindung bereiteten Di-*p*-tolylamins zu 355—360° angeben. Doch ein in solcher Weise dargestelltes Präparat destillirte nicht anders als unser Ditolylamin, bei 320—321°. Diphenylamin siedete am gleichen Thermometer unter identischen Umständen zwischen 295—296°.

Neben den beiden Tolylaminen fand sich bei allen Versuchen noch unverändertes Parakresol vor, welches bei circa 198—200° siedete.

Nachfolgend eine Uebersicht der verschiedenen Versuchsergebnisse:

Die betreffenden Versuche sind stets mit 20 g Parakresol, I.—III. ausserdem mit 60 g Bromzink-Ammoniak und 20 g Bromammonium, IV. und V. mit 80 g Chlorzink-Ammoniak und 20 g Salmiak vorgenommen worden.

Versuchstemperatur bei I. und II. 300—310°, sonst 330—340°. — Operationsdauer durchweg 40 Stunden.

Ausführung der quantitativen Bestimmungen wie bei den Aminen aus Benzolphenol.

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|--|------|------|------|------|-----------|
| <i>p</i> -Toluidin | 25 | 25 | 24.5 | 45 | 41.5 pCt. |
| Di- <i>p</i> -tolylamin | 40 | 37.5 | 41 | 31.5 | 30 » |
| Kohlartige Substanz | 2.5 | 3 | 5.5 | 6 | 8 » |
| Unverändertes <i>p</i> -Kresol | 27.5 | 30 | 22 | 11 | 10.5 » |

II. Orthokresol.

Wir erhitzen 10 Theile Orthokresol mit 30 Theilen Bromzink-Ammoniak und 10 Theilen Bromammonium 40 Stunden auf 300 bis 310°, bei einem anderen Versuch auf 315—320°.

Der Rohrinhalt bildete eine undeutlich zweischichtige, hellgraue, in den oberen Theilen mit dunklem Oel imprägnirte, dadurch selbst dunkel scheinende, übrigens deutlich nadelig krystallinische Masse. Beträchtliche Wasserbildung. Druck im Rohr gleich null.

Aehnlich wie oben beschaffen war auch die aus je einem Theil *o*-Kresol und Salmiak mit 4 Theilen Chlorzink-Ammoniak bei 40stündigem Erhitzen auf 330—340° entstandene Masse.

Methode der Verarbeitung wie beim *p*-Kresol. Resultate analog.

o-Toluidin. — Das zunächst als dunkles Oel erhaltene Orthotoluidin ging der Hauptmenge nach bei 197—200° und so gut wie farblos über. Seine Acetylverbindung (mittelst Essigsäureanhydrid dargestellt) krystallisirte aus warmem Wasser in feinen weissen Nadeln vom normalen Schmelzpunkt 107°. Im Uebrigen gab das aus *o*-Kresol dargestellte *o*-Toluidin mit Chlorkalklösung u. s. w. die für dieses Amin bekannten, so sehr charakteristischen Farbenreactionen.

Di-*o*-tolylamin. — Secundäres Tolylamin hatte sich bei 300 bis 310° nur sehr wenig, bei 315—320° zwar mehr, aber doch noch nicht reichlich gebildet.

Das rohe Amin, ein dunkles Oel, ging meistens von 300—310° als ein hellgelbes, öliges Liquidum über. In zwei Fällen erstreckte sich das Kochen bis über 320°. Nur Base von nicht sehr ungleichmässigem Siedepunkt lässt sich unschwer reinigen. Sie wurde zu dem Behufe in ätherischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, der entstandene gelbliche, pulverige, krystallinische Niederschlag mit chlorwasserstoffhaltigem Aether abgewaschen und dann mit Lauge digerirt. Die ausgeschiedene und mit Aether wieder gesonderte Base destillirte nun von 305—308°, während Diphenylamin unter gleichen Umständen bei 295—296° kochte. Girard und Willm (Bl. 25, 48) geben den Kochpunkt des Di-*o*-tolylamins zu 304—308° an.

Unser Präparat bildete, frisch destillirt, ein nur schwach gelbliches Oel, welches bei längerem Aufbewahren und sogar in einer Eis-Kochsalzmischung nicht erstarrte.

Die Analyse des Oels entsprach den Erwartungen.

Gefunden 85.12, 7.85 und 7.07 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, berechnet für das Di-*o*-tolylamin siehe bei der isomeren Paraverbindung.

Noch sei erwähnt, dass die verdünnte, nahezu farblose Lösung der Diorthoverbindung in concentrirter Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure (KNO₃ und H₂SO₄) nacheinander gelb, grün und rothbraun wird; geringe Mengen salpetriger Säure (KNO₂ und H₂SO₄) verursachen eine rasch verschwindende purpurrothe, dann eine rothviolette und schliesslich eine langandauernde blauviolette Färbung.

Quantitative Versuchsergebnisse:

Kresolmenge überall 20 g. Dazu kommen bei Versuch I. und II. je 60 g Bromzink-Ammoniak und 20 g Bromammonium, bei Versuch III. und IV. je 80 g Chlorzink-Ammoniak und 20 g Salmiak.

Zeitdauer des Erhitzens stets 40 Stunden.

Temperatur bei I. 300—310°, II. 315—320°, III. und IV. 330 bis 340°.

| | I. | II. | III. | IV. |
|--|-----|------|------|---------|
| <i>o</i> -Toluidin | 28 | 50.3 | 48 | 55 pCt. |
| Di- <i>o</i> -tolylamin | 2.5 | 10 | 7 | 7.5 « |
| Kohleartige Substanz | 2.5 | 3 | 6.5 | 5 « |
| Unverändertes <i>o</i> -Kresol | 61 | 27 | 32 | 30 « |

III. Metakresol.

Ganz gleich wie das *p*- und *o*-Kresol wurde der isomere Metakörper mit überschüssigem Bromzink-Ammoniak und Bromammonium auf 300° und darüber erhitzt.

Der Rohrinhalt bestand aus einer gelbbraunen unteren, sowie einer dunklen oberen Schicht mit krystallinisch aussehender Oberfläche und ziemlich viel eingemischtem dunklem Oel. Dazu kamen zahlreiche Wassertropfen.

Auch beim Erhitzen des *m*-Kresols mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak entstand eine zwar wenig deutlich geschichtete, aber sonst ähnlich aussehende Reaktionsmasse.

Verarbeitung und Resultate wie beim *p*-Kresol.

m-Toluidin. — Die rohe, noch dunkel gefärbte Base destillirte von 200—210° und nach der Reinigung, unter intermediärer Bereitung ihres salzsauren Salzes (Fällung aus Aether), zwischen 202 bis 205°. Anilin siedete c. p. bei 183—184°. Der Kochpunkt des *m*-Toluidins soll 197° sein, doch theilt Lorenz¹⁾ mit, dass die Temperatur zuletzt auf 205° stieg. Uebrigens erfuhr unsere Base einerseits mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, anderseits mit verdünnter Schwefelsäure, Chlorkalklösung und Aether die für das *m*-To-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 180.

luidin angegebenen sehr charakteristischen Farbenreactionen. Ihr Acetyl-derivat (bereitet mit Essigsäureanhydrid) schoss aus warmem Wasser in ganz feinen, weissen Nadeln an, denen der schon bekannte Schmelzpunkt 65° zukam.

Di-*m*-tolylamin. — Das dunkle ölige Rohamin siedete fast vollständig von 320 — 330° . Es wurde, wie schon besprochene andere Amine, in Form seiner Salzsäureverbindung gereinigt und aus dem krystallinischen, ganz weissen Salz mit Lauge frei gemacht. Nun kochte die Base von 321 — 324° (Kochpunkt des Diphenylamins 295 — 296°), während Kossak¹⁾ für das Di-*m*-tolylamin 319 — 320° angiebt. Sie bildete übrigens ein hellgelbes, dickes Oel, das bei -12° noch nicht erstarrte.

Das Analysenergebniss stimmte auf den erwarteten Körper.

Gefunden 85.08 und 7.84 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet für ein Ditolylamin s. a. a. O.

Durch wenig salpetrige Säure (Nitrit in concentrirter Schwefelsäure) wird die Lösung des Di-*m*-tolylamins in concentrirter Schwefelgrün mit Blaustich tingirt; zunächst springt die Farbe rasch in's Gelbe über, aber auf Zusatz von mehr salpetriger Säure tritt sie neuerdings und nun dauerhafter ein.

Salpetersäure (Salpeter mit Schwefelsäure) erzeugt in der Schwefelsäurelösung eine gelbe, dann gelbbraune Färbung und bei stark vermehrtem Zusatz ein eher gelb- als blaustichiges Grün.

Quantitative Versuchsergebnisse.

Gewichtsmengen der Ingredientien wie bei den analogen Versuchen mit *p*- und *o*-Kresol.

I. und II. Versuche mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium,
III. Versuch mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak.

Versuchsdauer wieder 40 Stunden.

Temperatur bei I. und II. 300 — 320° , bei III. 330 — 340° .

| | I. | II. | III. |
|-----------------------------------|------|-----|---------|
| <i>m</i> -Toluidin | 29 | 27 | 25 pCt. |
| Di- <i>m</i> -tolylamin | 53 | 51 | 47.5 " |
| Kohleartige Substanz | 2.5 | 4 | 5 " |
| Unverändertes <i>m</i> -Kresol | 10.5 | 10 | 16 " |

Noch sei erwähnt, dass bei nachträglichen Versuchen die rohen Reactionsmassen der Kresole mit den Halogenzink-Ammoniak- und Halogenammoniumverbindungen aus den Einschmelzröhren direct in einen Destillirkolben (am besten im Oelbad erwärmter Metallkolben) gebracht und mit ammoniakhaltigem Wasserdampf von 180 — 200° behandelt

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1091.

worden sind, mit dem die primären und secundären Amine, sowie das noch unveränderte Kresol leicht übergangen. Trennung dieser Körper im Destillat auf üblichem Wege. — Das abgeänderte Verfahren empfiehlt sich durch Expedivität.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Werden die drei isomeren Kresole mit überschüssigem Bromzink-Ammoniak und Bromammonium oder den correspondirenden Chlorverbindungen anhaltend auf 310—340° erhitzt, so verwandeln sie sich in die ihnen entsprechenden Monotolyl- und Ditolylamine.

Die gesammte Aminaubeute betrug bis über 70, 60 und 75 pCt. vom Gewichte des angewandten Para- resp. Ortho- und Metakresols.

Von den secundären Basen entsteht das Di-*o*-tolylamin nur in geringer, die isomere Para- und ebenso die Metaverbindung in reichlicher Menge.

Neben den Aminen bildete sich stets etwas dunkle, kohleartige Substanz. Auch war immer noch unverändertes Phenol nachzuweisen.¹⁾

Zürich. Universitätslaboratorium.

119. A. Michael und G. M. Browne: Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann)

Vor einigen Monaten²⁾ haben wir über eine neue Bromzimmtsäure berichtet, die bei der Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropionsäure entsteht. Kurz darauf erschien eine Mittheilung von E. Erlenmeyer³⁾ über denselben Gegenstand, wonach bei dieser Reaction zuerst eine bei 153° schmelzende isomere Säure gebildet wird, die durch Behandlung mit Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung in unsere Säure übergeht. Erlenmeyer giebt ferner eine chemische Erklärung der Constitution von vier Bromzimmtsäuren und anderen ähnlichen scheinbar abnormen Isomeriefällen. Wir möchten unsere

¹⁾ Ueber die Umwandlung noch höher molecularer Homologen des Benzolphenols in Amine wird von anderer Seite berichtet werden. V. Merz.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1378.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1936.

Versuche zur Erhaltung der bei 153° schmelzenden Säure, die Resultate der Dampfdichtebestimmungen von drei Bromzimmtsäureäthern und über eine neue Bromzimmtsäure hier kurz mittheilen.

α -Bromzimmtsäureäthyläther. — Diese Verbindung wurde erhalten nach Angaben von Barisch durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von α -Bromzimmtsäure. Der Körper siedet unter gewöhnlichem Luftdruck mit geringer Zersetzung bei 289°—290°; bei 202°, ganz ohne Zersetzung, bei 30 mm Druck. Zur Dampfdichtebestimmung musste die Brühl'sche Modification der Hofmann'schen Methode angewandt werden, da wir nach jener Methode kein brauchbares Resultat erhalten haben. Die Bestimmungen wurden im Anilindampf ausgeführt.

- I. 0.0303 g des Aethers gaben 156.5 ccm Dampf bei 183° und 21.42 mm Quecksilbertension. Dampfdichte = 8.871.
 II. 0.0321 g gaben 194.4 ccm mit 18.94 mm Quecksilbertension. D. = 8.56.

| Molekulargewicht des Aethers | Gefunden | |
|------------------------------|----------|-----|
| | I. | II. |
| 255 | 257 | 248 |

$\alpha\lambda$ - α -Bromzimmtsäureäthyläther (früher β -). Zur Darstellung dieser Verbindung durfte Salzsäure nicht angewendet werden, da bekanntlich nur der α -Aether auf diese Weise entsteht¹⁾. Man erhält ihn aber sehr leicht, analog der Darstellung des Maleinsäureäthers²⁾, durch Einwirkung von jodfreiem Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure im Dunkeln. Die Reaction ist heftig und ist nach wenigen Minuten vollendet. Dieser Aether siedet unzersetzt bei 173°—174° unter 30 mm Druck. Bei der Verseifung des destillirten Aethers entsteht eine bei 120° schmelzende Säure, die in ihren Eigenschaften mit der ursprünglichen Säure übereinstimmt.

Die Dampfdichtebestimmungen, nach der Brühl'schen Modification, gaben folgende Resultate:

- I. 0.0459 g gaben 195 ccm Dampf bei 183° mit 26.6 mm Quecksilberspannkraft. D. = 8.685.
 II. 0.0464 g gaben 194.2 ccm Dampf mit 26.14 mm Quecksilberspannkraft. D. = 8.971.

| Moleculargewicht | Erhalten | |
|------------------|----------|-----|
| | I. | II. |
| 255 | 251 | 259 |

β -Bromzimmtsäureäthyläther. Erhalten durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der bei 158.5° schmelzenden Bromzimmtsäure. Er bildet ein schweres Oel S, das (unzersetzt) bei 150°—152° unter 15 mm Druck siedet. Mit concentrirter Kalilauge verseift, giebt er ein neutrales, halogenfreies Oel und Phenylpropionsäure.

¹⁾ Barisch, Journ. für pract. Chemie XX, 182.

²⁾ Anschütz, diese Berichte XII, 2282.

0.0455 g gaben 160.1 cem Dampf bei 183° mit 31.17 mm Quecksilberspannkraft. $D = 8.948$.

| Moleculargewicht | Erhalten |
|------------------|----------|
| 255 | 259 |

Diese Körper wurden mit exacten Resultaten analysirt. Die erhaltenen Resultate der Dampfdichtebestimmungen beweisen, dass die Bromzimmtsäureäther im Dampfzustand nicht verdoppelte, sondern einfache Moleküle besitzen.

Wir haben in unserer ersten Mittheilung eine zweite Säure erwähnt, die bei der Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropionsäure entsteht, und Erlenmeyer¹⁾ hat die Vermuthung ausgesprochen, dass sie mit seiner bei 153° C. schmelzenden Säure identisch sei, trotzdem wir hervorhoben, dass die Verbindung der α -Bromzimmtsäure sehr ähnlich ist und diese Säure durchaus keine Aehnlichkeit mit der Erlenmeyer'schen Säure zeigt. Die Verbindung findet sich in der alkoholischen Mutterlauge bei der Verarbeitung der β -Bromzimmtsäure, und man erhält sie, gemengt mit dieser Verbindung, beim langsamen Eindampfen. Zur Trennung kann man das Gemisch in Chloroform auflösen und die Lösung freiwillig an der Luft verdunsten lassen. Die würfelförmigen Krystalle können mit Leichtigkeit von den Krystallen der β -Säure mechanisch getrennt werden. Viel leichter aber ist es, das Gemenge sorgfältig in verdünntem Alkali zu lösen und die neutrale Lösung mit einer Chlorbaryumlösung zu versetzen, wobei das schwerlösliche Baryumsalz der neuen Säure niederfällt und durch einmalige Krystallisation aus Wasser völlig rein erhalten werden kann. Obwohl die Untersuchung dieser Säure nicht zum Abschluss gelangte, da wir leider durch einen Zufall unseren Vorrath an dieser schwer zu erhaltenden Substanz verloren haben, fassen wir die gewonnenen Resultate tabellarisch zusammen und geben gleichzeitig die entsprechenden Eigenschaften der sehr ähnlichen α -Bromzimmtsäure:

(Siehe oben S. 553.)

Die Säure unterscheidet sich scharf von der β -Säure in ihrem Verhalten zu concentrirten, alkalischen Lösungen, indem sie dabei keine Zersetzung in der Kälte erleidet. Trotz der Aehnlichkeit mit der α -Säure glauben wir uns berechtigt, die Verbindung als eine neue Bromzimmtsäure zu bezeichnen. Nach Erlenmeyer und Stockmeier bildet das Additionsproduct von Bromwasserstoff zu Phenylpropionsäure eine bei 153.5° schmelzende Bromzimmtsäure, die erst durch abermalige Behandlung mit Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung in die bei 159° schmelzende Säure übergeht. Obwohl unser Verfahren zur Gewinnung der letzten Säure mit der von diesen Forschern zur Darstellung der bei 153° schmelzenden Säure angewandten

¹⁾ Diese Berichte XIX. 1937.

| α -Säure. | Neue Bromzimmtsäure. |
|--|--|
| Schmelzpunkt: 130—131°. Krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln. Aus Chloroform bei langsamem Verdunsten in langen Nadeln, leicht löslich in Alkohol. | Schmelzpunkt: 133—134°. Aehnliche Krystalle, zeigen aber Endflächen, die bei der α -Säure nicht beobachtet werden konnten. Aus Chloroform als dicke, rhombische Prismen, leicht löslich in Alkohol und in heissem Benzol, spärlich in Schwefelkohlenstoff, heissem Petroleumäther und heissem Wasser, sehr wenig in denselben Lösungsmitteln, wenn sie kalt sind. |
| Ammoniumsalz. Flache Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. | Ammoniumsalz. Flache Nadeln, wenig löslich in kaltem, reichlich in heissem Wasser. (Nicht analysirt.) |
| Baryumsalz. Glänzende rhombische Blättchen, ohne Krystallwasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser: 1000 Theile Wasser bei 6° C. enthielten nur 1.2 Theile Salz. | Baryumsalz. Glänzende rhombische Blättchen, ohne Krystallwasser, mässig löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser, aber immerhin sechsmal löslicher als das α -Salz: 1000 Theile Wasser bei 6° C. enthielten 7.76 Theile Salz. |

Methode übereinstimmt und wir niemals das Auftreten eines solchen Körpers beobachtet haben, versuchten wir, nachdem wir die Broschüre des Herrn Stockmeier erhalten hatten, möglichst genau nach der dort angegebenen Vorschrift seine Säure darzustellen, und, da dies uns nicht gelang, haben wir ferner, ohne bessere Resultate, mehrere Abänderungen derselben versucht. Stockmeier krystallisirt das Rohproduct aus Benzol, ein Lösungsmittel, das unter gewissen Umständen nicht geeignet ist, die β -Säure von der oben beschriebenen Verbindung zu trennen. Wenn man die Addition bei 0° vor sich gehen lässt, so erhält man ein Gemisch, das in den meisten Fällen schon durch mehrmalige Krystallisation aus Benzol eine bei 158° schmelzende Säure liefert, dagegen scheint es, dass, wenn man das Gemisch mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, die Trennung mittelst Benzol fast unmöglich ist. Wir erhielten z. B. einmal ein Gemisch, das viermal aus Benzol krystallisirt constant bei 117° schmolz, aber eine einzige Krystallisation aus Alkohol hob den Schmelzpunkt auf 158°. Wir vermuthen, dass die bei 153° schmelzende Brom-

zimmtsäure aus einem Gemenge von β - und den obenbeschriebenen Bromzimmtsäuren besteht.

Ich möchte einige Bemerkungen betreffend die von E. Erlenmeyer¹⁾ kürzlich gegebene Erklärung der Isomerie der Fumar- und Maleinsäuren, sowie der Bromzimmtsäuren hinzufügen.

Erlenmeyer nimmt an, dass die Fumarsäure aus zwei Molekülen Maleinsäure besteht, wobei der Sauerstoff des Carbonyls den Zusammenhang vermittelt. Nun haben Hübner und Schreiber²⁾ die Dampfdichten des Fumarsäureäthers und Maleinsäureanhydrids genommen und dieselben als normal gefunden. Man kann allerdings daraus nur auf das Molekulargewicht des Aethers im Dampfzustand schliessen, aber es giebt einen unzweideutigen Beweis, dass die Erlenmeyer'sche Erklärung nicht statthaft ist. Nach dieser Annahme muss der Dampf des Fumarsäureäthers aus Maleinsäureäther bestehen, man hätte also einen Maleinsäureäther, der nur im Dampfzustand existirt, und schon durch diese Eigenschaft würde seine Verschiedenheit von dem gewöhnlichen Maleinsäureäther, der nach Anschütz³⁾ unverändert destillirt, bewiesen. Obwohl die Erlenmeyer'sche Annahme nicht mit bekannten Thatsachen übereinstimmt, so ist, worauf Anschütz⁴⁾ vor Kurzem hingewiesen hat, nicht undenkbar, dass die Fumarsäure die verdoppelte Molekulargrösse besitze, allein diese Annahme würde die Existenz von mindestens einem Isomeren der Maleinsäure voraussetzen, wobei man auch hier die Existenz von alloisomeren Körpern anerkennen müsste. Es scheint aber, dass durch diese Annahme von Kekulé und Anschütz⁵⁾ nichts zur Aufklärung der Isomerie der Fumar- und Maleinsäuren gewonnen wird, und die einzige Thatsache, die vielleicht darauf hindeutet, ist von van't Hoff⁶⁾ vorhergesehen und durch seine bekannte Hypothese erklärt worden, sowie später von Le Bel⁷⁾ als eine Folge der von ihm aufgestellten geometrischen Formeln der betreffenden Säuren.

In Betreff der von Erlenmeyer angegebenen Constitutionsformeln der Bromzimmtsäuren sprechen schon chemische Gründe gegen seine Annahmen. Nach seiner Auffassung muss die α -Bromzimmtsäure in der Kälte durch Salzsäure in die β -Bromsäure übergeführt werden; die neue durch Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropionsäure gewonnene Bromzimmtsäure ist die Doppelt- $\alpha\beta$ -Säure und sollte bei

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1937.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1871, 713.

³⁾ Diese Berichte XII, 2282.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 1400.

⁵⁾ Diese Berichte XIV, 717.

⁶⁾ Die Lagerung der Atome im Raume, 40.

⁷⁾ Bull. soc. Chim. XXXVII, 300.

der Zersetzung der Dibromhydrozimmtsäure oder beim Mischen ihrer Componenten entstehen; in Wirklichkeit lässt sich das dabei erhaltene Gemenge mit grosser Leichtigkeit in seine Bestandtheile auflösen: die Doppelt- β -Bromsäure geht bei 0° durch Bromwasserstoff in die Doppelt- $\alpha\beta$ -Säure über, eine Vertauschung der Ortsstellung des Broms vermittelt Bromwasserstoff, die meines Wissens ohne Beispiel ist: nach Erlenmeyer und Stockmeier gehen die α - und $\alpha\lambda$ - α (alte β)-Bromzimmtsäuren durch Aufnahme von Brom in die nämliche Tribromhydrozimmtsäure über, eine Thatsache, die sehr gegen die Auffassung der Allo- α -Säure als β -Säure spricht; und endlich siedet der Aether der bei 159° schmelzenden Säure bei niedrigerer Temperatur als der Aether der α -Säure, wäre er aber der Aether einer Doppelt- $\alpha\beta$ -Säure, so sollte ihm jedenfalls ein höherer Siedepunkt zukommen.

Entscheidend scheinen mir aber die angeführten Dampfdichtebestimmungen der Bromzimmtsäureäther, die nicht weiter besprochen werden, da sie nur eine Wiederholung der bei der Besprechung der Fumar- und Maleinsäure angegebenen Gründe sein würden. Es sind aber die Isomerieverhältnisse der Bromzimmtsäuren von Wichtigkeit zur Beurtheilung derjenigen der Fumar- und Maleinsäuren. Die Allo- α -Säure geht durch Halogensäuren glatt in die α -Säure über, sie entspricht also der Maleinsäure. Dieser Auffassung entsprechend siedet der Aether jener Säure bei niedrigerer Temperatur als der α -Aether, die Säure aber geht durch Erhitzen in die α -Säure über, ein Verhalten, das dem der Fumar- und Maleinsäuren gerade entgegengesetzt und nicht gut mit einer Annahme der verdoppelten Molekulargrösse der α -Bromsäure vereinbar ist.

Zur Erklärung der abnormen Isomeriefälle hat van't Hoff bekanntlich eine Reihe sinnreicher Hypothesen über die Lagerung der Atome im Raume aufgestellt. Ohne näher darauf einzugehen, möchte ich doch hervorheben, dass in der van't Hoff'schen Hypothese nicht genügend zwischen physikalischer und chemischer Isomerie unterschieden wird. Es scheint mir eine sehr bedenkliche Annahme, dass die Constitution von Körpern, die sich nur durch eine einzige optische Eigenschaft unterscheiden, auf die nämliche Weise erklärt werden soll als die Constitution von Körpern, die ganz verschiedene chemische Eigenschaften haben, umsomehr, da man nun weiss, dass die Natur jener optischen Erscheinungen von dem Lösungsmittel, sogar von der Concentration der Lösung abhängig ist. Ebenso wenig scheinen die von Le Bel vorgeschlagenen geometrischen Formeln der Malein- und Fumarsäuren statthaft, da eine solche Annahme die Existenz von zwei Bernsteinsäuren berechtigt, die bei der Reduction von Malein- und Fumarsäure entstehen sollten.

Ich glaube, dass die folgenden Sätze dem thatsächlich Bekannten sehr nahe liegen:

I. Körper, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, können in zwei chemisch verschiedenen — alloisomeren — Formen existiren, und eine von diesen kann in zwei physikalischen Modificationen auftreten, die sich gegen polarisirtes Licht verschieden verhalten.

II. Körper, die zwei einfach ungesättigte, aneinander gebundene Kohlenstoffatome, die mit verschiedenartigen Gruppen verbunden sind, enthalten, können in zwei alloisomeren Modificationen existiren¹⁾.

Tufts College, Mass., U. S. A.

120. G. A. Hagemann: Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

(Eingegangen am 3. Februar; vorgetragen in der Sitzung vom 14. Februar von Hrn. P. Knudsen.)

Das Berthollet'sche Problem: »wie theilen sich zwei Säuren in wässriger Lösung in eine Basis?« ist von Thomsen zum Gegenstand umfassender Untersuchungen gemacht worden. Dieselben veranlassten ihn zur Aufstellung des Begriffs der Avidität, die er als das Bestreben einer Säure nach Neutralisation definierte. Thomsen's thermochemische Begründung der Aviditätstheorie, welche enthalten ist in seinen »Thermochemischen Untersuchungen« I, hat später eine Bestätigung gefunden durch die von Ostwald ausgeführten volumchemischen Untersuchungen²⁾, welche, trotzdem sie auf einem wesentlich anderen Wege gefunden waren, sehr befriedigend, zum Theil sogar sehr genau mit Thomsen's Ergebnissen übereinstimmten. Die Frage schien hiermit erschöpfend beantwortet zu sein. Allerdings machte Berthollet gegen die Thomsen'sche Aviditätslehre einige und zwar sehr gewichtige Einwände geltend, vermochte aber nicht damit durchzudringen.

Fasst man indessen die Sache näher in's Auge, so fordern besonders die folgenden Thatsachen zum Nachdenken auf: Die Neutralisationswärme der Schwefelsäure mit einer ganzen Reihe von Basen ist constant und beträgt ungefähr 31000^c, während die der Salpeter-

¹⁾ Die Frage, ob Alloisomerie möglich ist, wenn nur eines der ungesättigten Kohlenstoffatome ungleichartige Gruppen verbindet, ist noch nicht zu entscheiden, bedenkt man aber, dass die ungesättigte Bindung eine ungleiche Gruppe zu vertreten scheint, so liegt die Möglichkeit derselben sehr nahe.

²⁾ Pogg. Ann. Ergänzungsbd. VIII, 154 und II, 429.

säure mit einem Theil derselben Basen nur 27000° ausmacht, und doch ist die Avidität der Salpetersäure im Verhältniss zur Schwefelsäure variabel, und zwar der Art, dass sie doppelt so gross ist, als die der Schwefelsäure gegen Natron, während sie nach und nach kleiner wird gegen die Basen:



Von obiger Ueberlegung ausgehend wagte der Verfasser in seiner vor kurzem erschienenen Abhandlung: »Studien über das Molekularvolumen einiger Körper« einen bescheidenen Einwand gegen die Aviditätsberechnungen. Ich machte darauf aufmerksam, dass Thomsen die Avidität als einen Bruch darstelle, aus welchem man nur das Wirkungsverhältniss der beiden Säuren, nicht aber den Umfang der Wirkung erschliessen könne; ich wies darauf hin, dass z. B. die Avidität der Salpetersäure gegen Schwefelsäure bei allen Basen mit derselben Neutralisationswärme mit Schwefelsäure und Salpetersäure, wie Natron, aus der Formel:

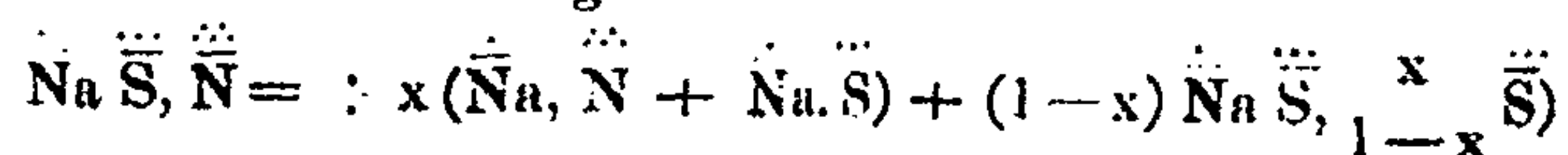
$$(\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{Aq}, \text{N}_2\text{O}_5 \text{Aq}) = - 3504^\circ; \\ - 3504^\circ = - x 4144^\circ + (1 - x) [\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{Aq}, \frac{x}{1-x} \text{SO}_3 \text{Aq}]$$

entwickelt werde, wenn man statt Na_2 im letzten Gliede die Basis einsetze, gegen welche man die Avidität kennen lernen wolle. Die Reaction zwischen Schwefelsäure und dem neutralen Sulfat mit der entsprechenden Basis ist die einzige variable Grösse in der Formel, und diese Reaction wäre nach Thomsen physikalischer Natur. Aber wenn diese Erklärung richtig wäre, so stände man vor der unbegreiflichen Erscheinung, dass ein chemisches Verhältniss zwischen zwei Säuren lediglich abhängig sei von einem unerklärbaren physikalischen Verhältniss, und jede Berechtigung, die Avidität als einen chemischen Begriff einzuführen, müsste verschwinden. Jedenfalls dürfte man diesen Begriff nicht an die Säuren allein, sondern müsste ihn auch an die Basen knüpfen, da die Natur derselben im hohen Grade mitbestimmend wäre.

Ich begnügte mich damals damit, ein bescheidenes Misstrauen gegen die Richtigkeit von Thomsen's Berechnungen zu äussern; allmählich aber ist mein Zweifel gewachsen, und ich glaube nunmehr, durch eine Kritik jener Berechnungen ihre Unrichtigkeit nachweisen zu können.

Wie bereits angedeutet, findet eine sehr befriedigende, mitunter sogar schlagende Uebereinstimmung zwischen Thomsen's und Ostwald's Resultaten statt, ja, Ostwald hat sogar auf einem dritten, optischen Wege eine neue Stütze für dieselben gebracht. Ostwald stützt sich aber in Bezug auf die Berechnungen ganz auf Thomsen.

Er stellt für das Aviditätsverhältniss zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure die Gleichung:



auf, ohne die von Thomsen nie versäumte Vorsicht zu gebrauchen, durch ein Aq anzudeuten, dass die Reaction in wässriger Lösung vor sich geht. In diese Formel setzt Ostwald nun die bei den angedeuteten Reactionen gefundenen Volumänderungen — oder richtiger, die denselben proportionalen specifischen Gewichte — in wässrigen Lösungen, und gelangt dadurch zu genau demselben Resultat wie Thomsen, nämlich, dass die Salpetersäure eine doppelt so grosse Avidität besitze, wie die Schwefelsäure.

Ich glaube nun, durch die in meiner oben citirten Abhandlung niedergelegten volumchemischen Untersuchungen nachgewiesen zu haben, dass die Vereinigung von z. B. Salpetersäure mit Natron in wässriger Lösung in der Art einer Doppelzersetzung vor sich geht, indem bei ihrem Zusammentreten Wasser in Freiheit gesetzt wird. Es folgt dies schon aus der von mir aufgestellten und begründeten Auffassung der wässrigen Lösungen als chemische Verbindungen mit Wasser (vergl. p. 14—21). Fassen wir nun die volumische Seite der Reaction in's Auge, so haben wir für den Ausdruck: $\text{Na}_2\text{O Aq}, \text{N}_2\text{O}_5 \text{Aq}$ einen viel complicirteren einzuführen. Es seien:

$\text{C}[\text{N}_2\text{O}_5, \text{Aq}]$ die Contraction, welche bei der Verbindung von wasserfreier Salpetersäure mit Wasser erzeugt wird,

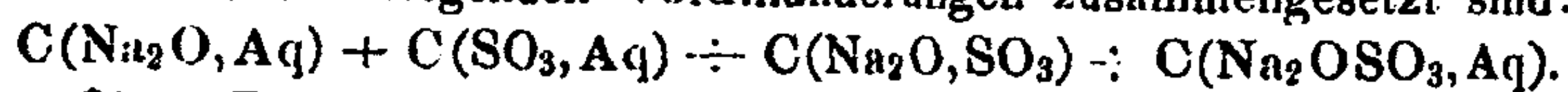
$\text{C}[\text{Na}_2\text{O}, \text{Aq}]$ die Contraction, die bei der Verbindung von wasserfreiem Natron mit Wasser entsteht,

$\text{C}[\text{Na}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_5]$ die Contraction, welche die beiden wasserfreien Basis- und Säuremoleküle bei ihrer Verbindung hervorrufen.

Folglich ergibt sich für die Reaction $\text{Na}_2\text{O Aq}, \text{N}_2\text{O}_5 \text{Aq}$ unter Anwendung des Satzes für die Doppelzersetzung der complicirtere Ausdruck:



Auf analoge Weise finden wir, dass die Volumänderung bei der Reaction $\text{Na}_2\text{O Aq}, \text{SO}_3 \text{Aq}$, wenn die Contraktionen wie oben bezeichnet werden, aus den folgenden Volumänderungen zusammengesetzt sind:



Ohne Zweifel aber ist es unrichtig, als Maass der durch den obigen Ausdruck bezeichneten Reaction den volumnischen (oder thermischen) Ausdruck:



zu setzen. Es befindet sich daher derselbe in die Augen springende Fehler in Ostwald's wie in Thomsen's Berechnungen, nämlich, dass man dem Wasser keine mitwirkende chemische Rolle zugeschrieben hat.

In seinen »Therm. Unters.« 1, 111 führt Thomsen aus, dass wenn drei Körper, A, B und A₁ auf einander reagiren, es gleichgültig sei, ob sie gleichzeitig oder nach einander auf einander wirken, nämlich:

$$(A, B, A_1) = (A, B) + (A, A_1) = (A_1, B) + (A_1, A)$$

woraus folgt: $(A_1, B, A) - (A, B, A_1) = (A, B) - (A_1, B)$.

In dieser Formel setzt er aber:



also nicht drei einzelne Körper, sondern die wässrigen Lösungen derselben. Er behauptet freilich, dass die wässrige Lösung von Na₂O oder SO₃ mechanischer (oder physikalischer) Natur sei; aber hier entsteht die Frage, mit welchem Recht er eine mechanische Mischung mit den daraus hervorgehenden Wärmetönungen in eine auf chemischem Wege abgeleitete Formel einführen kann. Besser und mit weit grösserer Berechtigung lassen sich die genannten wässrigen Lösungen in die Formeln einführen, wenn das Verhältniss zwischen dem Körper und dem Lösungsmittel als ein chemisches anerkannt wird; aber die Formeln müssen in diesem Falle ganz umgearbeitet werden. Die Umsetzungen gehen in der Form von Doppelzersetzen vor sich. Die Aviditätsformel ist falsch in ihrer Grundlage, und alle daraus abgeleiteten Aviditätszahlen sind unrichtig.

Es ist überhaupt zweifelhaft, ob das Berthollet'sche Problem richtig gestellt ist; denn ist die wässrige Lösung chemischer Natur, so kann ja nicht, wie angenommen, von einer einfachen Theilung der Basis die Rede sein, sondern das Wasser wird stets mitreagiren, und es wird das Problem der Bildung von Doppelsalzen in der Form saurer Salze auf Grundlage der (von mir nachgewiesenen) Restenergieen basischer Natur in den Neutralsalzen nicht aus der Berechnung fernzuhalten sein und für diese grosse Bedeutung erlangen. Ist nun auch die Aviditätsberechnung für das Berthollet'sche Problem ohne Werth, so sind doch die auf diesem Wege gefundenen Uebereinstimmungen zwischen den thermischen und volumischen Wirkungen von allergrösster Bedeutung für die Wissenschaft, wie sie auch einen unumstösslichen Beweis liefern für die Richtigkeit der Auffassung wässriger Lösungen als chemische Verbindungen und für die Theorie der Restenergieen.

Wie oben erwähnt, haben Thomsen und Ostwald bei ihren Berechnungen dieselbe Formel benutzt. Ihre Resultate stimmten überein. Es folgt hieraus, dass die thermische Formel mit genau denselben Fehlern behaftet sein muss, welche oben bei der volumischen nachgewiesen wurden. Die Wärmetönung bei der Reaction $\text{SO}_3 \text{ Aq}, \text{Na}_2\text{O Aq}$, die gleich 31378^c gefunden wurde, ist daher gleich:



Von diesen Grössen sind alle bekannt, bis auf das letzte Glied. Setzt man die Werthe ein, so ergibt sich:

$$31378^{\circ} = 39165^{\circ} + 55500^{\circ} \div 460 \div (\text{SO}_3, \text{Na}_2\text{O})$$

$$\text{oder: } (\text{SO}_3, \text{Na}_2\text{O}) = 62831^{\circ}$$

und nicht, wie Thomsen, ohne Rücksicht zu nehmen auf die durch die Reaction stattfindende Doppelzersetzung gefunden, 125590°.

Ist diese Betrachtung und die daraus folgende Berechnung richtig, so stehen wir vor der Umrechnung eines grossen Theils des vorliegenden thermischen Materials. Es dürfte indessen wohl begründeter Zweifel dagegen erhoben werden können, dass die gefundene Zahl ganz und gar von allen Fehlern befreit sei. Wir wissen nämlich in Bezug auf das nächstletzte Glied in der Formel, $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S, Aq.}^{1)}$ dass dessen Wärmetönung eine Differenz ist, indem das Sulfat sich mit den ersten 10 Molekülen Wasser — und vielleicht mit mehr — unter Wärmeentwicklung verbindet, während eine grössere Wasserzufuhr Wärmezuschuss erfordert. Es findet diese Erscheinung ihre Erklärung in der grossen alkalischen Restenergie des neutralen Salzes; aber wir wissen nicht, ob die wärmeverbrauchenden Restenergieen identisch sind mit denjenigen, welche in den wässrigen Lösungen von Na_2O sich durch Wärmeverbrauch äussern, oder ob nicht die Schwefelsäure an dieser Seite der Energie etwas geändert hat. Es kann gleichfalls in Frage kommen, ob das rechte Maass der durch die Reaction ausgeführten chemischen Arbeit durch die Summe der beiden Wärmetönungen, der positiven plus der negativen, und nicht etwa durch die Differenz derselben gegeben sei. Es werden unleugbar bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck viele chemische Verbindungen gebildet unter Wärmeverbrauch, und in solchen Fällen muss ja die negative Wärmetönung das Maass der chemischen Arbeit sein; mit aller Wahrscheinlichkeit haben wir daher auch bei der oben besprochenen Reaction sie dafür anzusehen. Die Volumecontractionen beweisen, dass eine chemische Arbeit vollzogen ist; es kann daher das Maass dieser Arbeit in negativer Wärme nicht ausser Acht gelassen werden. Jedenfalls liegen die gefundenen Abweichungen zwischen Thomsen's und Ostwald's Aviditätszahlen darin, dass die Reaction verschiedenartig gemessen wird, bei Thomsen als Differenz, bei Ostwald als Summe.

Bei der Thomsen'schen Aviditätsformel ist weiterhin der Umstand von grossem wissenschaftlichen Interesse, dass, wie bereits oben erwähnt, innerhalb derjenigen Basen, die in wässriger Lösung constante Neutralisationswärme gegen Schwefelsäure und Salpetersäure zeigen, die einzig variable Grösse die Reaction



ist. Man fragt hier unwillkürlich, wie die Einwirkung von Schwefelsäure in wässriger Lösung auf das neutrale Sulfat der entsprechenden

Basis in wässriger Lösung bestimmend sein könne für das Aviditätsverhältniss zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure. Die Reaction erhält hierdurch ein ganz besonderes Interesse, das dadurch nicht abgewiesen werden kann, dass man ihr die sie begleitende Wärmetönung als physikalische Erklärung beilegt. Die Erklärung muss, wie in »Studien« p. 19 ff. erwähnt wurde, in der bei der Reaction auftretenden Volumänderung zu suchen sein. Die Reaction zeigt die Bildung eines sauren Doppelsalzes auf Grundlage der im neutralen Sulfat noch existierenden alkalischen Restenergie. Es bestimmt also in Thomsen's Berechnung die Grösse der Restenergie das Aviditätsverhältniss zwischen der Salpetersäure und der Schwefelsäure, und dieser Umstand berechtigt vollauf die früher aufgeworfene Frage nach dem Wirkungsumfang des von Thomsen gefundenen Aviditätsbruchs.

Sollte noch irgend ein Zweifel an der Berechtigung der Annahme von Restenergieen in neutralen Salzen aufkommen können, so liefern einige von H. Trey in Riga gemachten Untersuchungen über den Einfluss einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Methylacetats durch Salz- und Schwefelsäure eine wichtige Stütze derselben.

Trey findet, dass die Haloidsalze die katalytische (chemische) Wirkung der Salzsäure nach folgendem Verhältniss vergrössern:

| | | | | | | |
|-------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| KCl | NaCl | BaCl ₂ | LiCl ₂ | SrCl ₂ | CaCl ₂ | MgCl ₂ |
| 1.121 | 1.199 | 1.205 | 1.240 | 1.246 | 1.251 | 1.304 |

während die neutralen Sulfate die Wirkung nach folgendem Verhältniss vermindern:

| | | | | |
|--|---|---|---|--|
| 0,5 H ₂ SO ₄ in 1 Liter | 0,5 H ₂ SO ₄ + 0,5 MgSO ₄ | 0,5 H ₂ SO ₄ + 0,5 LiSO ₄ | 0,5 H ₂ SO ₄ + 0,5 Na ₂ SO ₄ | 0,5 H ₂ SO ₄ + 0,5 K ₂ SO ₄ |
| 1.00 | 0.787 | 0.620 | 0.1579 | 0.530 |

Da die Salzsäure eine einbasische Säure ist und sich thermisch wie Salpetersäure verhält, so darf man füglich die Restenergieen der genannten Haloidsalze, welche durch das Bestreben charakterisirt sind, mit anderen, vermuthlich basischen, Chlorverbindungen sich zu vereinigen, und jedenfalls auch Contraction in der wässrigen Lösung zeigen, ebenso wie diejenigen der Nitrate, für sauer ansehen. Man hat hier eine Erklärung der vermehrten Wirkung bei dem Hinzufügen der Haloidverbindung zur Salzsäure. Den Restenergieen der neutralen Sulfate dagegen muss ein absolut alkalischer Charakter zugestanden werden, weshalb sie der Wirkung der Schwefelsäure entgegenstreben. Die Reihenfolge ist nicht ganz diejenige, welche für die Grösse der Restenergieen gefunden wurde; allein hier können leicht andere Factoren, wie z. B. der thermische, positive oder negative Werth derselben Bedeutung erlangen. Trey theilt weiter mit, dass vermehrte Verdünnung die Wirkung herabsetzt, was sehr gut mit der dem Wasser beigelegten chemischen Wirkung übereinstimmt.

Nicht in die Aviditätsformel aufgenommen — weil die Wirkung zu gering ist — ist die Reaction ($\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6$). Aber das Factum, dass zwei neutrale Salze mit derselben Basis in ihrer wässrigen Lösung eine chemische Wirkung auf einander auszuüben vermögen, ist von allergrösster Wichtigkeit. Ich habe durch mehrere Versuche nachgewiesen, dass bei Salzen mit verschiedener Restenergie, wie in unserem Falle — für Na_2SO_4 eine alkalische, für $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6$ eine saure — immer eine volumische Veränderung eintritt, während solche mit gleichartiger Restenergie in wässriger Lösung nicht auf einander reagiren.

Als Resultate der vorstehenden Entwicklung ergibt sich:

1. Das Thomsen's und Ostwald's Aviditätsberechnungen falsch sind, weil keiner der beiden Forscher mit dem Wasser als einem in wässriger Lösung mitwirkenden Factor gerechnet hat.

2. Die Uebereinstimmung zwischen Thomsen's und Ostwald's Arbeiten beweisen:

a) dass die wässrigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen als chemische Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen anzusehen sind,

b) die Richtigkeit der Theorie der Restenergieen in neutralen Salzen.

3. Alle nicht auf der unter 2 aufgestellten Grundlage berechneten thermischen Data sind falsch und können nicht als das Maass der vollzogenen chemischen Arbeit angesehen werden.

Kopenhagen, im Januar 1887.

121. J. W. Brühl: Ueber Hrn. Julius Thomsen's sogenannte Theorie der Bildungswärme organischer Körper.

(Eingegangen am 28. Febr.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In einer vor Kurzem in Liebig's Annalen erschienenen Abhandlung¹⁾ habe ich gelegentlich darauf aufmerksam gemacht, dass die von Hrn. J. Thomsen aus seiner thermochemischen Theorie geschöpften Argumente gegen die Kekulé'sche Benzolformel nicht stichhaltig seien, indem diese Theorie in zahlreichen Fällen zu Resultaten führt, die mit der chemischen Erfahrung in vollständigem Widerspruch stehen. Hr. Thomsen hält indessen mit grosser Beharrlichkeit an der Ansicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 68.

fest, dass die Gegenwart von neun einfachen Bindungen im Benzol durch das calorische Verhalten dieser Verbindung, bzw. seine Theorie, bewiesen werde. Zur Stütze seiner Anschauung hat er letzthin erst¹⁾ einen längst vorgebrachten geometrischen Ausdruck für die Benzolmolekel, nämlich die von Richard Meyer²⁾ und Anderen discutirte Octaëderformel, als etwas Neues vorgeführt. Unter solchen Umständen ist es doch wohl endlich nothwendig ausdrücklich nachzuweisen, dass die sogenannte Theorie der Bildungswärme, wie sie jetzt vorliegt, derartige Fragen über die chemische Constitution überhaupt nicht zu lösen im Stande ist. Eine eingehende Kritik der Grundlagen und der Resultate dieser zuerst in den »Berichten«³⁾ und im »Journal für praktische Chemie«⁴⁾ entwickelten, später im 4. Bande der »Thermochemischen Untersuchungen« in ausgedehnterer Weise behandelten Theorie lasse ich daher gegenwärtig im erwähnten Journal erscheinen⁵⁾. Diejenigen, welche diesem Gegenstande ein specielleres Interesse widmen, werden dort eine, wie ich glaube, erschöpfende Darstellung finden. Da die Sache indessen auch weitere Kreise, namentlich die Vertreter der organischen Chemie interessiren dürfte, so halte ich es für nützlich, einen kurzen Auszug jener ausführlichen Besprechung in diesen Berichten zu publiciren.

Auf eine kritische Würdigung der Grundlagen, auf welchen die Thomsen'sche Theorie aufgebaut ist, wie es in der erwähnten Abhandlung geschah, kann ich mich hier des beschränkten Raumes halber nicht einlassen, werde mich vielmehr damit begnügen, einige der theoretischen Resultate, die, wie ich mich vielfach zu überzeugen Gelegenheit hatte, sehr wenig bekannt geworden sind, zu besprechen. Es wird dies übrigens auch hinreichen, um sich ein Urtheil über den Werth des fraglichen Gegenstandes für die chemische Forschung zu bilden.

Nach Thomsen's Theorie soll bekanntlich die sogenannte doppelte und die einfache Bindung der Kohlenstoffatome die gleiche Wärmeentwicklung bewirken und es soll ferner dadurch möglich sein, die Anzahl der befriedigten Kohlenstoffvalenzen eines Körpers aus seiner Verbrennungs- bzw. Bildungswärme zu ermitteln. Wie wenig diese Theorie die verschiedenen Erscheinungen in der organischen Chemie zu umfassen geeignet ist, zeigt sich schon bei den einfachsten binären Verbindungen, den Kohlenwasserstoffen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2944.

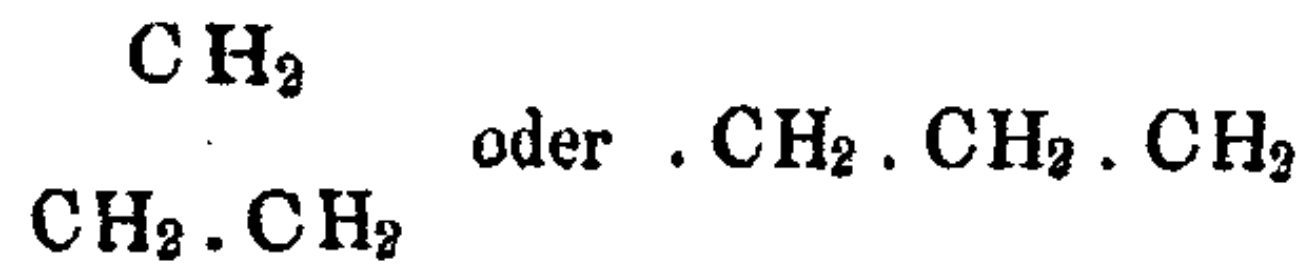
²⁾ Diese Berichte XV, 1823.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1321.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 23, 156

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 181 und 209.

Das von August Freund in Lemberg entdeckte Trimethylen kann nur eine der Formeln



besitzen. Nach der ersteren wären sechs Affinitäten des Kohlenstoffs durch Kohlenstoffbindungen befriedigt, nach der zweiten aber nur vier, wie im isomeren Propylen:



Wäre die zweite Trimethylenformel die richtige, so müsste die Bildungswärme des Körpers identisch sein mit derjenigen des Propylens, ist dagegen ein geschlossener Ring vorhanden, so sollte die Bildungswärme um 14200° grösser sein. Keines dieser theoretischen Postulate wird durch die Beobachtung befriedigt. Denn das Trimethylen besitzt in Wirklichkeit eine Bildungswärme, die weder gleich ist derjenigen des Propylens, noch auch um 14200° grösser, sondern um 6690° kleiner — ein mit der Theorie in völligem Widerspruch stehendes Resultat.

Die Bildungswärme der Carbinolgruppe C . O . H der Alkohole leitet Hr. Thomsen nach einem hier nicht zu erörternden Verfahren ab. Er erhält annähernd gleiche Werthe bei den Alkoholen des Methyls, Aethyls, Propyls, Isobutyls, Isoamyls, Allyls und Phenyls. Andere, aber unter sich wieder nahe übereinstimmende Zahlen geben die Alkohole des Isopropyls, Propargyls, Aethylens und das Dimethyläthylcarbinol. Hieraus wird der Schluss gezogen, dass die letzteren vier Verbindungen eine gleichartige und von der Constitution der vorigen abweichende Structur besitzen. Einen wieder gänzlich verschiedenen Werth ergiebt das Trimethylcarbinol. Dem Chemiker dürfte es nun wohl etwas räthselhaft erscheinen, dass diese Verbindung und das Dimethyläthylcarbinol grundsätzlich verschieden, die letztere aber mit Isopropyl-, Propargyl- und Aethylenalkohol typisch gleichartig sein sollen. Nicht minder überraschend ist es, dass Allylalkohol und die, gleichfalls sämmtlich primären, Fettalkohole der ersten Gruppe chemisch nahe verwandt sein sollen mit Phenol. Sollte dies etwa darauf hindeuten, dass Phenol ein primärer Alkohol sei?

Für die Gruppe C . O . C findet Hr. Thomsen bei sieben Aethern meist befriedigend übereinstimmende Wärmetönungen, bei Methylal, Trimethylorthoameisensäureäther, CH(OCH₃)₃, und Aethylenoxyd ergeben sich dagegen unzulässige Differenzen, wenn die gebräuchlichen Constitutionsformeln der Berechnung der theoretischen Werthe zu Grunde gelegt werden. Dagegen verschwindet die Abweichung, wenn man annimmt, dass im Methylal eine und im Orthoameisenäther zwei

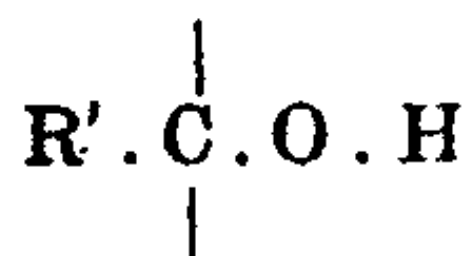
Hydroxylgruppen vorhanden sind, das Aethylenoxyd aber nach der Formel



constituirt ist. Ueber die Berechtigung der für die beiden erstgenannten Körper aufgestellten Hypothese will ich gar nicht reden und betreffs des Aethylenoxyds mir nur die Bemerkung erlauben, dass dieser Körper bekanntlich schon durch Mischen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Aethylenglycol übergeht. Nach Thomsen's Auffassung müsste also hierdurch eine Kohlenstoffsynthese bewirkt werden.

Sehr merkwürdig sind die Resultate, zu denen Hr. Thomsen für die Aldehyde gelangt. Legt man diesen Verbindungen die üblichen Constitutionsformeln bei und berechnet demnach die Bildungswärme der Carbonylgruppe $\text{C}:\text{O}$, so zeigt sich, dass derselben ein Werth zukommt, der von demjenigen etwas abweicht, welcher sich bei den Ketonen ergibt. Es wird nun, ohne irgend welche Begründung, angenommen, dass der Carbonylgruppe stets eine genau gleiche Bildungswärme zukommt, also z. B. auch bei den Säuren genau dieselbe wie bei den Ketonen. Da sich nun bei den Aldehyden ein, obwohl nur sehr wenig, abweichender Werth ergibt, so wird die Gegenwart des Carbonyls in diesen Körpern in Abrede gestellt.

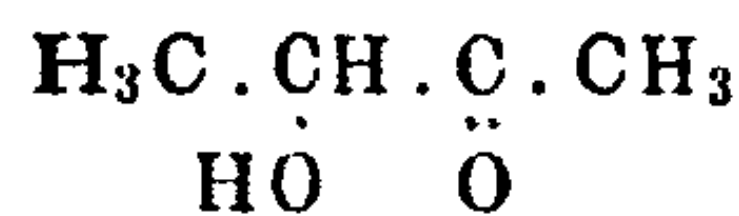
Zieht man nun den bei den Ketonen gefundenen Werth für die Gruppe $\text{O}:\text{C}$ von der Wärmetönung des Carboxyls $\text{O}:\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ der Säuren ab, so bleibt als Bildungswärme des Restes $\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ 65560 c. Ein nahezu identischer Werth ergibt sich aber (wohl zufälliger Weise) wenn man bei den drei untersuchten Aldehyden von der totalen Bildungswärme den auf den Kohlenwasserstoffest R kommenden Betrag subtrahirt. Hieraus wird nun die interessante Folgerung gezogen, dass die mit dem Rest R verbundene Gruppe (COH) der Aldehyde in derselben Weise, wie bei den Säuren constituirt sei, also $\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ und die Aldehyde werden demgemäss als ungesättigte Carbinolverbindungen von der Form



ausgegeben. Auch hier halte ich einen Commentar für überflüssig.

Die Erscheinung, dass ein- und demselben Atomcomplex keineswegs immer gleiche Bildungswärme zukommt, wiederholt sich indessen auch bei den Estern. Für die Gruppe $\text{O}:\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}$ derselben ergeben sich bei fünf Estern der Fettsäuren nahe übereinstimmende Werthe, bei vier anderen aber beträchtliche, zum Theil sehr beträchtliche Abweichungen. Diese vermeintliche Anomalie erklärt und beseitigt Hr. Thomsen wieder in der bekannten Weise: er ändert die Constitutions-

formeln, sodass dann Uebereinstimmung stattfindet. Dem Aethylaceta wird zu diesem Zwecke die Formel



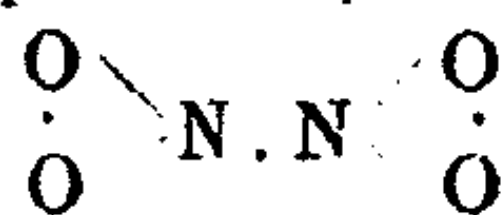
zuertheilt.

Bei der Berechnung wird hier noch die ganz willkürliche Annahme gemacht, dass der Carbinolgruppe C.O.H in diesem Körper dieselbe Wärmetönung wie bei den Aldehyden zukomme, obwohl doch die für diese Verbindungen gewählte Constitutionsformel wesentlich verschieden ist.

Die bemerkenswerthe Elasticität der fraglichen Theorie tritt am augenfälligsten bei den Stickstoffverbindungen hervor. Um die Wärmetönung für die Bindung zwischen dem Stickstoff und anderweitigen Atomen zu ermitteln, muss zunächst die Bindungswärme für die Molekel des freien Stickstoffs abgeleitet werden. Zu diesem Zwecke wird eine Reihe von Hypothesen erdacht. Zunächst wird angenommen, dass die Atome in der Stickstoffmolekel nur mit je einer Affinität gebunden seien; entsprechend der Formel



wäre also der Stickstoff als ungesättigter Körper zu betrachten. Dann wird die nicht weniger merkwürdige Annahme gemacht, dass die bisher unbekannte Bildungs- oder Dissociationswärme der Stickstoffmolekel gleich sei der durch Berthelot und Boltzmann bestimmten Dissociationswärme der Untersalpetersäure, welcher die Formel



zugeschrieben wird, indem in beiden Fällen die Stickstoffatome nur mit je einer Valenz an einander gebunden seien.

Hierzu möchte ich mir nur die Bemerkung gestatten, dass die Untersalpetersäure sich bekanntlich theilweise schon bei Zimmertemperatur und vollständig bei 150° dissociirt, während bei freiem Stickstoff selbst bei intensivster Weissgluth nicht die Spur einer Spaltung bemerkbar ist. Unter so bewandten Umständen erscheint die Annahme, dass die Dissociationswärmen der Stickstoff- und der Untersalpetersäuremolekel identisch seien, dass also in beiden Fällen eine gleich starke gegenseitige Anziehung der Stickstoffatome stattfindet, nicht eben ganz unbedenklich.

Auf Grund der hier erwähnten Hypothesen wird dann die Wärmetönung für die Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff abgeleitet. Es wird demnach unter anderem gefolgert, dass die Affinität des Stickstoffs zum Sauerstoff äusserst klein oder gleich Null sei. Manchen dürfte es da wohl überraschen, dass sich das Stickoxyd mit so ausgesprochener Begierde des Sauerstoffs bemächtigt, wo es desselben nur habhaft werden kann.

Um die Bildungswärme der einfachen, doppelten und dreifachen Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff zu ermitteln, werden im Ganzen vier Beobachtungen benutzt, indem gleichzeitig die nicht weiter begründete Annahme gemacht wird, dass die Cyanwasserstoffsäure nach der Formel $H.C.N$, das Cyan nach der Formel $C:N.N:C$ constituirt sei, während dem Aceto- und Propionitril die gebräuchlichen Constitutionsausdrücke belassen werden.

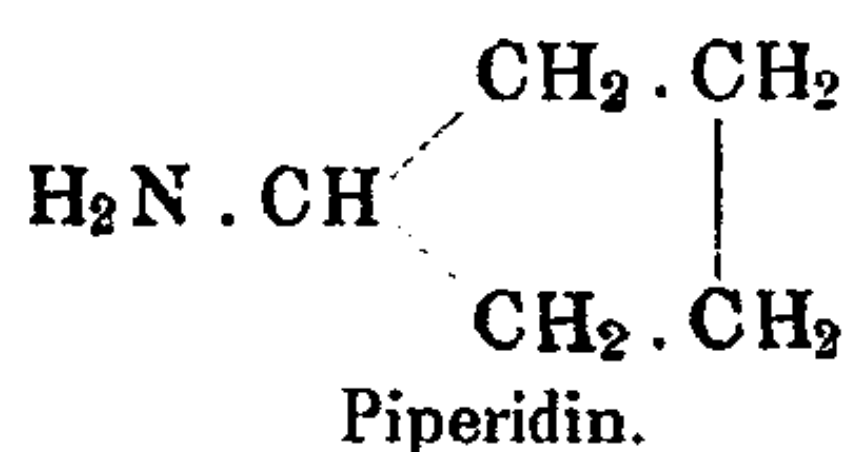
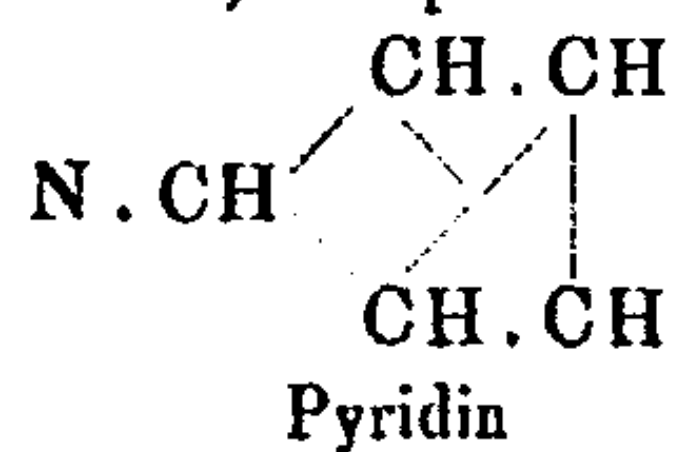
Dass bei Anwendung der auf solche Grundlagen gestellten calorischen Constanten sich zahlreiche Conflicte zwischen Theorie und chemischer Erfahrung ergeben, möchte wohl nicht sehr überraschen. Indessen werden alle Schwierigkeiten behoben, indem wieder die Constitutionformeln in zweckmässiger Weise abgeändert werden. So wird die bisherige Ansicht, dass das Methylamin und die Mehrzahl der übrigen Amine als substituirte Ammoniake zu betrachten seien, verworfen und diese Körper als Abkömmlinge des hypothetischen NH_3 betrachtet, z. B.



Die organischen Ammoniumverbindungen wären dann Derivate siebenwerthigen Stickstoffs, z. B. das Teträthylammonjodid



Das Pyridin dagegen ergibt nur dann eine Uebereinstimmung mit der Theorie, wenn es als Verbindung einwerthigen Stickstoffs, das Piperidin aber, wenn es als wahres substituirtes Ammoniak aufgefasst wird, entsprechend den Formeln



Hr. Thomsen sagt betreffs des letzteren Körpers: »Das Piperidin wird oft als secundäre Basis angenommen, da aber sowohl ein Dimethylpiperidin als Trimethylpiperidiumjodid existirt, darf man wohl annehmen, dass Piperidin die Atomgruppe NH_2 enthält.« Er ist also der Ansicht, dass das sogenannte Dimethylpiperidin zu Piperidin in derselben Beziehung steht, wie etwa Dimethylanilin zu Anilin.

Auf eine weitere Analyse der Thomsen'schen Speculationen gehe ich hier nicht mehr ein. Denn das Angeführte wird genügen, um über die Beschaffenheit derselben ein Urtheil zu gewinnen. Ich stelle es dem Ermessen der Fachgenossen anheim, ob eine zu solchen Ergebnissen führende Theorie geeignet ist die Frage zu entscheiden, welche Constitution dem Benzol zukomme und überhaupt für chemische Zwecke brauchbar ist.

Freiburg i. B., im Februar 1887.

122. Wilhelm Kaimann: Neue Methode zur Titerstellung von Jodlösungen und maassanalytischen Bestimmung von schwefligsaurem neben unterschwefligsaurem Salz.

(Eingegangen am 3. März.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Berichten¹⁾ eine Methode zur Titerstellung von Jodlösungen bekannt gegeben, welche auf der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod und Titiren der entstandenen Jodwasserstoffsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator beruht.

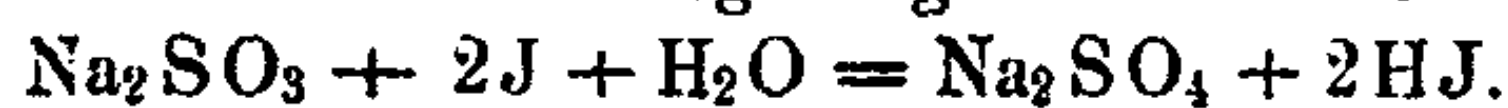
Wie ich in Erfahrung gebracht habe, ist diese Methode seither in vielen, namentlich technischen Laboratorien in Anwendung, was selbe ihrer raschen und leichten Ausführbarkeit nebst genügender Genauigkeit verdankt.

Diesen Vortheilen stehen aber auch Nachteile gegenüber und zwar

1. das Arbeiten mit Schwefelwasserstoffgas;
2. der Umstand, dass durch den milchig ausgeschiedenen Schwefel die Erkennung des Endpunktes bei der Titirung erschwert ist, und
3. dass bei nicht genügender Verdünnung der sich ausscheidende Schwefel etwas Jod in sich einschliesst und dadurch die Resultate zu niedrig ausfallen können.

Es ist mir gelungen durch eine Modification in meinem Verfahren alle drei genannten Nachteile desselben zu eliminiren, ohne die Vortheile »rasche und leichte Ausführung bei genügendem Genauigkeitsgrade« zu vermindern.

Meinem neuen Verfahren liegt folgender Process zu Grunde:



Die Ausführung ist leicht verständlich.

Von der zu titirenden Jodlösung wird ein gemessenes Volumen in ein Becherglas gebracht und nun von einer Natriumsulfitlösung, deren Gehalt ganz gleichgiltig ist, so lange aus einer Bürette zufließen gelassen, bis eben eine Entfärbung eintritt.

Man versetzt sodann mit etwas Methylorange und titirt mit einer nicht über $\frac{1}{10}$ normalen Lauge bis zur Gelbfärbung.

Durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Lauge mit dem auf Jod bezogenen Titer derselben erfährt man die in der Lösung enthalten gewesene Jodmenge.

Ich benutzte zu den später angegebenen Beleganalysen käufliches, krystallisirtes Natriumsulfit von Kahlbaum und löste circa 15 g in in einem Liter Wasser auf.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 728.

Ein Gehalt des Natriumsulfits an Sulfat ist natürlich ganz ohne Belang, das Sulfat muss nur frei sein von Bisulfat und kohlensaurem Natron.

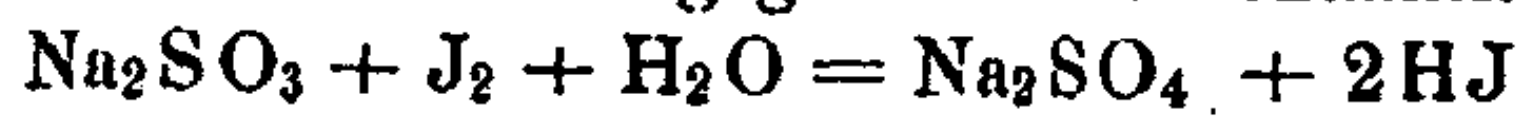
Beleganalysen.

Eine Jodlösung, welche im Cubikcentimeter 0.008483 g Jod enthielt, wurde nach der neuen Methode titirt und folgende Resultate erhalten:

| Jodlösung ccm | Lauge ccm ¹⁾ | entsprechend Jod g | In 1 ccm Jodlösung Jod g |
|------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 20 | 14.65 | 0.016928 | 0.008464 |
| 30 | 22.05 | 0.025476 | 0.008492 |
| 40 | 29.4 | 0.033972 | 0.008493 |
| 40 | 29.4 | 0.033972 | 0.008493 |

Es lag der Gedanke nahe, dieselbe Methode zur maassanalytischen Bestimmung von schwefligsaurem neben unterschwefligsaurem Salze zu benutzen, und wurden meine Erwartungen auch in dieser Hinsicht erfüllt.

Das Verhalten dieser Salze gegen Jod ist bekanntlich folgendes:



In einem Falle wird Jodwasserstoffsäure frei, im anderen nicht.

Die Bestimmungsmethode ist folgende:

In ein gemessenes Volumen einer titirten Jodlösung wird aus einer Bürette von der zu untersuchenden Lösung (hat man einen festen Körper, so löst man denselben auf ein bestimmtes Volumen auf) so lange zufließen gelassen, bis eben eben eine Entfärbung eintritt. Sodann wird mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit der nicht über $\frac{1}{10}$ normalen Lauge die Jodwasserstoffsäure bis zur deutlichen Gelbfärbung²⁾ der Flüssigkeit titirt.

Die der Lauge äquivalente Jodmenge entspricht dem schwefligsauren Salze, und indem man sie von der Gesamtjodmenge abzieht, erhält man jene Jodmenge, welche dem unterschwefligsauren Salze entspricht.

Rechnet man nun vom genommenen Theil der zu untersuchenden Flüssigkeit auf das ganze Volumen um, so ergibt sich der Gehalt derselben an schwefligsaurem resp. unterschwefligsaurem Salze von selbst und kann eventuell auch in Gewichtsprocenten ausgedrückt werden.

Die Rechnung wird natürlich durch Anwendung von Normallösungen sehr vereinfacht, und würde ich hierzu eine $\frac{1}{20}$ normale Jodlösung und $\frac{1}{10}$ normale Lauge empfehlen.

¹⁾ 1 ccm Lauge = 0.011555 g Jod.

²⁾ Ich mache darauf aufmerksam, dass der Farbenumschlag von röthlich gelb in reines gelb ist.

Ich beabsichtige, diese Methode zur Untersuchung der Sodarohlaugen, ferner der bei der Schwefelregenerierung aus den Sodarückständen erhaltenen Laugen, in welchen stets auch Sulfide enthalten sind, auszubilden und hierüber in einer technischen Fachzeitschrift Mittheilung zu machen.

Nachstehend erlaube ich mir die Beleganalysen anzuführen.

| In 100 ccm der Lösung sind enthalten | | Pro 40 ccm Jodlösung ¹⁾ wurden gebraucht | | Pro 100 ccm der Lösung gebrauchtes Jod | Dem in 100 ccm der Lösung enthaltenen Na_2SO_3 sind äquivalent. Jod | Somit entsprechen dem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Jod | Na_2SO_3 | | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|---|---------------------|--|---|---|--------------------------|----------|-----------------------------------|----------|
| Na_2SO_3 | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Lösung | Lauge ²⁾ | g | g | g | berechnet | gefunden | berechnet | gefunden |
| g | g | ccm | ccm | g | g | g | pCt. | pCt. | pCt. | pCt. |
| 0.05061 | 1.36809 | 28.2 | 2.3 | 1.203264 | 0.094242 | 1.109022 | 3.57 | 3.29 | 96.43 | 97.25 |
| 0.29972 | 0.76005 | 28.04 | 14.48 | 1.210128 | 0.596707 | 0.613421 | 28.28 | 27.96 | 71.72 | 72.01 |
| 0.62807 | 0.76005 | 17.9 | 19.9 | 1.895642 | 1.284606 | 0.611036 | 45.24 | 45.90 | 54.75 | 54.76 |
| 0.95638 | 0.76005 | 13.45 | 22.4 | 2.522825 | 1.324401 | 0.598424 | 55.72 | 55.61 | 44.28 | 43.37 |
| 2.24432 | 0.30402 | 7.2 | 27.9 | 4.712778 | 4.477562 | 0.235216 | 88.07 | 87.16 | 11.93 | 11.48 |

¹⁾ 1 ccm Jodlösung = 0.008483 g Jod.

²⁾ 1 ccm Lauge = 0.011555 g Jod.

Nach Schluss der vorliegenden Arbeit habe ich gefunden, dass Pisani¹⁾ eine Methode zur Bestimmung der freien und gebundenen schwefligen Säure neben Schwefelsäure angegeben hat, welche auf der Titrirung mit Jod und nachherigen Titrirung mit Natronlauge beruht, wo man mithin ebenfalls die entstandene Jodwasserstoffsäure titrirt²⁾.

Obwohl Pisani einen ganz anderen Zweck verfolgte als durch die vorliegende Arbeit angestrebt wird, so möchte ich doch wegen der principiellen Aehnlichkeit beider Methoden auf die Arbeit Pisani's hinweisen.

Bielitz, im Februar 1887.

Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

123. **Otto N. Witt: Ueber eine neue Bildungsweise der Azine.**
(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 10. Januar.)

So einfach und glatt die Entstehung und Darstellung der complicirteren, vom Benzil und Phenanthrenchinon, sowie vom Isatin abstammenden Azine ist, so mühsam ist die Beschaffung grösserer Mengen der einfacheren Repräsentanten dieser interessanten Körperklasse. Abgesehen von dem Umstande, dass nur die verschiedenen, nicht allzu leicht zu beschaffenden Orthodiamine als Ausgangsmaterial der bis jetzt bekannten Darstellungsweisen dienen, leiden diese letzteren meist auch noch an dem Uebelstande sehr schlechter Ausbeuten. Von den beiden in der Naphtalinreihe anwendbaren Methoden liefert die ältere, von Hinsberg³⁾ angegebene, auf der Einwirkung von β -Naphtochinon beruhende, nur sehr kärgliche, die zweite, von mir ausgearbeitete (gemeinsame Oxydation des Diamins mit β -Naphtol) keineswegs befriedigende Resultate. Ich habe mich daher seit längerer Zeit bemüht, eine einfache und glatte Darstellungsmethode aufzufinden. Zu einer solchen schienen mir die leicht zugänglichen, vom β -Naphtylamin abgeleiteten secundären Basen ein vorzügliches Ausgangsmaterial zu bilden. In der That lassen sich dieselben auf verschiedene Weise in Azine überführen, am einfachsten jedoch durch eine Reaction, welche ich bereits im Jahre 1882 beobachtet hatte, ohne indessen dieselbe damals weiter zu verfolgen.

¹⁾ Chem. Centralbl. 1881, 412.

²⁾ Beleganalysen wurden keine angegeben.

³⁾ Hinsberg, Diese Berichte XVIII, 1228.

Die von diesen secundären Aminen abstammenden Azofarbstoffe nämlich, mit deren Untersuchung ich mich damals beschäftigte, besitzen ausnahmslos die Eigenthümlichkeit, beim Kochen mit verdünnten Säuren sich zu zersetzen. Die dabei entstehenden gelben Flüssigkeiten enthalten nach beendeter Reaction einestheils das bei der Darstellung des Azofarbstoffes in Form einer Diazoverbindung zur Anwendung gekommene Amin, andertheils den der angewandten Secundärbase entsprechenden Azinkörper.

Die genannten Azokörper sind ausnahmslos schöne Farbstoffe. Die von mir 1882 dargestellten Glieder dieser Reihe beschränkten sich auf die Einwirkungsproducte der Diazobenzol- und Diazotoluolsulfonsäuren, auf Phenyl-, Toly- und Xylyl- β -Naphthylamin. Dieselben sind prachtvolle, färbekräftige, ponceaurothe Farbstoffe, deren Nuance mit steigendem Moleculargewichte gelblicher wird, einer Gesetzmässigkeit folgend, welche ich für alle secundären Amidoazokörper bestätigt gefunden habe. Trotz ihrer Schönheit sind diese Farbstoffe niemals in den Handel gekommen, da sie ausserordentlich lichtempfindlich sind. Namentlich durch directes Sonnenlicht werden sie ungemein rasch unter Gelbfärbung zersetzt, wie es scheint, unter Bildung der gleichen Producte, welche auch beim Kochen mit Säuren erhalten werden.

Bei meinen Versuchen bin ich von dem einfachsten dieser Körper, dem Sulfobenzol-azo-Phenyl- β -Naphthylamin ausgegangen, und zwar benutzte ich einestheils ein völlig reines Präparat, welches ich aus Phenyl- β -Naphthylamin vom Schmelzpunkt 107.5—108° dargestellt hatte, andertheils ein aus käuflicher Base fabrikmässig bereitetes Product, für dessen Ueberlassung ich Herrn Dr. Leo Gans in Frankfurt a. M. an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

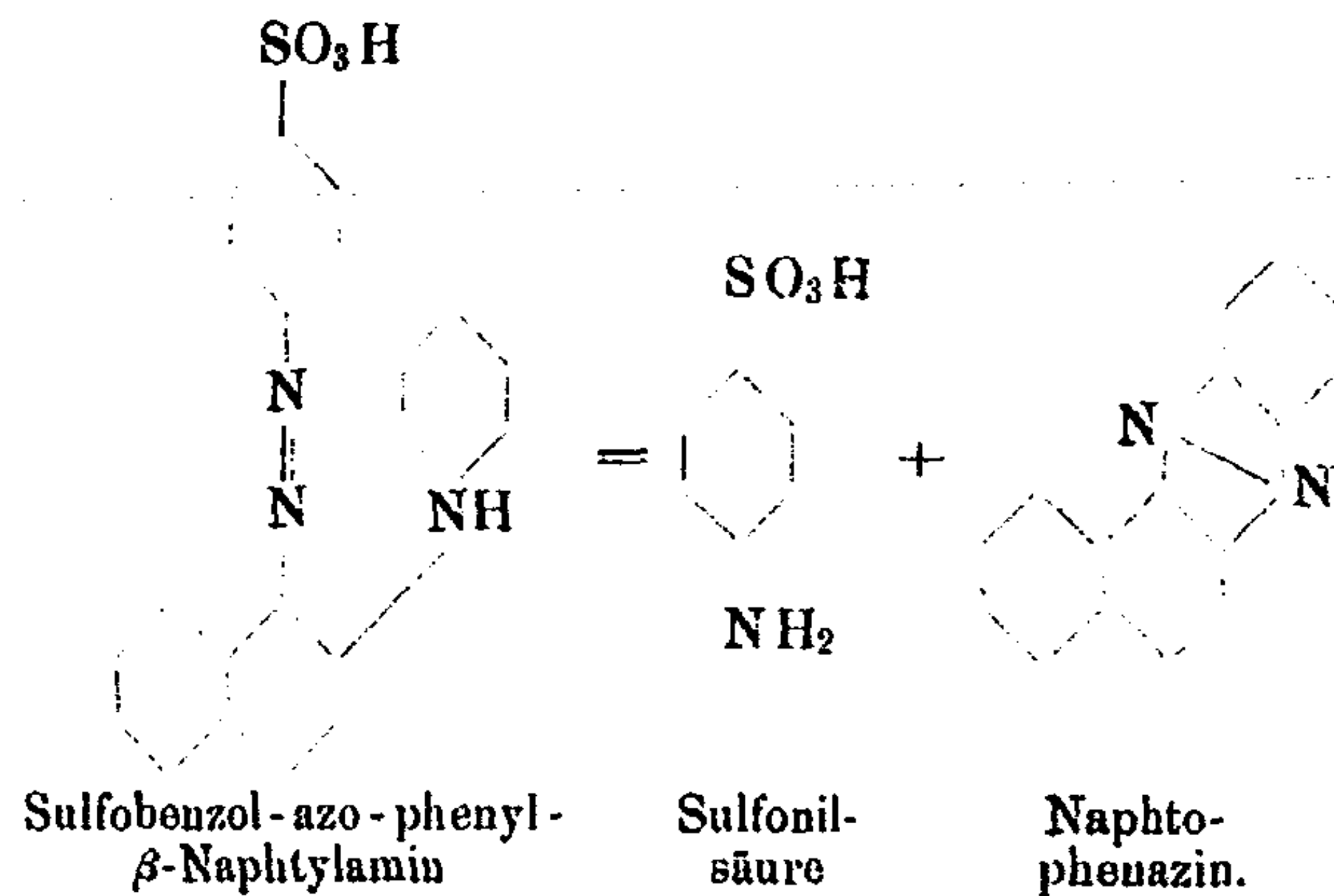
Die Darstellung dieser Farbstoffe geschieht am besten in der Weise, dass 22 g (1 Mol.) Phenyl-naphthylamin in 100 ccm siedendem Eisessig gelöst und auf etwa 50° abgekühlt werden. In diese Lösung trägt man allmählich 18 g (1 Mol.) vollkommen reine, trockne Diazobenzolsulfonsäure ein, dann fügt man 7 g trocknes, reines Kaliumcarbonat in feinem Pulver hinzu. Alsbald bildet sich der Farbstoff und scheidet sich in Form schimmernder, blutrother Nadeln aus, welche abgesaugt, mit Eisessig, Alkohol und Aether nachgewaschen werden und sofort den reinen Farbstoff darstellen.

Derselbe löst sich äusserst leicht in Wasser. Wenn er von löslichen Mineralsalzen frei ist, so zeigen seine Lösungen ein sehr eigenthümliches Verhalten. Selbst in sehr verdünntem Zustande erstarren dieselben in der Kälte zu vollkommen durchsichtigen, rothen Gallerten. Das Calcium- und Baryumsalz des Farbstoffes sind schön krystallisirte, auch in siedendem Wasser völlig unlösliche Niederschläge. Auch das Anilinsalz ist in Wasser unlöslich. Aus den Salzen scheidet

Salzsäure die freie Farbstoffsäure als violettes Gerinnsel ab. Concentrirte Schwefelsäure löst mit kirschrother Farbe.

Versetzt man eine verdünnte, wässrige Lösung des Farbstoffes mit angesäuerter Zinnsalzlösung, so wird dieselbe entfärbt. Aus der farblosen Flüssigkeit krystallisirt salzsaures Phenylorthonaphtylendiamin in schönen weissen, in Wasser fast unlöslichen Nadeln.

Durch mässig verdünnte Mineralsäuren wird der Farbstoff beim Kochen in der bereits angedeuteten Weise gespalten. Die Spaltung verläuft vollkommen quantitativ nach der Gleichung:



Der Versuch wird am Besten in nachfolgender Weise angestellt: 50 g des Farbstoffes werden in 500 ccm siedenden Wassers gelöst; zu der heissen Lösung lässt man unter fortwährendem Umschütteln 125 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzutröpfeln. Es scheidet sich zunächst die freie Farbstoffsäure als theeriges Gerinnsel aus; dasselbe löst sich aber allmählich wieder auf und aus der klar gewordenen, orangefarbenen Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das Sulfat der neuen Azinbase in zinnoberrothen Nadeln, welche abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen und alsdann durch Kochen mit Wasser zersetzt werden, wobei das Azin in weisslichen Krystallen gewonnen wird.

In der vom Robproduct abfiltrirten Mutterlauge findet sich die Gesammtmenge der entstandenen Sulfanilsäure. Beim Eindampfen dieser Lauge scheidet sich die Sulfanilsäure in Form langer Nadeln ab, kann gesammelt und durch ihre bekannten Reactionen identificirt werden.

Bei dem weniger reinen Fabrikspräparat ist eine kleine Modification nothwendig; es gelingt hier nicht, den zunächst abgeschiedenen Theer völlig wieder in Lösung zu bringen. Die Flüssigkeit muss daher filtrirt werden. Das aus derselben krystallisirende Azinsulfat ist dunkel gefärbt und muss durch Kochen mit Natronlauge zersetzt und gleichzeitig von einem in Alkalien löslichen Farbstoff befreit werden. Das

so erhaltene Azin ist dem aus reinem Farbstoff bereitetem gleich, seine Ausbeute aber ist wesentlich geringer, sie beträgt etwa ein Dritteltheil des in Arbeit genommenen Farbstoffs.

Das Azin wird, behufs vollständiger Reinigung destillirt und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt, wobei es sich in prächtigen glänzenden Nadeln und Prismen ausscheidet.

Das Naphtophenazin bildet völlig einheitliche Krystalle von citronengelber Farbe. Dieselben schmelzen bei 142.5° und sublimiren bei etwa 200° in langen flachen Nadeln. Bei einer über der Thermometergrenze liegenden Temperatur versiedet das Naphtophenazin ohne irgend welche Zersetzung. Beim Erstarren des flüssigen Destillats wird der Körper in hohem Grade elektrisch und kann erst nach längerer Zeit ohne Gefahr des Verstäubens gepulvert werden.

Das Naphtophenazin löst sich sehr leicht in heissem, wenig in kaltem Benzol; sehr schwer in Alkohol und Aether.

Die Zusammensetzung des Körpers wurde sowohl an einem aus Benzol krystallisirten und bei 130° getrockneten (A) als auch an einem destillirten Präparat (B) ermittelt:

| Ber. für $C_{18}H_{10}N_2$ | Gefunden | | | | pCt. |
|----------------------------|----------|-------|-------|-------|------|
| | A | | B | | |
| | I. | II. | III. | IV. | |
| C 83.48 | 83.06 | — | 83.01 | — | |
| H 4.35 | 4.78 | — | 4.49 | — | „ |
| N 12.17 | — | 12.39 | — | 12.65 | „ |
| 100.00. | | | | | |

Concentrirte Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, beim Verdünnen wird die Lösung citronengelb, bei sehr starker Verdünnung trübt sie sich unter Abscheidung der freien Base.

Das Naphtophenazin bildet mit Säuren Salze, welche durch Wasser mehr oder weniger rasch zersetzt werden und sich daher der Analyse entziehen. Schon Eisessig löst die Base unter Gelbfärbung, die Mineralsäuren aber liefern wohl krystallisirbare Salze, welche sich durch einen eigenthümlichen Dimorphismus auszeichnen.

Es scheint mir nicht wahrscheinlich, dass die verschiedenen krystallisirenden Salze auch verschiedene Zusammensetzung haben, vielmehr glaube ich die Existenz je zweier Sulfate, Nitrate und Chlorhydrate darauf zurückführen zu müssen, dass sowohl das eine wie das andere Stickstoffatom des asymmetrischen Moleküls dieses Azins fünfwerthig werden und zur Salzbildung Veranlassung geben kann.

1. Sulfate. Je nach der Menge überschüssig zugesetzter Säure lässt sich entweder ein zinnoberrothes Sulfat in büschelig gestellten Nadeln oder ein granatrothes in derben Zwillingsprismen erhalten. Das erstere wird durch Wasser weit leichter zersetzt als das letztere. Beide lösen sich mit orangegelber Farbe in verdünnter Schwefelsäure.

2. Nitrate. Dieselben sind sehr schwer löslich. Das eine derselben bildet eigelbe, das andere ziegelrothe Nadelaggregate. Ihre Bildung ist unabhängig von der Concentration der Säure. Nicht selten finden sie sich gemischt neben einander. Eine solche Krystallisation ist gelb und roth gefleckt.

3. Chlorhydrate. Beim Auflösen des Azins in concentrirter Salzsäure entsteht eine gelbe Lösung, welche bald zu einem Brei rothgelber langer Nadeln erstarrt. Erhitzt man diesen Brei im zugeschmolzenen Rohre auf 150°, so entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich langsam Warzen des zweiten Chlorhydrates abscheiden. Die aus diesen abgeschiedene Base liefert wieder das erste Chlorhydrat.

Alle diese Salze und namentlich die Sulfate lassen sich beliebig oft willkürlich in einander überführen.

Brom in Eisessiglösung wirkt auf Naphtphenazin nicht ein.

Rauchende Salpetersäure liefert ein krystallisirbares Nitroderivat.

Zinnsalz in salzsaurer Lösung liefert violette Nadeln des zugehörigen Hydrokörpers, welcher durch Eisenchlorid in die ursprüngliche Base zurückverwandelt wird. Essigsäureanhydrid verwandelt den Hydrokörper in ein harziges Acetylderivat von weisslich gelber Farbe.

Eine Sulfosäure entsteht aus dem Azin bei Anwendung rauchender Schwefelsäure.

Es schien mir von Interesse, das neue Azin mit den nach den bekannten älteren Methoden darstellbaren Naphtphenazinen zu vergleichen. Das zu diesem Zwecke nöthige Orthophenylendiamin wurde aus Orthonitrophenol nach der schönen Methode von Merz und Ris¹⁾ dargestellt.

Einwirkung von β -Naphtochinon auf Orthophenylendiamin.

Gleiche Moleküle β -Naphtochinon und Orthophenylendiamin wurden in 50 procentiger Essigsäure bei 0° zusammengebracht. Unter Verfärbung der Flüssigkeit entstand ein weisslicher, gelatinöser Niederschlag, welcher gesammelt, gewaschen, getrocknet, destillirt und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Durch die Krystallform des Azins, seinen bei 142° gefundenen Schmelzpunkt, sowie den Dimorphismus seiner Salze wurde dieses Azin mit dem aus Ponceau bereiteten als identisch erkannt.

Gemeinsame Oxydation von Orthophenylendiamin und β -Naphtol.

Durch diese Reaction habe ich²⁾ aus Orthotoluylenphendiamin ein von dem Hinsberg'schen³⁾ Tolunaphtazin verschiedenes Isomeres erhalten,

¹⁾ Merz und Ris, Diese Berichte XIX, 1749.

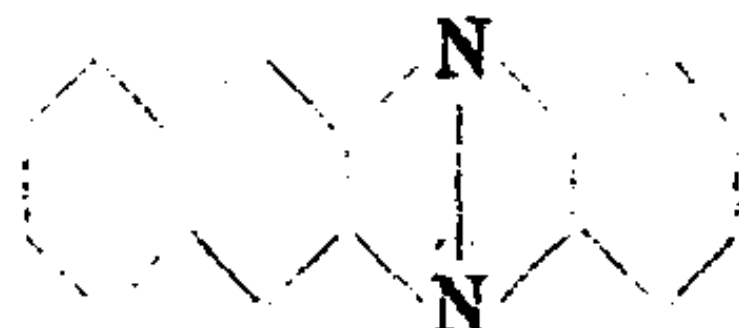
²⁾ Diese Berichte XIX, 914.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1228.

welches ich auf Grund einer in der Tolyreihe nicht ganz einwurfsfreien Erwägung für das β - β -Tolunaphtazin



ansprechen zu dürfen glaubte. War diese Erwägung richtig, dann musste in der gleichen Weise aus Orthophenylendiamin das β - β -Naphtophenazin



erhalten werden.

Der Versuch hat diese Annahme nicht bestätigt. Aus gleichen Molekülen Orthophenylendiamin und β -Naphtol, welche in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium in theoretischer Menge oxydiert wurden, erhielt ich mit guter Ausbeute ein Azin, welches nach der Reinigung durch Krystallisation seines Sulfates, Destillation der aus diesem abgetrennten Base und Krystallisation derselben aus Benzol durch ihre Krystallform, ihren bei 142.5 liegenden Schmelzpunkt und den Dimorphismus sowie die Krystallform ihrer Salze als vollkommen identisch mit dem aus Sulfobenzolazo-Phenyl- β -naphtylamin erhaltenen Naphtophenazin erkannt wurde.

Die durch diesen Befund nothwendig gewordene Revision der isomeren Tolunaphtazine findet sich in der nachfolgenden Abhandlung besprochen.

Die hier beschriebene neue Bildungsweise der Azine aus secundären Amidoazokörpern bietet, abgesehen von der durch sie erleichterten Zugänglichkeit der Azine des Naphtalins, von zwei Gesichtspunkten aus allgemeines Interesse.

Einerseits zeigt sie, dass die Tendenz passender Reagentien zur Bildung des widerstandsfähigen Azinmoleküls eine so grosse ist, dass diese Bildung unter Angriff einer Orthostellung auch dann stattfindet, wenn die sonst mit Vorliebe aufgesuchte Parastellung frei ist, wie im Phenylnaphtylamin. Es findet dadurch der von mir in meiner kürzlich veröffentlichten¹⁾ Hypothese der Saffraninbildung angenommene Angriff des Anilins in der Orthostellung eine neue Analogie.

Andererseits sind diese Versuche ein Beitrag zur Beantwortung der für die Farbenchemie wichtigen Frage: Was entsteht aus den Azokörpern, wenn sie durch andere als wasserstoffzuführende Agentien gespalten werden? Bei den vielen Reactionen, welche sich unter dieser gemeinsamen Definition zusammenfassen lassen, wird stets die

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3123.

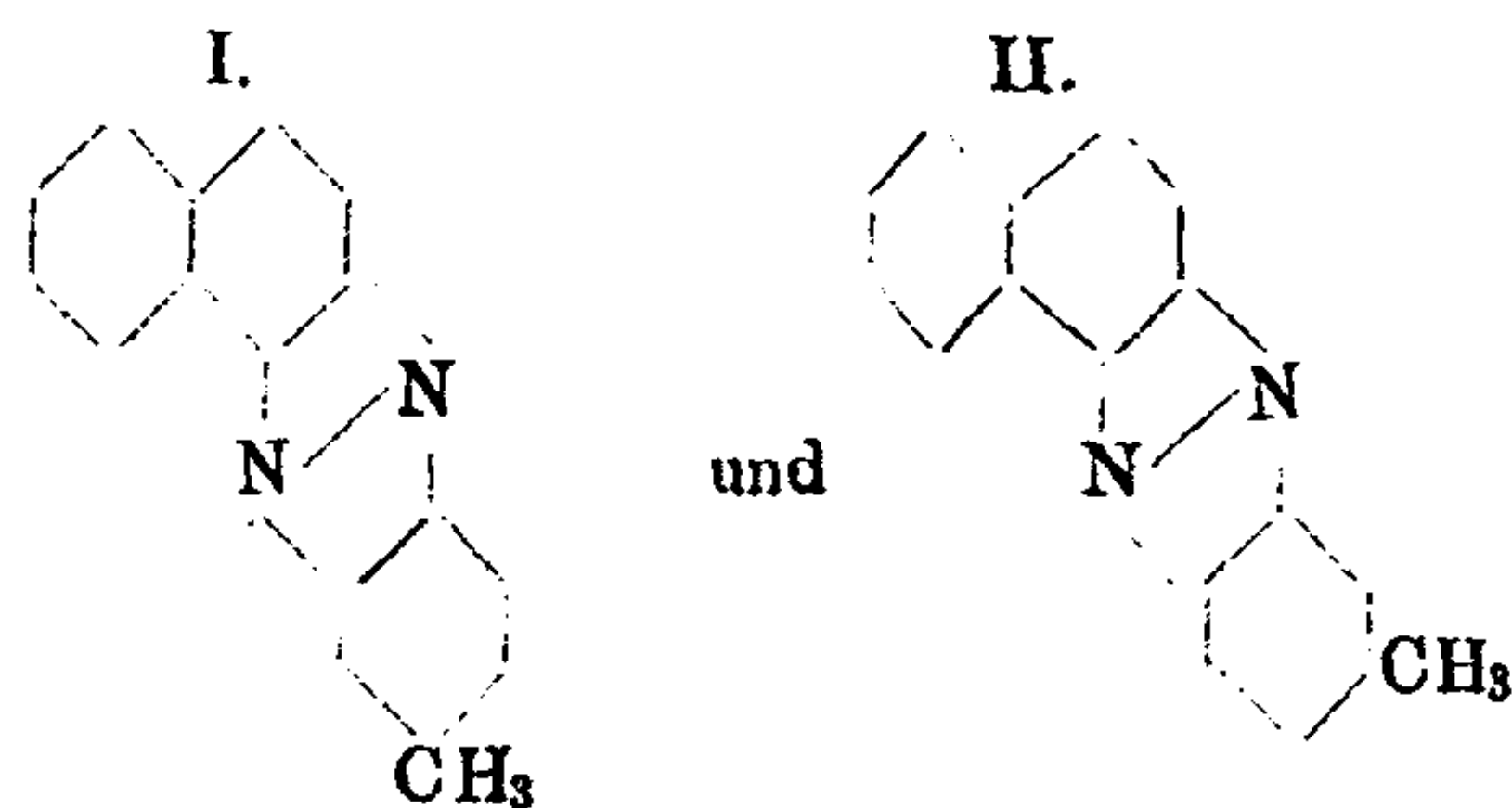
jenige Hälfte des Azokörpers, welche bei seiner Entstehung in Form einer Diazoverbindung zur Verwendung kam, in Form des entsprechenden Amids wiedergefunden. Es ist ihr Wasserstoff zugeführt worden, welcher der anderen Hälfte entzogen wurde. Ueber die Art und Weise aber, wie diese Wasserstoffentziehung zu Stande kommt, an welchem Orte der Wasserstoff entzogen wird, wissen wir in den meisten Fällen noch sehr wenig. Die Beantwortung dieser Frage aber ist aufs innigste verknüpft mit der Frage nach der Constitution mehrerer wichtigen Farbstoffe.

Organisches Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu Berlin, im Februar 1887.

124. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der isomeren Tolunaphtazine und des Wollschwarz.

(Eingegangen am 3. März.)

Von den vier der Theorie nach denkbaren α - β -Tolunaphtazinen leiten sich zwei von dem bis jetzt allein bekannten 1, 3, 4-Orthotoluyldiamin ab. Es sind dies die Azine von der Constitution



Eine dieser Formeln muss nach Hinsberg¹⁾, dem von ihm aus Toluyldiamin und β -Naphtochinon bereiteten Körper zukommen. Eine Entscheidung darüber, welche diesen Formeln zutrifft, ist bei der genannten Darstellungsweise ausgeschlossen, da bei derselben die Entstehung des einen Körpers sowohl wie die des anderen denkbar ist.

Ausser dem Hinsberg'schen Tolunaphtazin habe ich noch ein zweites Isomeres dargestellt, für welches ich die Formel eines β - β -Derivates

¹⁾ Hinsberg, Ann. Chem. Pharm. 237, 343.



als die wahrscheinlichste angenommen habe¹⁾. Durch die in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen in der Phenylreihe war indessen diese Annahme stark erschüttert worden; das von mir erhaltene Product erschien vielmehr als das eine der beiden möglichen α - β -Isomeren, während das Hinsberg'sche die andere Modification darstellen musste. Welche der beiden möglichen Formeln jedem einzelnen zukäme, darüber konnte nur die Darstellung eines Tolunaphtazins von zweifelloser Constitution Licht verbreiten.

Ein neuer Weg zur Gewinnung eines solchen Körpers bietet sich in der in der vorstehenden Abhandlung besprochenen Zersetzung secundärer Amidoazokörper durch Säuren. Es war von Interesse festzustellen, ob der aus dem Sulfobenzolazoparatolyl- β -naphtylamin sich ergebende Körper mit dem Hinsberg'schen oder mit meinem Tolunaphtazin identisch sei. Der Versuch hat das überraschende Ergebnis geliefert, dass ein neues von beiden bisher bekannten Tolunaphtazinen verschiedenes Product erhalten wurde.

Darstellung des Azokörpers.

Das zu diesem Zwecke erforderliche bis jetzt meines Wissens nicht beschriebene Paratolyl- β -naphtylamin wurde durch Erhitzen von Paratoluidinchlorhydrat mit β -Naphtol während 8 Stunden auf 200°, Auskochen der erhaltenen Schmelze mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge, Destillation der krystallinisch erstarrenden Base im Kohlensäurestrom und Krystallisation des Destillates aus Eisessig zubereitet. Es bildet schöne, schneeweiße Blättchen vom Schmelzpunkt 104°. welche in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether mit prächtig violettblauer Fluorescenz löslich sind. Aus dieser Base wurde der secundäre Azofarbstoff in der für das Phenylderivat beschriebenen Weise dargestellt. Er ist dem niederen Homologen in allen Stücken täuschend ähnlich, zeigt aber grössere Neigung zur Krystallisation und färbt in etwas gelberer Nuance.

Bei seiner Zersetzung, welche ebenfalls nach der in vorstehendem Aufsatz angegebenen Vorschrift ausgeführt wurde, liefert er ein Azin, welches in Benzol schwerer löslich ist, als das Phenylderivat und beim Erkalten der Lösung in prächtigen Nadeln und Prismen anschießt. In siedendem Alkohol ist es ausserordentlich schwer löslich und krystallisirt aus demselben in glänzenden, citronengelben Blättchen. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.:

¹⁾ Diese Berichte XIX, 914. — Journ. of the chem. soc. 1886, p. 404.

| | Ber. für $C_4H_8N_2O_4$ | Gefunden | |
|---|-------------------------|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 83.61 | 83.42 | — pCt. |
| H | 4.91 | 5.36 | — „ |
| N | 11.48 | — | 11.24 „ |
| | 100.00 | | |

Die neue Base schmilzt scharf bei 169° und bildet mit Säuren schön krystallisierende Salze. Das Sulfat krystallisiert in langen, schimmernden, orangegelben Nadeln, wenn man die tiefkirschrothe Lösung der freien Base in concentrirter Schwefelsäure mit soviel Wasser versetzt, dass dieselbe rein gelb erscheint. In seinem sonstigen Verhalten ähnelt der neue Körper sehr dem typischen Naphtophenazin.

Zersetzung des Wollschwarz.

Seit kurzer Zeit befindet sich unter diesem Namen ein schöner Farbstoff im Handel, welcher vom Paratolyl- β -naphtylamin sich ableitet. Eine Probe dieses Farbstoffes, welcher der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation patentirt ist, wurde mir von Hrn. Dr. Martius zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm hier meinen besten Dank sage. Dieser Farbstoff bildet sich bei der Einwirkung von Diazoazobenzoldisulfonsäure auf Paratolyl- β -naphtylamin. Da das Wollschwarz zwei Azogruppen im Molekül enthält, so war es von Interesse zu erfahren, wie hier die Spaltung durch Säuren verlaufen würde.

Das Wollschwarz bildet ein bronzeglänzendes Pulver, welches sich sehr leicht mit violettblauer Farbe in heissem Wasser löst. Säuren erzeugen in dieser Lösung eine schwärzliche Fällung der freien Farbstoffsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tief indigoblauer Farbe. Das Calcium- und Baryumsalz des Wollschwarz sind schwarze Niederschläge, von denen der erstere selbst in siedendem Wasser völlig unlöslich ist.

Bei der Zersetzung durch Schwefelsäure wurden die früher beobachteten Verhältnisse inne gehalten. Es entstand eine klare, tiefgelbrothe Lösung, aus der das entstandene Azin in der Wärme mittels Natronlauge ausgefällt wurde. Durch Destillation desselben und Krystallisation des Destillates aus Benzol wurde ein Körper erhalten, der mit dem soeben beschriebenen neuen Tolunaphtazin völlig identisch war.

Das Filtrat von der Azinbase wurde mit Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten krystallisierte Amidoazobenzoldisulfonsäure in den bekannten, dem sublimirten Chromchlorid ähnlichen, violetten flachen Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3132 und 3142.

Bei der Zersetzung des Wollschwarz wird also nur die eine der vorhandenen Azogruppen in Mitleidenschaft gezogen. Der Paramidoazokörper widersteht den Einflüssen, welche für den Orthoamidoazokörper verderblich werden. Es liegt hier wieder einer jener Fälle vor, für deren Erklärung Zincke¹⁾ den Orthoamidoazokörpern eine von den Paraverbindungen verschiedene Constitution zuschreiben zu müssen geglaubt hat, wie mir scheint, nicht mit grösserem Rechte, als dies auch für die Orthodiamine geschehen würde, welche sich ja ebenfalls von ihren Isomeren sehr erheblich unterscheiden.

Aus Vorstehendem ergibt sich die Existenz dreier Tolunaphtazine, welche die Methylgruppe in der Metastellung zu einem der in die $\alpha\beta$ -Stellungen des Naphtalinkernes eingreifenden Stickstoffatome enthalten. Die Theorie gestattet aber nur die zwei, oben mit I. und II. bezeichneten Körper. Dieser scheinbare Widerspruch wird durch die nachfolgenden Beobachtungen aufgeklärt.

Von den drei Isomeren sind die beiden von mir beobachteten schön krystallisirende, in Alkohol äusserst schwer lösliche Körper von überaus scharfem Schmelzpunkt, welcher bei 179.8° resp. bei 169° liegt. Die Schwefelsäurereaction des einen ist violettroth, die des anderen kirschbraunroth. Dagegen ist das von Hinsberg dargestellte Product in Alkohol sehr leicht löslich, es krystallisirt stets in undeutlichen Formen; sein Schmelzpunkt ist stets unscharf und liegt bei 139 bis 142° ; seine Schwefelsäurereaction steht in der Mitte zwischen den beiden andern.

Diese Eigenschaften machten es mir nicht unwahrscheinlich, dass das von Hinsberg erhaltene Product ein Gemisch oder eine Molecularverbindung der beiden andern ist. Die Entstehung eines solchen ist in der Hinsberg'schen Reaction sehr wohl denkbar.

Uebergiesst man gleiche Gewichtstheile der beiden Azine vom Schmelzpunkt 169 und 179.8° mit wenig Alkohol und erhitzt zum Sieden, so lösen sich die in Alkohol in reinem Zustande äusserst schwerlöslichen Körper sehr bald auf. Aus der Lösung krystallisirt nur schwierig und meist erst nach Zusatz von Wasser ein Körper, welcher in seinem ganzen Habitus, namentlich aber durch seinen bei $139 - 142^{\circ}$ liegenden Schmelzpunkt sich als identisch mit dem Hinsberg'schen Product erwies, dessen Schwefelsäurereaction es auch giebt.

Es scheint mir hierdurch erwiesen, dass die beiden von der Theorie vorgesehenen isomeren, vom Metaparatoluyldiamin sich ableitenden Isomeren durch die beiden bei 169 resp. 179.8° schmelzenden Präparate dargestellt werden, während das bei $139 - 143^{\circ}$ schmelzende eine Molecularverbindung beider repräsentirt und das $\beta\beta$ -Derivat

— wie überhaupt die $\beta\beta$ -Verbindungen des Naphtalins — einstweilen noch zu suchen bleibt.

Von den beiden, am Anfange dieses Aufsatzes aufgestellten Constitutionsformeln I und II kommt die erstere dem Azine vom Schmelzpunkt 169° zu, welches seiner Bildungsweise nach die Methylgruppe in der Parastellung zu dem in β eingreifenden Stickstoffatom enthalten muss. Die Constitutionsformel II verbleibt dann dem bei 179.8° schmelzenden, durch gemeinsame Oxydation von β -Naphtol mit Orthotoluyldiamin entstehenden Körper.

Berlin, im Februar 1887.

Organisches Laboratium der technischen Hochschule.

125. Georg Sigm. Neumann: Schwefelsäure als Jodüberträger.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. März.)

Erwärmt man gleiche Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure und Jodbenzol mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so wird ein Theil des Jodbenzols direct sulfurirt, ein anderer Theil aber in Dijodbenzol verwandelt unter gleichzeitiger Bildung von Benzolsulfosäure und Wasser. Es laufen demnach zwei Prozesse nebeneinander her:



In Bezug auf den letzteren Process spielt daher Schwefelsäure dem Jodbenzol gegenüber die Rolle eines Jodüberträgers, indem es das Jodatome eines Moleküls Jodbenzol in ein zweites Molekül überträgt.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodbenzol ist bereits von Körner und Paternò ¹⁾ studirt worden. Dieselben stellten sich Parajodbenzolsulfosäure dar, indem sie Jodbenzol mit einer Mischung aus gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmten. In dem Referate über diese Arbeit in den Giessener Jahresberichten (die Originalabhandlung steht mir nicht zu Gebote) wird nicht angegeben, ob hier alles Jodbenzol sulfurirt wird, oder ob ein Theil unangegriffen resp. ungelöst bleibt. Vermuthlich arbeiteten Körner und Paternò mit einem grossen Ueberschusse an

¹⁾ Gazz. chim. ital. 1872, 448; Jahresberichte für Chemie 1872, 588.

Schwefelsäure, lässt man aber gleiche Gewichtstheile beider Reagentien auf einander einwirken, so entsteht, wie schon angegeben, Dijodbenzol, durchtränkt von noch unangegriffen gebliebenem Monojodbenzol. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird ersteres in sechsseitigen atlasglänzenden Blättchen erhalten, die bei 129° schmelzen und bei 285° destilliren, also Para-Dijodbenzol sind.

Gelegentlich der Jodbestimmung nach Carius' Methode wurde die Abwesenheit von Schwefel constatirt:

| | | | |
|-------------------------|----------------------|--------------|-----------------|
| 0.6235 g Substanz gaben | 0.8875 g Jodsilber, | entsprechend | 0.479627 g Jod. |
| | Ber. für $C_6H_4J_2$ | Gefunden | |
| J | 76.99 | | 76.92 pCt. |

Die wässrige schwefelsaure Lösung wurde auf Barytsalz verarbeitet. Aus diesem konnten vermittelst mehrfach wiederholter fractionirten Krystallisation aus Wasser ein schwerer lösliches jodhaltiges und ein leichter lösliches jodfreies Salz gewonnen werden. Der Baryumgehalt des ersteren entsprach der Formel $(C_6H_4J \cdot SO_3)_2Ba$, der des letzteren der Formel $(C_6H_5SO_3)_2Ba$.

In Bezug auf die Einzelheiten der angestellten Versuche, bei welchen ich besonders mein Augenmerk auf die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erhaltenen Ausbeuten richtete, muss ich auf eine demnächst zu publicirende ausführlichere Mittheilung verweisen. Heute will ich nur noch bemerken, dass ich auf analoge Weise aus Ortho- und Para-Jodtoluol ebenfalls bei Wasserbadtemperatur Dijodtoluole und sogar Trijodtoluole und aus Ortho- und Para-Jodphenol schon in der Kälte Dijodphenole erhalten habe, mit deren Untersuchung ich augenblicklich noch beschäftigt bin.

Ich beabsichtige, auch noch andere Jodderivate in Bezug auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure zu prüfen.

Dresden. Organ. chem. Laboratorium von Prof. Schmitt am Polytechnikum.

126. Justus Mensching und Victor Meyer: Ueber ein Pyrometer.

(Eingegangen am 4. März.)

Auf der letztjährigen Berliner Naturforscherversammlung hat der eine von uns einen aus Platin gefertigten Apparat vorgezeigt, welcher dazu bestimmt ist, in bequemer Weise neben einander Dampfdichtebestimmungen und genaue Temperaturmessungen vorzunehmen. Derselbe unterscheidet sich von den sonst angewandten Apparaten durch

das Vorhandensein einer besonderen Vorrichtung zur Einführung des Stickstoffs in den glühenden Apparat unter Bedingungen, welche das Eindringen jeder Spur von Luft ausschliessen. Da eine ausführliche Beschreibung und Abbildung dieses Apparates in dem Märzhefte von Ostwald's und van 'tHoff's Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen wird, so ist eine Beschreibung desselben an dieser Stelle unnöthig, und wir begnügen uns, einige mit dem Apparat erhaltene Resultate mitzutheilen:

Die Temperatur des siedenden Wassers wurde gefunden zu: 99.4° C., diejenige des kochenden Naphtalins zu 216.9° C., die Temperatur eines im hiesigen Institute befindlichen Perrot'schen Ofens ergab sich zu 1224° C. und die Temperatur in dem neulich ausführlich beschriebenen Schmelzofen, in welchem wir die Dampfdichte des Zinks bestimmten, wurde = 1321° C. gefunden.

In diesem Apparate konnten wir mit Leichtigkeit die Dampfdichte des Jodkaliums bestimmen. Dieselbe ergab sich in 2 Versuchen bei 1.320° zu 5.85 und 5.85, während die Formel KJ den Werth 5.75 verlangt.

Enthält der Stickstoff die geringsten Mengen Luft, so ist der Versuch vollständig illusorisch, da dann reichlich Joddämpfe auftreten. Nur mit einem Apparate, welcher ohne Herausziehen der Platinröhre und entsprechendes Hineinreissen von Luft zu arbeiten erlaubt, sind daher brauchbare Resultate zu erzielen. Beim Arbeiten mit den älteren Apparaten erhält man wohl auch gelegentlich für die Formel KJ stimmende Zahlen¹⁾, doch ist dies lediglich Folge des Zufalls, wenn nämlich, bei abnormaler Vergasung und theilweiser Verdampfung von Kaliumoxyd neben Jodkalium, das Deficit an verdrängtem Gas durch den entwickelten Dampf des dissociirten Jods gerade ausgeglichen wurde.

Durch die mitgetheilten Bestimmungen hat die Annahme von der Einwerthigkeit der Alkalimetalle somit ihre experimentelle Begründung erhalten.

¹⁾ V. u. C. Meyer, 1879, unveröffentlichte Versuche; vgl. auch Dewar und Scott, London R. S. Soc. Proc. 1879, 29, 490.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

127. F. Raschig: Ueber das Verhalten der salpetrigen zur schwefligen Säure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 14. Februar.)

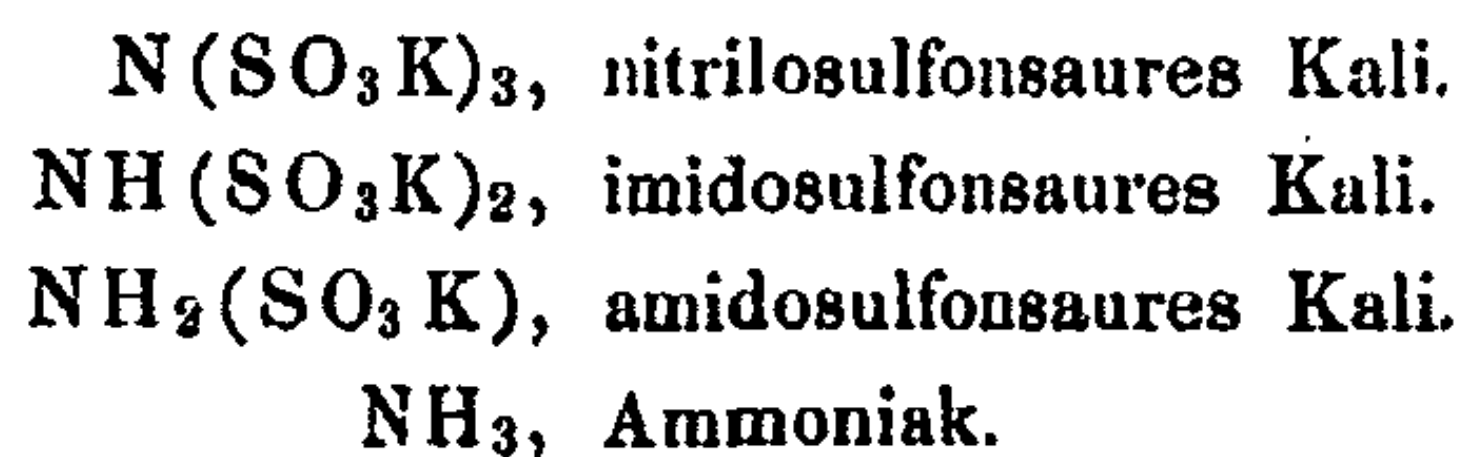
Im Jahre 1845 beschrieb Fremy¹⁾ eine Reihe von Kalisalzen, welche beim Zusammenbringen von schwefligsaurem mit salpetrigsaurem Kali entstehen und die seitdem als Kalisalze der Schwefelstickstoffsäuren bekannt geworden sind. Entsprechend dem Standpunkte der chemischen Forschung zu jener Zeit stellte Fremy nur die empirische Zusammensetzung dieser Körper fest und enthielt sich jeden Urtheils über ihre Constitution. Später hat Claus²⁾ zum Theil in Gemeinschaft mit Koch die Verbindungen von Neuem untersucht und Constitutionsformeln dafür aufgestellt. Er findet, dass die Substanz, welche sich aus einer Kaliumnitritlösung auf Zusatz eines Ueberschusses von neutralem Kaliumsulfid nach kurzer Zeit in langen Nadeln ausscheidet, als ein Derivat des hypothetischen Körpers NH_5 , nämlich als $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, tetrasulfammonsäures Kali zu betrachten ist. Versucht man dieses Salz aus alkalischen Flüssigkeiten umzukrystallisiren, so spaltet es eine Sulfogruppe in Gestalt von schwefelsaurem Kali ab und es scheidet sich trisulfammonsäures Kali $\text{NH}_2(\text{SO}_3\text{K})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ aus. Letztere Verbindung in siedendem Wasser mit Zusatz von ein wenig einer Mineralsäure gelöst, giebt noch eine Sulfogruppe ab, und es entsteht das disulfammonsäure Kali $\text{NH}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$, welches bei weiterer Behandlung mit Säuren in der Wärme schliesslich vollständig unter Bildung von Schwefelsäure und Ammoniak zerfallen soll.

Letztere Angabe steht aber mit der Formel $\text{NH}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$ nicht im Einklange; wenn ein solcher Körper, der ja immer noch ein Derivat der hypothetischen Verbindung NH_5 ist, seinen ganzen Stickstoffgehalt als Ammoniak, allen Schwefel als Schwefelsäure ausgiebt, so muss nothwendig freier Wasserstoff auftreten, wovon aber nichts gesagt wird. Besonders aber stehen die Claus'schen Formeln im Widerspruch mit Angaben von Berglund.³⁾ Letzterer hat die Verbindungen untersucht, welche bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid resp. auf Chlorsulfonsäure entstehen und findet, dass dabei vor allen Dingen ein Körper auftritt, der als imidosulfonsäures Ammon $\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ zu betrachten ist. Aus dieser Verbindung lässt sich durch Behandeln mit Kali, wobei nur $\frac{2}{3}$ des Stick-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 56, 315.²⁾ Ann. Chem. Pharm. 152 und 158.³⁾ Lunds Universitets Arskrift 12 und 13.

stoffes als Ammoniak entweicht, ein imidosulfonsaures Kali $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_2$ darstellen und dieses Salz erwies sich mit dem disulfammonsäuren Kali von Claus, das die Zusammensetzung $\text{NH}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$ haben soll, identisch. Berglund verwirft natürlich letztere Formel und nimmt an, dass auch dem trisulfammonsäuren Kali nicht die Formel $\text{NH}_2(\text{SO}_3\text{K})_3$, sondern die um 2 Wasserstoffatome ürmere $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$ zukomme.

Berglund's Arbeiten beweisen die Richtigkeit seiner Auffassung vollkommen, sie sind aber leider in Deutschland nur durch einige kurze von ihm selbst angefertigte Auszüge¹⁾ bekannt geworden, in denen diese Beweise nicht genügend betont sind, und es kann daher nicht Wunder nehmen, dass man bisher allgemein bei den Claus'schen Anschauungen geblieben ist. Eine eingehende Untersuchung des vorliegenden Gegenstandes hat nun gezeigt, dass Berglund ganz zweifellos im Recht ist; das disulfammonsäure Kali von Claus $\text{NH}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$ ist in Zukunft als imidosulfonsaures Kali $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_2$, das trisulfammonsäure Kali $\text{NH}_2(\text{SO}_3\text{K})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ als nitrilosulfonsaures Kali $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ aufzuführen; das tetrasulfammonsäure Kali $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ schliesslich ist keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemisch, dessen Hauptbestandtheil das vorige Salz $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$ ist. Das imidosulfonsäure Kali $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_3$ zerfällt nicht, wie Claus meint, beim Behandeln mit Säuren direct in Ammoniak und Schwefelsäure, sondern es besteht eine Zwischenstufe, welche von Berglund eingehend untersucht wurde, das amidosulfonsäure Kali, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$. Die demselben zu Grunde liegende Amidosulfonsäure ist im freien Zustande beständig und kann in grossen Krystallen erhalten werden, während Imidosulfonsäure kaum und Nitrilosulfonsäure gar nicht herstellbar ist, weil sie im freien Zustande unter Abspaltung von Schwefelsäure in Amidosulfonsäure übergehen. Die vorliegenden Körper sind also keine Derivate des hypothetischen Körpers NH_5 , sondern sie leiten sich vom Ammoniak ab und bilden folgende Reihe:



Eine andere Reihe von Verbindungen, die sich aber nicht vom Ammoniak, sondern vom Hydroxylamin herleiten, kann aus schwefligsauren und salpétrigsauren Alkalien unter veränderten Versuchsbedingungen hergestellt werden. Obenan steht ein Salz, welches

¹⁾ Diese Berichte IX. 252 und 1896.

Claus disulphhydroxyazosaures Kali nennt und dem er die Constitution

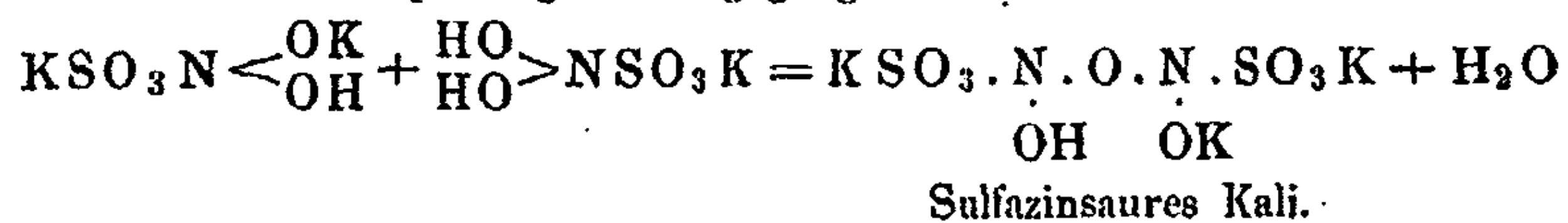
$\overset{\text{O}}{\text{H} \cdot \text{N} : (\text{SO}_3 \text{K})_2}$ zuertheilt. In Wirklichkeit ist diese Verbindung das hydroxylamindisulfonsaure Kali $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{SO}_3 \text{K})_2$. Auch dieses Salz ist, ähnlich wie das nitrilosulfonsaure Kali, in saurer Lösung unbeständig; es spaltet dabei eine Sulfogruppe ab und geht in die Hydroxylaminmonosulfonsäure $\text{HONH}(\text{SO}_3 \text{H})$ über, welche durch Alkalien leicht in Hydroxylamin und Schwefelsäure zu spalten ist. Aber auch gegen Säuren ist die Hydroxylaminmonosulfonsäure lange nicht so widerstandsfähig, wie die Amidosulfonsäure, und wird beim andauernden Erwärmen damit glatt in schwefelsaures Hydroxylamin und Schwefelsäure übergeführt. Zur Gewinnung des ersteren braucht man nur das hydroxylamindisulfonsaure Kali mit Wasser längere Zeit zu erhitzen, es zerfällt dann der Gleichung:



entsprechend, und da dieses Salz unter gewissen Umständen leicht und in grossen Mengen erhältlich ist, so ergibt sich daraus ein neues Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin, welches diesen interessanten und reactionsfähigen Körper voraussichtlich zu billigem Preise liefern wird.

Auch ein Derivat des hypothetischen Dihydroxylamins $(\text{HO})_2 \text{NH}$ kann unter Umständen aus salpetrigsaurem und schwefligsaurem Kali erhalten werden; es ist schon von Fremy als sulfazinisaures Kali beschrieben worden und hat entschieden die Constitution $\overset{\text{KO}}{\text{HO}} > \text{N SO}_3 \text{K}$.

Ein anderer hierher gehöriger Körper ist das sulfazinsäure Kali von Fremy, das man sich aus 1 Molekül sulfazinisaurem Kali und 1 Molekül des für sich bisher nicht erhaltenen Salzes $(\text{HO})_2 \text{NSO}_3 \text{K}$ durch Wasserabspaltung hervorgegangen denken kann:



Sulfazinsäures Kali.

Diese Salze werden durch Säuren unter Entwicklung von Stickoxydul zersetzt; es entsteht dabei jedenfalls zuerst der Körper $(\text{HO})_2 \text{NH}$, der dann weiter unter Wasseraustritt in untersalpetrige Säure HNO und schliesslich in deren Anhydrid, das Stickoxydul übergeht.

Zu einer klaren Vorstellung des Processes, welcher zwischen salpetriger und schwefliger Säure in alkalischer Lösung vorgeht, gelangt man, sobald man die beschriebenen Körper in einer Tabelle vereinigt und an das Ende das Hydrat der salpetrigen Säure $\text{N}(\text{OH})_3$ setzt:

| | | | |
|--|--|---|---------------------------------|
| $N(SO_3K)_3$, Nitrilosulfons. Kali | — | — | — |
| $NH(SO_3K)_2$, Imidosulfons. Kali | $HON(SO_3K)_2$, Hydroxylamindi- sulfons. Kali | — | — |
| NH_2SO_3K , Amidosulfons. Kali | $HONHSO_3K$, Hydroxylamin- monosulfons. Kali | $(HO)_2NSO_3K$, Dihydroxylamin- sulfons. Kali | — |
| NH_3 , Ammoniak | $HONH_2$, Hydroxylamin | $(HO)_2NH$, Dihydroxylamin | $(HO)_3N$, Salpetrige Säure |
| — | — | (Hydrat der unter- salpetrigen Säure ONH und des Stick- oxyduls N_2O) | — |

Man sieht sofort, dass zuerst aus 1 Molekül salpetrigsaurem und 1 Molekül schwefligsaurem Kali das Salz $(HO)_2NSO_3K$ entsteht, dass dieses durch Einwirkung eines weiteren Moleküls von Sulfit in das Salz $HON(SO_3K)_2$ übergeht, welches durch nochmalige Behandlung mit 1 Molekül schwefligsaurem Kali das Endproduct $N(SO_3K)_3$ liefert. Auch der Mechanismus dieser Reaction erscheint überraschend einfach, sowie man nur annimmt, dass das Hydrat der schwefligen Säure die unsymmetrische Constitution $H.SO_2.OH$ besitzt, eine Annahme, deren Berechtigung schon häufig nachgewiesen wurde. Giebt man dieses zu, so erscheint der ganze Process als eine Condensation, bei welcher je eine an Stickstoff gebundene Hydroxylgruppe mit einem an Schwefel gebundenen Wasserstoffatom der schwefligen Säure in Gestalt von Wasser austritt, und steht also in vollkommener Uebereinstimmung mit den mannigfachen Condensationsprocessen, welche in der organischen Chemie allemal beobachtet werden, wenn salpetrige Säure mit Verbindungen zusammentrifft, welche besonders reaktionsfähige Wasserstoffatome enthalten.

Es kann auch nicht zweifelhaft sein, dass die gleiche Reaction mit schwefliger Säure eintreten wird, wenn nicht drei Hydroxylgruppen, wie in der salpetrigen Säure, sondern nur zwei oder eine an Stickstoff gebunden sind. Man würde also aus Dihydroxylamin, $(HO)_2NH$, oder der ihm zu Grunde liegenden untersalpetrigen Säure, ONH, bei Behandlung mit schwefliger Säure in alkalischer Lösung zuerst das hydroxylaminmonosulfonsaure Kali und dann imidosulfonsaures Kali erhalten. Der Versuch ist nicht angestellt worden, weil untersalpetrige Säure sehr schwer zugänglich ist; dagegen ist Hydroxylamin mit schwefliger Säure zusammengebracht worden und hat,

wie erwartet wurde, Amidosulfonsäure, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, ergeben; man braucht in der That nur die wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit schwefliger Säure zu sättigen und die Flüssigkeit einzudampfen, um beim Erkalten eine reichliche Menge schön krystallisirter Amidosulfonsäure zu erhalten.

Auch ist es nicht nothwendig, dass gerade Hydroxylgruppen an Stickstoff gebunden sind, sondern auch Verbindungen des Stickstoffs mit anderen elektronegativen Radikalen treten mit schwefliger Säure in gleicher Weise zusammen, so z. B. die Halogenstickstoffe. Man kann dieses Verhalten allerdings kaum an den anorganischen Vertretern dieser Gruppe studiren; dagegen befinden sich unter den zahlreichen organischen Halogenstickstoffverbindungen solche, welche zugänglich und beständig genug sind, um in dieser Hinsicht untersucht werden zu können. Solche Untersuchungen liegen sogar bereits vor und die in ihnen erhaltenen Producte sind manchmal richtig, öfters aber auch falsch aufgefasst worden. Ein sehr bekannter, hierher gehöriger Körper ist die Phenylhydrazinsulfonsäure von Emil Fischer, welche direct aus Diazobenzolchlorid mit Hülfe von Natriumbisulfit erhalten wird, und der von ihrem Entdecker sofort die richtige Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NHSO}_3\text{H}$ gegeben wurde. Die Amidophenolsulfosäure, welche Schmitt und Bennowitz¹⁾ aus Chinonchlorimid,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N Cl} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$, durch Einwirkung von schwefliger Säure oder schweflig-

saurem Natron erhalten haben und welche diese Forscher als $\text{SO}_3\text{H.C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array}$ auffassen, dürfte wohl die Sulfogruppe an Stick-

stoff gebunden enthalten und die Constitution $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH.SO}_3\text{H} \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array}$ besitzen, da nur diese Auffassung mit der Bildungsweise der Verbindung in Einklang zu bringen ist, und ebenso wird man der Chloramidophenolsulfosäure, welche Kolrepp²⁾ kürzlich aus Chlorchinonchlor-

imid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{array}{l} \text{N Cl} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$, mit Hülfe von Natriumbisulfit herstellte, nicht

die vom Entdecker gegebene Formel $\text{SO}_3\text{H.C}_6\text{H}_2\text{Cl} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array}$, sondern

die Constitution $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{array}{l} \text{NH.SO}_3\text{H} \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array}$ zuertheilen müssen; ihre Empfindlichkeit gegen Alkalien und die Leichtigkeit, mit welcher sie die Sulfogruppe verliert, steht mit dieser Annahme vollkommen im Einklang. Ja es lässt sich behaupten, dass, sowie man sich nur erst an

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 8, 1.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 21.

die augenblicklich etwas fremdartige Anschauungsweise, wonach Sulfosäuren aromatischer Basen die Sulfogruppe nicht nothwendig im Kern enthalten können, sondern auch an Stickstoff gebunden gewöhnt hat, sich eine grössere Zahl der bekannten, hierher gehörigen Sulfosäuren als Repräsentanten der letzteren Gruppe erweisen werden; denn es liegt gar kein Grund vor anzunehmen, dass beim Behandeln aromatischer Basen mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure die Sulfogruppe in den Kern treten müsse. So ist z. B. die eben erwähnte Amidophenolsulfosäure von Schmitt und Bennowitz, der man, wie erwähnt, die Constitution $C_6H_4 \begin{matrix} NH \cdot SO_3H \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$ geben muss, von ihren

Entdeckern auch aus Amidophenol und Schwefelsäure gewonnen worden.

Eine solche Constitution würde hier und in allen ähnlichen Fällen als bewiesen zu erachten sein, sowie es gelingt, durch Behandeln mit Säuren oder mit Alkalien die Sulfogruppe unter Ersatz durch Wasserstoff, also durch Regenerirung der zu Grunde liegenden Base abzuspalten.

Näheres über die angeführten Reactionen wird in einer ausführlichen Abhandlung, welche baldmöglichst an anderem Orte erscheinen soll, mitgetheilt werden. In derselben ist auch darüber zu berichten, wie salpetrige und schweflige Säure in saurer Lösung auf einander einwirken und was für Schlüsse aus dieser Reaction für die Chemie des Bleikammerprocesses zu ziehen sind.

Berlin, II. chemisches Universitätslaboratorium.

128. **Wilhelm Wislicenus: Ueber die Vereinigung verschiedener Ester durch Natrium.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. März.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich gezeigt, dass man aus Oxalester und Essigester durch die Einwirkung von Natrium einen neuen Keton-säureester — den Oxalessigester — erhalten kann. Weitere Versuche haben ergeben, dass sich diese Reaction nach verschiedenen Richtungen hin ausdehnen lässt.

Zunächst ist es möglich, in den Oxalester nicht nur ein, sondern auch zwei Moleküle Essigester mittelst Natrium einzuführen. Die

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3225.

hiebei entstehende neue Verbindung ist der von Fittig und Daimler¹⁾ jüngst beschriebene Ketipinsäureester.

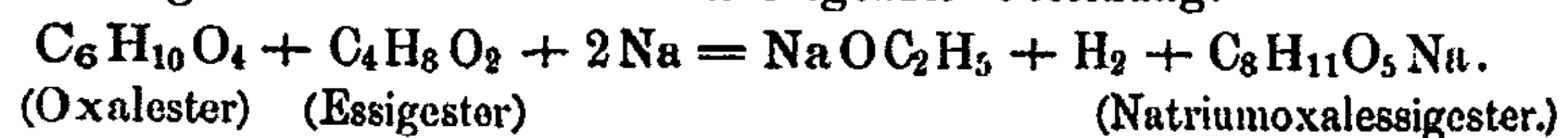
Es stellte sich ferner heraus, dass sich mit derselben Leichtigkeit wie Essigester auch andere Ester, z. B. der Phenylessigester, mit Oxalester verbinden lassen. Die entstehenden Producte werden substituirte Oxalessigester sein, welche bei der Verseifung in Kohlensäure, Alkohol und Substitutionsproducte der Brenztraubensäure zerfallen werden. Es gelang in der That auf diesem Wege die Synthese der Phenylbrenztraubensäure.

Aber auch an Stelle des Oxalesters können andere Ester zu Synthesen benutzt werden. So liefert die Reaction zwischen Phtalsäureester und Essigester bei Gegenwart von Natrium neue Producte von merkwürdigen Eigenschaften, deren Constitution aufzuklären indess noch nicht gelungen ist.

I. Oxalester und Essigester.

Synthese des Ketipinsäureesters.

Bei der Synthese des Oxalessigesters (a. a. O.) wurden, wie angegeben, Oxalester und Essigester im Verhältniss von je einem Molekül mit der einem Atom entsprechenden Menge Natrium in Reaction gebracht. Es ist aber von grossem Vortheil, doppelt soviel Natrium anzuwenden, so dass man beispielsweise eine Lösung von 20 g Oxalester in 80 g Aether mit 6.3 g Natrium versetzt und 12 g Essigester langsam hinzutropfen lässt. Die Ausbeute verdoppelt sich dadurch nahezu und bleibt dann nicht sehr weit hinter der theoretischen zurück. Der Grund hiezu liegt wohl darin, dass der austretende Alkohol sich mit der Hälfte des Natriums zu Natriumalkoholat verbindet. Der Oxalessigester entsteht also nach folgender Gleichung:



Es lag nun nahe, durch Anwendung einer verdoppelten Menge von Natrium und Essigester zwei Moleküle des letzteren mit dem Oxalester zu verbinden, und es gelingt in der That, in folgender Weise zu einem anderen Product zu gelangen.

10 g Oxalester werden in 40 g trockenem Aether gelöst und 6.3 g Natrium in Drahtform hinzugegeben. Zu dieser Mischung lässt man langsam 12–14 g Essigester zutropfen. Die Flüssigkeit färbt sich sehr dunkel und setzt einen schwarzen Schlamm ab. Ist aller Essigester eingetragen, so erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und lässt bis zum Aufhören der Gasentwicklung stehen. Hierauf giebt man unter guter Kühlung und stetem Schütteln soviel Wasser zu, dass sich die braun gefärbte wässrige Lösung leicht von der farb-

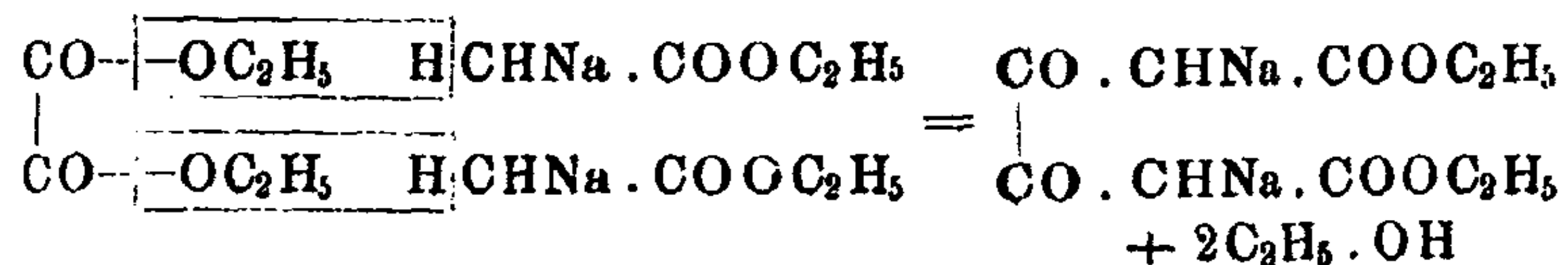
¹⁾ Diese Berichte XX, 202.

losen ätherischen Schicht trennen lässt. Die erstere wird dann unter Vermeidung von Erwärmung angesäuert. Meist scheidet sich dabei ein krystallinischer Körper ab, welcher sich durch öfteres Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether in grösserer Ausbeute erhalten lässt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet er farblose blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 76—77° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_6$.

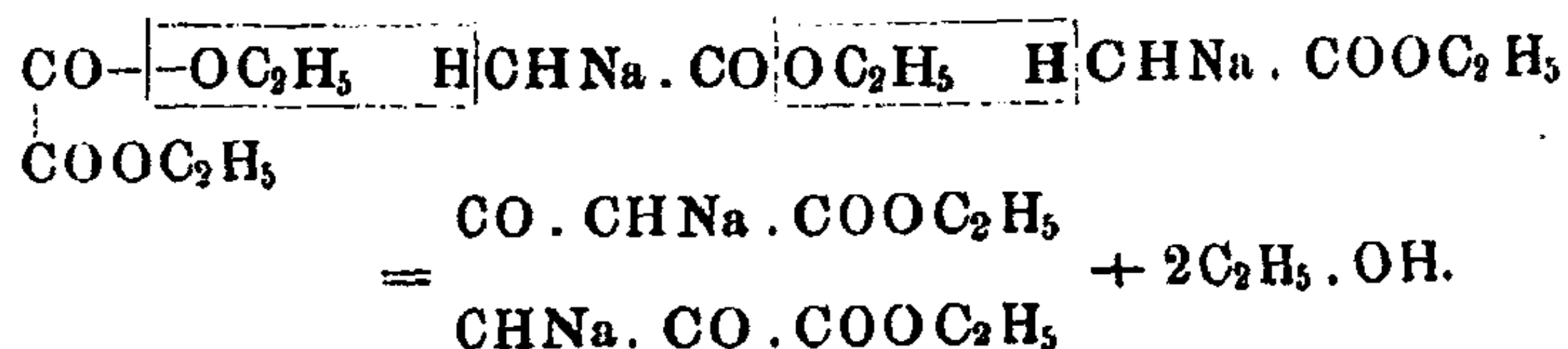
| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 51.80 | 52.17 pCt. |
| H | 6.15 | 6.09 „ |

Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid die intensiv rothe Färbung; in Aether und Chloroform ist die Substanz leicht löslich, in warmem Alkohol ebenso, weniger in kaltem. Diese Eigenschaften kennzeichnen den von Fittig und Daimler¹⁾ aus Oxalester, Monochloressigester und Zink erhaltenen Ketipinsäureester.

Seine Entstehung nach der beschriebenen Reaction kann unter Zuhilfenahme des hypothetischen Natriumessigesters in zweierlei Weise erklärt werden:



oder



Welche der beiden Formeln die richtige ist, lässt sich danach nicht entscheiden. Weitere Versuche über diesen Ester werde ich nicht anstellen, da die HH. Fittig und Daimler ihre Arbeiten noch nicht abgeschlossen haben.

II. Oxalester und Phenylessigester. Synthese der Phenylbrenztraubensäure.

In derselben Weise wie Essigester wirken bei Gegenwart von Natrium sehr viele andere Säureester auf den Oxalester ein. Ich beschreibe hier nur die Einwirkung des Phenylessigesters, weil dieser Versuch zu einer Synthese der Phenylbrenztraubensäure geführt hat, über welche sich kürzlich eine Debatte zwischen J. Plöchl²⁾ und E. Erlenmeyer jun.³⁾ entsponnen hat.

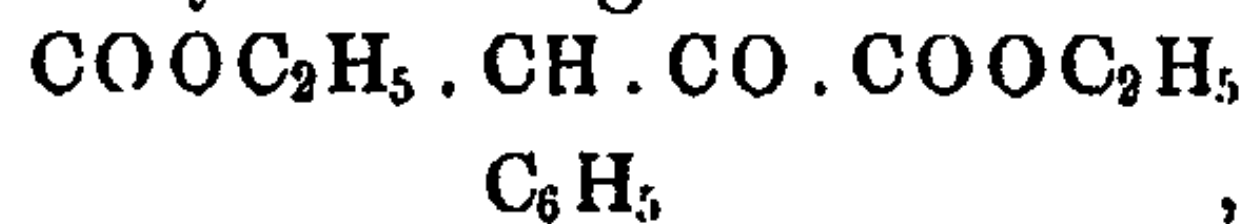
¹⁾ Diese Berichte XX, 202.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3167.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2576.

Der Phenylessigester lässt sich nach Versuchen, welche Hr. Hauff im hiesigen Laboratorium unternommen hat, leicht und in beliebiger Menge darstellen, wenn man das bei der Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid erhaltene Nitril in Alkohol löst, unter Erwärmung Salzsäuregas einleitet und den Ester in bekannter Weise reinigt.

Zu einer Lösung von 10 g Oxalester in 40 g trockenem Aether werden 3.2 g Natrium in Drahtform gegeben und zu der Mischung 12 g Phenylester tropfenweise zugemischt. Die Reaction verläuft wie die Einwirkung des Essigesters, und es resultirt eine dunkle Flüssigkeit, welche man direct unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt. Der abgehobenen ätherischen Schicht entzieht verdünnte Natronlauge ein röthlich gefärbtes Oel von sauren Eigenschaften, welches man aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ansäuern und Schütteln mit Aether isolirt. Es ist sehr dickflüssig und lässt sich schwer reinigen, da es sich beim Destilliren zersetzt. In Alkali löst es sich leicht, in Wasser ist es unlöslich, von Alkohol und Aether wird es äusserst leicht aufgenommen. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung. Ohne Zweifel ist diese Verbindung der Phenyloxalessigester von der Formel



dessen Natriumverbindung nach dem folgenden Schema entstehen müsste (wenn man auch hier die Bildung eines unbeständigen Natriumphenylessigesters voraussetzen darf):



Dieser Ester muss sich nach den beim Oxalessigester gemachten Erfahrungen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, Kohlensäure und Phenylbrenztraubensäure spalten lassen; die Umwandlung erfolgt thatsächlich in diesem Sinne.

Der Phenyloxalessigester löst sich bei längerem Kochen mit 10 proc. Schwefelsäure bis auf einen geringen harzigen Rückstand langsam und unter schwacher Gasentwicklung auf. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit mit Krystallen erfüllt, welche aus siedendem Chloroform in Form glänzender Blättchen auskrystallisiren.

Die neue Verbindung ist eine Säure von der erwarteten Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 66.06 | 65.85 pCt. |
| H | 4.95 | 4.87 „ |

Sie schmilzt bei 153° unter schwacher Gasentwicklung, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in heissem Chloroform und Benzol, schwerer in den kalten Flüssigkeiten, nicht sehr leicht in

heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief dunkelgrüne Färbung.

Ganz auf demselben Wege, wie die Brenztraubensäure aus Oxalester und Essigester¹⁾, ist diese Säure aus Oxalester und Phenyl-essigester entstanden, und ich stehe deshalb nicht an, ihr die Constitutionsformel



zuzuschreiben.

Um sicher zu gehen, stellte ich das Phenylhydrazinderivat dar, welches für die Brenztraubensäure so charakteristisch ist.

Versetzt man die verdünnt alkoholische Lösung der Phenylbrenztraubensäure mit einer Lösung der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins, so bildet sich unter denselben Erscheinungen wie bei der Brenztraubensäure ein Niederschlag. Derselbe krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in kleinen, gelblichen Nadelchen, welche die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ haben.

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ |
|---|----------|---|
| C | 70.66 | 70.87 pCt. |
| H | 5.69 | 5.51 » |
| N | 10.92 | 11.02 » |

Bei $160 - 161^\circ$ schmilzt dieses Product unter lebhafter Gasentwicklung. Es ist unlöslich in Wasser und Ligroin, wird von Aether wenig aufgenommen, löst sich dagegen sehr leicht in Alkohol. Aus Benzol, Chloroform und verdünntem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren. Vermuthlich ist es identisch mit dem Phenylhydrazinderivat der Plöchl'schen Phenylglycidsäure²⁾, dessen Existenz E. Erlenmeyer jun. erwähnt. Denn es scheint nach diesen Ergebnissen in der That, als sei die Phenylglycidsäure von Plöchl nichts anderes als Phenylbrenztraubensäure, welche Ansicht E. Erlenmeyer jun. vertritt. Die Eigenschaften der von mir gewonnenen Phenylbrenztraubensäure stimmen mit den von Plöchl für seine Säure angegebenen überein, soweit ich den Vergleich verfolgen konnte.

III. Phtalsäureester und Essigester.

Phtalsäureester wirkt selbst bei 100° nicht auf Natrium ein; sobald jedoch Essigester hinzukommt, tritt er in Reaction.

Werden 10 g Phtalsäureester mit 2 g Natrium in Drahtform versetzt und zu dieser Mischung bei Wasserbadtemperatur allmählich 7 bis 10 g Essigester (ein Ueberschuss) hinzugefügt, so entsteht eine

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3225.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2815.

gelbe, feste Masse, welche nach dem Erkalten mit Aether gewaschen wird. Dieselbe ist eine Natriumverbindung, welche sich in heissem Wasser löst. Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern in der Kälte eine krystallisirte Säure, welche in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist, aus heissem Ligroin in glänzenden, gelben Nadelchen krystallisirt und die empirische Zusammensetzung $C_9H_6O_2$ besitzt.

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|----------|-------|------------|
| C | 73.68 | 73.93 | 73.97 pCt. |
| H | 4.43 | 4.46 | 4.11 » |

Die Säure schmilzt bei $130-132^\circ$; ihre Salze sind meist intensiv gelb gefärbt, das Silbersalz ist ein gelber, in heissem Wasser sehr leicht löslicher Niederschlag, der in Nadelchen krystallisirt, das Eisensalz ist dunkelroth. Mit salpetriger Säure liefert sie einen gelben Nitrosokörper, mit salzsaurem Phenylhydrazin ein gut charakterisirtes Derivat. Letzteres wurde genauer untersucht. Versetzt man die verdünnt alkoholische Lösung der Säure $C_9H_6O_2$ mit der einem Molekül entsprechenden Menge salzsauren Phenylhydrazins, so bildet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Zur Analyse wurde er durch Lösen in heissem Benzol und Füllen mit Ligroin gereinigt und stellt dann mikroskopisch kleine Nadelchen dar, welche die Zusammensetzung $C_9H_6O(N_2H \cdot C_6H_5)$ besitzen.

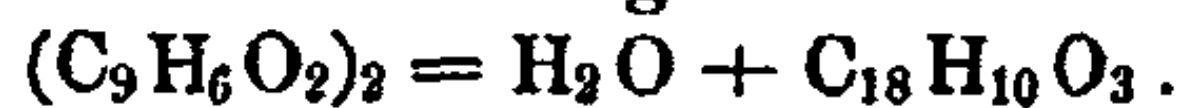
| | Gefunden | Ber. auf $C_{15}H_{12}N_2O$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 76.41 | 76.27 pCt. |
| H | 5.09 | 5.08 » |
| O | 11.98 | 11.86 » |

Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei $162-163^\circ$ unter Zersetzung. Die merkwürdigste Eigenschaft der Säure ist aber ihre Unbeständigkeit gegen Wasser. Wird sie nämlich längere Zeit mit demselben gekocht, so geht sie vollständig in eine neue Säure über, welche fast unlöslich in allen Lösungsmitteln ist. Reinigt man diese möglichst durch Auskochen mit Eisessig, so stellt sie ein gelbes Pulver dar, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen, schön ausgebildeten, rhombischen Täfelchen besteht. Der Schmelzpunkt liegt bei $206-208^\circ$, bei welcher Temperatur eine völlige Zersetzung stattfindet.

Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{10}O_3$.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 78.71 | 78.83 pCt. |
| H | 3.96 | 3.65 » |

Somit wäre die Säure nach folgender Gleichung entstanden:



Sämmtliche Salze dieser Säure sind auffallend gefärbt. Alkali- und Ammoniaksalze sind intensiv violett und leicht löslich; Baryum-

und Calciumsalz erhält man als ebenso gefärbte Niederschläge; das Silbersalz ist ein dunkelrothes, amorphes Pulver; das Zinksalz ist intensiv blaviolett, das Kupfersalz ist tiefblau u. s. w.

Ueber die Constitution dieser Producte und ihre Entstehung aus Phtalsäureester und Essigester wage ich noch keine Vermuthung auszusprechen, bis weitere Versuche den Vorgang klären.

Die Arbeiten über die Vereinigung verschiedener Ester durch Natrium werden fortgesetzt.

129. **G. Kraemer und W. Böttcher: Ueber die Beziehungen des Erdöls zu den Kohlenwasserstoffen der Braun- und Steinkohlentheeröle.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn G. Kraemer.)

Die schon vor mehreren Jahren begonnene, wesentlich technische Zwecke verfolgende Untersuchung einer Reihe von Erdölen, speciell der in Deutschland vorkommenden am Tegernsee, in Oelheim und bei Pechelbronn, deren erste Ergebnisse in einem im Verein für Gewerbefleiss gehaltenen Vortrage von G. Kraemer¹⁾ mitgetheilt sind, hat in ihrem weiteren Fortgang Resultate ergeben, die auch in wissenschaftlicher Beziehung einiges Interesse beanspruchen dürften, weshalb wir in Nachstehendem darüber berichten möchten.

Zum besseren Verständniss sei es erlaubt, auf einige der schon in dem Vortrage enthaltenen Angaben zurückzugreifen.

Die deutschen Erdöle hatten sich gleich den schon vielfach untersuchten pennsylvanischen, russischen und galizischen Oelen als ein Gemisch zweier Körperklassen erwiesen, von denen die Eine aus Kohlenwasserstoffen besteht, die beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure in der Kälte wenigstens intact bleibt, während die Andere bis auf geringe Beimengungen, welche polymerisirt oder zerstört werden, sich in den Säuren auflöst unter Bildung von Sulfonsäuren bezw. Nitroproducten.

Ausser den Kohlenwasserstoffen fanden sich nur noch geringe Mengen organischer Säuren und Schwefelverbindungen, während stickstoffhaltige Körper in keinem der Erdöle nachgewiesen werden konnten.

¹⁾ Verhandlg. d. Gewerbefleisses 1885, pag. 288 u. f.

Die organischen Säuren sind die Petrolsäuren, welche früher schon von Hell und Medinger¹⁾ im galizischen Oel aufgefunden und sehr eingehend untersucht worden sind und ebenso auch von Markownikow²⁾ in dem Erdöl von Baku neben kleineren Mengen von Phenolen nachgewiesen wurden. Wir fanden sie besonders in dem Oelheimer und Elsasser Oel, aus welchen sie durch Ausziehen mit Natronlauge, gleichfalls begleitet von Phenolen, erhalten und in geeigneter Weise abgeschieden werden können. Schwefelhaltige Verbindungen enthielt das Tegernsee-Oel gar nicht. In dem Oelheimer Oel fanden wir nach der Bestimmungsmethode von Victor Meyer

im Mittel zweier Analysen 0.081 pCt.

im Elsasser Oel 0.136 »

Die gegen Säuren indifferenten Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch ihr verhältnissmässig niedriges spec. Gewicht aus, welches bei den bis 300° siedenden Antheilen, die wir hier überhaupt nur besprechen möchten, nicht über 0.850 hinausgeht. Sie bilden weitaus den Hauptbestandtheil der Petrolkohlenwasserstoffe und galten bis vor Kurzem auf Grund der sehr ausführlichen Untersuchungen Schorlemmer's, die sich allerdings nur auf die niedrig siedenden Bestandtheile des Amerikanischen Erdöls, die sogen. Petroleumbenzine erstreckten, als Paraffine. Eine Reihe späterer Forscher wie Beilstein, Kurbatow, Lacchowitz u. A. m., die sich besonders mit der Untersuchung der Erdöle von Baku und Galizien befassten, stellten aber fest, dass neben den Grenzkohlenwasserstoffen auch noch solche mit niedrigerem Wasserstoffgehalt vorkommen, die sie als Hexahydrierte der Benzolkohlenwasserstoffe bezeichneten. Durch die dann folgenden sehr sorgfältigen Untersuchungen Markownikow's und seiner Schüler, welche die gesammten in dem Erdöl von Baku enthaltenen Kohlenwasserstoffe betrafen, ist diesen Kohlenwasserstoffen jedoch der Name »Naphtene« ertheilt, der sich an den alten noch heute für Steinöl gebräuchlichen Namen Naphta anlehnt, und sich durch seine Kürze empfiehlt. Markownikow glaubt sich berechtigt, diese Naphtene als eine von den gleich damit zusammengesetzten Hexahydrierten Wreden's abweichende Klasse von Verbindungen hinzustellen und stützt diese Meinung insbesondere darauf, dass sie beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Wärme nicht wie jene Hexahydrierte in Nitroverbindungen der aromatischen Reihe übergehen. Es ist ihm auch gelungen, einige von diesen Naphtenen in reinem Zustande abzuscheiden und die physikalischen Constanten derselben zu bestimmen. Es fehlt nur die Angabe der Methode ihrer Trennung von den Grenzkohlenwasserstoffen, so dass angenommen werden muss,

¹⁾ Diese Berichte VII, 1216; X, 451.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1878.

dass die indifferenten Kohlenwasserstoffe des von Markownikow untersuchten Erdöls lediglich aus diesen Naphtenen bestanden haben, was wie wir gleich erwähnen wollen, mit dem von uns untersuchten aus Baku-Erdöl erhaltenen indifferenten Kohlenwasserstoffen gleichfalls der Fall zu sein scheint.

Die Fortsetzung unserer Studien hat nun ergeben, dass auch die deutschen Erdöle diese Naphtene enthalten, da der indifferente Theil derselben nach noch so lange fortgesetztem Waschen mit conc. Mineralsäuren eine Zusammensetzung behält, die unzweifelhaft bekundet, dass neben den Grenzkohlenwasserstoffen noch solche mit geringerem Wasserstoffgehalt darin vorkommen. Diese Thatsache hat sich freilich nicht anders erweisen lassen, als durch die Anstellung von zahlreichen Analysen, auf die wir viel Mühe und Zeit verwandt haben, weil es Anfangs nur schwer gelingen wollte, brauchbare Zahlen zu gewinnen. In der That stösst man bei der Verbrennung dieser Kohlenwasserstoffe auf unerwartete Schwierigkeiten, die darin fussen, dass sich ungemein leicht Acetylen abspaltet, das dann durch Kupferoxyd nicht mehr verbrannt wird. Wir verdanken Prof. Baeyer den Hinweis darauf und erhielten erst gute Zahlen, als wir das Rohr sehr lang machten, es vor dem Beginn gänzlich mit Sauerstoff füllten, und sehr langsam verbrannten.

Wir unterwarfen der Analyse je zwei aus den indifferenten Bestandtheilen der Erdöle durch langwieriges Herausfractioniren erhaltene Fractionen, die zwischen 155—160° und 200—205° ziemlich constant übergangen und welche somit einem Kohlenwasserstoffgemisch entsprachen mit C₁₀ bzw. C₁₂, und erhielten:

| | Gefunden für die Fraction 155—160° aus dem Erdöl von | | | Berechnet | |
|-------------|---|-------------|---------|---|--|
| | Tegernsee | Pechelbronn | Oelheim | für C ₁₀ H ₂₂ Paraffin | für C ₁₀ H ₂₀ Naphten |
| spec. Gew. | 0.752 | 0.752 | 0.762 | 0.757 | 0.783 ¹⁾ |
| Kohlenstoff | 84.76 | 84.90 | 84.86 | 84.50 | 85.72 pCt. |
| Wasserstoff | 15.09 | 15.34 | 14.79 | 15.50 | 14.28 » |

| | Gefunden für die Fraction 200—205° aus dem Erdöl von | | | Berechnet | |
|-------------|---|-------------|---------|---|--|
| | Tegernsee | Pechelbronn | Oelheim | für C ₁₂ H ₂₆ Paraffin | für C ₁₂ H ₂₄ Naphten |
| spec. Gew. | 0.777 | 0.778 | 0.787 | 0.778 | 0.805 ¹⁾ |
| Kohlenstoff | 85.25 | 85.03 | 85.34 | 84.71 | 85.72 pCt. |
| Wasserstoff | 15.05 | 14.82 | 14.72 | 15.29 | 14.28 » |

Hiernach ergibt sich, dass in dem stärker verharzten specifisch schwereren Oelheimer Erdöl in dem indifferenten Antheil am meisten

¹⁾ Nach Markownikow's Angabe.

von den weniger Wasserstoff enthaltenen Naphtenen vorkommt, während in den leichteren Erdölen von Tegernsee und Pechelbronn die Wasserstoff reicheren Paraffine vorwiegen. Eine entsprechende aus dem Baku-Erdöl abgeschiedene Fraction, von 155—160° siedend, von dem auffallend hohen spec. Gewicht 0.785 zeigte dagegen

Kohlenstoff 85.54
Wasserstoff 14.62.

sodass sie also der Zusammensetzung des Naphtens, welches dieser Fraction entsprechen würde, sehr nahekommt.

Die mit den Olefinen isomeren Naphtene addiren nicht wie jene Brom und lösen sich auch nicht in conc. Schwefelsäure auf, ähneln also in ihren Eigenschaften den Paraffinen und werden oft genug mit diesen verwechselt sein. Nach den z. Z. noch herrschenden Vorstellungen von der Constitution solcher Körper müssen wir die Kohlenwasserstoffglieder ihres Moleküls, soweit nicht noch Seitenketten in Frage kommen, als ringförmig angeordnet annehmen. Da wir in dem Hexahydrobenzol bezw. Hexamethylen einen Typus für derartig constituirte Körper haben, so liegt es nahe, diese mit jenen zusammenfallen zu lassen. Die Einwände M.'s gegen diese Auffassung oder richtiger gesagt, die Beweisführung für die besondere Stellung, welche er den Naphtenen anweist, scheint uns auch nicht so stichhaltig zu sein, um Veranlassung zu geben, für diese Körper noch eine besondere mit unseren Vorstellungen kaum vereinbare Constitution auszudenken. Jedonfalls empfiehlt sich aber, für dieselben den Namen beizubehalten.

Für die Existenz dieser Naphtene, welche bis jetzt noch nicht die ihnen zukommende Aufmerksamkeit der Chemiker gefunden haben, sprechen nun eine Reihe von Thatsachen, die kurz erwähnt werden mögen. So das Vorkommen der merkwürdigen Petrolsäuren, welche mit den Oelsäuren isomer sind und wohl zweifellos, wie dies auch von Markownikow schon geschehen ist, als die Carbonsäuren der Naphtene angesehen werden müssen. Ihr, von dem der Oelsäuren so abweichendes Verhalten hatte uns eine Zeit lang verleitet, in die gefundenen Werthe noch Misstrauen zu setzen, obwohl dieselben mit den schon von Hell und Medinger erhaltenen insoweit übereinstimmen, als sie nur etwas höhere Homologen anzeigten wie die waren, welche die Genannten unter Händen hatten. Wir haben deshalb die Säure, deren Zusammensetzung durch die Analyse zu $C_{15}H_{23}O_2$ ermittelt war, in den Methyläther übergeführt, was ohne grosse Mühe mit guten Ausbeuten durchführbar war, hierauf diesen Ester sehr scharf fractionirt, und die zwischen 280—290° siedende Fraction wiederum verseift. Die in geeigneter Weise auf's Neue abgeschiedene und entwässerte Säure siedete dann ohne bemerkenswerthe Zersetzung zwischen 300 bis 310°, bei 140 Millimeter Luftdruck zwischen 240 und 250°, hatte

ein specifisches Gewicht von 0.951 bei 15° und zeigte wiederum die Zusammensetzung $C_{15}H_{28}O_2$:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 74.97 | 75.01 pCt. |
| H | 11.53 | 11.67 » |

wonach an dem Mindergehalt von zwei Atom Wasserstoff nicht gezweifelt werden kann.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass ausser diesen eine ganze Reihe homologer Säuren mit theils niedrigem, theils höherem Kohlenstoffgehalt in dem Erdöl vorkommen. Eine Säure mit etwas niedrigerem Kohlenstoffgehalt von der Formel $C_{13}H_{24}O_2$ ist gleichfalls von uns noch analysirt worden. Für die von Hell und Medinger analysirte Säure berechnete sich die Formel $C_{11}H_{20}O_2$. Unser Versuch, durch Abspaltung von Kohlensäure in bekannter Weise mittelst des Kalksalzes zu dem der Säure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu gelangen, scheiterte an dem Umstand, dass die Abspaltung sich offenbar erst bei einer Temperatur vollzieht, die auch den Kohlenwasserstoff selbst nicht intact lässt.

Als 50 g des Kalksalzes, das durch Fällen einer schwach ammoniakalischen Lösung mit einer der analysirten entsprechenden Fraction der Petrolsäuren erhalten war, mit der fünffachen Menge Natronkalk unter vermindertem Luftdruck abdestillirt wurden, gingen etwa 20 g eines Kohlenwasserstoffs über, der nach dem üblichen Waschen und Reinigen mit saurem schwefligsaurem Natron und alkoholischer Kalilauge eine wenig constante Siedetemperatur zeigte, nämlich:

| | |
|----------|------------|
| bis 180° | 13.30 pCt. |
| » 190° | 30.00 » |
| » 200° | 40.00 » |
| » 210° | 53.30 » |
| » 220° | 66.00 » |
| » 230° | 73.00 » |

Der Kohlenwasserstoff nahm auch Brom in grosser Menge unter Entfärbung auf und konnte demnach kein Naphten sein. Die Analyse entsprach der annähernden Zusammensetzung C_nH_{2n-2} .

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{26}$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 87.07 | 86.60 pCt. |
| H | 13.10 | 13.40 » |

doch ist auf die Zahlen kein besonderer Werth zu legen.

Es würde also noch nach anderen Mitteln gesucht werden müssen, um die gewünschte Spaltung zu vollziehen.

Beiläufig sei bemerkt, dass unsere diesbezüglichen Erfahrungen den von Perkins¹⁾ mit der Tetramethylencarbonsäure erst kürzlich

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3110.

gemachten durchaus entsprechen. Auch aus dieser Säure gelang es nicht, den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das Tetramethylen glatt abzuspalten.

Perkins erhielt vielmehr ausser Aethylen und anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen, hochsiedende Ketone. Man kann deshalb versucht sein, anzunehmen, dass die Perkins'sche Säure ebenfalls den Naphtencarbonsäuren zuzuzählen sei und dass in ihr eine niedrige Homologe der Petrolsäuren entdeckt worden ist.

Eine andere Stütze der Existenzmöglichkeit der Naphtene erblicken wir aber auch in dem Vorhandensein solcher Basen, wie des Piperidins, Coniins u. a. m., dem ja mancherlei von den wahren Imidbasen abweichende Eigenschaften zukommen. Das Piperidin würde zu dem Naphten mit 6 Kohlenstoff dem Hexamethylen in demselben Verhältniss stehen, wie das Pyridin zu dem Benzol. Bei jenem ist eine CH_2 -Gruppe durch NH vertreten, bei diesem eine CH -Gruppe durch N . Auch zahlreiche andere Verbindungen wie die Terpene, des Camphers, die Holzöle u. a. m. dürften wohl in Beziehung zu den Naphtenen stehen.

Wir kommen nunmehr zu der zweiten Gruppe von Kohlenwasserstoffen, welche mit den Naphtenen und Paraffinen das Petroleum ausmachen, und diesem die werthvolle Eigenschaft eines Leuchtstoffes ertheilen. Wir sehen hierbei ab von den minimalen, durch die Bromreaction kaum erkennbaren Mengen weiterer Begleiter der Olefine und terpenartigen Stoffe, die ohnedies bei der Schwefelsäurewäsche verharzt oder polymerisirt werden.

Sie zeichnen sich, wie schon gesagt, durch den leichten Uebergang in Sulfonsäuren oder in Nitroproducte aus. Es bietet somit die Behandlung der Petrolkohlenwasserstoffe mit concentrirter Mineralsäure ein bequemes Mittel, um die in irgend welchen Fractionen der Erdöle enthaltene Menge derselben zu bestimmen. Die anfänglich ausschliesslich mit concentrirter Salpetersäure vorgenommenen quantitativen Bestimmungen haben sich später besser und sicherer mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration ausführen lassen, so dass sich darauf fussend, wohl eine, für technische Zwecke wenigstens recht brauchbare Methode herausbilden lassen wird, über die noch später berichtet werden soll. Diese in concentrirten Mineralsäuren löslichen Antheile der Erdölfractionen bilden einen um so grösseren Procentsatz derselben, je höher siedend die Fractionen sind; auch finden sie sich in den stärker verharzten Erdölen in grösserer Menge.

Auf ausführliche Angaben darüber müssen wir hier verzichten, doch mögen wenigstens einige Zahlen hier Platz finden. In concentrirter Schwefelsäure lösten sich von den Fractionen des Tegernseer Erdöls:

| | | |
|----------|-------------------------|----------|
| —150° | vom spec. Gewicht 0.722 | 6.0 pCt. |
| 150—250° | » » » 0.785 | 11.8 » |
| 250—300° | » » » 0.820 | 14.8 » |

Bei den beiden anderen Erdölen sind die entsprechenden Zahlen erheblich höher.

Die Zahlen drücken noch nicht den wahren Gehalt an Kohlenwasserstoffen der zweiten Gruppe aus, weil sich noch kleine Mengen anderer Körper in der Säure auflösen; immer zeigen sie aber die relativen Mengen an, wie sich durch Ueberführung der Sulfonsäuren in die Barytsalze herausgestellt hat. So wurden erhalten aus der Fraction 200—205°:

| | vom Erdöl Tegernsee | Pechelbronn | Oelheim |
|-------------------------|---------------------|----------------|----------------|
| mit dem spec. Gewicht | 0.793 | 0.790 | 0.803 |
| ausgewaschen . . . | 12.0 Vol. pCt. | 11.0 Vol. pCt. | 14.0 Vol. pCt. |
| gefd. sulfons. Baryum . | 21.2 pCt. | 18.7 pCt. | 25 pCt. |
| entspr. Kohlenwasserst. | 8.7 » | 7.64 » | 9.37 » |

Die von uns durch trockene Destillation aus den sulfonsauren Ammonsalzen mit guter Ausbeute erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind erst kürzlich von Markownikow¹⁾ ausführlich beschrieben worden, so dass damit unsere eigenen Untersuchungen auf diesem Gebiete überholt sind. Wir können daher Markownikow's Angaben darüber lediglich bestätigen und wollen sie nur dahin vervollständigen, dass in den über 200° siedenden Antheilen auch Naphtalin enthalten ist, welches durch sehr starkes Abkühlen der bis 240° siedenden Fraction ohne Schwierigkeit abgeschieden werden konnte und zwar vorzugsweise nur in den aus dem Oelheimer Erdöl stammenden Kohlenwasserstoffen. In den entsprechenden Antheilen des Oels von Tegernsee fanden sich nur Spuren, in denen von Pechelbronn waren auch diese nicht einmal vorhanden.

Die unter 200° siedenden Antheile sind der Hauptsache nach Benzolkohlenwasserstoffe und erwecken kein sonderliches Interesse, da sich bei ihnen sozusagen Alles wiederholt, was uns von den Steinkohlentheerölen bekannt ist. Ein weit grösseres Interesse verdienen aber die von 200—300° und darüber siedenden Antheile. Sie sind, von dem darin vorkommenden Naphtalin abgesehen, flüssig, so dass selbst die höchst siedenden Fractionen keine festen Ausscheidungen geben und haben ein hohes, zum Theil weit über 1.0 gehendes specifisches Gewicht. Eine hinreichend konstant siedende Fraction von 240—245° zeigte ein spec. Gewicht von 0.982 bei 15° und hatte die Zusammensetzung:

| | Gefunden | Ber. für C ₁₂ H ₁₄ |
|---|----------|--|
| C | 91.16 | 91.14 pCt, |
| H | 8.68 | 8.85 » |

Die von Markownikow von einer ganzen Anzahl solcher Kohlenwasserstoffe mitgetheilten Zahlen entsprechen der Zusammensetzung C₁₀H₁₀, C₁₁H₁₂, C₁₂H₁₄ u. A. m. Sie scheinen also mit dem Naph-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 89.

tal in einer gewissen Beziehung zu stehen. Ihr Verhalten spricht aber dafür gar nicht. Oxydationsversuchen setzen sie den hartnäckigsten Widerstand entgegen, mit Permanganat in alkalischer Lösung verbrennen sie fast ganz, ebenso in eisessigsaurer Chromlösung, nur geringe Mengen Fettsäuren konnten nachgewiesen werden, auch ein Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure scheint kaum anders zu arbeiten. Mit verdünnter Salpetersäure (1.12) längere Zeit gekocht nitriren sie sich unter gleichzeitiger Bildung von etwas Oxalsäure. Die Nitroproducte widerstehen wiederum der Reduction ganz auffällig und nur mit alkoholischem Schwefelammonium gelang es, fassbare basische Körper, aber mit sehr schlechter Ausbeute zu erhalten. Es eröffnet sich hier ein Feld für weitere Untersuchungen, die gewiss zu interessanten Ergebnissen führen dürften.

Die geringe Verwandtschaft dieser Körper mit den hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen, dem Naphtalin und Anthracen, beweist ihr Verhalten bei der Ueberhitzung. Als wir 200 g einer zwischen 270° und 280° siedenden Fraction von 0.998 spec. Gew. in Dampfform durch ein glühendes Rohr leiteten, spalteten sich nur 13 Liter von brennbarem Gas ab, das in geringer Menge von Brom absorbirt wurde, und fast die ganze Menge des Materials wurde nahezu unverändert in der Vorlage wieder erhalten. (165 g mit dem spec. Gewicht von 1.010).

Ueberblickt man nunmehr die in den Erdölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe, so fällt sofort auf, dass ganz dieselben Kohlenwasserstoffe die Componenten der Steinkohlentheeröle bilden, wenn sie auch in einem ganz anderen Verhältniss darin vorkommen. Während die erste Erdölfraction bis 150°, das Petroleumbenzin an concentrirte Schwefelsäure nur höchstens 8 pCt. abgiebt, löst sich von einer ebensolchen des Steinkohlentheers fast die ganze Menge auf, so dass etwa nur 1—2 pCt. zurückbleiben, und die übrigen Fractionen verhalten sich nicht anders. Es war nun von Interesse, den in Säuren unlöslichen Theil der Theerkohlenwasserstoffe, der bis jetzt von den Forschern, welche sich damit beschäftigt haben, immer als Paraffin angesprochen ist, einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Da hat sich nun durch die Verbrennung unzweifelhaft erwiesen, dass die, in dem von uns verarbeiteten Theeröl, enthaltenen, indifferenten Kohlenwasserstoffe von keiner anderen Zusammensetzung waren, als die entsprechenden der Erdöle. Der aus Rohxylol ausgewaschene, innerhalb 150—160° siedende Antheil derselben, sowie der constant zwischen 170—172° siedende Antheil aus Rohcumol ist analysirt worden.

In der Fraction 150—160° aus dem Rohxylol, spec. Gewicht 0.748:

| | Gefunden | Berechnet | |
|-------------|----------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| | | für C ₁₀ H ₂₂ : | für C ₁₀ H ₂₀ |
| Kohlenstoff | 85.20 | 84.50 | 85.72 pCt. |
| Wasserstoff | 15.06 | 15.50 | 14.28 > |

In der Fraction 170—172° aus dem Rohcumol 0.761:

| | Gefunden | Berechnet | |
|-------------|----------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| | | für C ₁₁ H ₂₄ : | für H ₁₁ H ₂₂ |
| Kohlenstoff | 84.97 | 84.61 | 85.72 pCt. |
| Wasserstoff | 15.13 | 15.39 | 14.28 » |

Wir glauben aber, trotz dieses Befundes, die Frage noch offenhalten zu müssen, da demselben ausser anderen Gründen auch noch die Thatsache entgegensteht, dass Jacobsen¹⁾ für einen gleichfalls aus dem Theercumol stammenden Kohlenwasserstoff (Sdp. 170—172° spec. Gew. 0.750) Zahlen gefunden hat, denen noch die Bestimmung der Dampfdichte und des Brechungsexponenten hinzugefügt war, die sehr gut auf die Zusammensetzung eines Paraffins, und zwar des Decans, stimmen. Man müsste also annehmen, dass die Zusammensetzung dieser kaum 2 pCt. betragenden Antheile der Theeröle, welche sich der weiteren Condensation entzogen haben, nicht immer die gleiche sei, was allerdings ganz wohl aus der wechselnden Beschaffenheit des Steinkohlentheers selbst zu erklären ist. Jedenfalls ist aber sicher, dass der indifferente Antheil des Steinkohlentheeröls mit dem gewisser Erdöle zusammenfällt.

Die Identität der aus den niedriger siedenden Petrolfractionen (Benzin, Ligroin) durch Schwefelsäure auswaschbaren Kohlenwasserstoffe mit den Benzolkohlenwasserstoffen haben wir schon betont, und mag nur noch einmal daran erinnert werden, dass fast alle, aus diesen isolirte Individuen von Benzol aufwärts bis zum Pseudocumol und Durol auch in jenen nachgewiesen sind.

Es bleibt also nur übrig, auch die aus den höher siedenden Petroleumfractionen durch Säure auswaschbaren Kohlenwasserstoffe mit den Theer-Kohlenwasserstoffen in Beziehung zu setzen. Den Hauptbestandtheil dieser letzteren bilden allerdings die meist festen, der aromatischen Reihe angehörenden bezw. dieser zugeschriebenen Kohlenwasserstoffe, so das Naphtalin, Acenaphten, Fluoren, Anthracen, Phenanthren u. A. m., von denen bis jetzt nur das erstere in den Petrolkohlenwasserstoffen aufgefunden ist. Aber die flüssigen, bis weit über 300° siedenden Antheile des schweren Steinkohlentheeröls sind nichts Anderes, als die entsprechenden Bestandtheile des Petroleums. Ein Kohlenwasserstoff von der Formel C₁₀H₁₀, der als Dihydronaphtalin bezeichnet wird, und ihre Homologen sind überdies schon von Berthelot²⁾ in dem Theeröl nachgewiesen worden, und so hätte es kaum noch weiterer Recherchen bedurft, um die von uns vertretene Identität der beiden Körpergruppen von so verschiedener Herkunft festzustellen. Die Frage ist nichtsdestoweniger von uns wieder

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 202.

²⁾ Beilstein II, 1199.

in Angriff genommen und auch schon so weit geführt, dass an der Uebereinstimmung der betreffenden Anthoile des Erdöls und Theeröls, wie dies namentlich der Vergleich ihrer Sulfosäuren und deren Salze ergibt, nicht zu zweifeln ist. Näheres wird darüber zu bringen sein, wenn die gleichfalls begonnene Untersuchung der entsprechenden Körper aus dem Braunkohlentheeröl ebenso weit vorgeschritten ist. Denn es unterliegt keinem Zweifel, dass auch in dem Kohlenwasserstoffgemisch der Braunkohlöle dieselben Gruppen der in Säuren löslichen und unlöslichen Kohlenwasserstoffe zu finden sind und dass die Componenten derselben sich nicht minder den entsprechenden der Erdöle an die Seite setzen. Der Unterschied liegt lediglich in dem Mischungsverhältniss der beiden Gruppen. Dieses steht in der Mitte zwischen dem in den Steinkohlentheerölen, die ja fast gar keine indifferenten Kohlenwasserstoffe enthalten, und dem in den Erdölen obwaltenden Verhältniss von indifferenten und von in Säure löslichen Kohlenwasserstoffen.

Es wurden erhalten aus den entsprechenden Fractionen:

| | des Braunkohlöls | | des Erdöls von Tegernsee | |
|--------|------------------|-----------------|--------------------------|----------|
| — 150° | spec. Gew. | 0.830 68.0 pCt. | 0.722 | 6.0 pCt. |
| — 250° | » | » 0.859 56.0 » | 0.785 | 11.8 » |
| — 300° | » | » 0.886 57.0 » | 0.820 | 14.8 » |

in concentrirter Schwefelsäure löslicher Bestandtheile.

Eine sorgfältig ausgewaschene Fraction des indifferenten Bestandtheils von Braunkohlöl, der fast nur aus Paraffinen besteht, von 170—180° siedend, vom spec. Gewicht 0.745, gab die folgenden Zahlen:

| | Berechnet | | | |
|-------------|------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| | Gefunden | für C ₁₁ H ₂₄ | für C ₁₁ H ₂₂ | |
| Kohlenstoff | 84.60 pCt. | 84.61 | 85.72 pCt. | |
| Wasserstoff | 15.31 » | 15.39 | 14.28 » | |

Bedenkt man, dass der Braunkohlentheer bei sehr viel niedrigerer Temperatur gewonnen wird, als die ist, bei der die Vergasung der Steinkohlen vor sich geht, die man bei den Generatorfeuerungen auf 12—1400° brennt, so können die gefundenen Zahlen zum Beweise dafür dienen, dass der starke Naphtengehalt gewisser Erdöle der höheren Entstehungstemperatur zuzuschreiben sei. Dem ist jedoch nicht so, wenigstens hat das Experiment dies nicht bestätigt. Es ist zunächst sicher, dass die in Säure löslichen Kohlenwasserstoffe durch Ueberhitzung oder Erhitzen unter Druck aus den darin unlöslichen, d. h. den indifferenten Antheilen entstehen können, sodass also die Anwesenheit der ersteren in den Erdölen sehr wohl auf später eingetretene Ueberhitzungen zurückgeführt werden kann. Anders ist es aber mit dem Vorkommen der Naphtene in den Erdölen.

Als wir den an Paraffinen reichen Antheil des Tegernseer Erdöls, d. h. die ausgewaschene Fraction von 150—160°, durch ein glühendes Rohr leiteten, da erhielten wir neben grossen Mengen freien

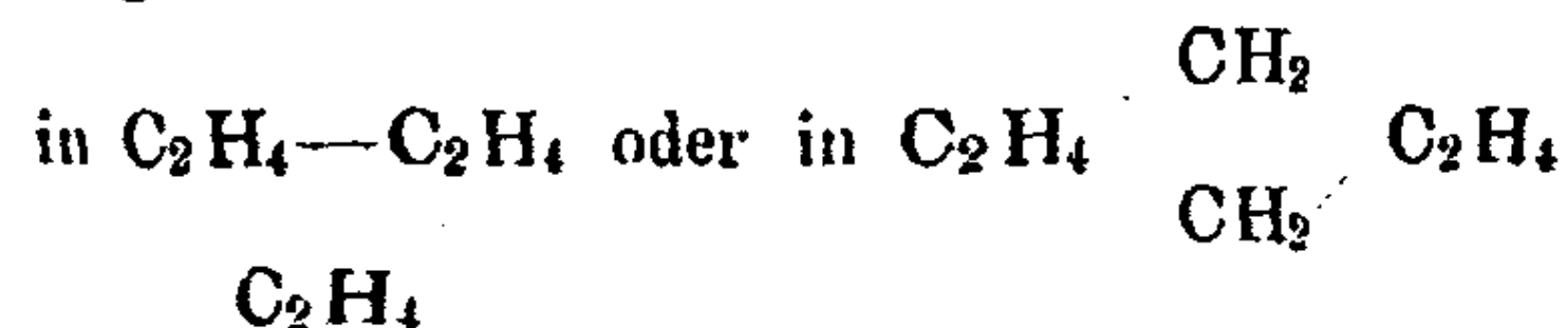
Kohlenstoffe und durch Brom zum Theil absorbirbaren, brennbaren Gases ein Destillat, das, nachdem ihm die zu 7.5 pCt. darin enthaltenen, in Säure löslichen Kohlenwasserstoffe, die durch die Ueberhitzung entstanden, entzogen waren, genau wieder dieselbe Zusammensetzung hatte, wie vor der Ueberhitzung. Gefunden Kohlenstoff 84.55 pCt., Wasserstoff 15.25 pCt. Es war also Naphten aus dem Paraffin jedenfalls nicht entstanden. Thorpe und Young¹⁾ haben eine ähnliche Erfahrung mit festem Paraffin gemacht. Durch Destillation unter starkem Druck²⁾ liess sich dasselbe in niedrig siedende Körper zerlegen, doch bestanden dieselben aus Olefinen, soweit das Paraffin nicht unverändert geblieben war. Hätten sie eine höhere Temperatur gebraucht, so würden die höher siedenden Olefine in Benzolkohlenwasserstoffe umgewandelt sein, aber schwerlich würden in dem gegen Säuren indifferenten Rest Naphtene nachzuweisen gewesen sein.

Was sind nun aber die höher siedenden Antheile der in Säuren löslichen Erdölkohlenwasserstoffe? Die mannigfachen Erfahrungen, welche G. Kraemer in Gemeinschaft mit Dr. Sarnow auf dem Vergasungsgebiete zu machen Gelegenheit fand, verbunden mit sonst schon bekannten Thatsachen, haben diese schon längst zu der Ansicht geführt, dass die bei Druck und Hitze beobachteten Spaltungen schwer belasteter Kohlenwasserstoffmoleküle in zwei verschiedenen Richtungen vor sich gehen müssen; nunmehr könnte diese Ansicht sich noch dahin erweitern lassen, dass die Ursache dazu in dem aus zwei Gruppen, den Naphtenen und Paraffinen, bestehenden Ausgangsmaterial zu suchen sei.

Wir können uns deshalb nicht ganz versagen, hier noch in Kurzem die Constitution der in Säure löslichen eigenartigen Kohlenwasserstoffe, soweit sie nicht die bekannten aromatischen sind, zu besprechen.

Man gelangt zur Erklärung ihrer Constitution, wenn man sie aus den Naphtenen durch Condensation entstehen lässt, genau so, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe höherer Ordnung, das Naphtalin, das Anthracen, ihr Baumaterial den Benzolkohlenwasserstoffen entnehmen, die wie bekannt durch Druck oder Ueberhitzen aus den Paraffinen entstehen.

Zwei gleichwerthige Kohlenwasserstoffglieder wie CH_2 , C_2H_4 können offenbar durch ein drittes gleichwerthiges Glied nur auf eine Weise ringförmig verbunden werden, denn es ist gleich das Molekül C_6H_{12}

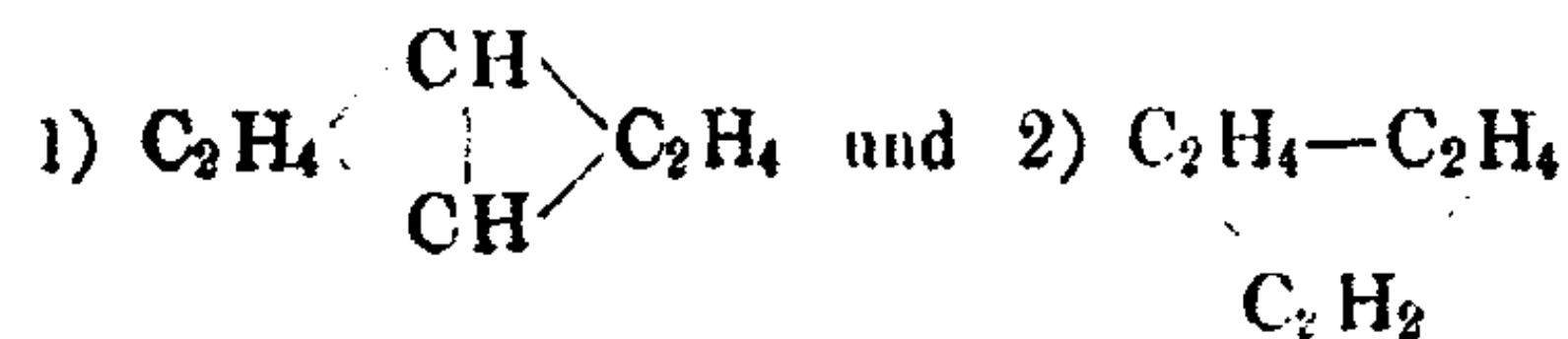


aufzulösen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 5.

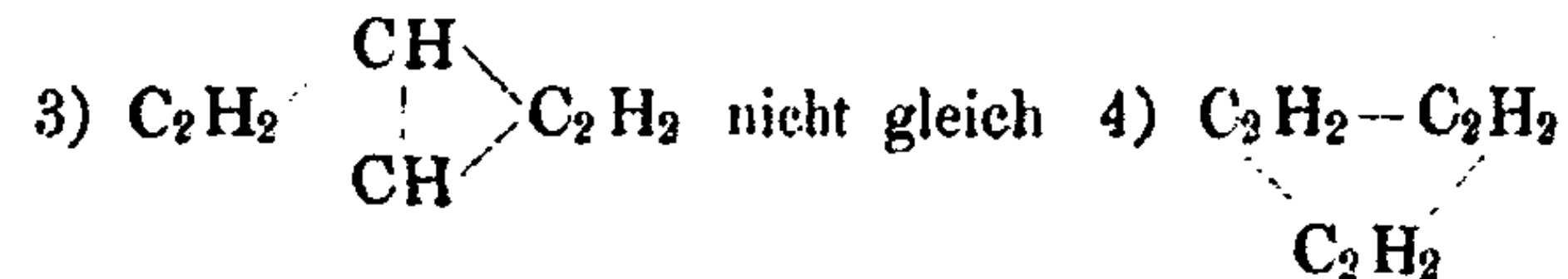
²⁾ Ein Verfahren, worauf kürzlich das Patent No. 37728 erteilt worden ist.

Sobald aber eine dieser Glieder zu einem zweiwerthigen Acetylen-
glied wird, dann liegt die Sache ganz anders; man sieht sofort, dass



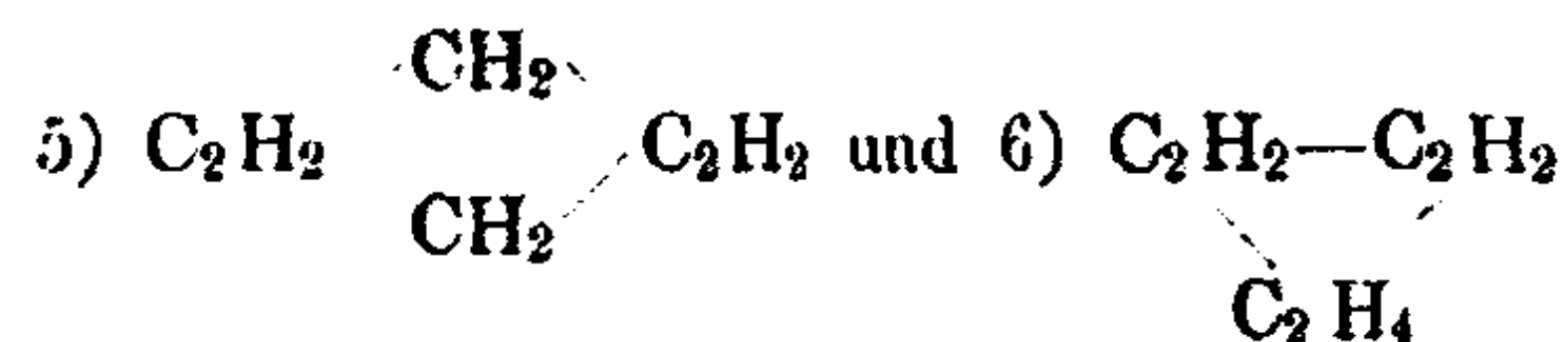
verschieden sein müssen.

Dasselbe gilt natürlich, wenn alle drei Glieder zu Acetylenen
werden. Es kann

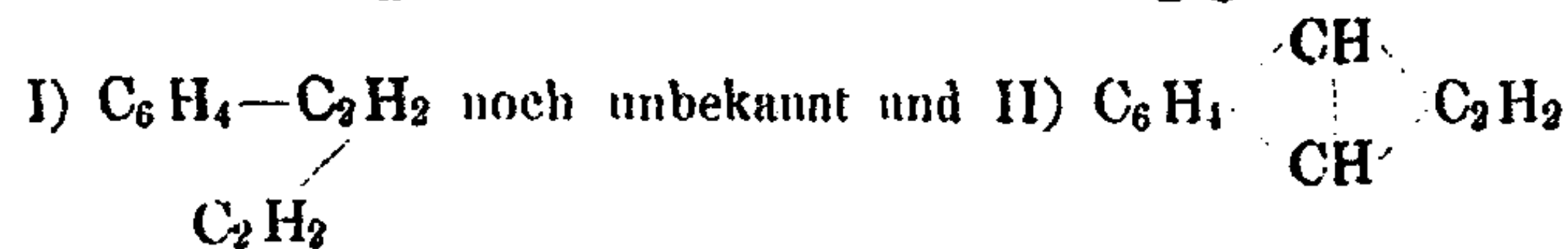


sein.

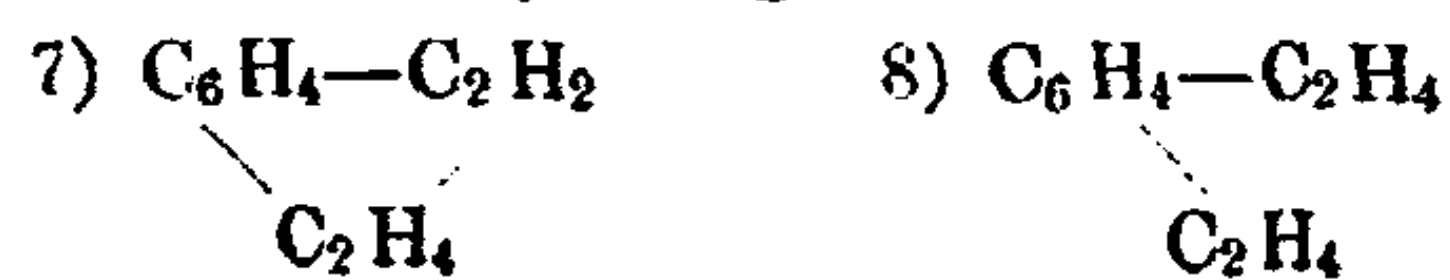
Setzen wir die Formel No. 1 für Benzol, wobei der heisse Streit,
ob Prisma oder Sechseck, durchaus nicht wieder aufgeführt werden
soll, so könnte No. 2 dem Di-Allylen Henry's entsprechen. Es ist
nun klar, dass in der Mitte von No. 1 und 2 und No. 3 und 4 auch
noch Zwischenstufen liegen werden, beispielsweise



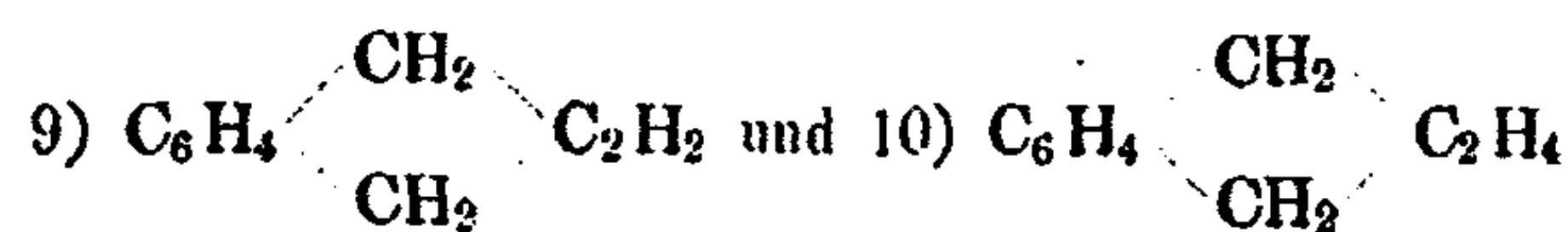
und in diesen würde man die den Naphtenen und Benzolen ver-
wandten Gebilde erblicken können. Mit der Formel No. 5 kommt
vielleicht der Terpenring das Dihydrobenzol zum Ausdruck, mit
No. 6 die noch unbekannt mit Schwefelsäure verharzenden Be-
gleiter der Theeröle. Wohin wir mit dieser Ueberlegung wollen,
wird sich am besten an den schon weiter condensirten Kohlenwasser-
stoffen mit C_{10} zeigen lassen. Hier stehen sich gegenüber



das Naphtalin. Durch theilweisen Austausch der Acetylenlieder gegen
Aethylglieder also durch Hydrirung leiten sich zunächst von No. I ab:



von No. II ab:



In No. 7 und No. 8 glauben wir nun, dass die Constitution der
condensirten Naphtene ihren Ausdruck findet. Die Berthelot'schen
Körper aus dem Steinkohlentheeröl, sowie die im Erdöle aufgefundenen,

wie $C_{10}H_{10}$ und ihre Homologen mögen der Constitutionsformel No. 7 entsprechen, womit ihr eigenthümliches Verhalten, die Nichtaddition von Brom, welche die Ringbindung verschuldet, und andererseits die Fähigkeit, Sulfonsäuren zu bilden, welche der Anwesenheit der Acetylglieder zuzuschreiben ist, erklärt sein würde. Auch die Unfähigkeit dieser Körper, durch Ueberhitzung in aromatische überzugeben, fände dadurch ihren Ausdruck.

Anders bei No. 9 und 10. Dies sind die wahren Hydroverbindungen des Naphtalins, die sich auch leicht in das Naphtalin wieder zurückführen lassen.

Auf diesem Wege weiter gehend, ergibt sich dann leicht, dass auch den Kohlenwasserstoffen mit C_{14} , C_{18} u. s. f. ähnliche Hydrokohlenwasserstoffe entsprechen würden. Hiernach kann nichts Auffälliges mehr darin gesehen werden, wenn in dem Steinkohlentheeröl diese Fluth von gleichsiedenden, ihrer Natur nach aber so durchaus verschiedenen Kohlenwasserstoffen angetroffen wird. In dem Phenanthren $C_6H_4-C_6H_4$ mag der Grundstoff für die Naphtenabköm-



linge mit C_{14} zu suchen sein. Dessen Hydroverbindungen müssten demnach mit ihnen identisch sein. Die Angaben Gräbe's, der diese Körper zuerst dargestellt und untersucht hat, stehen dieser Annahme nicht durchaus im Wege¹⁾.

Dem Phenanthren verwandt sind das Acenaphten $C_6H_4=C_6H_4$



und das Fluoren $C_6H_4-C_6H_4$, welche man gleichfalls als den Naph-



tenen entstammend, ansehen darf, da sehr wohl eines der Glieder aus Methen anstatt aus Aethylen bestehend, gedacht werden kann. Zieht man auch die stickstoffhaltigen Abkömmlinge mit heran, so gehört in diese Klasse das Carbazol $C_6H_4-C_6H_4$, dem in den niedrigeren



Reihen das Indol $C_6H_4-C_2H_2$ und Pyrrol $C_2H_2-C_2H_2$ entsprechen,



während der Gruppe der Benzolabkömmlinge nur das Pyridin, Chinolin und Akridin mit ihren Homologen verbleiben würden. Indessen ist es müßig, sich allzusehr in derartige Speculationen zu vertiefen, da einem jeden Fachgenossen sich die weiteren Folgerungen aus diesen Betrachtungen von selbst ergeben werden. Auch wird es besser dem Experiment zu überlassen sein, darin das letzte Wort zu sprechen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1056.

Es giebt kaum eine Körperklasse, die so leicht und so massenhaft zugänglich wäre wie diese Naphtencondensationsproducte. Abgesehen von ihrem Vorkommen in den Braunkohlen- und Steinkohlentheerölen, aus welchen letzteren sie wegen der grossen Menge aromatischer Begleiter schon schwieriger erhältlich sind, bietet jedes Leuchtpetroleum das Material zu ihrer Gewinnung. Die Sulfonsäuren der aromatischen Begleiter, soweit diese darin vorkommen, würden nach Markownikow's Vorgange durch Behandeln der sulfosauren Natronsalze mit Alkohol zu trennen sein. Als einzige Schwierigkeit bleibt dann nur die Trennung der Homologen. Für die bei so hochsiedenden Körpern freilich sehr unvollkommen wirkende fractionirte Destillation ein anderes Trennungsmittel ausfindig zu machen, wird hoffentlich der späteren Zeit vorbehalten sein, und mag deshalb das Studium dieser Körper den jüngeren Fachgenossen zumal, welche um Themata verlegen sind, auf das Wärmste empfohlen werden.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass Unterschiede in dem Charakter der Kohlenwasserstoff-Komponenten des Erdöls und der Braun- und Steinkohlentheeröle nicht vorhanden sind; sie liegen, wie gesagt, nur in dem Mischungsverhältniss der indifferenten und differenten Kohlenwasserstoffe und der diese beiden Gruppen wieder konstituierenden Paraffine und Naphtene einerseits und der condensirten Benzol- und Naphtenabkömmlinge andererseits. Dass die letzteren aus den ersten entstehen durch Druck oder erhöhte Temperatur, ist längst bekannt und experimentell erwiesen und ergibt sich auch aus dem starken Anwachsen der letzteren in dem bei hoher Temperatur gewonnenen Steinkohlentheer. Anders steht die Frage, ob auch die Naphten- und Paraffinbildung auf verschiedene Temperatur und Druckverhältnisse zurückzuführen ist; womit man der weiteren Frage: »Wie das Erdöl entstanden ist?« nicht gut aus dem Wege gehen kann.

Was zunächst den Rohstoff dazu anlangt, so begegnet die Annahme, dass derselbe der vorwiegend dem Pflanzenreiche angehörnden Lebewelt früherer geologischer Epochen entstammt, kaum noch irgend welchem Widerspruche. Ueber den Umwandlungsprocess desselben in Erdöl sind dagegen die Meinungen noch getheilt. Die Häufung der indifferenten Kohlenwasserstoffe, die, wie man weiss, hoher Temperatur nicht widerstehen, spricht dafür, dass diese ausgeschlossen war, wenigstens in dem ersten Bildungs-Stadium des Erdöls. Selbst so niedrige Temperaturen wie sie die Holzverkohlung in Anspruch nimmt, etwa 400°, können nicht dabei gewaltet haben, da sonst vorwiegend nur Sauerstoffhaltige Körper wie die Holztheeröle gebildet worden wären, die gerade in dem Erdöl fast ganz fehlen. Wir können daher kaum anders als dem hohen Druck die eigentliche Thätigkeit zur Erdölbildung zuschreiben, womit denn eine Stütze gefunden wäre für die von G. Kraemer in dem angezogenen Vortrage vertretene

Ausicht, dass die Entstehung des Petroleums mit der Gebirgsbildung zusammenfällt.

Der hohe Druck erklärt dann vielleicht auch die Verschiedenheit in dem Mischungsverhältniss der Naphtene und Paraffine in den einzelnen Erdölen, genau so wie sich aus den später eingetretenen Ueberhitzungen oder den oxydirenden Eingriffen die weiteren Veränderungen und Verschiedenheiten, die man an den Erdölen wahrnimmt, in befriedigender Weise erklären lassen. Ob das Vorkommen von Naphtenen in den Erdölen zu der gedachten Annahme berechtigt, dass solche nur bei niedriger Temperatur entstehen können, bleibt noch unentschieden, so lange man den auf Grund unserer Analyse ermittelten Naphtengehalt des bei hoher Temperatur entstandenen Steinkohlentheeröls noch bestehen lassen muss. Eine gewisse Berechtigung, unseren diesbezüglichen Befunde zu misstrauen, hat man, abgesehen von den Jacobsen'schen Zahlen, auch noch in der Ueberlegung, dass in so vielen aus dem Lebensprocess der Pflanzen und Thiere resultirenden Stoffen, den Alkaloiden, ätherischen Oelen u. a. m., die hoher Temperatur gewiss nicht ihr Dasein verdanken, der Naphtenring vorausgesetzt werden kann. Man wird dieser Frage etwas näher kommen, wenn die aus der Ueberhitzung reiner Naphtene bezw. durch Anwendung von Druck entstehenden Condensationsproducte näher studirt worden sind, womit denn zugleich auch entschieden werden würde, ob wirklich die Naphtene als Muttersubstanz für die flüssigen in Säure löslichen Kohlenwasserstoffe gelten dürfen. Wir werden es voraussichtlich möglich machen können, den damit angedeuteten Versuch bald einmal auszuführen.

Erkner, im Februar 1887.

130. F. Quincke: Zur Kenntniss des Acenaphtens.

[Aus dem Berliner Univers.-Labor. No. DCLXX.]

(Eingegangen am 21. Februar.)

Im Rohanthracen wurde von Berthelot¹⁾ neben anderen Producten das Acenaphten aufgefunden, nachdem schon früher demselben Forscher die künstliche Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes gelungen war, indem er Aethylen und Benzol durch weissglühende Röhren leitete, oder Aethylen bezw. Acetylen bei Rothgluth auf

¹⁾ Bull. soc. chim. VII, 275; VIII, 245. — Compt. rend. LXXIV, 1463. — Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 135.

Naphtalin einwirken liess. Später wies Berthelot nach, dass sich Acenaphten auch bildet, wenn Aethylnaphtalin durch hellrothglühende Porzellanröhren geleitet wird, oder wenn man diese Verbindung bromirt und das entstandene Bromsubstitutionsproduct durch alkoholisches Kali zersetzt.

Obwohl das Acenaphten mitbin auf mannigfache Weise entsteht und aus dem Steinkohlentheer in nicht unerheblicher Menge gewonnen werden kann, ist sein chemisches Verhalten doch verhältnissmässig wenig studirt, und nur wenige seiner Derivate sind bekannt. Von letzteren stellte der Entdecker des Acenaphtens das Pikrat, ein Dinitroacenaphten und ein Kaliumacenaphten in reinem Zustand dar, während später Blumenthal¹⁾ diesen Verbindungen einige Bromsubstitutionsproducte hinzufügte. Von anderen Chemikern haben sich Behr und van Dorp²⁾ am eingehendsten mit dem Acenaphten beschäftigt und vor allem die wichtige Thatsache aufgefunden, dass bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes Naphtalsäure gebildet wird, womit der erste Anhaltspunkt für die Aufklärung der Constitution des Acenaphtens gegeben war. Auch die Umwandlung des Acenaphtens in Acenaphtylen in Gegenwart von Bleioxyd bei mässiger Hitze wurde von den genannten Chemikern zuerst festgestellt. Im übrigen sind noch vereinzelte Reactionen des Acenaphtens bekannt, die Producte derselben jedoch sämmtlich wenig oder gar nicht untersucht.

Angesichts dieser Thatsachen schien es nicht zwecklos, das Studium des Acenaphtens wieder aufzunehmen, zumal sich mir eine Gelegenheit bot, grössere Mengen reinen Materials zu verarbeiten. Da ich aus einem der letzten Hefte dieser Berichte ersehe, dass auch die Hrn. Bamberger und Philip³⁾ das Acenaphten in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen haben, so möchte ich schon jetzt an dieser Stelle einige der von mir erlangten Resultate anführen, indem ich mir weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vorbehalte.

Das zu den nachfolgenden Versuchen verwandte Acenaphten bildete eine rein weisse Krystallmasse, schmolz bei 95°, erstarrte bei 93° — nach Behr und van Dorp, Schmelzpunkt: 95°; Erstarrungspunkt: 93¹/₃°; Siedepunkt: 277¹/₂° (corr.). — Eine Analyse ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 93.51 | 93.33 pCt. |
| H | 6.49 | 6.67 „ |

Zunächst wurde das Verhalten des Körpers gegen Salpetersäure untersucht. Trägt man eine concentrirte Lösung von Acenaphten in Eisessig in abgerauchte Salpetersäure ein, so fällt eine gelbe,

¹⁾ Diese Berichte VII, 1094.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXXII, 263. — Diese Berichte VI, 753.

³⁾ Diese Berichte XX, 237.

krystallinische Substanz aus; nach dem Abfiltriren derselben wird aus dem Filtrat durch Wasser ein zweiter Niederschlag von ähnlicher Beschaffenheit ausgeschieden. Beide Producte bestehen zum grössten Theil aus einem Nitrokörper, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroïn gelbe, verfilzte Nadeln bildet, die constant bei 102° schmelzen. Ausser in Ligroïn löst sich die Verbindung in Alkohol, Aether, Eisessig, auch in heissem Wasser. Die Analyse lieferte Zahlen, welche auf die Formel einer Mononitroacenaphtens, $C_{12}H_9(NO_2)$, stimmen:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 72.36 | 72.21 | — pCt. |
| H | 4.53 | 4.72 | — „ |
| N | 7.04 | — | 7.04 „ |

Die Reduction des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure führte zu der entsprechenden Amidoverbindung, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist und auf diese Weise bequem gereinigt werden kann. Der Formel $C_{12}H_9(NH_2)$ entsprechen die gefundenen Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 85.21 | 85.02 | — pCt. |
| H | 6.51 | 6.76 | — „ |
| N | 8.28 | — | 8.44 „ |

Die Verbindung ist ein weisser, asbestartiger Körper, der bei 96° schmilzt und an der Luft allmählich dunkelviolet wird. Aus der mässig concentrirten, wässerigen Lösung der Base wird durch Salzsäure das weisse, krystallinische Chlorhydrat derselben gefällt, welches mit Platinchlorid und Zinnchlorid schöne Doppelsalze bildet.

Wird das Mononitroacenaphten mit Chromsäuregemisch oxydirt, so entsteht eine Säure, deren Untersuchung noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

131. R. Nietzki und Joseph Göttig: Ueber das $\beta\alpha$ -Azonaphtalin.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

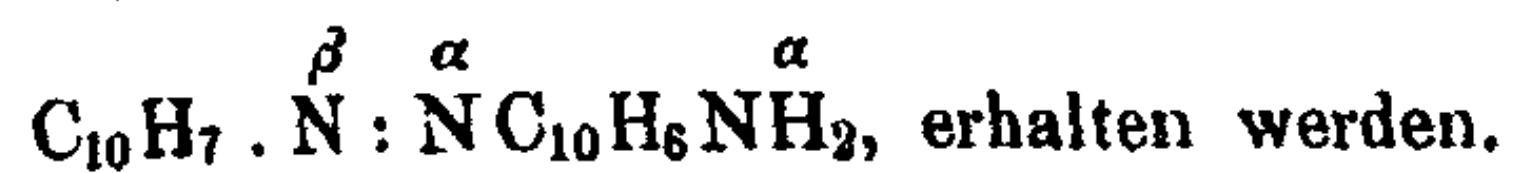
Vor etwa 2 Jahren haben R. Nietzki und O. Goll¹⁾ das $\alpha\alpha$ -Azonaphtalin aus dem Amidoazonaphtalin von Perkin und Church dargestellt.

Die Theorie gestattet die Existenz noch zweier Azonaphtaline, einer $\beta\beta$ - und einer $\beta\alpha$ -Verbindung.

Für die Darstellung der $\beta\beta$ -Verbindung war wenig Aussicht vorhanden, da ein Amidoderivat derselben bis jetzt nicht existirt und auch die Wege für seine Darstellung fehlen. Das $\alpha\beta$ -Azonaphtalin konnte einerseits aus dem sogenannten β -Amidoazonaphtalin



andererseits aus der gemischten Verbindung



erhalten werden. Wie schon früher mitgetheilt wurde, haben Versuche mit dem β -Amidoazonaphtalin nur zu einem Oxyazonaphtalin geführt²⁾.

Dagegen lässt sich aus der $\beta\alpha$ -Verbindung mit Leichtigkeit $\beta\alpha$ -Azonaphtalin darstellen.

Das $\beta\alpha$ -Amidoazonaphtalin ist bereits von Nölting und Wild dargestellt, aber nicht näher beschrieben worden.

Für die Darstellung dieser Verbindung bereitet man aus 1 Molekül β -Naphtylamin, 5 Moleküle Salzsäure und 1 Molekül Natriumnitrit, eine Lösung von β -Diazonaphtalin. Das salzsaure β -Naphtylamin wird mit etwa 30 Theilen Wasser und der nöthigen Salzsäure fein angeschlemmt, und unter guter Kühlung das Nitrit hinzugefügt. Sobald das Naphtylamin völlig gelöst ist, fügt man eine wässrige Lösung von 1 Molekül salzsaurem α -Naphtylamin hinzu.

Das $\beta\alpha$ -Amidoazonaphtalin scheidet sich nach zwölfstündigem Stehen in Form seines braunvioletten Chlorhydrats aus. Durch Waschen mit Ammoniak wird es in die orangerothe Base übergeführt. Letztere krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen bei 152° schmelzenden Nadeln, welchen der für die $\alpha\alpha$ -Verbindung charakteristische grüne Reflex vollständig fehlt. Von der Letzteren ist der Körper ausserdem durch die weit grössere Löslichkeit unterschieden, welche sowohl bei der Base als bei den Salzen zur Geltung kommt. Auch die Färbung dieser Salze ist viel röther als bei der $\alpha\alpha$ -Verbindung.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe.

Zur Darstellung des entsprechenden Azonaphtalins wird 1 Theil des Körpers in etwa 50 Theilen Alkohol gelöst, und diese Lösung

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 287 u. 3252.

²⁾ Nietzki und Goll, Diese Berichte XIX 1281.

mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Der noch warmen Lösung fügt man allmählig soviel von einer concentrirten Natriumnitritlösung hinzu, bis die violette Farbe der Flüssigkeit sich eben in eine gelbbraune verwandelt hat. Man kocht einige Zeit, und fügt, falls die violette Farbe nochmals zum Vorschein kommt, wiederum etwas Nitrit hinzu. Ein Ueberschuss des Letzteren ist jedoch zu vermeiden.

Das rohe Azonaphtalin wird mit Wasser gefällt, in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und schliesslich wiederholt aus Eisessig krystallisirt. Man erhält es schliesslich in dunkelbraunen, stahlblau schimmernden Blättchen, welche sich zu einem rothbraunen Pulver zerreiben lassen. Das $\beta\alpha$ -Azonaphtalin schmilzt bei 136° also weit niedriger als die α -Verbindung (190°) und unterscheidet sich von dieser durch grössere Löslichkeit in Alkohol, Eisessig etc. sowie durch ein verschiedenes Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Letztere löst das α -Azonaphtalin mit blauer Farbe, beim Erhitzen auf 150° entsteht eine violette, ziegelroth fluorescirende Lösung. Die schwefelsaure Lösung des $\beta\alpha$ -Azonaphtalins ist violett gefärbt, die Bildung eines fluorescirenden Körpers tritt beim Erhitzen nicht ein.

Die Zusammensetzung dieses zweiten Azonaphtalins wurde durch die Analyse controllirt.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------------------|----------|-------|---------|
| | für $C_{20}H_{14}N_2$ | I | II | III |
| C | 85.11 | 85.09 | 84.65 | — pCt |
| H | 4.96 | 5.85 | 5.34 | — „ |
| N | 9.96 | — | — | 10.48 „ |

Seiner Entstehung zufolge muss ihm die Constitutionsformel



Basel, Universitätslaboratorium.

132. R. Nietzki und Fr. Kehrman: Ueber Chinondioxim und Dinitrosobenzol.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die wiederholt beobachtete Thatsache, dass Hydroxylamin in sauren Lösungen einen oxydirenden Einfluss ausübt, dass z. B. Krokonsäure in das Pentoxim der Lenkonsäure,¹⁾ Anthranol in das Oxim des Anthrachinons²⁾ verwandelt wird, veranlasste uns, die Einwirkung des

¹⁾ Nietzki und Benckiser, Diese Berichte XIX, 305.

²⁾ E. v. Meyer, Journ. f. pr. Chem. 29 (II), 494.

Hydroxylamins auf Hydrochinon näher zu untersuchen. Nach den bisher vorliegenden Angaben scheint freies Hydroxylamin auf Hydrochinon nicht einzuwirken. E. Hepp erhielt aus Nitrosophenol, H. Goldschmidt aus Chinon bei der Behandlung mit alkalischer Hydroxylaminlösung Hydrochinon.

Salzsaures Hydroxylamin reagirt auf wässrige Hydrochinonlösung in der Kälte nur wenig, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit dunkel und scheidet einen braunen, zur Untersuchung wenig einladenden Körper ab.

Ganz anders verläuft der Process bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure. Da die vorhandene Säuremenge jedoch einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt, geben wir hier die Bedingungen an, welche für die Darstellung des unten beschriebenen Körpers die günstigsten sind.

1 Theil Hydrochinon wurde in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und die Lösung mit 2 Theilen salzsaurem Hydroxylamin und $\frac{1}{2}$ Theil concentrirter Salzsäure versetzt. Nach etwa zwölfstündigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge feiner, fast farbloser Nadeln ausgeschieden. Der entstandene Körper löst sich in verdünntem Ammoniak mit grünlich gelber Farbe und wird aus dieser Lösung schon durch Kohlensäure abgeschieden. Mineralsäuren fällen ihn ebenfalls in Form von feinen, fast farblosen Nadeln. Die Substanz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen, gelblich gefärbten Nadeln, welche beim Trocknen unter Wasserverlust farblos werden. Bei der Krystallisation aus Wasser findet jedoch stets eine theilweise Zersetzung statt, und wir sahen uns deshalb veranlasst, Aether als Lösungsmittel zu benutzen.

Aus stark wasserhaltigem Aether erhielten wir den Körper in gelb gefärbten, augenscheinlich wasserhaltigen Nadeln, während sich aus einigermaassen trockenem Aether kleinere, fast farblose Krystalle abschieden. Vom Nitrosophenol ist der Körper schon durch seine weit geringere Löslichkeit, sowie durch seinen schwächeren Säurecharakter verschieden. Während Nitrosophenol sich gegen 130° zersetzt, erträgt die neue Substanz ein Erhitzen auf über 200° , und erst gegen 240° tritt allmählich Bräunung und Zersetzung ein. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_6H_6N_2O_2$.

| | Berechnet | Gefunden | | | |
|---|-----------|----------|-------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 52.17 | 51.85 | 51.70 | 52.32 | — pCt. |
| H | 4.34 | 5.05 | 4.62 | 4.73 | — „ |
| N | 20.29 | — | — | — | 20.49 „ |

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure geht der Körper in Paraphenylendiamin über. Löst man ihn in verdünntem Ammoniak,

so lässt er sich daraus durch Salzsäure nur mit grossem Verlust abscheiden. Durch Ausschütteln mit Aether konnte aus den Mutterlaugen Nitrosophenol gewonnen werden. Nach der oben gefundenen Zusammensetzung und dem erwähnten Verhalten unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass hier das Chinondioxim,



vorliegt.

Löst man den Körper in Alkalilauge und fügt Ferricyankaliumlösung hinzu, so entsteht sofort ein goldgelber, dem Bleichromat ähnlicher Niederschlag. Die neuentstandene Substanz ist in allen indifferenten Lösungsmitteln wenig löslich und lässt sich in keiner Weise umkrystallisiren. Wir haben sie deshalb aus reinem Material bereitet und nach gutem Auswaschen und Trocknen direct zur Analyse verwandt. Diese führte zu der um zwei Wasserstoffatome ärmeren Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$.

| | Berechnet | Gefunden | | | pCt. |
|---|-----------|----------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | |
| C | 52.95 | 52.47 | 52.64 | — | |
| H | 2.94 | 3.22 | 3.07 | — | > |
| N | 20.58 | — | — | 20.24 | > |

Die Oxydation des Chinondioxims verläuft demnach in derselben Weise, wie Illinski¹⁾ es bei dem von Goldschmidt und Schmidt²⁾ dargestellten β -Naphtochinondioxim beobachtete.

Der Körper muss mithin als Paradinitrosobenzol aufgefasst werden. Durch Reduction wird er, wie das Dioxim, in Paraphenylendiamin übergeführt, welches in beiden Fällen durch die Indophenol-, Indamin- und Safraninreaction identificirt wurde. Bei gelindem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure geht er in Paradinitrobenzol über, welches nach der Krystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt 171° zeigte. Auch beim Kochen mit Ferricyankaliumlösung entsteht Dinitrobenzol.

Das Dinitrosobenzol sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unverändert und ist auch mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig. Beim raschen Erhitzen zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung. Kocht man es mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, so löst es sich unter starker Gasentwicklung allmählich auf und beim Erkalten krystallisirt Chinondioxim in langen gelblichen Nadeln aus.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3497.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2060.

Das Hydroxylamin wirkt hier demnach wasserstoffaddierend, während es in anderen Fällen wieder oxydierende Wirkungen auszuüben vermag.

Die Bildung des Chinondioxims aus Hydrochinon ist wohl nur durch eine Oxydationswirkung des Hydroxylamins zu erklären, welche zunächst zur Bildung von Chinon führt. Es lag die Möglichkeit vor, dass das Chinon nur im Entstehungszustande auf Hydroxylamin unter Bildung des Dioxims reagirt. Die grosse Zersetzlichkeit des letzteren Körpers und seine grosse Aehnlichkeit mit dem Nitrosophenol liess jedoch auch die Möglichkeit zu, dass eine directe Bildung desselben aus Chinon bisher übersehen wurde.

Der Versuch hat ergeben, dass die Substanz sich sowohl aus Chinon als auch aus Nitrosophenol in reichlicher Menge erhalten lässt, wenn man diese Körper in kalter wässriger, etwas angesäuerter Lösung, mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin behandelt. Das Verhalten des Dioxims gegen alkalische Ferricyankaliumlösung gestattet eine sichere Unterscheidung desselben vom Nitrosophenol. Dass Hr. H. Goldschmidt bei seinen schönen Versuchen über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Chinon den Körper nicht erhielt, ist wohl nur dem Umstand zuzuschreiben, dass er meist in warmer alkoholischer Lösung, also unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet hat.

Basel. Universitätslaboratorium.

133. L. Edlecano: Ueber einige Derivate der Phenylmethacrylsäure und der Phenylisobuttersäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 2. März.)

Im Jahre 1877 hat Perkin¹⁾ eine Methode zur Darstellung ungesättigter aromatischer Säuren aufgefunden, welche auf der zwischen aromatischen Aldehyden und Anhydriden der Fettsäuren sich vollziehenden Condensation beruht. Ueber die Rolle, welches das Anhydrid und das zugesetzte Salz der Fettsäure bei diesem Prozesse spielen, haben sich Perkin und später Fittig ausgesprochen. Ohne auf die

¹⁾ Journ. of the chem. soc. X, 338.

in diesen Berichten¹⁾ und namentlich in Liebig's Annalen²⁾ ausführlich dargelegten Ansichten näher einzugehen, möchte ich mir gestatten, eine Beobachtung mitzuthellen, welche Fittigs Ansicht, dass die Condensation an dem carboxylbenachbarten Kohlenstoffatome stattfindet, von Neuem bestätigt.

Darstellungsweise der Phenylmethacrylsäure.

Ausgangspunkt der in Folgendem zu beschreibenden Versuche war die Darstellung des mit dem Benzylamin und Phenäthylamin homologen Phenpropylamins mittelst der von Professor A. W. Hofmann³⁾ angegebenen Methode, welche in der Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf die Amide beruht. Zu dem Ende war zunächst eine grössere Menge Phenylmethacrylsäure zu beschaffen, aus welcher sich alsdann durch Reduction die Phenylbuttersäure mit Leichtigkeit gewinnen liess. Meine erste Aufgabe war daher eine möglichst vortheilhafte Bereitungsweise des Ausgangsmaterials kennen zu lernen, und ich habe deshalb die von Perkin⁴⁾, Conrad und Bischof⁵⁾, Frank, L. Slokum⁶⁾ und H. Erdmann⁷⁾ für die Bereitung der Phenylmethacrylsäure angegebenen Methoden einer näheren Prüfung unterzogen. Nach vielfachen Versuchen glaube ich die von Conrad und Bischof vorgeschlagene als die vortheilhafteste bezeichnen zu dürfen, da sie am schnellsten zum Ziele führt und die beste Ausbeute liefert. Einige Veränderungen, die ich an dieser Methode vorgenommen, um in einer Operation grössere Quantitäten der Säure zu erzielen, mögen hier Erwähnung finden.

Conrad und Bischof arbeiteten in zusammengeschmolzenen Röhren; ich stellte mir die Säure folgendermassen in offenen Gefässen dar: Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und fein gepulvertes, frisch getrocknetes Natriumacetat wurden in molekularen Verhältnissen in einem mit langem Kühlrohre versehenen Kolben im Paraffinbade 30 Stunden auf 125 bis 130° erhitzt und dabei wiederholt geschüttelt.

Hierauf wurde der Kolbeninhalt mit verdünnter Sodalösung so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Säure in Lösung gegangen

¹⁾ Diese Berichte XIII, 115; XV, 2061.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 169; 195, 171; 204, 176—203; 216, 97; 227, 48.

³⁾ Diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 752, 762; XVII, 1406; XVIII, 1406; XVIII, 2734.

⁴⁾ Journ. of the chem. soc. X, I, 391.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 188.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 57.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 248.

war; die Lösung wurde darnach von einem zähflüssigen Nebenproduct und unverändert gebliebenem Benzaldehyd durch Aether getrennt und schliesslich die Säure durch Salzsäure gefällt. Die Ausbeute an Säure beträgt nach Umkrystallisieren aus Ligroin 75 pCt. der Theorie. Diese Ausbeute steht allerdings der von Conrad und Bischof erzielten (82 pCt.) etwas nach. Dafür ist aber die Darstellung in offenen Gefässen eine viel billigere und bequemere, ganz abgesehen von den Verlusten, die mitunter durch Springen der Röhren entstehen.

Phenisopropylamin $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_2$. Die, wie oben angegeben, dargestellte Säure wurde nun nach Conrad und Bischof's Angaben durch Reduction mittelst Natriumamalgams in Phenylisobuttersäure übergeführt und letztere in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten.

Das Amid der Säure gewinnt man durch 5 bis 6stündiges Erhitzen des trockenen Ammoniaksalzes auf 230° im geschlossenen Rohre. Der Inhalt des Rohrs wird zuerst mit stark verdünntem Ammoniak, danach mit Wasser ausgewaschen und kann schon in diesem Zustande zur Darstellung der Base verwendet werden. Zur Analyse wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt und in schönen bei 109° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich in Alkohol und Aether leicht lösen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|--------------------------------|--|----------|--------|
| | für $C_6H_5CH_2CH(CH_3)CONH_2$ | | I. | II. |
| C | 73.62 | | 73.61 | — pCt. |
| H | 7.98 | | 8.14 | — „ |
| N | 8.59 | | — | 8.72 „ |

Um nunmehr das Phenpropylamin aus dem Amide darzustellen, wurde letzteres (1 Molekül) mit Wasser angerührt, unter Abkühlung und stetigem Schütteln Brom (etwas mehr als 1 Molekül) tropfenweise zugefügt und zu der hierbei entstehenden Bromverbindung, welches eine gelbe zähflüssige Masse bildet, unter Abkühlen und Umschütteln 4 procentige Kalilauge (fünf Moleküle) zugesetzt. Treibt man nunmehr Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht eine in Wasser etwas lösliche, noch bromhaltige Base über, welche durch Behandlung des Destillates mit Natriumamalgam von Brom befreit und dann mit Wasserdampf von Neuem übergetrieben und mit Aether ausgeschüttelt wird. Sie stellt eine farblose, stark lichtbrechende, bei 203° siedende Flüssigkeit dar.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|----------------------------|--|----------|---------|
| | für $C_6H_5CH_2(CH_2)NH_2$ | | I. | II. |
| C | 80,00 | | 80.01 | — pCt. |
| H | 9.63 | | 9.78 | — „ |
| N | 10.37 | | — | 10.42 „ |

Die Salze der Base sind in Wasser meist sehr leicht löslich, während das Platindoppelsalz eine in Wasser schwer lösliche und in verfilzten Nadelchen krystallisierende Verbindung darstellt. Die Ausbeute an Base betrug etwa 65 pCt. der Theorie. Versuche, die Ausbeute dadurch noch zu verbessern, dass man das Amid in gebromte Kalilauge eintrug, anstatt das gebromte Amid mit Alkali zu behandeln, lieferten ein ungünstiges Resultat.

Die Bildung vorliegender Base ist ein neuer Beweis, dass der Phenylmethacrylsäure die von Fittig angegebene Formel: $C_6H_5CH:C.(CH_3)COOH$ und nicht die von Perkin angenommene: $C_6H_5CH:CH.CH_2COOH$ zukommt. Ein Amin, welches sich aus einer gesättigten Säure der letzteren Constitution bilden würde, ist kürzlich von J. Tafel¹⁾ durch Reduction des Zimmtaldehyd-Phenylhydrazins dargestellt worden, weicht aber von dem aus Phenylisobuttersäure erhaltenen in seinen Eigenschaften wesentlich ab (Siedepunkt 216°). Die von mir erhaltene Base ist demnach als ein Phenisopropylamin aufzufassen.

Aus dem Amid der Phenylmethacrylsäure, welches sich ebenso leicht wie das vorangehende Amid bereiten lässt, konnte kein entsprechendes ungesättigtes Amin erhalten werden. Das Phenylmethacrylsäureamid bildet ein aus heissem Wasser in prismatischen Blättchen krystallisierende, bei 128° schmelzende, in Aether, kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leicht lösliche Verbindung.

Analyse:

| | Berechnet | Gefunden | | pCt. |
|-------------------------------|-----------|----------|------|------|
| | | I. | II. | |
| für $C_6H_5CH:C.(CH_3)CONH_2$ | | | | |
| C | 74.53 | 74.67 | — | |
| H | 6.83 | 7.17 | — | › |
| N | 8.69 | — | 9.90 | › |

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylmethacrylsäure.

Die aus Phenylmethacrylsäure mittelst Salpetersäure erhältlichen Nitrirungsproducte sind je nach dem Verfahren verschiedene. Zur Darstellung der Para- und Orthonitrophenylmethacrylsäure fand ich es vortheilhaft, von einem Aether und zwar dem Methyläther der Phenylmethacrylsäure auszugehen, da bei diesem Verfahren viel reinere und leichter zu trennende Nitrirungsproducte entstehen.

Phenylmethacrylsäuremethyläther.

30 g Säure wurden in 30 g Methylalkohol gelöst; durch die Mischung zunächst in der Kälte bis zur Sättigung, dann eine halbe

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1924.

Stunde während des Erwärms auf dem Wasserbade und schliesslich während des Erkaltens Chlorwasserstoff eingeleitet. Der ganze Kolbeninhalt erstarrt zu einer aus grossen Nadeln bestehenden Masse. Die Krystallmasse wurde zur Entfernung der Salzsäure und überschüssigen Alkohols mit Wasser ausgewaschen, nachher in Aethyläther aufgenommen und mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt der Phenylmethacrylsäuremethyläther in einer Ausbeute von 83 pCt. der Theorie völlig rein zurück. Er schmilzt bei 39° und siedet bei 254° , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen prächtigen Nadeln und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse:

| | Ber. für $C_{10}H_9O_2 \cdot CH_3$ | Gefunden |
|---|------------------------------------|------------|
| C | 75.00 | 75.21 pCt. |
| H | 6.82 | 6.99 » |

Behufs Nitrirung des Aethers wurde er, zu je fünf Gramm, allmählich in 25 g rauchender Salpetersäure vom spec. Gewichte 1.52 eingetragen und die Lösung in stark gekühltes Wasser gegossen, wobei eine zähe, mit Krystallen gemengte gelbrothe Masse ausfällt. Das aus 30 g gewonnene Product wurde in 200 g 90procentigem heissen Alkohol gelöst. Beim Erkalten fallen etwa 8 g einer in rechteckigen Blättchen krystallisirenden Substanz aus, welche nach abermaligem Umkrystallisiren bei 115° schmolz, und der Analyse zufolge einen Nitrophenylmethacrylsäuremethyläther darstellt:

| | Berechnet für $C_6H_4NO_2 \cdot CH : C \cdot (CH_3)CO_2CH_3$ | Gefunden | |
|---|---|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 59.73 | 59.68 | — pCt. |
| H | 4.98 | 5.12 | — » |
| N | 6.33 | — | 6.51 » |

Zur Ueberführung des Aethers in die entsprechende Nitrosäure wird er zunächst mit dem dreifachen seines Gewichtes Wasser gemengt, sodann mit dem neunfachen seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure versetzt. Die Erhöhung der Temperatur, welche beim Zuschütten der Schwefelsäure entsteht, genügt im allgemeinen, um den Aether in die Säure überzuführen, anderenfalls wird die Lösung so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit Wasser verdünnt, eine völlig ammoniaklösliche Fällung giebt. Die mittelst Wassers gefällte Nitrophenylmethacrylsäure schmilzt bei 208° , ist in der Kälte in fast allen Lösungsmitteln sehr wenig oder gar nicht, in heissem Alkohol oder heissem Eisessig dagegen ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in schönen Rhomben aus.

Analyse:

| | Berechnet | Gefunden | |
|--------------------------------|-----------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| für $C_8H_4NO_2CH:C(CH_3)COOH$ | | | |
| C | 57.97 | 57.76 | — pCt. |
| H | 4.35 | 4.62 | — „ |
| N | 6.76 | — | 6.81 „ |

Das Silbersalz der Säure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln. Die Analyse lieferte 34.36 pCt. Silber; die Formel $AgC_{10}H_9NO_2$ verlangt 34.39 pCt. Silber.

Um die Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern festzustellen, wurde die Säure in alkalischer Lösung mit 4 Theilen Kaliumpermanganat oxydirt. Nach Abfiltriren des Mangansuperoxyds fiel auf Zusatz von Salzsäure eine Säure aus, welche sich durch Schmelzpunkt (240°) und Analyse als Paranitrobenzoësäure erwies. Mithin liegt hier die Paranitrophenylmethacrylsäure vor.

In der Mutterlauge des Paranitrophenylmethacrylsäuremethyläthers bleibt ein leicht löslicher Nitroäther zurück. Die Reinigung desselben gelingt am besten in der Weise, dass man nach Verdampfen des Alkohols die zurückbleibende flüssige Masse mit heissem Ligroïn auszieht. Der Aether geht in Lösung und nach Verdampfen des Ligroïns bleibt er als eine gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die in einer Kältemischung zu einer niedrig schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Zur Ueberführung dieses Aethers in die entsprechende Säure wird er mit 4 Gewichtstheilen Wasser gemengt, alsdann 7 Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure zugetropft, wobei man dafür sorgt, dass die Temperatur unter 60° bleibt. Man fügt nunmehr 1 Gewichtstheil Eisessig hinzu und erhitzt gelinde unter Umschütteln auf dem Wasserbade, bis eine Probe mit Wasser verdünnt eine in Alkali lösliche Fällung giebt. Auf Zusatz von Wasser fällt die Säure als ein schwach gefärbtes, krystallinisches Pulver aus. Der Schmelzpunkt der Säure liegt nach Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol bei $164-165^\circ$. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Ligroïn schwer löslich. Die Analyse ergab auf Nitrophenylmethacrylsäure berechnet folgende Zahlen:

| | Theorie | Versuch | |
|---|---------|---------|-------|
| | | I. | II. |
| C | 57.97 | 57.49 | — |
| H | 4.35 | 4.62 | — |
| N | 6.76 | — | 6.90. |

Die Oxydation der Säure durch Kaliumpermanganatlösung lieferte nach Ausfällen und Umkrystallisiren eine bei $146-148^\circ$ schmelzende Säure, die auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit der Orthonitrobenzoësäure übereinstimmt. Die oben beschriebene Säure muss daher als die Orthonitrophenylmethacrylsäure betrachtet werden.

Nitriert man die freie Phenylmethacrylsäure und nicht ihren Aether, so entsteht stets neben verschiedenen Nitrosäuren ein neutrales, dunkelroth gefärbtes Oel neben einem neutralen, festen Körper. Nach Entfernen der Säuren durch Lösen in verdünntem Ammoniak wurde der feste Körper unter Zusatz von Thierkohle in heissem Alkohol gelöst und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schwach gelben, bei 118° schmelzenden Krystallnadeln erhalten. Die Analyse zeigt, dass hier ein Dinitrophenylpropylen vorliegt.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|--------------------------------|----------|---------|
| | für $C_6H_3(NO_2)_2CH:CH.CH_3$ | I. | II. |
| C | 51.92 | 51.81 | — pCt. |
| H | 3.85 | 4.32 | — » |
| N | 13.45 | — | 13.39 » |

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen, welche bereits weiter gediehen sind, fortzusetzen, und besonders einige erhaltene Nitroverbindungen der Phenylisobuttersäure eingehender zu studiren.

194. Wilhelm Koenigs und J. U. Nef: Ueber das Py-3-Phenylchinolin und Py-3-B-Dichinolyle.

(Eingegangen am 3. März.)

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

Eine genauere Untersuchung des Py-3-Phenylchinolins¹⁾ schien uns deshalb von Interesse, weil dasselbe höchst wahrscheinlich als die Muttersubstanz der China-Alkaloide zu betrachten ist.

Durch Behandlung von Py-3-Phenylchinolin mit kalter rauchender Salpetersäure erhielten wir neben einer geringen Menge eines noch nicht genauer untersuchten harzigen Productes drei wohlcharakterisirte Mononitroderivate, $C_{15}H_{10}N(NO_2)$, welche sich von den entsprechenden Substitutionsproducten anderer Phenylchinoline²⁾ durch ihren noch stark basischen Charakter unterscheiden.

Die mittelst Zinnchlorür gewonnen Amidoderivate, $C_{15}H_{10}N.(NH_2)$, sind farblose zweisäurige Basen, welche, ähnlich dem Flavanilin, sich in

¹⁾ Koenigs und Nef, diese Berichte XIX, 2427.

²⁾ W. v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XVIII, 1902. La Coste und Sorger, Liebig's Annalen, Bd. 230, 1.

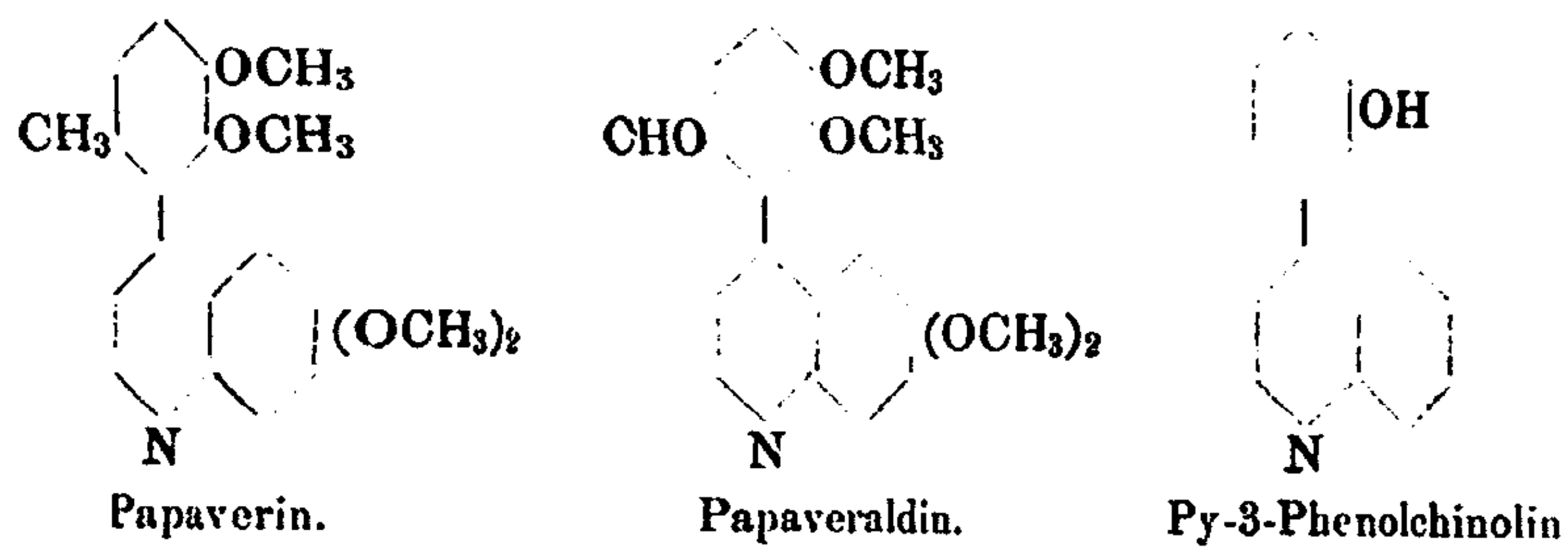
überschüssigen starken Säuren farblos lösen, deren einsäurige Salze aber orangegelb gefärbt sind und Wolle echt zu färben vermögen.

Die entsprechenden Oxyderivate, $C_{15}H_{10}N(OH)$, sind farblos lösen sich aber ebenso wie das gleichfalls farblose Apocinchen in fixen Alkalien und in Säuren mit gelber Farbe.

Die beiden aus den vorwiegend gebildeten Monosubstitutionsproducten des Py-3-Phenylchinolins erhaltenen Oxyderivate konnten wir durch Oxydation mittelst schwefelsaurer Chromsäurelösung in Cinchoninsäure, durch Schmelzen mit Kali in nicht mehr basische um ein Sauerstoff reichere phenolartige Verbindungen überführen, welche durchaus dem durch Schmelzen mit Kali erhaltenen Oxyapocinchen¹⁾ gleichen.

Das Verhalten der von uns synthetisch erhaltenen Py-3-Oxyphenyl- oder Py-3-Phenolchinoline, $C_9H_6N \cdot C_6H_4OH$, ist dem des Apocinchens²⁾ ausserordentlich ähnlich, so dass die Auffassung des letzteren als eines homologen Py-3-Phenolchinolins gerechtfertigt erscheint.

In ihrem Verhalten gegen schmelzendes Kali unterscheiden sich unsere beiden Phenolchinoline, sowie das Apocinchen in bemerkenswerther Weise von dem Papaverin und Papaveraldin, welche ja nach Goldschmiedt³⁾ ebenfalls als Py-3-Phenylchinolinderivate aufzufassen sind:



Die drei erst genannten Verbindungen lassen sich durch Kalischmelze nicht in glatter Weise in einfachere Verbindungen spalten, ebensowenig wie dies unseres Wissens bei den Tetraoxy- und Hexaoxydiphenylderivaten⁴⁾ der Fall ist, welche ihre Entstehung ja sogar zum Theil der Kalischmelze verdanken.

Das Papaveraldin dagegen konnte Goldschmiedt durch Eintragen in nicht ganz entwässertes geschmolzenes Kali fast momentan spalten in Dimethoxychinolin und Veratrumsäure⁵⁾.

¹⁾ Comstock und Koenigs, diese Berichte XVIII, 2385.

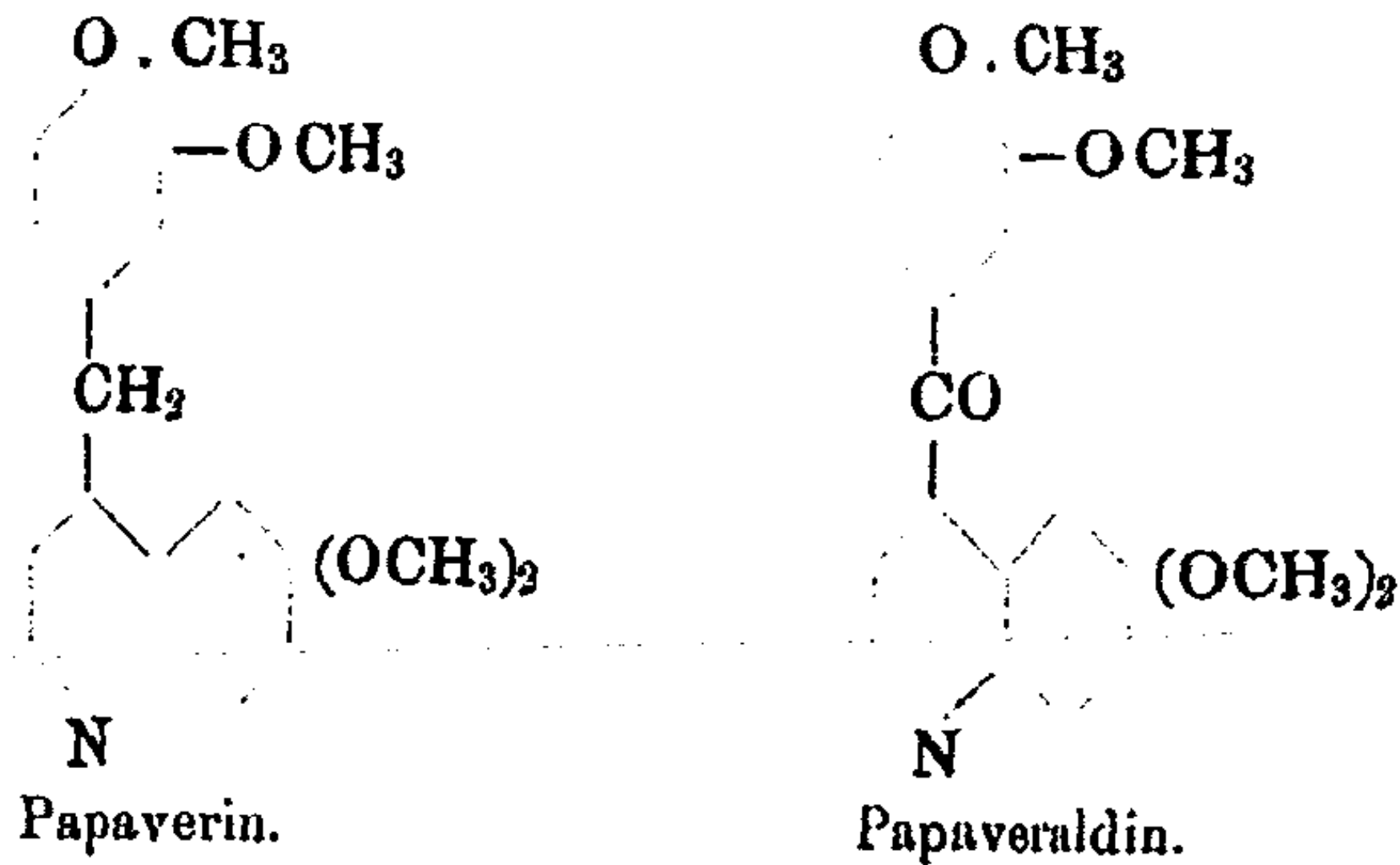
²⁾ Koenigs, diese Berichte XIV, 1858.

³⁾ Monatshefte der Chemie 1885, 974.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 1366; XII, 503, 1244.

⁵⁾ Monatshefte für Chemie 1885, 969.

Der leichte Zerfall des Papaverins und Papaveraldins in stickstofffreie aromatische Verbindungen und in einfachere Pyridinderivate, wie ihn Goldschmiidt sowohl bei der Kalischmelze, als auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat beobachtete, würde nach folgenden Formeln viel leichter verständlich sein:



Indessen hat Goldschmiidt, welcher auch schon diese Interpretation in Betracht gezogen hat, dieselbe fallen lassen, weil sie die Entstehung von Hemipinsäure bei Oxydation des Papaverins nicht zu erklären vermag, und die Annahme der ein Kohlenstoffatom mehr enthaltenden Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ für dieses Alkaloid nach den sorgfältigen Analysen¹⁾ zahlreicher Salze und Derivate unzulässig erscheint.

Die beiden Amidoderivate, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, welche unsere beiden Cinchoninsäure liefernden Phenolchinoline entsprechen, haben wir nach der Methode von Skraup in Dichinolyle übergeführt. Dieselben sind starke zweisäurige, unzersetzt flüchtige Basen, deren Salze durch Wasser nicht dissociiren.

Das genauere Studium der Py-3-B-Dichinolyle möchten wir uns vorbehalten.

Nitriren von Py-3-Phenylchinolin.

Trägt man Py-3-Phenylchinolin in concentrirte reine Salpetersäure (1.4) ein, so wird es, selbst bei 12stündigem Stehen kaum verändert; wohl aber beim Stehenlassen mit rauchender Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.5).

10 Gramm Py-3-Phenylchinolin werden allmählich in etwa 150 ccm reiner, rauchender bei 0° gekühlter Salpetersäure (1.5) eingetragen und über Nacht stehen gelassen.

Man giesst dann in viel Wasser, wobei die salpetersauren Salze der entstandenen α -, β - und γ -Nitroderivate sich zum grössten Theil ausscheiden in Form von Flocken (A). Nach 4 bis 5stündigem Stehenlassen wird abfiltrirt und das Filtrat alkalisch gemacht, wobei eine geringe Menge eines öligen Gemisches (B) von β - und γ -Nitroderivaten ausfällt.

Bei dem Nitriren entstehen aus 10 g Py-3-Phenylchinolin etwa 5–6 g α -Nitro-Phenylchinolin, 3 $\frac{1}{2}$ –4 $\frac{1}{2}$ g β -Nitro-Phenylchinolin und $\frac{1}{2}$ g γ -Nitro-Phenylchinolin, deren Trennung sehr scharf auf folgende Weise gelingt:

Py-3- α -Nitro-Phenylchinolin, $C_9H_8N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Die Flocken (A) bestehen aus einem Gemisch der salpetersauren Salze der drei isomeren Mononitroderivate, welche feucht in Alkohol gelöst und dann durch Zusatz von wenig Ammoniak zersetzt werden.

Es fällt dabei viel des in kaltem Alkohol sehr schwer löslichen α -Nitro-Productes in krystallischen Flocken aus, während die in Alkohol viel leichter löslichen und niedriger schmelzenden β - und γ -Nitro-Phenylchinoline meistens gelöst bleiben und nach Abdestilliren des Alkohols gewonnen werden.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in welchem es in der Kälte wenig löslich ist, wird das reine α -Nitro-Phenylchinolin in schneeweissen krystallinischen Flocken vom Schmelzpunkt 187° erhalten, während die alkoholischen Mutterlaugen noch alle drei Isomeren enthalten.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

Diese Verbrennung, wie überhaupt alle nachfolgenden, wurde ausgeführt durch Mischen der Substanz im Rohr mit gepulvertem Bleichromat.

| Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$ | Gefunden |
|-------------------------------|------------|
| C 72.00 | 72.00 pCt. |
| H 4.00 | 4.38 » |
| N 11.20 | 11.18 » |

Das α -Nitrophenylchinolin enthält die Nitrogruppe im Phenylrest (vide α -Phenolchinolin) und unterscheidet sich von den anderen isomeren Nitroderivaten durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol, seine grosse Krystallisationsfähigkeit und die Schwerlöslichkeit seiner Salze. In Aether ist es kaum löslich.

Das salpetersaure Salz bildet haarfeine Nadeln, die völlig unlöslich in kaltem Wasser oder verdünnter Salpetersäure sind.

Das schwefelsaure Salz bildet farblose Nadeln; ist leicht löslich in heissem Wasser, viel weniger dagegen in kaltem.

Das salzsaure Salz krystallisirt in Tafeln, die leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich sind.

Das Platinsalz bildet gelbe glänzende Tafeln, das Chromat körnige Krystalle, die sich leicht in warmem Wasser lösen.

Die Salze sind alle beständig und werden durch Wasser nicht zersetzt, wie z. B. Py-1-Metanitrophenylchinolin oder die von La Coste und Sorger erhaltenen Mononitroderivate des B-3-Phenylchinolins.

Py-3- β -Nitrophenylchinolin, $C_9H_6N \cdot C_6H_4NO_2$.

Die alkoholischen Mutterlaugen von der α -Verbindung werden eingedampft und von etwas α -Nitrophenylchinolin getrennt durch Lösen in wenig Alkohol.

Das in Alkohol leicht lösliche Product besteht aus einem Gemisch von β - und γ -Nitrophenylchinolin, deren Trennung scharf gelingt durch die schwefelsauren Salze.

Das γ -Nitrophenylchinolin bildet ein zerfliessliches, leicht lösliches schwefelsaures Salz, während das β -Nitrophenylchinolin ein in der Kälte ziemlich schwer lösliches, in Tafeln krystallisirendes schwefelsaures Salz bildet.

Die Portion B, sowie die von α -Nitrophenylchinolin getrennte Portion A werden deshalb einzeln für sich in wenig heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst. Das sich in Tafeln ausscheidende Salz wurde mehrmals aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und dann schliesslich die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt, woraus sie sich besonders beim Kratzen mit einem Glasstabe in farblosen schweren Nadeln vom Schmelzpunkt 117—118° abscheidet.

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

| | Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|------------|
| C | 72.00 | 71.78 pCt. |
| H | 4.00 | 4.51 » |
| N | 11.2 | 11.14 » |

β -Nitrophenylchinolin ist eine starke Base und enthält die Nitrogruppe im Phenylrest (vide β -Phenolchinolin).

Es löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer dagegen in Aether. Die Lösungen der Salze fluoresciren nicht mehr, wie dies beim Py-3-Phenylchinolin der Fall ist.

Das salpetersaure Salz bildet farblose, amorphe Flocken, die wenig in kaltem, viel mehr in heissem Wasser löslich sind.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in farblosen Tafeln: das salzsaure Salz ist leicht löslich.

Py-3- γ -Nitrophenylchinolin, $C_{15}H_{10}N_2O_2$.

Die oben erwähnten schwefelsauren Mutterlaugen werden mit Natronlauge versetzt, wobei eine Base in zähen Flocken ausfällt. Nach dem Abfiltriren wird der sehr zähe Rückstand mit wenig Aether wiederholt gewaschen. Dadurch entfernt man das zähe, weniger basische Product — das möglicher Weise ein viertes Mononitroproduct ist — und es hinterbleibt als körnige, harte Masse das γ -Nitrophenylchinolins, welches dann leicht rein erhalten wird durch mehrmaliges Umkrystalli-

siren aus wenig absolutem Alkohol. Beim Kratzen mit einem Glasstab bekommt man es in tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 135°.

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

| | Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|------------|
| C | 72.00 | 71.73 pCt. |
| H | 4.00 | 4.47 » |
| N | 11.20 | 11.37 » |

Das γ -Nitrophenylchinolin ist ebenfalls noch stark basisch; es löst sich leicht in Alkohol, schwer dagegen in Aether.

Die Salze sind meistens, besonders das salzsaure und schwefelsaure, leicht löslich. Das salpetersaure Salz löst sich leicht in heissem Wasser: beim Kratzen mit einem Glasstab fällt es aus, in der Kälte, in schweren, anscheinend rhombischen Tafeln.

Die Stellung der Nitrogruppe bleibt unbestimmt, da der Körper in sehr geringer Menge entsteht und deshalb weitere Versuche vorläufig unmöglich waren. Durch Reduction entsteht ein bei 115° schmelzendes Amidproduct, welches in ein bei 205° schmelzendes Oxyproduct übergeführt werden konnte. Letzteres bildet ein prächtiges, in gelben Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Schwefelsäuresalz.

Py-3- α -Amidophenylchinolin, $C_9H_6N-C_6H_4NH_2$.

Das α -Nitrophenylchinolin lässt sich glatt reduciren auf folgende Weise:

1 Theil Substanz wird in wenig concentrirter Salzsäure gelöst und dazu werden 2.7 Theile Zinnchlorür ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), ebenfalls in concentrirter Salzsäure gelöst, hinzugesetzt. Es fällt das Zinndoppelsalz des Nitroproductes in gelben Krystallen aus, die sich dann beim Erwärmen lösen, und sehr bald darauf beginnt schon in der Siedhitze das Zinndoppelsalz des Amidoderivats in schwach gelblichen Nadeln auszufallen. Dasselbe ist leicht löslich in kaltem Wasser, beinahe vollständig unlöslich dagegen in kalter concentrirter Salzsäure.

Man filtrirt das Zinndoppelsalz ab und giesst dann die wässrige Lösung desselben langsam in kalte, verdünnte Natronlauge, wodurch die freie Amidobase sich in farblosen Flocken ausscheidet. Zur Reinigung wurde dieselbe aus verdünntem oder absolutem Alkohol umkrystallisirt, woraus man sie in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 150° erhält.

Die Analyse der bei 110° g getrockneten Substanz ergab:

| | Ber. für $(C_{15}H_{12}N_2)$ | Gefunden |
|---|------------------------------|------------|
| C | 81.82 | 81.63 pCt. |
| H | 5.45 | 5.85 » |

Das Py-3- α -Amidophenylchinolin löst sich sehr leicht in heissem Alkohol und auch in Benzol und Chloroform auf. In Aether ist es sehr schwer löslich und zeigt blau-violette Fluorescenz. Es ist ein beständiger Körper, der unzersetzt flüchtig ist.

Es bildet einfach und zweifach saure Salze, wovon die letzteren farblos, die ersteren aber eine intensiv gelbe Farbe, sowie starkes Färbevermögen besitzen.

Das einfach schwefelsaure Salz ist orangegelb gefärbt und leicht löslich. Beim Eindampfen scheidet es sich als gelbes Oel aus. Es färbt Wolle orangegelb. Die Farbe verschwindet bei Zusatz von concentrirtem Ammoniak: beim Verdünnen mit Wasser aber tritt die gelbe Farbe wieder auf. Das einfachsaure Jodwasserstoffsaltz krystallisirt in gelben Nadeln, ist leicht löslich in heissem Wasser und färbt Wolle gelb.

Das zweifachsaure Platinsaltz krystallisirt aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser in gelben prismatischen Nadeln. Von den zweifachsauren Salzen sind die salzsauren und schwefelsauren leicht löslich. Chromsäure und verdünnte Schwefelsäure giebt einen braunen, flockigen Niederschlag, der kaum in heissem Wasser löslich ist und selbst bei längerem Kochen mit überschüssigem Kaliumbichromat anscheinend unverändert bleibt. Da der Körper überhaupt auffallend beständig gegen Oxydationsmittel ist, so zogen wir es vor, das entsprechende Phenol zu oxydiren.

Py-3- β -Amidophenylchinolin, $C_9H_6N \cdot C_6H_4NH_2$.

Zur Reduction von β -Nitrophenylchinolin verfährt man genau ebenso, wie bei dem soeben beschriebenen α -Amidderivat.

Das Zinndoppelsaltz des β -Nitroderivats ist leicht löslich, und es fällt nicht aus, wenn die salzsauren Lösungen nicht sehr concentrirt sind. Beim Erwärmen tritt Reduction ein, unter Ausscheidung des in concentrirter Salzsäure so gut wie vollständig unlöslichen Zinndoppelsaltzes in schwach gelblichen, spiessigen Nadeln. Dasselbe wird in Wasser gelöst und in kalte Natronlauge eingetragen, wobei die freie Base sich in farblosen Flocken ausscheidet.

Zur Reinigung werden sie in absolutem Alkohol gelöst, worin sie selbst in der Wärme schwer löslich ist. Beim Stehenlassen scheiden sich dann schwach gelbliche, leicht messbare, vierseitige Prismen vom Schmeltpunkt 198° aus.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

| | Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 81.82 | 81.66 pCt. |
| H | 5.45 | 5.78 „ |

Das β -Amidophenylchinolin ist unzersetzlich flüchtig. Es löst sich ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, und nur spurensweise in Aether. Die ätherischen Lösungen zeigen eine charakteristische, blau-violette Fluorescenz.

Wie das isomere α -Amidproduct bildet es farblose, zweifachsaure Salze und intensiv gelb gefärbte einfach saure Salze, die ebenfalls ein starkes Färbvermögen besitzen und Wolle gelb färben.

Das zweifachsaure Platinsalz löst sich kaum in heissem Wasser, dagegen krystallisiert es aus concentrirter Salzsäure in gelben, gruppirten Prismen.

Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure greifen es leicht unter Oxydation an.

Py-3- α -Phenolchinolin, $C_9H_6N \cdot C_6H_4OH$.

Zur Ueberführung in das Phenolchinolin wird der Amidkörper in viel verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu der gekühlten Lösung etwa $1\frac{1}{4}$ mal die berechnete Menge salpetrigsaures Natron hinzusetzt. Nachher wird einige Zeit gekocht und beim Erkalten fällt das in kaltem Wasser und verdünnten Säuren sehr schwer lösliche schwefelsaure Salz des Phenols in gelben Tafeln aus. Die Mutterlaugen enthalten ein in sehr geringer Menge entstehendes, rothes Nebenproduct und auch etwas Phenolchinolin, das sich in wenig Natronlauge löst, während das rothe Product unlöslich bleibt.

Zur Reinigung des Phenols ist das schwefelsaure Salz sehr geeignet, es wird mehrmals aus Wasser umkrystallisiert unter Zusatz von Thierkohle.

Man löst das gereinigte Salz in wenig Natronlauge, beim Einleiten von Kohlensäure fällt das α -Phenolchinolin völlig farblos aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bekommt man es rein in platten Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 243° .

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

| | Ber. für $C_{15}H_{11}NO$ | Gefunden |
|---|---------------------------|------------|
| C | 81.45 | 81.58 pCt. |
| H | 4.93 | 5.42 » |

Das α -Phenolchinolin ist sehr beständig und völlig unzersetzlich flüchtig. Es löst sich in fixen Alkalien und in Säuren mit gelber Farbe.

In Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich, sehr schwer dagegen in Benzol und kaum in Aether.

Das schwefelsaure Salz bildet gelbe Tafeln, leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem. Das salzsaure Salz, glänzende Blättchen, ist leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser löslich.

Das Natron- oder Kali-Salz fällt aus durch Zusatz von wenig überschüssiger Natron- oder Kalilauge in farblosen glänzenden Blättchen die sich mit gelber Farbe auflösen.

Das Platin-Salz bildet haarfeine gelbe Nadeln die leicht löslich sind in concentrirter Salzsäure.

Py- β -Phenolchinolin, $C_9H_6N \cdot C_6H_4OH$.

Zur Ueberführung von β -Amidophenylchinolin in das entsprechende Phenol verfährt man genau wie beim isomeren α -Derivat.

In diesem Falle bildet sich kein Nebenproduct, und das in kaltem Wasser und verdünnten Säuren schwer lösliche schwefelsaure Salz fällt in glänzenden gelben platten Nadeln aus.

Zur Reinigung wird dasselbe aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, und darauf in Natronlauge gelöst; durch Einleiten von Kohlensäure fällt das Phenol völlig farblos aus und ist so, wenn getrocknet, schwach elektrisch. Es löst sich schwer in Alkohol, woraus man es durch Zusatz von Wasser in körnigen wenig deutlichen Krystallen bekommt, die vollkommen unzersetzt flüchtig sind und bei 235° schmelzen.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

| | Ber. für $C_{15}H_{11}NO$ | Gefunden |
|---|---------------------------|------------|
| C | 81.45 | 81.30 pCt. |
| H | 4.93 | 5.29 » |

Das β -Phenolchinolin löst sich mit gelber Farbe in fixen Alkalien und in Säuren.

In Gegensatz zu dem α -Phenol wird das Natron resp. das Kalisalz durch überschüssige Natron- resp. Kalilauge nicht krystallinisch ausgefällt, sondern es entsteht bloß zuletzt eine Trübung. Das Phenol ist schwer löslich in Alkohol, Essigäther und Chloroform und kaum löslich in Aether.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in spiessigen glänzenden gelben Nadeln, das salzsaure Salz in gelben gruppirten Tafeln, die ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich sind.

Oxydation von α - und β -Phenolchinolin zu Cinchoninsäure.

1 Theil Phenol wurde mit wenig verdünnter Schwefelsäure übergossen und in einem Kölbchen über freiem Feuer erhitzt. Durch einen Tropftrichter lässt man langsam eine Lösung von $4\frac{1}{2}$ Theilen Chromsäure in 90 ccm verdünnter Schwefelsäure (ca. 1:10) hinzufließen.

Jeder Tropfen Chromsäure verursacht zuerst die Ausscheidung des gelben chromsauren Salzes des Phenols, welches sich dann rasch auflöst in der Hitze. Man setzt darauf Wasser hinzu und fällt Chromsäure und Chromoxyd und überschüssige Schwefelsäure aus durch Zusatz von Barytwasser. Beim Eindampfen des Filtrats und

Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure fällt auf Zusatz von Kupfervitriol (etwas weniger als die berechnete Menge) das cinchoninsäure Kupfer (nebst schwefelsaurem Baryt) in prächtigen veilchenblauen schweren Tafeln aus. Dasselbe wurde heiss mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich die freie Cinchoninsäure in caffèinartigen Krystallen aus. Beim Lösen in viel Wasser und freiwilligem Verdunstenlassen bekommt man die Cinchoninsäure in farblosen Prismen, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten und sehr leicht messbar sind.

Hr. Dr. W. Muthmann hatte die Freundlichkeit, die aus den beiden Phenolchinolinen erhaltenen Krystalle von Cinchoninsäure zu messen und fand dieselben vollkommen identisch mit einer 2 Moleküle Krystallwasser enthaltenen Säure, welche durch Oxydation von Cinchonin mit Chromsäure erhalten worden war. Da diese Messungen ganz abweichen von den früher publicirten Messungen von Ditscheiner, so werden die Resultate der krystallographischen Untersuchung der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Cinchoninsäure, die nochmals analysirt wurde, in einer besonderen Notiz mitgetheilt werden.

In Krystallform, Schmelzpunkt sowie den charakteristischen chemischen Eigenschaften namentlich des Kupfer- und Platinsalzes zeigten die Cinchoninsäuren aus den beiden Phenolchinolinen sowohl unter sich wie auch mit der aus Cinchonin gewonnenen Säure vollständige Uebereinstimmung.

Was die Ausbeute bei der Oxydation der beiden Phenolchinoline betrifft, so bildet die Cinchoninsäure das Hauptproduct, etwa 30 pCt. der theoretischen Ausbeute bei Anwendung von 0.2 bis 0.4 g Substanz.

Verhalten der beiden Py-3-Phenolchinoline in der Kaliumschmelze.

Py-3- α -Phenolchinolin wurde mit der zehnfachen Menge Aetzkali und etwas Wasser geschmolzen, bis eine Probe beim Fällen mit Schwefelsäure und Zusatz von Soda zum heissen Filtrat keinen Niederschlag von unverändertem Phenol mehr hervorruft.

Bei Zusatz von Wasser und Eingiessen in heisse verdünnte Schwefelsäure fällt ein sehr voluminöser, farbloser, flockiger Niederschlag aus, der wie Thonerdehydrat aussieht und in heisser verdünnter Schwefelsäure vollständig unlöslich ist und so leicht von etwas unverändertem Phenol getrennt werden kann. Der Niederschlag wurde in Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure der Körper wieder in farblosen, körnigen Krystallen gefällt. Der Körper besitzt gar keine basischen Eigenschaften mehr, löst sich sehr schwer in allen Lösungsmitteln, am leichtesten in Eisessig und spurenweise in Alkohol, woraus er in Blättchen krystallisirt.

Die Analyse der sehr schwer verbrennlichen, aschenfreien, stickstoffhaltigen Substanz, welche bei 317° noch nicht schmolz und bei 140° getrocknet wurde, gab Zahlen, die nur annähernd für ein Phenoloxychinolin stimmten.

Die Zahlen für Kohlenstoff variierten von 1 $\frac{1}{2}$ bis 3 pCt. unter den berechneten. Die Ausbeute bei der Schmelze ist eine gute — 70—80 pCt.

Py-3- β -Phenoloxychinolin, C₉H₈NO-C₆H₄OH.

Das Py-3- β -Phenolchinolin wurde genau wie das α -Derivat mit der zehnfachen Menge Aetzkali geschmolzen, bis eine Probe beim Fällen mit Schwefelsäure und Zusatz von Soda zum heissen Filtrat keinen Niederschlag hervorruft. Die Erscheinungen bei der Schmelze sind genau wie beim α -Phenolderivat und es tritt kein Geruch nach Chinolin auf.

Beim Lösen in Wasser und Eingiessen in heisse, verdünnte Schwefelsäure fällt ein flockiger Niederschlag aus, der heiss filtrirt wird, in Natroulauge gelöst und durch Kohlensäure wieder ausgefällt wird in schweren, körnigen, farblosen Krystallen.

Zur Reinigung werden dieselben in wenig absolutem Alkohol gelöst und beim Einengen oder auf Zusatz von Wasser fällt der Körper aus in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 305°.

Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

| | |
|--|------------|
| Ber. für C ₁₅ H ₁₁ NO ₂ | Gefunden |
| C 75.95 | 75.57 pCt. |
| H 4.64 | 5.10 » |

Das β -Phenoloxychinolin, welches wahrscheinlich ein β -Phenolcarbostyryl¹⁾ ist, ist zum Theil unzersetzt sublimirbar und besitzt keine basische Eigenschaften mehr. Es löst sich leicht in Eisessig und Alkohol, schwer in Essigäther. Die Ausbeute ist 70 bis 80 pCt.

Die Aehnlichkeit der beiden Phenolchinoline mit dem Apocinchen einerseits sowie der bei der Kalischmelze erhaltenen Phenoloxychinoline mit dem Oxyapocinchen andererseits ist schon hervorgehoben worden.

Py-3-B- α -Dichinolyl.

5 Theile α -Amidophenylchinolin, 17 $\frac{1}{2}$ Theile Glycerin, 15 Theile concentrirter Schwefelsäure, 3 Theile Nitrobenzol wurden in einem Kolben unter Rückfluss vier Stunden lang auf 170—190° erhitzt. Zuerst tritt eine ziemlich lebhafte Reaction ein. Nach Zusatz von viel Wasser und Abfiltriren von ungelöst bleibenden Verunreinigungen

¹⁾ Koenigs und Körner, diese Berichte XVII, 2157.

wird die saure Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann mit wenig salpetrigsaurem Natron behandelt. Beim Eingiessen in Natronlauge fällt eine sehr dunkel gefärbte weiche harzige Masse aus, die sich zusammenballt und nach einigem Stehen von der Flüssigkeit getrennt werden kann. Sie wird mit Wasser gewaschen und dann in absolutem Alkohol gelöst, wobei durch Zusatz von viel Aether, amorphe, dunkle, flockige Verunreinigungen ausfallen. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis die alkohol-ätherische Lösung nur eine schwach gelbe Farbe besitzt; dann wird eine alkoholische Lösung von concentrirter Schwefelsäure hinzugesetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr erfolgt. So fällt das schwefelsaure Salz in gelblichen Flocken aus, die abfiltrirt und in wenig Wasser gelöst werden. Bei Zusatz von Salpetersäure fällt das salpetersaure Salz in compacten Krystallen aus. Dasselbe löst sich sehr leicht in heissem Wasser, weniger leicht in kaltem und ist unlöslich in absolutem Alkohol. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Zusatz von Thierkohle und Auskochen mit Alkohol bekommt man das Salz beinahe ganz farblos.

Beim Zersetzen desselben mit Natronlauge füllt die freie Base zunächst ölig aus und nach langem Kratzen mit einem Glasstab wird sie fest. Sie wurde in Benzol gelöst und beim Verdunstenlassen der getrockneten Lösung über Schwefelsäure krystallisirt die Base aus in grossen messbaren Krystallen, die mit wenig Benzol und Aether gewaschen wurden.

Die schwach gelblichen Krystalle werden beim Zerreiben vollständig farblos und besitzen den Schmelzpunkt 122° .

Beim Trocknen auf $110-115^{\circ}$ verlor die Substanz Nichts an Gewicht und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

| | Bor. für $C_{18}H_{19}N_2$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 84.38 | 84.11 pCt. |
| H | 4.68 | 4.81 » |
| N | 10.94 | 11.27 » |

Das Py-3-B- α -Dichinolyll ist unzersetzt flüchtig und eine starke Base, deren Salze unzersetzt aus Wasser krystallisiren.

Der Entstehung nach kann ihm eine von vier möglichen Formeln zukommen, Py-3-B 1, 2, 3 oder 4-Dichinolyll.

Es löst sich äusserst leicht in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther, sehr schwer dagegen in Aether.

Das schwefelsaure Salz ist zerfliesslich in Wasser, unlöslich dagegen in Alkohol und bildet aus Alkohol gefällt völlig farblose Flocken.

Die meisten Salze mit Säuren sind leicht löslich. Charakteristisch sind folgende:

Salpetersaures Salz; farblose compacte Kugeln, sehr leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Platindoppelsalz, $C_{18}H_{12}N_2(2HCl)PtCl_4$, ist vollständig unlöslich in heissem Wasser, löslich dagegen in concentrirter Salzsäure, woraus man es in gut ausgebildeten körnigen Krystallen bekommt. Es enthält kein Krystallwasser. Eine Platinbestimmung ergab:

| Ber. für $C_{18}H_{12}N_2(2HCl)PtCl_4$ | Gefunden |
|--|------------|
| Pt 29.23 | 29.24 pCt. |

Pikrinsaures Salz, fällt aus alkoholischer Lösung in körnigen schweren Krystallen, die sehr schwer löslich in heissem Alkohol, in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich sind.

Es schmilzt bei 264° .

Durch Stehenlassen der Base mit Methylalkohol und Jodmethyl entsteht ein in heissem Wasser leicht lösliches und in gelben Nadeln krystallisirendes Jodmethylat, welches Krystallwasser enthält und mit deren Studium wir eben beschäftigt sind.

Py-3-B- β -Dichinolyl.

2 g β -Amidophenylchinolin, 7 g Glycerin, 6 g concentrirte Schwefelsäure, 12 g Nitrobenzol wurden in einem Kolben unter Rückfluss vier Stunden auf $170-190^{\circ}$ erhitzt. Es tritt anfangs lebhaft Reaction ein. Die Reinigungsmethode ist ganz entsprechend der soeben beschriebenen des Py-3-B- α -Dichinolyls — Zusatz von Wasser, Filtriren, Ausziehen der sauren Lösung mit Aether und Behandlung mit salpetrigsaurem Natron.

Beim Alkalisiren fällt die Base als schwarze, weiche, harzige Masse aus, die mit Wasser gewaschen wurde, dann in Alkohol gelöst und durch Zusatz von viel Aether von dunklen amorphen Verunreinigungen befreit wurde. Dies wird wiederholt, bis die alkoholisch-ätherische Lösung eine schwach gelbe Farbe hat; nach Abdestilliren des Alkohols und Aethers wird der Rückstand mit wenig verdünnter Salpetersäure übergossen, wobei das in kaltem Wasser nicht leicht lösliche salpetersaure Salz ausfällt. Dasselbe wird wiederholt aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und nach dem Auskochen mit Alkohol, worin es unlöslich ist, stellt es farblose compacte Krystalle dar. Beim Zersetzen derselben mit Natronlauge fällt die Base immer zunächst ölig aus und wird oft erst nach tagelangem Stehen und wiederholtem Kratzen mit einem Glasstab fest. Beim Lösen in Benzol und freiwilligem Verdunstenlassen der getrockneten Lösung über Schwefelsäure krystallisirt die Base in farb-

losen, tafelartigen, messbaren Krystallen aus vom Schmelzpunkt 116 bis 117°. Beim Trocknen auf 110—115° verlor die Substanz nichts an Gewicht und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

| | Ber. für $C_{18}H_{12}N_2$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 84.38 | 83.75 pCt. |
| H | 4.68 | 4.93 » |
| N | 10.94 | 10.90 » |

Das Py-3-B- β -Dichinolyll ist unzersetz flüchtig und eine starke Base, deren Salze unzersetzt aus Wasser krystallisiren. Ihrer Entstehung nach kann ihr eine von vier möglichen Formeln zukommen: Py-3-B 1, 2, 3 oder 4-Dichinolyll.

Es löst sich äusserst leicht in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, sehr schwer dagegen in Aether.

Die meisten Salze sind leicht löslich. Charakteristisch sind folgende:

Salpetersaures Salz; farblose, warzenartige Kügelchen, sehr leicht in heissem Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Schwefelsaures Salz, gefällt aus alkoholischer Lösung, bildet farblose, körnige Krystalle, die zerfliesslich in Wasser sind.

Platindoppelsalz, $C_{18}H_{12}N_2(2HCl)PtCl_4$, ist unlöslich in heissem Wasser, löslich in concentrirter Salzsäure, woraus es in gelben, spiessigen Nadeln krystallisirt. Es enthält kein Krystallwasser. Eine Platinbestimmung ergab:

| | Ber. für $C_{18}H_{12}N_2(2HCl)PtCl_4$ | Gefunden |
|----|--|------------|
| Pt | 29.23 | 29.20 pCt. |

Pikrinsaures Salz, fällt aus alkoholischer Lösung in sehr voluminösen Flocken, die sehr schwer in heissem Alkohol löslich, in kaltem Alkohol unlöslich sind. Es schmilzt bei 248°.

Der Uebersichtlichkeit halber stellen wir die Haupteigenschaften der von uns dargestellten isomeren Derivate des Py-3-Phenylchinolins in der folgenden Tabelle zusammen, wobei wir noch darauf aufmerksam machen wollen, dass die Bezeichnungen α , β , γ rein willkürlich gewählt sind.

| | α | β | γ |
|---|---|--|--|
| Mononitro, $C_{15}H_{10}N(NO_2)$ | Schmp. 187° in Alkohol schwer löslich Salze, schwer löslich | Schmp. 117—118° in Alkohol leicht löslich H_2SO_4 Salz, schwer löslich | Schmp. 135° in Alkohol leicht löslich H_2SO_4 Salz, leicht löslich |
| Amido, $C_{15}H_{10}N(NH_2)$ | Schmp. 150° Blättchen, leicht in Alkohol löslich, schwer oxydirbar | Schmp. 198° Prismen, sehr schwer in Alkohol löslich, leicht oxydirbar | Schmp. 115° |
| Oxy, $C_{15}H_{10}N(OH)$ | Schmp. 243° Nadeln oder Prismen H_2SO_4 Salz, Tafeln, giebt Cinchoninsäure | Schmp. 235° H_2SO_4 Salz, platten Nadeln, giebt Cinchoninsäure | Schmp. 205° H_2SO_4 Salz, gelbe, feine Nadeln ? |
| Phenoloxychinolin $C_9H_6ON.C_6H_4$ OH | Schmp. über 317° Blättchen (aus Alko- hol), sehr schwer löslich in Alkohol | Schmp. 305° Nadeln (aus Alko- hol), leicht lös- lich in Alkohol | |
| Py-3-B-Dichino- lyle, $C_{18}H_{12}N_2$ | Schmp. 122° Pikrat, schwere Krystalle, Schmp. 264° | Schmp. 116—117° Pikrat, voluminöse Flocken, Schmp. 248° | |

München, den 1. März 1887.

135. W. Muthmann und J. U. Nef: Notiz über die Cinchoninsäure.

(Eingegangen am 3. März.)

Gelegentlich der Arbeit über Py-3-Phenyl-chinolin erhielt der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Königs durch Oxydation von zwei isomeren Phenolchinolinen-Producte, welche ihrer Entstehung und ihrem chemischen Verhalten nach mit der Cinchoninsäure identisch sein mussten.

Bei der krystallographischen Untersuchung, die im mineralogischen Institut des Herrn Prof. Groth hier ausgeführt wurde, stellte sich jedoch heraus, dass ihre Form von der in der Literatur für Cinchonin-

säure angegebenen gänzlich verschieden war, und schien daher eine erneute Untersuchung dieser Substanz nothwendig, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

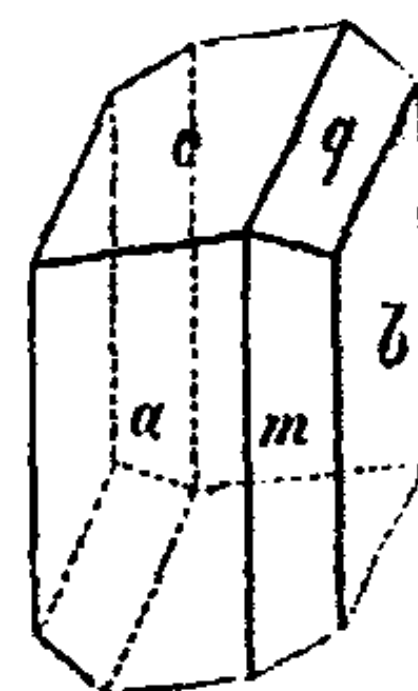
Es standen uns 4 verschiedene Producte zur Verfügung, von denen 1 und 2, wie erwähnt, aus γ -Phenolchinolinen erhalten waren; 3 und 4 verdankten wir der Güte des Herrn Dr. Koenigs, und zwar war das eine davon durch Oxydation von Cinchonin mit Chromsäure, das andere durch Oxydation von Monobromapocinchen (Schmelzpunkt 186/188) dargestellt. Davon wurde 1 genau gemessen, 2, 3 und 4 damit identificirt.

Krystallsystem: Asymmetrisch

$$a:b:c=0.74653:1:0.81749$$

$$\alpha=81^{\circ}37', \beta=120^{\circ}2', \gamma=86^{\circ}37'$$

Beobachtete Flächen: $a=(100)=\infty P \infty$, $b=(010)=\infty P \infty$, $c=(001)=0P$, $m=(110)=\infty P'$, $q=(011)=, P' \infty$. Gewöhnlich herrschen die Pinakoide vor, doch fanden sich in Product 3 aus Cinchonin auch Krystalle mit vorherrschendem Hemidoma.



| | Gemessen | Berechnet |
|-------------|-----------|-----------|
| (100):(010) | *98° 52' | — |
| (100):(001) | *58° 58' | — |
| (010):(001) | *101° 42' | — |
| (100):(110) | *35° 40' | — |
| (010):(011) | *62° 40' | — |
| (100):(011) | 63° 25' | 68° 22' |

Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (011). Hellgelb, durchsichtig. In (010) schiefe Auslöschung. Die Neigung der Schwingungsrichtung wurde bestimmt:

in (100) gegen Kante (100):(001) circa 29°,

in (001) gegen Kante (100):(001) circa 41°—42°.

Die Messung der 3 anderen Producte möge zur Vollständigkeit noch angeführt werden:

| | Product 2 | Product 3 | Product 4 | entspr. Winkel an Product 1 |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------|
| (100):(010) | 98° 31' | — | 98° 57' | 98° 52' |
| (010):(001) | 101° 45' | 101° 33' | 101° 32' | 101° 42' |
| (001):(011) | 39½° | 39° 0' | — | 39° 2' |
| (100):(001) | — | 59° 2' | 59° 2' | 58° 58' |
| (010):(011) | — | — | 62° 29' | 62° 40' |

Diese Zahlen beweisen, dass die 4 Producte vollständig mit einander identisch sind.

Es liegt ausserdem eine Messung von Ditscheiner¹⁾ vor, der sie für monosymmetrisch hält und die Elemente $a:b:c=0.35085:1:0.54122$, $\beta=82^\circ 16'$ angiebt. Da die von Ditscheiner angeführten Winkel mit den obigen, an vorzüglichen Krystallen bestimmten absolut nicht in Uebereinstimmung zu bringen sind, so liegt wahrscheinlich ein Irrthum vor und Ditscheiner hatte eine andere Substanz unter den Händen.

Was ferner die chemischen Eigenschaften der vier Producte betrifft, so zeigten dieselben vollständige Uebereinstimmung mit den von Weidel gemachten Angaben. Aus heisser concentrirter wässriger Lösung wurden die caffèinartigen Krystalle erhalten, die nach Skraup 1 Molekül Wasser enthalten; bei freiwilligem Verdunsten einer verdünnten Lösung entstehen Krystalle mit 2 Molekülen Wasser, deren Messung die obigen Resultate gab.

Das lufttrockene Product aus Cinchonin verlor beim Erhitzen auf 110° 17.36 pCt. Wasser, berechnet für 2 Moleküle Wasser 17.22 pCt. Die Verbrennung der wasserfreien Substanz (Schmelzpunkt $252-254^\circ$) wurde mit Bleichromat ausgeführt und ergab Folgendes:

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_7NO_2$ |
|---|----------|--------------------------|
| C | 69.39 | 69.36 pCt. |
| H | 4.34 | 4.05 » |

Einen weiteren Beweis für die Identität der vier Producte mit der Cinchoninsäure von Weidel lieferte die krystallographische Untersuchung des Platindoppelsalzes; dasselbe wurde bereits früher von Brezina²⁾ gemessen.

| | | Brezina fand |
|-------------|-----------------|-----------------|
| (001):(110) | $52^\circ 14'$ | $52^\circ 22'$ |
| (001):(110) | $74^\circ 46'$ | $74^\circ 46'$ |
| (110):(110) | $112^\circ 13'$ | $111^\circ 46'$ |

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die untersuchten Substanzen in der That Cinchoninsäure waren, und ist in Folge dessen die Ditscheiner'sche Messung aus der Literatur zu streichen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 84.

²⁾ Wiener Monatshefte III, 81.

136. T. Sandmeyer: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Aceton.

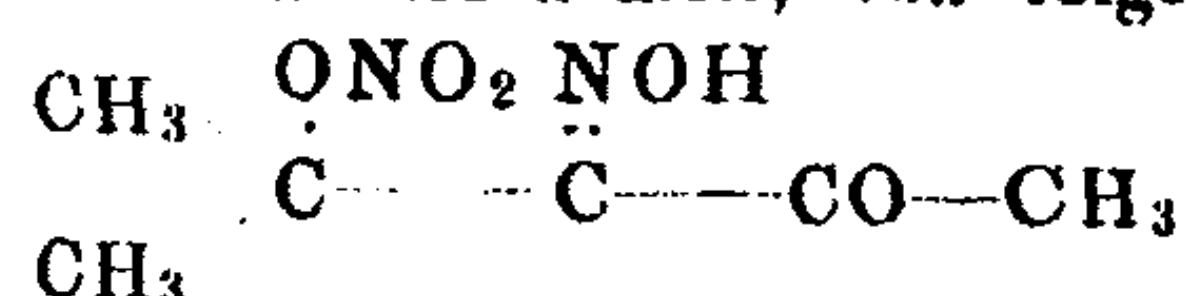
(Eingegangen am 2. März 1886.)

Eine im zweiten Hefte dieser Berichte erschienene, das gleiche Thema betreffende Notiz von L. Claisen, nöthigt mich, meine in ähnlicher Richtung angestellten Versuche zu veröffentlichen.

Leitet man in gekühltes Aceton (vom Siedepunkt 56—58°) Salpetrigsäureanhydrid, so färbt sich dasselbe in kurzer Zeit blau, was also blos eine Lösung des Anhydrids anzeigt; wird jedoch nicht gekühlt, so verschwindet nach einiger Zeit die Blaufärbung, das Aceton erwärmt sich und auf Zusatz von Wasser fällt ein Oel aus. Weil das directe Einleiten den Uebelstand hatte, dass durch die niedern Stickoxyde viel Aceton fortgerissen wurde, es deshalb schwer hielt, bestimmte Gewichtsverhältnisse einzuhalten, so änderte ich das Verfahren in folgender Weise ab. Die durch Eintropfen einer concentrirten Zuckerlösung in heisse Salpetersäure entstehenden Stickstoffoxyde wurden, nachdem sie eine leere Waschflasche passirt hatten, in einer durch eine Kältemischung abgekühlten Uförmigen Röhre condensirt und die erhaltene, dunkelblaue Flüssigkeit in einem Kolben mit dem gleichen Gewicht Aceton gemischt. In das Gemisch wurde ein Thermometer gestellt und nun dafür gesorgt, dass die, beim Herausnehmen des Kolbens aus dem Eiswasser von selbst eintretende Erwärmung 30° C. nicht überschritt und diese Temperatur möglichst auf diesem Punkte erhalten blieb, was durch öfteres Eintauchen des Kolbens in Eiswasser erreicht wurde. Nach Verlauf von etwa einer Stunde war die Farbe der anfänglich dunkelblauen, undurchsichtigen Mischung in ein helles Gelbroth umgeschlagen und zugleich hörte die Selbsterwärmung auf. Nun wurde der Kolbeninhalt in einem Scheidetrichter mit etwa seinem halben Volumen Wasser gut durchgeschüttelt, das ausfallende Oel abgezogen und noch drei bis viermal mit stets erneuerten, kleinen Mengen Wasser gewaschen und schliesslich, zum Zweck der Analyse, mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet. Es musste zwar zur Entfernung des in Menge gelösten Wassers von dem Sulfat so viel zugesetzt werden, dass ein Brei entstand, der filtrirt wurde, doch war Chlorcalcium nicht zu verwenden, da es zersetzend auf das Oel einwirkte. Für die folgenden Reactionen wurde es ungetrocknet verwandt. Der in guter Ausbeute erhaltene Körper stellt ein schweres, gelbes, in Wasser untersinkendes und im Ueberschuss desselben ziemlich leicht lösliches, stark sauer reagirendes Oel dar, von eigenthümlichem, an Nitroverbindungen erinnernden Geruch und ungemein leichter Zersetzlichkeit, in Folge derer es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, übereinstimmende, analytische Resultate zu erhalten. Bei gewöhn-

licher Temperatur schon färbt es sich nach einigen Stunden dunkler und tritt eine schwache Gasentwicklung ein, besonders aber beim gelinden Erwärmen, wobei braune Dämpfe von Stickoxyden auftreten. In verdünnten Alkalien löst es sich mit rother Farbe, die beim Erhitzen in Gelb umschlägt.

Interessant sind die Spaltungen, welche dieses Oel durch Wasser und Salzsäure erleidet und lassen dieselben es wahrscheinlich als ein Isonitrosodiacetonnitrat erscheinen, von folgender Constitution:

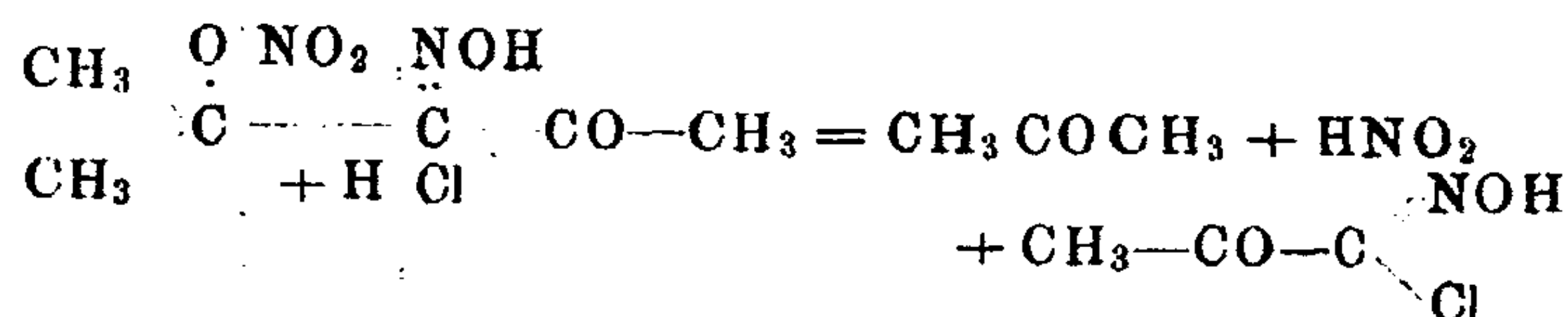


Wird es mit mässig verdünnter Salzsäure erwärmt, so tritt ein lebhaftes Perlen der Flüssigkeit ein, zugleich destillirt neben etwas Blausäure Aceton über, das durch Geruch und Siedepunkt erkannt wurde, und zurück bleibt eine Lösung von Isonitrosochloraceton, welches derselben leicht durch Aether entzogen wird. Nimmt man statt verdünnter concentrirte Salzsäure, so erstarrt der Rückstand vollständig zu einem Krystallbrei, aber die Reaction verläuft so stürmisch, dass leicht Ueberschäumen eintritt.

Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten Productes ergab:

| Ber. für $\text{CH}_3\text{COC} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{Cl} \end{array}$ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| Cl | 29.18 | 29.00 pCt. |
| N | 11.56 | 12.08 > |

Seine Bildung liesse sich bei Annahme obiger Formel durch folgendes Schema erklären:



Die in geringer Menge auftretende Blausäure rührt jedenfalls von der Oxydation eines Theils des Nitrosoketons durch die frei werdende salpetrige Säure her.

Isonitrosochloraceton ist von Glutz¹⁾, sowie von Barbaglia²⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chloraceton erhalten worden, doch scheint die Ausbente, wie ich mich durch einen kleinen Versuch überzeugte, eine geringe zu sein. In der angegebenen Weise lässt es sich dagegen in beliebigen Mengen leicht darstellen. Um es als Keton zu charakterisiren, führte ich es in Monochlormethylglyoxim über durch Erwärmen seiner wässerigen Lösung mit einem Molekül

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1870, 529.

²⁾ Diese Berichte VI, 321.

salzsaurem Hydroxylamin. Schon während des Erhitzens und fast vollständig beim Erkalten schied sich dasselbe in kleinen, weissen Nadelchen ab, die bei 171° unter Aufschäumen und Bräunung schmolzen.

| | | |
|--|-------|------------|
| Ber. für $\text{CH}_3\text{CNOHC} \begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ | | Gefunden |
| N | 20.57 | 20.92 pCt. |

Durch Einwirkung von Sodalösung spaltet Isonitrosochloraceton Salzsäure ab und geht in ein, in Wasser unlösliches, den Gaumen ähnlich wie Blausäure reizendes Oel über, das im Exsiccator zu einem dicken Syrup eintrocknet.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung von Isonitrosodiacetonnitrat zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich in Folge Abscheidung geringer Mengen eines weissen, in Wasser unlöslichen, schwach explosiven Körpers, es destillirt unter Gasentwicklung wie im vorigen Fall Aceton und wenig Blausäure über, zurück bleibt aber eine Salpetersäure und ammoniakhaltige Lösung von Brenztraubensäure. Letztere wurde durch ihr Phenylhydrazinderivat nachgewiesen, das in reichlicher Menge auf Zusatz einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin ausfiel und nach einmaligem Auflösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure den richtigen Schmelzpunkt von 169° zeigte. Diese Spaltung des Isonitrosodiacetonnitrats in Brenztraubensäure, Aceton, Ammoniak und salpetrige Säure, respective Salpetersäure und Stickoxyd, ist der vorhergehenden ganz analog, nur weitergehend. Wie durch Salzsäure Chlor, so würde hier sich Hydroxyl neben die Isonitrosogruppe lagern, diese dann als Hydroxylamin abgespalten, das durch weitere Zersetzung Ammoniak lieferte. In der Bildung der Brenztraubensäure liegt nun auch der indirecte Beweis für die Stellung des Chlors neben der Isonitrosogruppe im Isonitrosochloracetons und lässt die Thatsache, dass aus Letzterem auch beim Kochen mit concentrirter Salzsäure kein Hydroxylamin sich abspalten lässt, sich vielleicht durch die Verwandtschaft des Chlors zum Stickstoff erklären.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

Berichtigungen:

Jahrg. XX, No. 2, S. 284, Z. 21 v. o. lies: »ungenüßstes« statt »angenüßstes«.

» » » » » 284, » 10 v. o. lies: »zersetzt« statt »vorsezt«.

» » » » » 285, » 9 v. u. lies: »0.2021« statt »2.2021«.

Die Seiten des Blattes pag. 296 und 295 sind zu vertauschen.

Nächste Sitzung: Montag, 14. März 1887, Abends 7 1/2 Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.



Sitzung vom 14. März 1887.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Kein, Reinhold,
Benedict, Hans,
Kunath, Hans,
Kircheisen, Theodor,
Heise, Ernst, } Leipzig;
Tillmanns, Heinrich,
Buschony, Frank W.,
Mager, Hugo,
Rühle, Johannes,
Charlton, James, New York;
Salzberger, Georg, Leipzig;
Petersson, Walfrid, { Upsala;
Abenius, P. W.,
Schöler, Dr. Ernst, Frankfurt a./M.;
Baum, Dr. Joseph, Ludwigshafen a./Rh.;
Kraaz, Dr. R., Berlin;
Harden, Arthur, Manchester;
Siefert-Schwab, Eduard, }
Werner, Paul, } Mülhausen i./E.;
Guender, Charles,
Tempé, Joseph,
Löffler, Raimund, Offenbach a./M.;
Agrestini, Prof. Dr. Angelo, Urbino;
Novy, F. G., Ann Arbor, Mich.;
Strecker, Johannes, Darmstadt;
Rodatz, Dr. P., } Leipzig;
Herzberg, Dr. W., }
Schütze, Dr. Robert, } Erlangen;
Böttiger, Dr. August, }

Burk, C. H., Apotheker,
 Wolf, Otto, }
 Kaufmann, Albert, } Stuttgart;
 Mayer, Wilhelm, }
 Günthert, Ottmar von, }
 Gärtner, G.;
 Tuttle, Charles Whitcomb, } Göttingen;
 Keith, Walter J., }
 Talbot, H. P., }
 Martin, Henri, } Boston, Mass., U. S. A.;
 Williams, H. G., }
 Evers, Ferd., Berlin;
 Bowman, Frederic Hungerford, Halifax;
 Afremoff, Basil, } Berlin.
 Lucas, Lorenz, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Reisz, Friedrich, Elsässerstr. 69, Berlin N. (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);
 Hoffmeister, August, Alvenslebenstr. 12a, IV, Berlin (durch Fr. Rüdorff und G. v. Knorre);
 Michaeli, O., chem. Fabr. Griesheim b. Frankfurt a./M. (durch C. Haeussermann und C. Eickemeyer);
 Olić, Dr. Otmar, Wasagasse 9, Wien (durch A. Lieben und J. Kachler);
 Stransky, Dr. Sigmund, Spitalwiese 7, Brünn (durch G. Goldschmiedt und C. Etti);
 Bouveault, Louis, préparateur d. chim. à la facult. de médecine, 63 rue Claude Bernard, Paris (durch M. Hanriot und A. Fauconnier);
 Kimmins, C. W., Downing College, } Cambridge (Engl.)
 Adie, R. H., Trinity College, } (durch S. Ruhemann
 Skinner, Sidney, Christ's College, } und F. Tiemann);
 Hirsch, Leopold, L. 8 No. 8/9, }
 Mannheim } (durch S. Gabriel
 Karplus, Joseph Albert, Prinzen- } und J. Obermeyer);
 allee 68, Berlin }
 Hauff, Friedrich, Maxstr. 4, Würzburg (durch J. Tafel und W. Wislicenus);
 Israel, Dr. Adolf, Farbenfabriken, Elberfeld (durch G. Auerbach und C. Duisberg);
 Müllner, Franz, Assist. a. chem. Labor. d. k. k. Bergakademie, Leoben (durch R. Schöffel und Ed. Donath).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

395. L a d e n b u r g, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfg. 20 und 21. Breslau 1886, 1887.

Der Vorsitzende theilt mit, dass das Secretariat des Elizabeth Thomson Science Fund dem Bureau der Gesellschaft ein Programm über die Bedingungen mitgetheilt habe, unter denen die Zinsen dieses »Fonds« im Interesse der Wissenschaft zur Verwendung gelangen. Diese schöne Stiftung ist von Frau Elisabeth Thomson in Stamford, Connecticut, für die Förderung der Wissenschaft — *for the advancement and prosecution of scientific research in its broadest sense* — begründet worden. Das Capital, dessen Jahresertrag im Augenblick verfügbar ist, beläuft sich auf 25 000 Dollar. Die Stiftung unterstützt Forschungen auf dem ganzen Gebiete der Wissenschaft, und es sind Bewerber jeder Nationalität willkommen. Untersuchungen von allgemeinem Interesse wird natürlich der Vorzug vor solchen gegeben, welche nur localen Fragen gewidmet sind.

Die Bewerbungen müssen bis zum Monat Mai an den Secretär der Stiftung Dr. C. S. Minot, Harvard Medical School, Boston, Mass., U. S. A., gerichtet werden. Von den Bewerbern wird erwartet, dass sie von dem Plane der beabsichtigten Untersuchung Kenntniss geben und den Nachweis liefern, dass zur Ausführung derselben keine anderweitigen Mittel zur Verfügung stehen.

Das Programm ist gezeichnet von: H. P. Bowdset, Präsident. Wm. Minot Jr., Schatzmeister. Francis A. Walker. Edw. C. Pickering. Charles Sedgwick Minot, Secretär.

Herr Tiemann sagt, es sei in der letzten Zeit vorgekommen, dass ein handelschemisches Blatt auf Grund stenographischer Aufzeichnungen Referate über die in den Sitzungen der Gesellschaft gehaltenen Vorträge veröffentlicht habe, bevor die letzteren in den »Berichten« im Druck erschienen seien. Er sei als Redacteur verpflichtet, gegen dieses durchaus unzulässige Verfahren Verwahrung einzulegen. Unsere Sitzungen seien, wie aus § 17 der Statuten erhelle, Versammlungen einer im gewissen Sinne geschlossenen Gesellschaft, deren Vorstand es nach § 1 obliege, die Herausgabe der gepflogenen Verhandlungen in geeigneter Form zu bewirken.

Sowohl der Vorsitzende der Gesellschaft, als auch die Herren Liebermann und Pinner stimmen den Ausführungen des Redateurs in jeder Beziehung bei; Hr. Liebermann macht namentlich auf die Schädigung aufmerksam, welche das geistige Eigenthum der Vortragenden durch eine etwaige sinnentstellende Berichterstattung erleiden könne.

Der Vorsitzende:
A. W. H o f m a n n.

Der Schriftführer:
A. P i n n e r.

Mittheilungen.

137. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Benzaldehyd.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Gelegentlich anderer Untersuchungen hatte ich beobachtet, dass alkoholisches Natriumäthylat (eine Lösung von Natrium in etwa dem zwanzigfachen Gewicht absoluten Alkohols) auf Benzaldehyd lebhaft einwirkt; die Mischung erhitzt sich und erstarrt zu einer weissen Masse, die sich bei weiterem Erwärmen etwas bräunt und deutlich den Geruch nach Benzoeäther erkennen lässt. Ganz ebenso verhält sich Natriummethylat, nur dass hier die Umsetzung erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade stattfindet und keine Bräunung des gebildeten Productes eintritt.

Um den Verlauf dieser Reaction näher kennen zu lernen, wurden 12 g Natrium (1 Atom) in 150 g Methylalkohol gelöst und der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung 106 g (2 Moleküle) Benzaldehyd zugefügt. In Kurzem war das Ganze zu einem weissen Brei erstarrt, der zur Vervollständigung der Umsetzung noch einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde. Darauf wurde Wasser zugefügt, bis die weisse Abscheidung sich wieder gelöst hatte, noch einige Stunden weiter erwärmt und schliesslich der grösste Theil des Methylalkohols abdestillirt. Der Rückstand wurde dann mit mehr Wasser versetzt und das ausgefällte Oel mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung lieferte, nach Eindampfen und Zufügen von Salzsäure, 56 g Benzoësäure; der ätherische Auszug hinterliess 45 g eines Oels, das so gut wie vollständig bei $203-207^{\circ}$ überging und sich hierdurch, wie auch durch die Analyse (77.3 pCt. Kohlenstoff und 7.40 pCt. Wasserstoff) als reinen Benzylalkohol zu erkennen gab. Andere Producte waren nicht entstanden; die Umsetzung war also genau so verlaufen, als ob der Aldehyd, statt successive mit Natriummethylat und Wasser, direct mit wässrigem Natron behandelt worden sei¹⁾.

Wesentlich anders gestaltete sich der Versuch, als — unter Beibehaltung derselben Mengenverhältnisse — dem einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzten Reactionsproducte zunächst Eisessig (30 g) und dann erst Wasser zugefügt wurde. Benzoësäure hatte sich diesmal nur in Spuren gebildet, ebenso wenig war mehr Benzaldehyd vorhanden, dessen Rückbildung — etwa aus einem additionellen Pro-

¹⁾ R. Meyer, diese Berichte XIV, 2394.

ducte $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{ONa} \end{matrix}$ — ich eigentlich erwartet hatte; aller Aldehyd hatte sich in ein Oel verwandelt, dessen Menge 95 g betrug und das zum grössten Theile (60 g) bei 196—207°, zum kleineren (25 g) bei 310—325° überging.

Aus dieser letzten hochsiedenden Fraction konnte durch erneutes Destilliren leicht ein constant bei 323—324° siedendes farbloses Oel abgeschieden werden, das bei längerem Verweilen in einer Kältemischung zu einer grosskrystallinischen, bei 21° schmelzenden Masse erstarrte und dessen specifisches Gewicht in flüssigem Zustande (bei 19°) 1.1224 betrug. Einige Analysen (die Herr Schmitt für mich auszuführen die Freundlichkeit hatte) ergaben folgende mit der Formel $C_{14}H_{12}O_2$ übereinstimmende Zahlen:

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|----------|-------|------------|
| C | 79.10 | 79.08 | 79.25 pCt. |
| H | 6.02 | 6.03 | 5.66 » |

Diese Zusammensetzung des Productes, sowie seine Verseifbarkeit zu Benzylalkohol und benzoësaurem Salz liess keinen Zweifel, dass hier Benzoësäure-Benzyläther vorlag, dessen Siedepunkt allerdings ziemlich abweichend von obiger Beobachtung von Kraut¹⁾ zu 303 bis 304°, von Cannizzaro²⁾ zu 345°, von Walder³⁾ zu 350° angegeben wird. Ich habe mir daher den Aether auf anderem Wege (aus Benzylalkohol und Benzoylchlorid) nochmals dargestellt und mich überzeugt, dass er in seinem Siedepunkte (323—324° bei ganz in Dampf befindlichem Thermometer) und seinem specifischen Gewicht genau mit dem auf die obige Weise erhaltenen Product übereinstimmte.

Aus der niedriger (bei 196—207° siedenden) Hauptfraction konnte durch noch so häufiges Destilliren ein constant siedender Körper nicht abgeschieden werden. Die Analysen ergaben im Mittel 74.2 pCt. Kohlenstoff und 6.8 pCt. Wasserstoff, Zahlen, die von den für den Benzylalkohol geforderten erheblich abweichen, ziemlich genau dagegen auf ein Gemenge von gleichen Molekülen Benzylalkohol und Benzoësäure-Methyläther passen. Da die naheliegenden Siedepunkte (199° und 207°) eine Trennung durch Fractioniren nicht gestatteten, wurde ein Theil des Oels mit alkoholischem Kali verseift; 30 g lieferten hierbei 14 g Benzoësäure und 11 g unangegriffenen Oels, welches letzteres sich durch seinen nun constant bei 204—206° liegenden Siedepunkt, wie durch die Analyse als reinen Benzylalkohol zu erkennen gab.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 131.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 254 und Gmelin's Handbuch VI, 40.

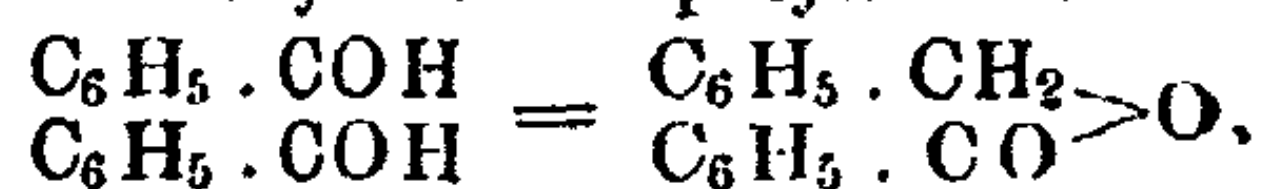
³⁾ Diese Berichte XIX, 1628, 1630.

Benzaldehyd wird also durch successive Behandlung mit Natriummethylat und Eisessig in der Weise zersetzt, dass einerseits Benzoösäurebenzyläther, andererseits ein durch Destillation nicht trennbares Gemenge von gleichen Molekülen Benzylalkohol und Benzoösäuremethyläther gebildet wird. Das Verhältniss beider Fractionen zu einander ist ein wechselndes; bei öfterer Wiederholung des Versuchs, wobei bald längere, bald kürzere Zeit erhitzt oder der Eisessig bald in der Wärme, bald in der Kälte zugefügt wurde, habe ich in manchen Fällen nur 10 bis 20 g, in anderen bis zu 40 g Benzylbenzoat (aus 106 g Benzaldehyd) erhalten. In allen Fällen aber entsprach die Gesamtmenge beider Fractionen ziemlich genau der Menge des angewandten Benzaldehyds, so dass die Umsetzung durch die folgende Gleichung:

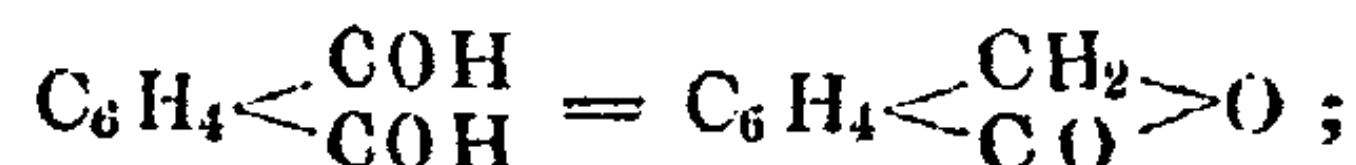
$$2x \text{ Benzaldehyd} + y \text{ Methylalkohol} = y (\text{Methylbenzoat} + \text{Benzylalkohol}) + (x - y) \text{ Benzylbenzoat}$$

ausgedrückt werden kann.

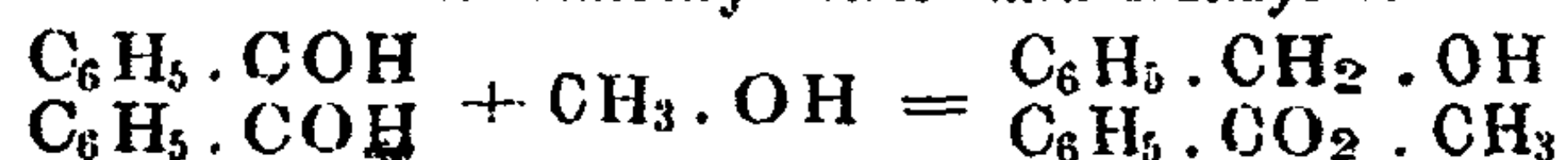
Zur Erklärung dieser Umsetzung könnte man nun entweder annehmen, dass unter dem Einfluss des Natriummethylats der Benzaldehyd sich zunächst zu Benzylbenzoat polymerisirt:



ein Vorgang, der genau dem Uebergang des Phtalaldehyds in Phtalid entspräche:



durch secundäre Einwirkung des Methylalkohols würde dann ein Theil dieses Benzylbenzoats in Benzylalkohol und Methylbenzoat zerlegt. Oder andererseits, Benzaldehyd verwandelt sich mit dem Methylalkohol zunächst in Benzoösäuremethyläther und Benzylalkohol:

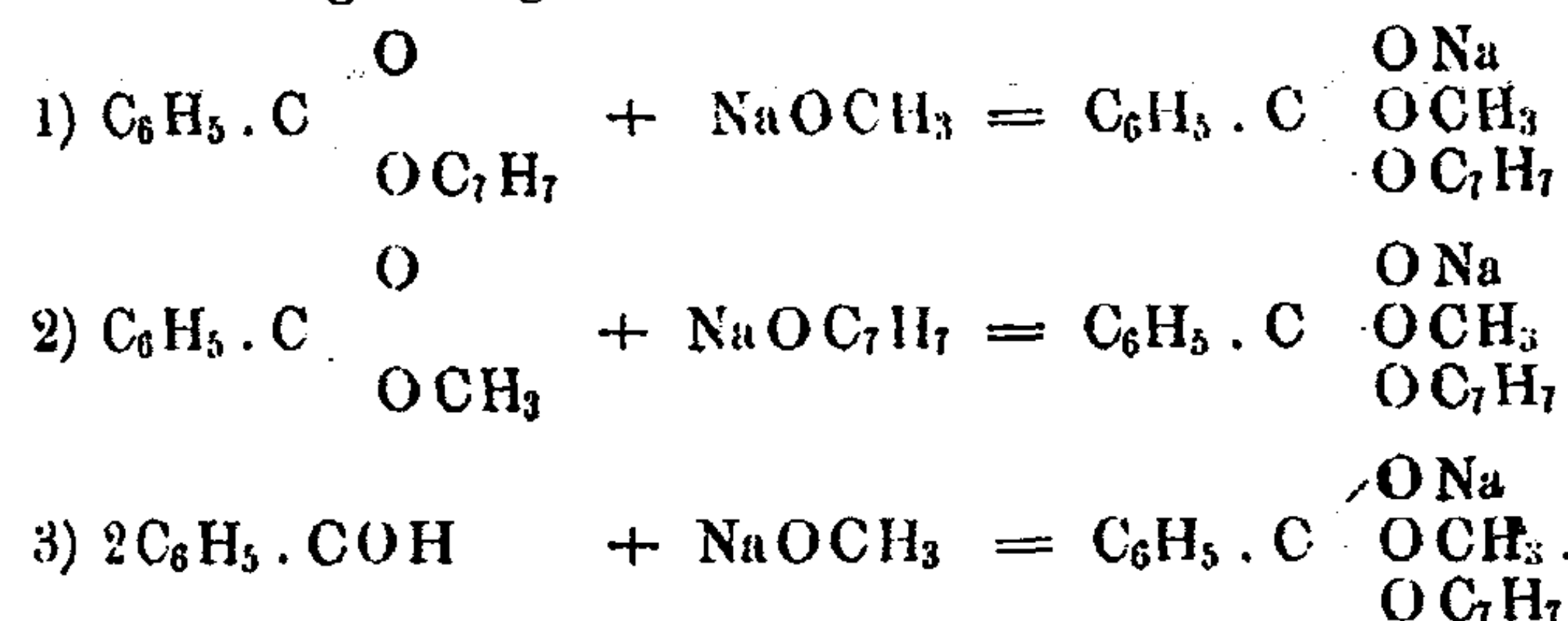


und das Benzylbenzoat würde dann erst der nachträglichen Umsetzung zwischen diesen beiden seine Entstehung verdanken.

Um hierüber Klarheit zu gewinnen, habe ich einerseits Benzylbenzoat mit Methylalkohol, andererseits Methylbenzoat mit Benzylalkohol auf dem Wasserbade erhitzt, aber in keinem von beiden Fällen eine Umsetzung beobachtet, woraus also folgt, dass keine der oben gegebenen Erklärungen zutrifft. Ich habe dann ferner Benzylbenzoat mit methylalkoholischem Natriummethylat auf dem Wasserbade erhitzt und war einigermaßen überrascht, die Mischung nach kurzer Zeit zu einer festen weissen Masse erstarren zu sehen, ganz ähnlich der aus Benzaldehyd und Natriummethylat direct erhaltenen und beim Zersetzen mit Eisessig dieselben Producte liefernd: ein bei 197—207° siedendes Gemenge von Benzylalkohol und Methylbenzoat und eine

höhersiedende Fraction (310—325°) von unzersetztem Benzylbenzoat. Genau dasselbe tritt ein, wenn Methylbenzoat mit einer Lösung von Natrium in Benzylalkohol erwärmt wird; auch hier erstarrt das Ganze zu einem weissen Brei, der durch Zersetzung mit Eisessig in Methylalkohol, Benzylalkohol, Methylbenzoat und Benzylbenzoat zerfällt.

Wenn nun Benzylbenzoat mit Natriummethylat, Methylbenzoat mit Natriumbenzylat und endlich Benzaldehyd mit Natriummethylat zu festen Verbindungen zusammentreten, die alle bei der Zersetzung mit Eisessig dieselben Spaltungsproducte liefern, so wird man wohl annehmen müssen, dass in allen drei Fällen eine und dieselbe additionelle Verbindung erzeugt wird:

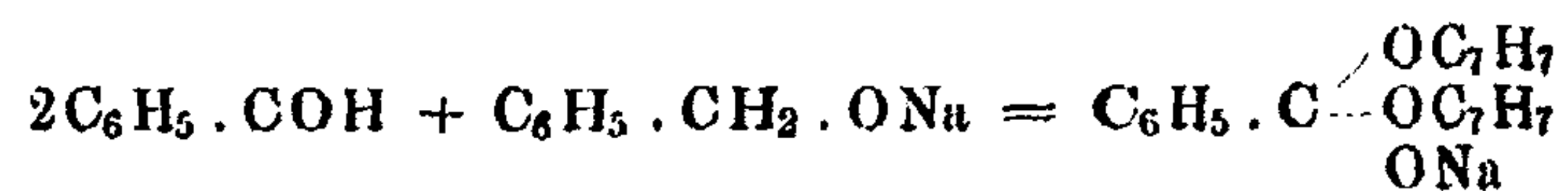


Die Frage, ob aus Benzaldehyd zunächst Methyl- oder zunächst Benzylbenzoat gebildet wird, erledigt sich hierdurch von selbst; es entsteht eben eine Orthobenzenylverbindung, die sowohl Methyl wie Benzyl enthält und dementsprechend, wenn man sie aus ihrer Natriumverbindung in Freiheit setzt, zum grössten Theil wohl schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig beim Destilliren, nach beiden Richtungen zugleich zerfällt.¹⁾

Auf Grund der gemachten Erfahrungen hielt es nicht schwer, ein Verfahren ausfindig zu machen, um Benzaldehyd glatt und ohne Bildung von Nebenproducten zu Benzylbenzoat zu polymerisiren. 1½ g Natrium wurde in der zur Lösung eben ausreichenden Menge Benzylalkohol gelöst, 200 g Benzaldehyd zugegeben und die Mischung einige Tage im Wasserbade erhitzt. Alsdann wurden 10 ccm Eisessig, darauf Wasser zugefügt und das ausgefällte Oel destillirt, wobei neben 40 g unzersetzten Benzaldehyds 150 g von reinem, constant siedendem

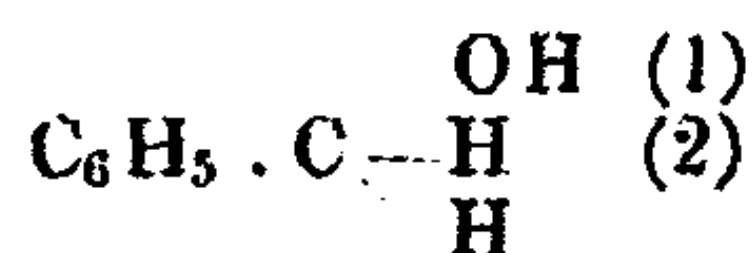
¹⁾ Sämmtliche Aether der Benzoësäure wie auch verschiedener anderer organischer Säuren scheinen sich leicht mit Natriumalkylaten zu verbinden. Aethyl-, Amyl- und selbst Phenylbenzoat liefern, theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils bei gelindem Erwärmen, feste Doppelverbindungen, die sich mit Wasser natürlich unter Bildung von benzoësaurem Salz zersetzen, mit Eisessig dagegen den Aether (resp. bei gemischten Verbindungen ein Gemenge zweier Aether) wieder abscheiden. Ich hoffe später noch auf diese Verbindungen zurückkommen zu können.

Benzylbenzoat erhalten wurden. Die durch diesen Versuch erwiesene Thatsache, dass eine sehr kleine Menge Natriumbenzylat hinreicht, um eine grosse und der Theorie nach unbeschränkte Menge von Benzaldehyd in den polymeren Aether überzuführen, ist leicht verständlich; die nach der Gleichung:

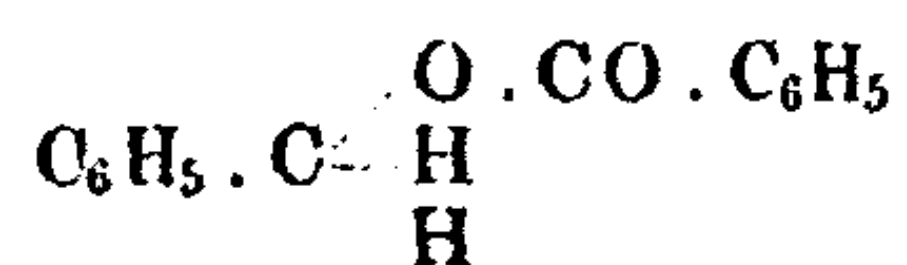


entstehende Doppelverbindung zerfällt in der Wärme zum Theil in Benzylbenzoat und Natriumbenzylat, welches letzteres auf eine neue Quantität Benzaldehyd einwirkt u. s. f. bis dieser letztere ganz in den polymeren Aether verwandelt ist.

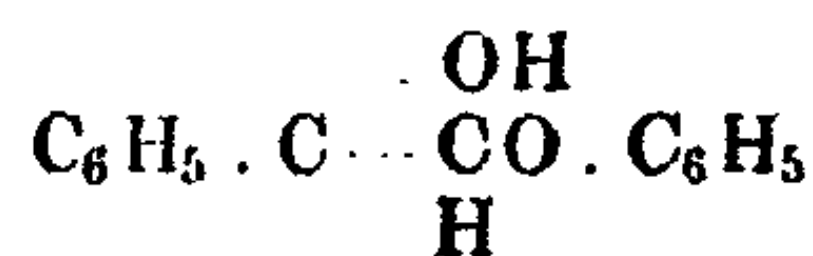
Das Benzylbenzoat ist isomer mit dem gleichfalls durch directen Zusammentritt zweier Moleküle Benzaldehyd entstehenden Benzoin. Beide Körper können als Derivate des Benzylalkohols betrachtet werden, wenn man sich in dem letzteren



entweder das mit (1) oder das mit (2) bezeichnete Wasserstoffatom durch Benzol ersetzt denkt:



Benzylbenzoat.



Benzoin.

Ich habe daher versucht, ob es möglich sei, durch Verschiebung der Benzoylgruppe den ersteren Körper in den letzteren umzuwandeln. Diese Versuche sind indess ohne Erfolg geblieben und es scheint also nicht, dass ein näherer Zusammenhang zwischen diesen isomeren Umwandlungsproducten des Benzaldehyds existirt.

Die vorliegende kleine Arbeit wurde schon vor längerer Zeit im Laboratorium des Owens College's in Manchester ausgeführt, dessen damaligen Vorstände Sir Henry Roscoe ich für die freundlichst gewährte Aufnahme meinen besten Dank ausspreche.



188. L. Claisen und O. Lowman: Ueber eine neue Bildungsweise des Benzoylessigäthers.

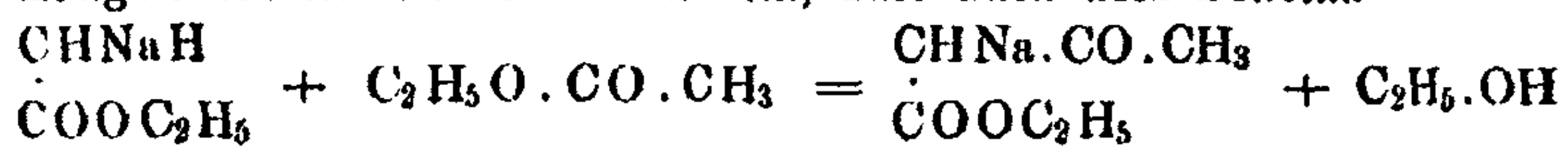
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

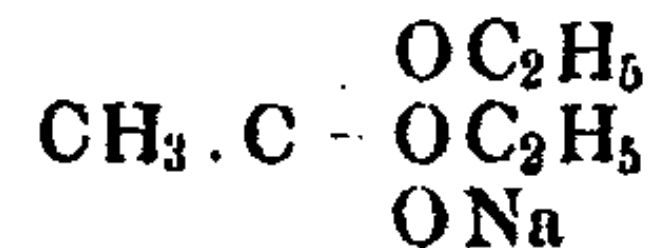
Zur Erklärung der Vorgänge bei der Acetessigätherbildung pflegt man, nach Frankland's und Duppa's Vorgänge, meist anzunehmen, dass, unter Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Natrium,

zunächst ein natriumsubstituierter Essigäther CH_2Na
 COOC_2H_5 gebildet wird.

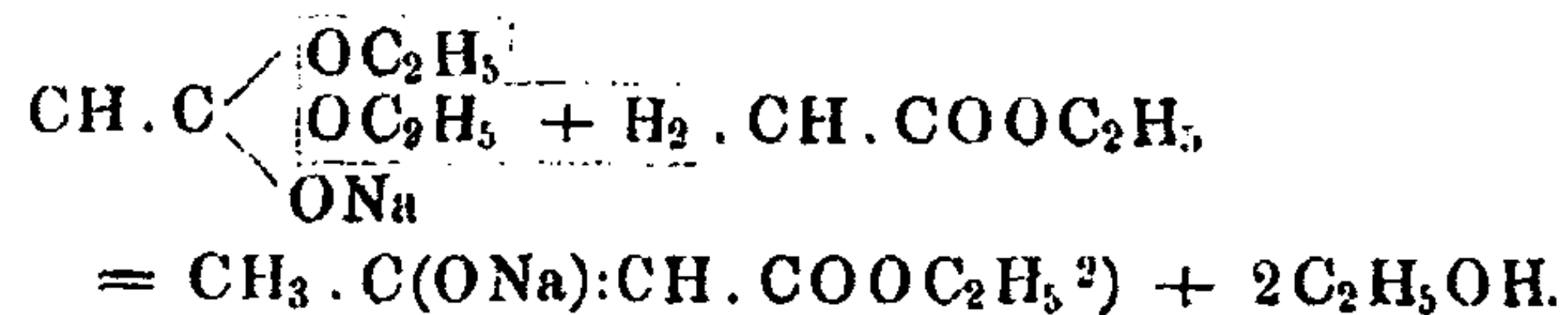
Auf dieses hypothetische Zwischenproduct wirkt dann ein zweites Essigäthermolekül in der Weise ein, dass nach dem Schema



Alkohol abgespalten und ein Wasserstoffatom des Natriumessigäthers durch die Acetylgruppe ersetzt wird. Da diese Frage nach der Entstehung des Acetessigäthers neuerdings wieder mehrfach — zuletzt von A. v. Baeyer¹⁾ — discutirt worden ist, möchten wir uns erlauben, hier kurz auf eine andere Erklärung hinzuweisen, die nach den Beobachtungen des Einen von uns über die Verbindbarkeit organischer Säureäther mit Natriumalkylaten a priori nicht ganz unwahrscheinlich ist. Man könnte sich vorstellen, dass (unter Zerstörung eines Theils des Essigäthers) zunächst Natriumäthylat und durch Addition desselben an Essigäther eine Orthoverbindung



gebildet wird, die dann durch Wechselwirkung mit einem zweiten Molekül Essigäther unter Abspaltung zweier Moleküle Alkohol in Natracetessigäther übergeht:

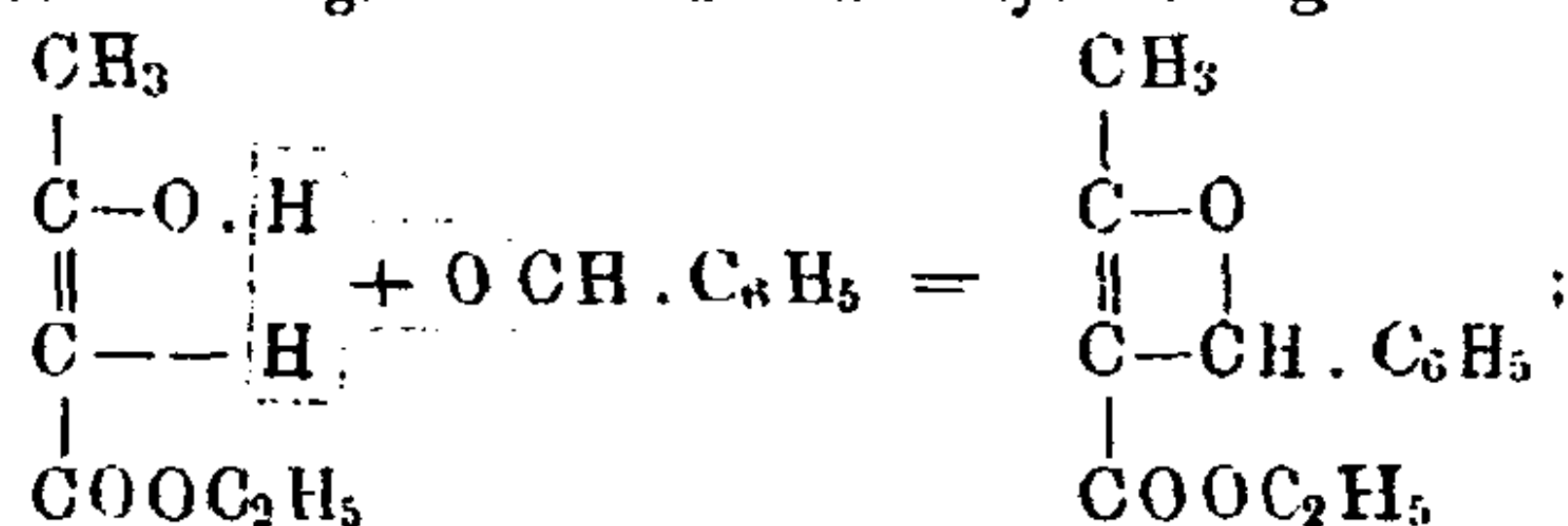


¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3454. Die Möglichkeit, dass die Condensation des Essigäthers zu Acetessigäther durch eine additionelle Verbindung des ersteren mit Natriumäthylat vermittelt werde, ist auch von v. Baeyer schon in Betracht gezogen und selbst experimentell geprüft worden. Der negative Ausfall eines diesbezüglichen Versuchs beim Bernsteinsäureäther bewog ihn, der obigen Frankland-Duppa'schen Auffassung den Vorzug zu geben.

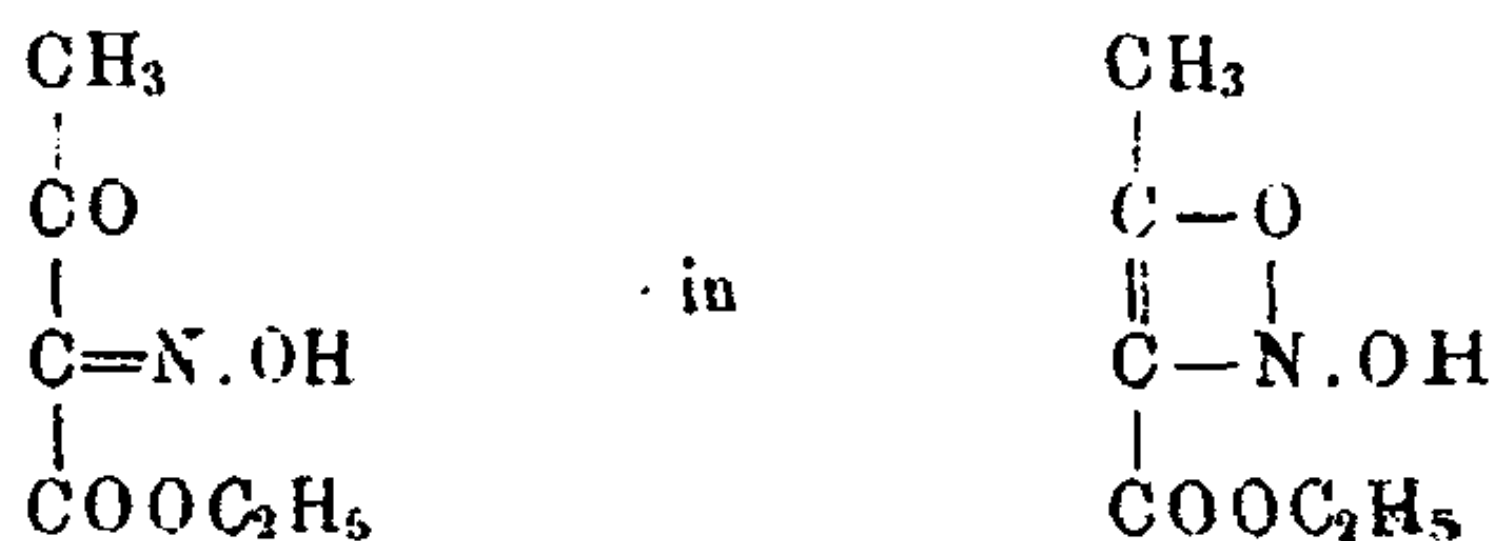
²⁾ Diese zuerst von Geuther für den Acetessigäther aufgestellte Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ halte ich aus manchen Gründen für wahr-

Verschiedene Gründe scheinen uns für eine solche Auffassung dieses Vorgangs zu sprechen. Zunächst die Beobachtung von Geuther¹⁾, dass durch Erhitzen von Natriumäthylat mit Essigäther, also unter Bedingungen, wo man doch eher die Bildung eines Additionsproductes wie von Natriumessigäther erwarten sollte, in der That Acetessigäther resp. Natracetessigäther gebildet wird. Mehr aber noch sprechen dafür, wie uns scheint, die allgemeinen Vorstellungen, die sich aus den Arbeiten Kekulé's und v. Baeyer's bezüglich der Vorgänge bei den Aldehydcondensationen entwickelt haben. Wie der eigentlichen Condensation des Acetaldehyds sehr wahrscheinlich die Bildung einer additionellen Orthoverbindung, etwa eines Chlorhydrins $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, vorausgeht, das nun mit einem zweiten Molekül Aldehyd unter Wasser- oder unter Salzsäureaustritt Aldol, Monochlorbutyraldehyd oder Crotonaldehyd erzeugt, so könnte auch die Condensation zweier Essigäthermoleküle zu Acetessigäther durch solche intermediär entstehende Additionsproducte vermittelt werden. Beide Vorgänge würden sich dann unter einem gemeinsamen Gesichts-

scheinlicher als die meist gebrauchte $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Vor mehreren Jahren habe ich gezeigt, dass Aceton sich sehr leicht mit Benzaldehyd zu Dibenzalacetone vereinigt, so leicht, dass es nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gelingt, die Reaction bei der Bildung des Monobenzalacetons innezuhalten. Es ist kein Grund ersichtlich, warum der Acetessigäther, als Acetoncarbonsäureäther betrachtet, sich nicht ebenso verhalten sollte, während es thatsächlich, wie meine Versuche gezeigt haben, auf keine Weise gelingt, in den Monobenzalacetessigäther ein zweites Benzalradical einzuführen. Dies erklärt sich leicht, wenn man die Umsetzung des Acetessigäthers mit Benzaldehyd in folgender Weise formulirt:



das entstehende Product ist eben kein Keton mehr, noch kann es sich in ein solches umlagern und wird sich also einem zweiten Molekül Benzaldehyd gegenüber nicht mehr wie ein Keton verhalten. Für den Nitrosoacetessigäther würde dann ebenfalls die Formel



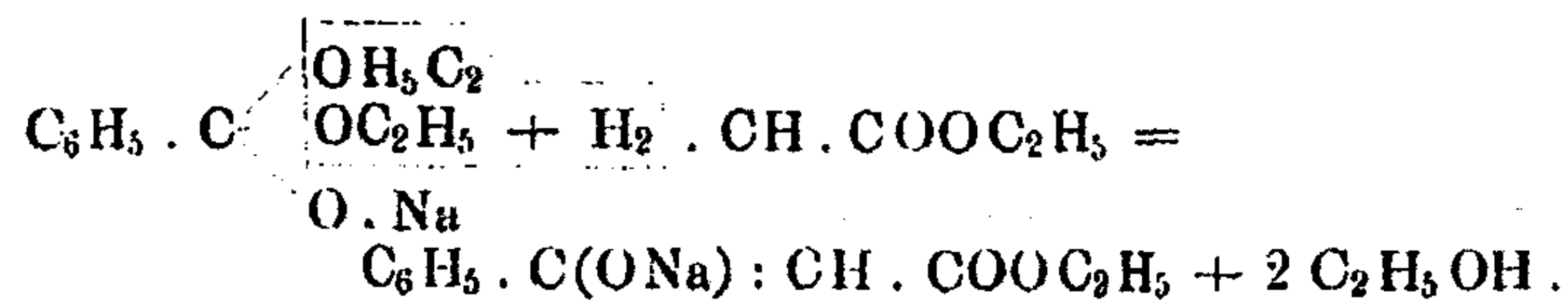
abzuändern sein.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1868, 652.

Cl.

punkt betrachten und auf dieselbe Ursache zurückführen lassen, auf das Bestreben des mit negativen Gruppen überlasteten Kohlenstoffatoms, eine oder mehrere dieser Gruppen gegen die Kohlenstoffaffinitäten eines benachbarten Moleküls auszutauschen und so eine stabile Verbindung, das betreffende Condensationsproduct, zu bilden.

Zur Prüfung der entwickelten Anschauungen haben wir einige Versuche angestellt, ob sich aus dem Additionsproducte von Benzoäther und Natriumäthylat durch Einwirkung von Essigäther Benzoylessigäther würde erhalten lassen:



Benzoäther wurde mit einer Lösung von Natrium in Alkohol erhitzt, bis die Masse erstarrt war, darauf Essigäther zugegeben und die Mischung in geschlossenen Gefässen im Wasserbade erwärmt. Da merkliche Mengen von Benzoylessigäther nicht entstanden waren, wurde der Versuch mit alkoholfreiem (bei 200° im Wasserstoffstrom getrocknetem) Natriumäthylat wiederholt: 140 g (1 Mol.) desselben wurden mit 300 g Benzoeäther (1 Mol.) auf dem Wasserbade erhitzt, bis die anfangs dünnflüssige Mischung sich in einen compacten, etwas bräunlich gefärbten Kuchen verwandelt hatte. Dieser wurde mit einem Ueberschuss von Essigäther (350 g) gut durchgemischt und das Ganze 15 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die erkaltete Masse versetzten wir mit Eisessig (150 g), dann mit Wasser, wuschen das ausgefallene Oel mit Sodalösung, trockneten es über Potasche und unterwarfen es bei sehr niedrigem Druck (20 mm) der fractionirten Destillation. Zunächst ging etwas Acetessigäther, dann (bei 110—120°) eine erhebliche Menge von unverändertem Benzoäther, hierauf, nach raschem Steigen des Thermometers auf 165°, reiner bei 165—175° siedender Benzoylessigäther über, während eine kleine Menge von Dehydrobenzoylessigsäure im Rückstand verblieb. Dies zeigt also, dass der Benzoylessigäther bei sehr niedrigem Drucke fast unzersetzt destillirbar ist, während er sich nach Perkin's Angabe bei gewöhnlichem und selbst bei mittlerem Druck (200 bis 300 mm) grossen Theils zersetzt. Der Aether erwies sich bei der Analyse als vollkommen rein, viel reiner als der aus Phenylpropionsäureäther dargestellte, der sich nur durch ein ziemlich umständliches Reinigungsverfahren (durch Ueberführung in die Natriumverbindung u. s. w.) von seinen Beimengungen befreien lässt.

Die Ausbeute an reinem Aether betrug etwa 100 g, also gegen 33 pCt. vom Gewicht des angewandten Benzoäthers. Wir haben versucht, durch Erhitzen auf höhere Temperatur (130 und 150°) diese

Ausbeute zu steigern, aber ohne Erfolg. Im Gegentheil war die Menge eher geringer, während andererseits durch blosses Stehenlassen von Natriumäthylat mit einer Mischung von Benzoëäther und Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur fast dieselbe Ausbeute erzielt wurde wie bei dem erstbeschriebenen Versuch¹⁾. Es scheint also, dass die Temperatur hier von keinem wesentlichen Einfluss ist, dass dagegen der austretende Alkohol der Reaction eine Grenze setzt, sowie etwa bei der Bildung von Sulfosäuren das austretende Wasser schliesslich die weitere Einwirkung der Säure verhindert.

Dass die hier beschriebene Synthese des Benzoylessigäthers wirklich in der durch die obige Gleichung ausgedrückten Weise verläuft, halten wir für sehr wahrscheinlich, aber noch keineswegs für erwiesen; im Gegentheil wollen wir nicht verschweigen, dass auch bei dem umgekehrten Verfahren, beim Erwärmen von Natriumäthylat zunächst mit Essigäther und dann mit Benzoëäther, ebenfalls, obwohl in viel geringerer Menge, Benzoylessigäther gebildet wird. Wir hoffen indess, dass es uns gelingen wird, durch weitere Versuche den Verlauf dieser und der offenbar analogen Acetessigäthersynthese klarzulegen; eine kurze Mittheilung dieser ersterlangten Resultate schien uns schon jetzt am Platz, um denen, die sich mit dem Studium des Benzoylessigäthers beschäftigen, die Beschaffung dieses auf anderen Wegen — aus Phenylpropionsäureäther²⁾ oder aus Diazoessigäther und Benzaldehyd³⁾ — nur sehr mühsam zu bereitlebenden Körpers zu erleichtern.

¹⁾ Auch durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein Gemenge von Benzoëäther und Essigäther kann Benzoylessigäther erhalten werden; die Ausbeute kommt der obigen ziemlich gleich. Diese letztere Beobachtung ist, wie uns Hr. Prof. E. Fischer mittheilte, auch von Hrn. Dr. Wislicenus jun. gemacht, aber nach Kenntnissnahme unserer gleichzeitigen Versuche nicht weiter verfolgt worden. (Vergl. die Mittheilung von Wislicenus, diese Berichte XIX, 3225).

²⁾ v. Baeyer und Perkin, diese Berichte XVI, 2128.

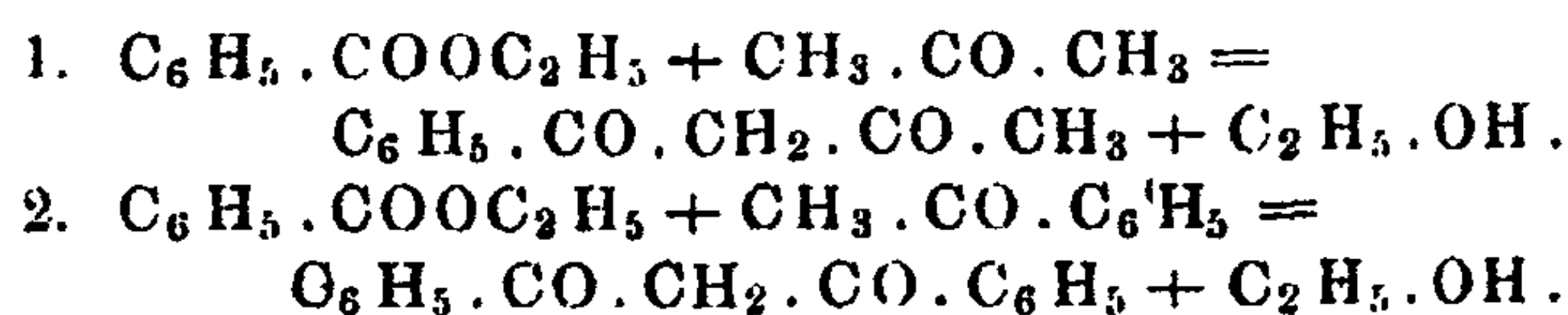
³⁾ Buchner und Curtius, diese Berichte XVIII, 2373.

199. L. Claisen: Ueber die Einführung von Säureradicalen in Ketone.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. k. Akademi. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Seitdem frühere Untersuchungen mir gezeigt, mit welcher Leichtigkeit in Ketonen wie Aceton und Acetophenon der Wasserstoff der dem Carbonyl benachbarten Methylgruppe durch die Radicale aromatischer Aldehyde wie des Benzaldehyds, Cuminols oder Furfurols vertretbar ist, habe ich häufig versucht, in gleicher Weise auch die Radicale organischer Säuren (wie Acetyl oder Benzoyl) in die Ketone einzuführen und so, zunächst durch Vertretung nur eines Wasserstoffatoms durch den betreffenden Säurerest, zu Diketonen von der allgemeinen Formel: $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ zu gelangen. Wenn solche Körper, wie das Acetylaceton, Benzoylaceton, Benzoylaceto-phenon u. s. w. inzwischen auch auf anderen Wegen¹⁾ dargestellt worden sind, so bin ich doch immer aufs Neue wieder zu jenen Versuchen zurückgekehrt, einmal weil die directe Einführung von Säureradicalen in die Ketone schon an sich ein gewisses theoretisches Interesse bietet, und dann auch, weil ein derartiges Verfahren die Darstellung zahlreicher Körper gestatten würde, die auf den anderen Wegen nicht zu erhalten sind. Sehr wahrscheinlich würde sich ja ein solches Verfahren auch auf die Aldehyde ausdehnen und zur Darstellung von Ketoaldehyden, wie beispielsweise des Benzoylaldehyds $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$, verwenden lassen.

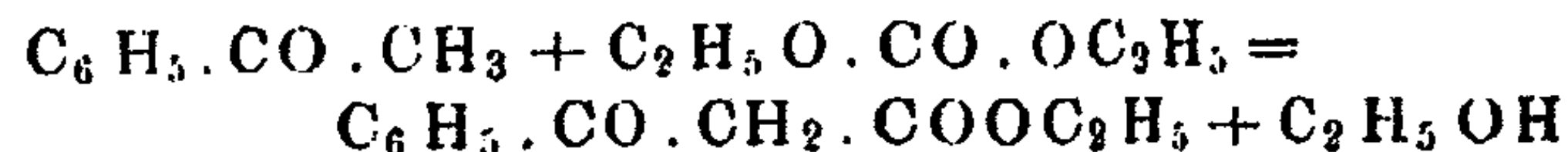
Nach manchen Misserfolgen ist es mir schliesslich gelungen, in der Einwirkung alkoholfreien Natriumäthylats auf Gemische von Ketonen mit Säureäthern einen Weg zur Darstellung solcher Verbindungen aufzufinden. Bisher habe ich nur die Einwirkung des Benzoyläthers auf Aceton und Acetophenon untersucht und mich überzeugt, dass in der That in dem einen Falle Benzoylaceton, in dem anderen Benzoylaceto-phenon nach folgenden Gleichungen gebildet wird:



Namentlich im letzteren Falle erfolgt die Umsetzung mit bemerkenswerther Leichtigkeit; vermischt man Natriumäthylat mit einem Gemenge von Benzoyläther und Acetophenon, so erstarrt unter spon-

¹⁾ E. Fischer und Kuzel, diese Berichte XVI, 2239; v. Baeyer und Perkin, ebendaselbst XVI, 2134; Combes, ebend. XX, 12 (Referat).

taner Erwärmung die anfangs dünnflüssige Mischung sehr bald zu einer hellgelben krystallinischen Masse, die im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Benzoylaceto phenons (Dibenzoylmethans) besteht. Durch öfteres Ausziehen mit kaltem Wasser und später mit verdünnter Natronlauge erhält man eine gelbe Lösung, aus der sich auf Einleiten von Kohlensäure fast reines Dibenzoylmethan (etwa 50 pCt. vom Gewicht des angewandten Acetophenons) abscheidet. Nicht so glatt erfolgt die Umsetzung zwischen Acetophenon und Kohlensäureäther, indem ausser dem nach der Gleichung:



entstehenden Benzoylessigäther in erheblicher Menge ein höher siedender Körper gebildet wird, den ich noch nicht näher untersucht habe.

Auch zur Einführung anorganischer Säureradicale scheint sich dieses Verfahren zu eignen. Wenigstens gelingt es auf diesem Wege leicht, Nitrosoketone aus Gemischen von Ketonen mit Salpetersäureäthern darzustellen. Alkoholreies Natriumäthylat ist in diesem Falle nicht einmal erforderlich; löst man beispielsweise Natrium in dem zwanzigfachen Gewicht Alkohol, fügt hierzu unter guter Abkühlung Acetophenon und darauf Amylnitrit und lässt diese Mischung in gut verstopften Gefässen¹⁾ bei recht niedriger Temperatur stehen, so ist sie nach 12—24 Stunden zu einem dicken Brei des rothbraunen Natriumsalzes des Nitrosoacetophenons erstarrt:



Durch Absaugen, Auswaschen mit Aether, Lösen in Wasser und Zusatz von Essigsäure kann aus diesem Salz das Nitrosoketon selbst leicht erhalten werden. Diese meines Wissens noch nicht bekannte Nitrosoverbindung bildet hübsche, bei 126—127° schmelzende prismatische Krystalle, deren Lösung in Schwefelsäure durch Zufügen von Phenol schön und intensiv gelbroth gefärbt wird. Der Körper ist eine ziemlich starke Säure, in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit hellgelber Farbe löslich und durch Kohlensäure aus diesen Lösungen nur langsam und unvollständig abscheidbar. Beim Erhitzen für sich

¹⁾ Das Arbeiten in geschlossenen Gefässen und unter Abkühlung ist deshalb nothwendig, weil Amylnitrit und Aethylalkohol sich schon beim blossen Zusammenmischen zu Amylalkohol und Aethylnitrit umsetzen, welches letzteres gasförmig entweichen würde (vergl. auch Bertoni, Gazz. chim. XII, 433). — Die obige Bildungsweise des Nitrosoacetophenons erinnert an die von Walker beobachtete Entstehung von Nitrosophenolnatrium durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Amylnitrit. (Diese Berichte XVII, 400.)

oder mit Schwefelsäure scheint er leicht in Benzoësäure und Blausäure resp. Kohlenoxyd zu zerfallen:



Herr Dr. Manasse hat es übernommen, diese Verbindung näher zu untersuchen, sowie festzustellen, ob sich durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Gemische von Amylnitrit mit anderen Ketonen oder Aldehyden oder Fettsäureäthern gleichfalls Nitroverbindungen werden erhalten lassen.

Noch möchte ich bemerken, dass auch für die Condensationen der Ketone mit Aldehyden die Natriumalkylate ein ganz vorzügliches Mittel bieten, und dass sich so die grossen Flüssigkeitsmengen, wie sie das früher von G. Schmidt¹⁾ und mir ausgearbeitete Verfahren erforderte, ganz vermeiden lassen. 12 g Acetophenon wurden mit 10.5 g Benzaldehyd vermischt und nach Zufügen von 3 cem 20 procentiger Natriummethylatlösung einige Tage bei Winterkälte stehen gelassen. Die Mischung war dann vollständig zu schönkrystallisiertem, bei 57° schmelzendem Benzalacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erstarrt, dessen Menge 17 g, also circa 90 pCt der theoretischen Ausbeute, betrug.

140. C. Graebe: Ueber Acenaphten.

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die interessante Synthese der Naphtalsäure, welche die HH. Bamberger und Philip in dem letzten Heft der Berichte mittheilen, haben dieselben die Frage nach der Constitution des Acenaphtens in schönster Weise gelöst. Gelegentlich einer Wiederholung der Berthelot'schen Synthesen war mir dieselbe Formel, die jetzt durch die genannten Chemiker bewiesen ist, als wahrscheinlich erschienen. Hr. Ferko hatte auf meine Veranlassung eine Reihe pyrogener Synthesen wiederholt und dabei sein Augenmerk wesentlich auf das Auftreten von Acenaphten und auf Bildung solcher Kohlenwasserstoffe gerichtet, die noch nicht bekannt waren, als Berthelot seine Untersuchungen mittheilte. Die Resultate von Ferko wollte ich mit

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1459.

anderen pyrogenen Reactionen zusammenfassen, ich theile aber in der folgenden Abhandlung einen Auszug aus Ferko's Dissertation (Erlangen 1883) mit, da durch die Arbeit von Bamberger und Philip das Acenaphten an Interesse gewonnen hat. Ich selbst hatte die Synthesen nach Berthelot und Bardy soweit wiederholt, um dieselben kennen zu lernen und kann die Bildung des Acenaphtens aus α -Aethylnaphtalin bestätigen. Keine dieser Methoden ist aber geeignet, um sich Acenaphten zu verschaffen. Ich hatte früher wiederholt vergeblich versucht Acenaphten aus Theer zu erhalten. Jetzt ist es, Dank der Versuche der Chemischen Fabriks-Action-Gesellschaft in Hamburg in reiner Form zu haben. Ich hatte daher Hr. Veillon veranlasst, die Frage nach der Constitution womöglich durch eine neue Untersuchung des Acenaphtens selbst zu lösen. Obwohl jetzt diese Frage durch die Untersuchung von Bamberger und Philip entschieden ist, führe ich doch im Folgenden die Resultate, zu denen Veillon und ich gelangt sind, in einer freilich noch wenig fortgeschrittenen Form an, um Hr. Veillon das Recht zu wahren, die unten erwähnte Base wie die chinonartigen Derivate des Acenaphtens genauer zu studiren.

Auch führe ich die Betrachtung an, die mir die jetzt bewiesene Formel des Acenaphtens wahrscheinlich gemacht hatte, um gleichfalls darauf hinzuweisen, dass bei der Discussion über die Constitution des Acenaphtens die Berthelot'schen Synthesen nicht genügend berücksichtigt wurden. Mit Recht hat Terisse darauf hingewiesen, dass jedenfalls ein Kohlenstoff in der α -Stellung sich befinden muss. Berücksichtigt man aber ferner, dass Aethylbenzol unter denselben Bedingungen, unter denen aus α -Aethylnaphtalin das Acenaphten entsteht, immer Styrol liefert, also keine Ringbildung zeigt, so erschien auch von vorn herein die durch die Arbeit von Bamberger und Philip bewiesene Formel als die wahrscheinlichere, da nur durch dieselbe sich befriedigend erklärt, warum Aethylnaphtalin und Aethylbenzol sich verschieden verhalten.

Um für diese Formel Stützpunkte zu finden haben Hr. Veillon und ich die Untersuchung des Acenaphtens nach zwei Richtungen unternommen. Wir haben versucht das Imid der Naphtalsäure zu reduciren. Es hat sich dabei gezeigt, dass das Naphtalimid nicht so leicht durch Zinn und Säure wie das Phtalimid reducirt wird und möglicherweise Naphtalimid und Phtalimid nicht dieselbe Constitution haben. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht aber aus Phtalimid eine Base, die soweit wir es bisher bei der geringen Ausbeute feststellen konnten, unbedingt zu den Chinolinderivaten gehört und halten wir es für wahrscheinlich, dass wir es mit einer Verbindung von folgender Constitution:



zu thun haben, welches also von dem Isochinolin sich herleitet.

Bei der Oxydation des Acenaphtens zu Naphtalsäure wird, wie Behr und van Dorp sowie auch Terisse anführen, nur 12—22pCt. von reinem Anhydrid gewonnen. Obwohl es uns gelang etwas mehr zu erhalten, so zeigte sich, dass immer ein Theil des Kohlenwasserstoffs in anderer Weise oxydirt wird. Es entsteht neben der Säure ein hochschmelzendes, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliches Product. Am Besten eignete sich Chloroform zum Lösen. Beim Erhitzen sublimiren schöne rothe Nadeln, die in Form und Farbe dem sublimirten Alizarin ähnlich sind; es verkohlt aber dabei das meiste. Die Analyse eines durch Lösen in Chloroform und Füllen mit Alkohol gereinigten Products, gab Zahlen, die am Besten einer Formel, $C_{24}H_{14}O_2$, entsprechen. Der Schmelzpunkt liegt bei 260° , während die sublimirte Substanz etwas höher (269°) schmilzt.

Eine chinonartige Verbindung von anderer Zusammensetzung erhält man durch Oxydation von in Eisessig gelöstem Acenaphten mit Chromsäure oder chromsaurem Kali. Die aus Eisessig krystallisirte Substanz schmolz gegen 230° , besteht aus gelblich rothen Nadeln oder säulenförmigen Krystallen und gab bei der Analyse Zahlen, die in der Mitte stehen zwischen den für die Formel $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ und für Naphtalsäureanhydrid $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} O$ berechneten. Bei länger fortgesetztem Behandeln mit kohlensaurem Natron steigt der Kohlenstoffgehalt und nähert sich dem für das eigentliche Acenaphtenchinon $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ berechneten. Durch Oxydation mit Permanganat erhält man Naphtalsäure. Wässerige schwefelige Säure reducirt dieses Oxydationsproduct bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr.

Genf. Universitätslaboratorium.

141. Paul Ferko: Ueber einige pyrogene Reactionen.

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu den folgenden Versuchen habe ich den sogenannten Mermet'schen Gasofen ¹⁾ benutzt, in dem ein eisernes Rohr von 60 cm Länge und von 4 cm Weite erhitzt wurde. Das Rohr ragte 10 cm zu beiden Seiten des Ofens heraus. Zur Aufnahme der durchzuleitenden Substanzen war eine tubulirte Retorte mit kurzem Hals in das Rohr eingegypst. Da durch starke Kohlen-Ausscheidung zuweilen Verstopfungen auftreten, so wurde die Retorte mit einem Sicherheitsrohr versehen, um Explosionen zu vermeiden, die bei grösseren Mengen Benzol oder Toluol gefährlich werden können. Man wendet am einfachsten ein gebogenes Rohr an, welches in Quecksilber taucht. In das andere Ende der eisernen Röhre war ein möglichst weites Glasrohr eingegypst worden, welches mit einem geräumigen Kolben verbunden war, der gut durch Wasser gekühlt wurde.

Benzol und Aethylen.

Berthelot hatte beim Durchleiten von Benzol und Aethylen durch ein bis zur starken Rothgluth erhitzten Röhre neben unverändertem Benzol, Styrol, Naphtalin und Anthracen erhalten.

Das von Berthelot beobachtete Acenaphten rührt jedenfalls von der Einwirkung des Aethylens auf das bei der hohen Temperatur gebildete Naphtalin her. Bei meinen Versuchen wurde gut gewaschenes und getrocknetes Aethylen durch in schwachem Sieden befindliches Benzol geleitet. Es wurden 1½ Liter Benzol angewendet, deren Durchleiten sieben Stunden dauerte. In der Vorlage befand sich ein braunschwarzes Destillat. Das Rohproduct fängt bei 80° an zu sieden; bis 245° war ²/₃ der Masse übergegangen. Dann steigt das Thermometer langsam bis 270°, darauf rasch bis 360°; es wurde alsdann ohne Thermometer weiter destillirt.

Beim Fractioniren wurden erhalten:

1. Destillat von 80—100°, aus dem leicht reines Benzol isolirt werden konnte.

¹⁾ Der Ofen von Mermet ist nach Art der Perrot'schen Ofen construirt und ist derselbe in dem Preisverzeichniss von Wiesnogg in Paris, sowie in Fremy, Encyclopé die chimique Tome I, Atlas Fig. 204, abgebildet. Derselbe eignet sich sehr gut zu Darstellungen wie z. B. von Diphenyl und Chlorsilicium. Vor Allem ist er aber sehr zweckmässig um in der Vorlesung eiserne Röhren oder Porzellanröhren rasch und stark zu erwärmen, wie zur Zersetzung von Wasser durch Eisen oder Chlor, zur Reduction der Kohlensäure durch Kohle u. s. w. Ich führe dies hier an, da dieser Ofen weniger Eingang gefunden zu haben scheint, als er es verdient. Graebe.

2. Fraction von 100—140°, die aus einem Gemenge von Benzol und Styrol bestand.

3. Fraction von 140—150°. Dieselbe lieferte reines Styrol, aus der das bei 69° schmelzende Bromadditionsproduct dargestellt wurde.

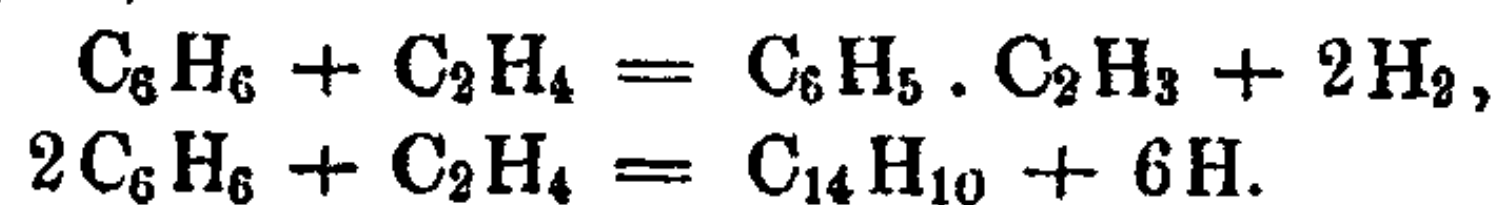
4. Die Fraction 150—200° liess sich durch weitere Destillation in Styrol und Diphenyl trennen.

5. Die Fraction 200—275° wurde fest und bestand aus Diphenyl mit wenig Styrol.

6. Die über 275° siedenden Antheile wurden zuerst mit kochendem Alkohol behandelt und durch wiederholtes Krystallisiren reines Anthracen erhalten.

Aus den Mutterlaugen vom Anthracen wurde mit Hilfe der Pikrinsäureverbindung Phenanthren isolirt. Dasselbe schmolz bei 100°, die Pikrinsäureverbindung bildete gelbe Nadeln die den richtigen Schmelzpunkt 144° zeigten und deren Analyse 56.38 pCt. Pikrinsäure lieferte (berechnet 56.26 pCt.).

Dass bei meinen Versuchen kein Naphtalin auftrat, erklärte sich dadurch, dass ich auf eine weniger hohe Temperatur wie Berthelot erhitzt hatte, der Kohlenfeuer anwandte, und hierauf ist auch das Fehlen des Acenaphtens zurückzuführen. Dagegen habe ich die Gegenwart von Phenanthren constatirt, welches noch nicht bekannt war, als Berthelot seine Versuche veröffentlichte. Neben dem nur aus Benzol entstehenden Diphenyl, bilden sich daher aus Benzol und Aethylen, Styrol, Anthracen und Phenanthren.



Bei Anwendung von 1.5 L Benzol konnten die erwähnten Producte in folgenden Mengen isolirt werden.

| | |
|-----------------------|-------|
| Unverändertes Benzol | 80 g |
| Styrol | 17 g |
| Diphenyl | 300 g |
| Phenanthren | 10 g |
| Anthracen | 15 g |

Toluol.

Berthelot hatte beim Durchleiten von Toluol durch eine glühende Röhre folgende Kohlenwasserstoffe isolirt: Benzol, unverändertes Toluol, Naphtalin, ein Gemisch flüssiger bei 280° siedender Kohlenwasserstoffe, die nicht erstarren und sich nicht mit Pikrinsäure verbinden, Anthracen und Chrysen. Graebe fand später, dass hierbei auch Phenanthren auftritt. Aus 1½ L Toluol, deren Durchleiten 8 Stunden in Anspruch nahm, erhielt ich folgenden Körper in den angegebenen Mengen:

| | |
|---------------------------------|-------|
| Benzol | 150 g |
| Toluol | 180 g |
| Styrol | 7 g |
| Naphtalin | 40 g |
| Diphenyl | 27 g |
| Gelbes Oel bei 270—280° siedend | 10 g |
| Phenanthren | 1.5 g |
| Anthracen | 12 g |

Kohle hatte sich nur in geringer Menge in der Röhre ausgeschieden.

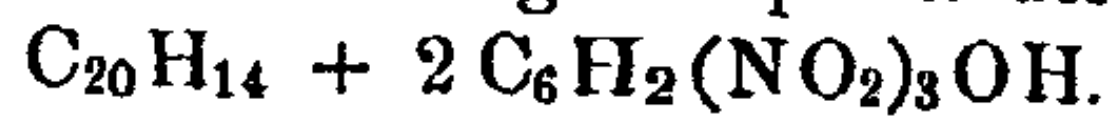
Toluol und Aethylen.

Toluol (1¼ L) und Aethylen gaben mir die folgenden Kohlenwasserstoffe:

| | |
|--------------------------|-------|
| Benzol | 200 g |
| Toluol | 160 g |
| Styrol | 10 g |
| Naphtalin | 35 g |
| Oel bei 270—280° siedend | 13 g |
| Anthracen | 20 g |

Naphtalin.

Aus Naphtalin erhielt ich bei Anwendung des Mermet'schen Ofens nur Dinaphtyl neben unverändertem Naphtalin. Bei der von mir angewandten Temperatur war kein Benzol entstanden, welches Berthelot¹⁾ in geringer Menge erhalten hatte. Das Dinaphtyl besteht wesentlich aus dem zuerst von Smith beobachteten, welches bei 187° schmilzt. Die Pikrinsäureverbindung dieses Dinaphtyls wurde aus Benzol in Form orangefarbener Nadeln erhalten, die bei 184—185° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



850 g Naphtalin, welche in acht Stunden durchgeleitet wurden, gaben:

| | |
|-------------------------|-------|
| Unverändertes Naphtalin | 470 g |
| Dinaphtyl | 130 g |

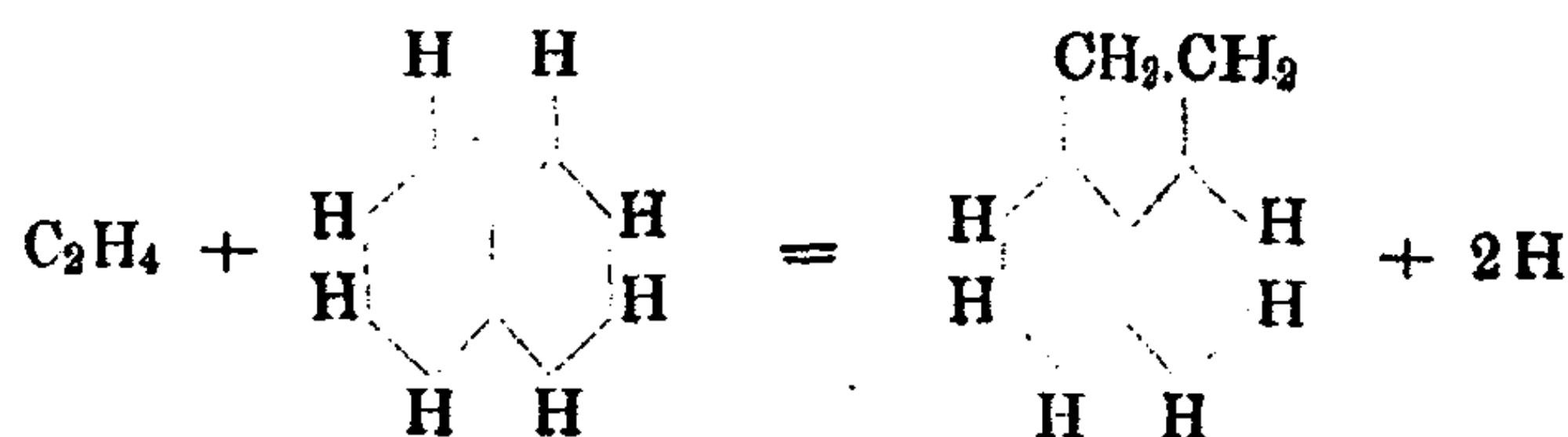
In der Röhre war mehr Kohle abgelagert als beim Durchleiten von Benzol und Toluol; auch blieb beim Fractioniren viel Kohle zurück.

Naphtalin und Aethylen.

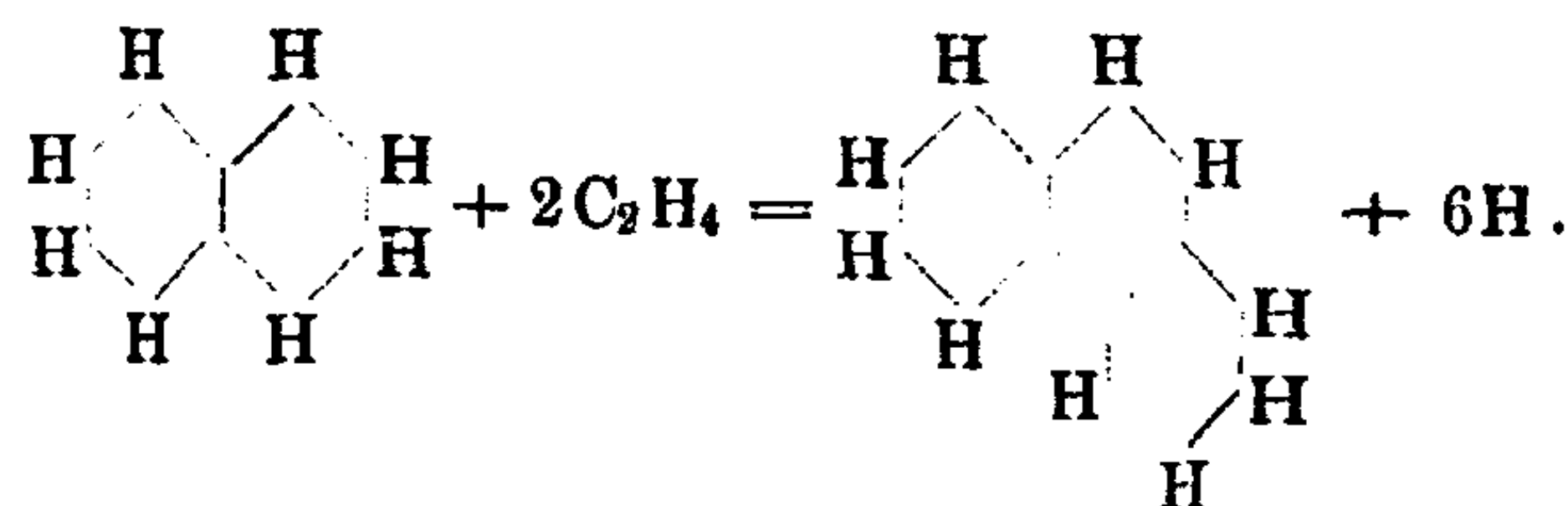
Bei Einwirkung der Hitze auf Naphtalin und Aethylen hatte Berthelot das Auftreten von Acenaphten beobachtet. Ich kann diese Beobachtung vollkommen bestätigen und gebe unten die Menge an, die ich durch Fractioniren und Krystallisiren aus Alkohol rein isoliren konnte. Jedenfalls ist die Menge des entstandenen Acenaphtens

¹⁾ Bull. soc. chim. VII, 293.

viel bedeutender. Als zweites charakteristisches Product bildet sich Phenanthren aber kein Anthracen. Es stimmt dies vollkommen mit der Constitution dieser Kohlenwasserstoffe überein. Bei der Bildung von Acenaphten tritt zwischen gleichen Molekülen Aethylen und Naphtalin Ringbildung ein, indem ersteres sich mit den beiden Kernen des Naphtalins verbindet.



Phenanthren entsteht aus zwei Molekülen Aethylen und einem Molekül Naphtalin; bei dieser Condensation werden zwei Atome Wasserstoff in demselben Ring des Naphtalins ersetzt.



Diese pyrogene Bildung ist die einzige bisher bekannte Umwandlung von Naphtalin in Phenanthren.

Folgende Mengen wurden aus 900 g Naphtalin und Aethylen erhalten:

| | |
|-------------------------|-------|
| Unverändertes Naphtalin | 400 g |
| Acenaphten | 0.5 g |
| Phenanthren | 1 g |
| Dinaphtyl | 125 g |

Aethylbenzol.

Berthelot hatte bei Einwirkung der Hitze auf Aethylbenzol, hauptsächlich Styrol, neben Benzol und Toluol sowie Spuren von Xylol erhalten, während die entweichenden Gase aus Aethylen und Wasserstoff bestanden. Wie zu erwarten war, traten daher auch die Condensationsproducte dieser Kohlenwasserstoffe auf. Xylol konnte ich nicht isoliren. Vermuthlich ist in geringen Mengen auch Acenaphten unter den hochsiedenden Körpern; isoliren liess es sich nicht, was auch bei der complicirten Zusammensetzung des erhaltenen Products nicht anders zu erwarten war.

Aus 500 g Aethylbenzol wurde ein Destillat erhalten, welches folgende Körper lieferte:

| | |
|----------------------------|------|
| Benzol | 75 g |
| Toluol | 5 » |
| Unverändertes Aethylbenzol | 20 » |
| Styrol | 10 » |
| Naphtalin | 11 » |
| Diphenyl | 3 » |
| Phenanthren | 13 » |
| Anthracen | 2 » |

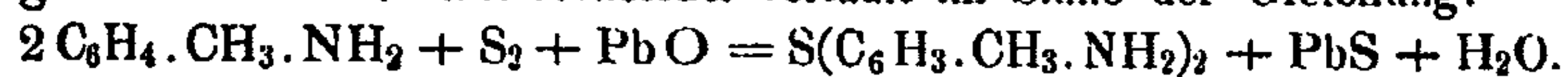
Azobenzol.

Da ich bei all diesen Reactionen Chrysen nicht in nachweisbarer Menge erhielt, so wiederholte ich den Versuch von Claus¹⁾, Azobenzol durch eine glühende Röhre zu leiten. Nach Claus entsteht hierbei neben Diphenyl, welches das Hauptproduct bildet, auch Anthracen und Chrysen. Es gelang mir aus dem in verhältnissmässig geringer Menge gebildeten Theer nur Benzol und Diphenyl zu isoliren.

Genf. Universitätslaboratorium.

142. Jos. Truhlar: Zur Kenntniss des Thio-*p*-toluidins.
(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Merz und Weith²⁾ mittheilen, lässt sich das Thio-*p*-toluidin durch Erhitzen des *p*-Toluidins mit Schwefel und überschüssiger Bleiglätte darstellen. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:



Das reine Thio-*p*-toluidin bildet grosse, farblose, bei 103° schmelzende Blätter, die leicht in Aether, Benzol, Alkohol und Ligroin, kaum in Wasser löslich sind. Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird es zunächst fast farblos gelöst, dann erfolgt malagafarbene Bräunung. In saurer Lösung mit Oxydationsmitteln erhitzt, färbt es sich gelb, später roth; durch Chlorwasser entsteht schon in der Kälte eine tief gelbrothe Färbung.

Eine der interessantesten Reactionen ist die Ueberführung des Thio-*p*-toluidins mittelst salpetriger Säure in das Tetrazothiotoluol, welches in der Technik zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen verwerthet wird.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 37.

²⁾ Diese Berichte IV, 393.

Versetzt man nämlich alkalische Lösungen von Naphtol-, bezw. Naphtylaminsulfosäuren mit einer wässerigen Lösung des Tetrazothio-toluolchlorids, so entstehen ponceau- bis braunrothe Farbkörper, die waschecht färben. Die Firma Dahl & Co. in Barmen liess sich dieses Verfahren patentiren¹⁾. Das salzsaure Thio-*p*-toluidin wird nach der Angabe von Merz und Weith zubereitet und noch ziemlich stark gefärbt, mit Erfolg verwendet.

Derartiges Präparat, welches das hiesige Universitätslaboratorium der Liberalität genannter Firma verdankt, bildete mein Ausgangsmaterial, als ich auf Wunsch des Hrn. Prof. Merz weitere Untersuchungen über die Reactionsverhältnisse des Thio-*p*-toluidins unternahm.

Von dem Rohproducte gelangte ich unschwer zu reiner Verbindung, indem ich es aus wässriger Lösung wiederholt mit Chlorwasserstoff fällte und schliesslich zur heissen Lösung so lange reine, concentrirte Salzsäure zusetzte, bis in einer kleinen Probe der sauren Flüssigkeit auf weiteren Zusatz von Säure sofort ein Niederschlag entstand. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich sehr rasch schnee- weisse, prismatische Nadeln des Chlorhydrates aus.

Behufs Darstellung des Thio-*p*-toluidins wird das gereinigte Salz in Wasser aufgelöst und unter beständiger Kühlung wässriges Ammoniak allmählich zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die ausgeschiedene Base wird abfiltrirt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das so gewonnene, immer noch etwas gelbliche Thio-*p*-toluidin kann durch Umkrystallisiren aus Ligroin in schönen, farblosen Blättern erhalten werden. Für meine Zwecke reinigte ich es aber durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Füllen mit Wasser, durch welches Verfahren grössere Verluste vermieden werden. Es fällt schliesslich in farblosen, verflachten Nadeln aus, die den gleichen Schmelzpunkt (103°), wie die Blätter zeigen.

Aus 250 g des rohen salzsauren Thio-*p*-toluidins erhielt ich auf diese Weise 158 g Base, d. s. über 82 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute.

Das Molekül des Thio-*p*-toluidins besteht bekanntlich aus zwei je einwerthigen Molekularresten des *p*-Toluidins, welche durch ein bivalent wirkendes Schwefelatom verknüpft sind.

Um nun die ohne Weiteres sehr mühsame und schleppende Namenbildung für complicirtere Derivate der Thiobase zu vereinfachen, betrachte ich dieselben als Verbindungen eines zweiwerthigen Radicales,

des Thio-*p*-ditolyls, oder kürzer geheissen: Thio-*p*-tolyl $S < \begin{matrix} C_7H_6 \\ C_7H_6 \end{matrix}$.

Danach ist das Thio-*p*-toluidin als Amidothio-*p*-tolyl zu benennen. — Es bildet zweisäurige Salze.

¹⁾ D. P. 34299 vom 25. Juni 1885.

Bromwasserstoffsäures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2BrH$.

Wird aus alkoholischer Lösung der Thiobase durch überschüssige concentrirte Bromwasserstoffsäure gefällt.

Bildet feine, röthliche Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol weiss erhalten wurden.

In heissem Alkohol ist die Bromwasserstoffverbindung leicht löslich, weniger leicht in kaltem, unbedeutend in Aether, sehr leicht in Wasser, aus welchem sie auf Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure sofort krystallisirt. An der Luft färbt sie sich leicht gelblich.

Der Bromgehalt der Verbindung (nach Carius ermittelt) entsprach der obigen Formel.

| | Berechnet | Gefunden |
|------|-----------|------------|
| Brom | 39.40 | 39.22 pCt. |

Jodwasserstoffsäures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2JH$, wurde durch Zugabe von etwas mehr als der berechneten Menge an concentrirter Jodwasserstoffsäure zur Thiobase und gelindes Erwärmen erhalten.

Krystallisirt in rothbraunen, verflachten Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist und Abpressen noch bräunlich gefärbt waren. — Bei etwa 100° zersetzt sich das Salz unter Jodausscheidung.

Es ist schon in kaltem Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich. In ganz concentrirter Jodwasserstoffsäure löst es sich schwer, leicht schon in einer nur wenig verdünnten Säure, wesshalb es aus seinen Lösungen selbst durch reichlich zugesetzte Säure nicht gefällt wird.

Analysenergebniss:

| | Berechnet | Gefunden |
|-----|-----------|------------|
| Jod | 50.80 | 50.46 pCt. |

Pikrinsaures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Um dieses Salz zu erhalten, vermischte ich berechnete Mengen der beiden Ingredientien in weingeistiger Lösung und dampfte die Mischung auf ein geringes Volumen ein. Nach etwa zwölfstündigem Stehen schied sich die Verbindung in kugeligen, aus feinen Nadeln bestehenden Aggregaten aus.

Leichter und schöner erhält man das Pikrat durch Vermischen von Thio-*p*-toluidin und Pikrinsäure im Verhältniss von 1 : 2 Molekülen in kalter Benzollösung. Es scheiden sich sofort und massenhaft die gelben Nadeln des Salzes aus. Aus Benzol reinkrystallisirt, bildet es seidenglänzende, in Büscheln central gruppirte Nadeln von schwefelgelber Farbe, die bei 179° schmelzen und beim raschen Erhitzen verpuffen.

Das Pikrat ist schon in kaltem Alkohol leicht löslich, ziemlich leicht in warmem Benzol, aber kaum in Aether und kaltem Wasser. In heissem Wasser löst es sich leicht auf; kocht man die Lösung längere Zeit, so zersetzt sich die Verbindung zum Theil und es entsteht ein basisches, in Wasser nicht lösliches Salz.

Durch warmen Salmiakgeist oder durch eine warme concentrirte Lösung von Ammoniumcarbonat wird die Pikrinsäureverbindung unter Ausscheidung der Base zersetzt¹⁾.

Behufs Ermittlung des Säuregehaltes wurde das Pikrat eine halbe Stunde mit wässerigem Ammoniak erwärmt, die ausgeschiedene Base nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat (wässrige Lösung von Ammoniumpikrat) auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Pikrinsäure | 65.24 | 64.96 pCt. |

Die anderen Salze des Thio-*p*-toluidins mit organischen Säuren haben im Allgemeinen nicht so erfreuliche Eigenschaften wie das Pikrat. Derart z. B. ist das oxalsaure Salz leicht löslich, auch ziemlich leicht veränderlich und daher nur schwer rein zu erhalten.

Die Einführung von Säureradicalen in die Amidgruppen des Thio-*p*-toluidins gelingt ohne Schwierigkeit.

Thio-*p*-acettoluid, $S(C_6H_3.CH_3.NH.C_2H_3O)_2$.

Entsteht auf Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrids zur Thiobase. Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich und wird durch ein mässiges Erwärmen auf dem Wasserbade befördert. Die sofort erstarrte, krystallinische, braun gefärbte Masse wird zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser durchgeschüttelt, dann abfiltrirt und ausgewaschen.

Aus Weingeist reinkrystallisirte Verbindung bildet schneeweisse, atlasglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, die sehr leicht in Alkohol und Benzol löslich sind, spärlich in Aether, nicht in Wasser.

¹⁾ Da sich das Pikrat leicht und mit grosser Ausbeute rein erhalten lässt, so eignet es sich vorzüglich zur raschen Darstellung namentlich kleinerer Mengen der reinen Thiobase. — Scheidet man die Base aus der filtrirten Lösung des rohen Chlorhydrates mittelst Ammoniak aus und stellt aus dem stark gefärbten und sehr undeutlich krystallinischen Thio-*p*-toluidin das Pikrat dar, so erhält man dieses schon nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol so gut wie rein und in schönen Nadeln. Solches Präparat liefert beim Digeriren mit einer Ammoniumcarbonatlösung schön blättrig krystallinische, kaum gelbliche Base, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin den Schmp. 102° zeigt. Ein analoges Verfahren würde sich vermuthlich auch zu der bisher noch ziemlich umständlichen Reinigung des Thioanilins eignen.

Aus der warm gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Thioacetoluid rasch und massenhaft aus. Es schmilzt bei 211°.

Die Analyse ergab die für die oben angegebene Formel verlangten Werthe.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 65.85 | 65.57 pCt. |
| Wasserstoff | 6.10 | 6.14 » |

Thio-*p*-benzoyltoluid, $S(C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$.

Bildet sich beim Erwärmen der Thiobase mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Bald tritt die Reaction ein, wobei Salzsäuredämpfe reichlich entweichen. Nach Aufhören der Salzsäureentwicklung wird die compact gewordene Masse, behufs Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids, mit kalter Sodalösung zerrieben, nach 24-stündigem Stehen filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt.

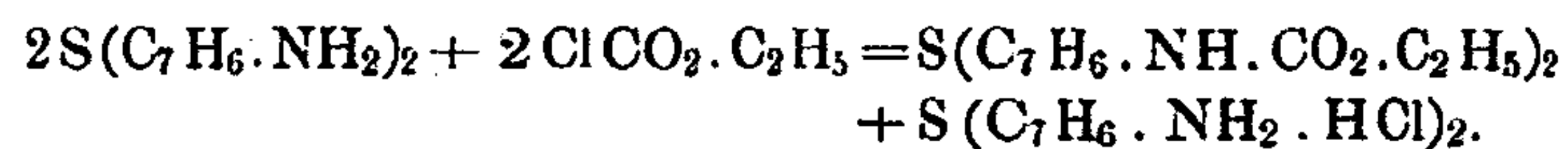
Die Benzoylverbindung bildet feine, schneeweisse, glänzende Nadeln, welche bei 185—186° schmelzen, schon in kaltem Alkohol und Benzol, weniger in Aether löslich sind.

Analysenergebniss:

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 74.34 | 74.20 pCt. |
| Wasserstoff | 5.31 | 5.34 » |

Thio-*p*-tolylurethan, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung setzte ich zu einer kalten Benzollösung der Thiobase in berechneter Menge Chlorameisensäure-äthylester. Die Lösung blieb zunächst klar, bald schieden sich aber die charakteristischen Nadeln des salzsauren Thio-*p*-toluidins aus. Offenbar fand eine Reaction im Sinne der folgenden Gleichung statt:



Nach etwa drei Stunden hörte die Bildung und Ausscheidung von salzsaurem Salz gänzlich auf. Dasselbe wurde dann abfiltrirt, das Filtrat eingeeengt und mit Petroläther versetzt, welcher etwas dunkle Substanz niederschlug. Aus dem Filtrat von dieser schoss nach einiger Zeit die gewünschte Verbindung in noch schwach grau gefärbten, warzigen, aus kleinen Nadeln bestehenden Aggregaten an. Das aus einem Gemenge von Benzol und Petroläther reinkrystallisirte Präparat bildet ganz weisse Aggregate, welche beim Trocknen einen Stich in's Röthliche annehmen und bei 113° schmelzen. Es löst sich schon in der Kälte

leicht in Benzol, Aether und Alkohol. Langsam über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich.

Eine Verbrennung lieferte die erwarteten Werthe.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 61.86 | 61.49 pCt. |
| Wasserstoff | 6.18 | 6.49 » |

Thio-*p*-tolyl-diharnstoff, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2 + C_6H_6$.

Trägt man in die kalte, wässrige Lösung des Thio-*p*-toluidinchlorhydrates die berechnete Menge cyansaures Kalium allmählich ein, so entsteht sofort ein gelber, amorpher Niederschlag — ohne Zweifel cyansaures Thio-*p*-toluidin.

Auf dem Wasserbade schmilzt dieses anfänglich und verwandelt sich bei fortgesetztem Erwärmen in den isomeren, festen Thio-*p*-tolyl-diharnstoff, welcher aus heissem Benzol in feinen gelblichen Nadeln krystallisirt, die ein Molekül Krystallbenzol enthalten und reinkrystallisirt weisse, seidenglänzende, bei 150—151° schmelzende Nadeln bilden.

Der Harnstoff ist besonders in warmem Aether und Alkohol leicht, auch in warmem Wasser ziemlich leicht löslich. Von verdünnten Säuren wird er unschwer aufgenommen und aus diesen Lösungen durch überschüssige Alkalien oder Ammoniak unverändert wieder gefällt.

Wie früher erwähnt, enthält der Harnstoff Krystallbenzol. Dieses ist sehr fest gebunden. Erhitzt man die Krystalle eine längere Zeit, etwa 4 Stunden, auf 100—110°, so verlieren sie nur einen Theil des Benzols und lieferte dann ihre Analyse 62.92 pCt. Kohlenstoff und 6.22 pCt. Wasserstoff, welche Zusammensetzung nahezu der Formel: $4[S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2] + 3 C_6H_6$, für welche 63.32 pCt. Kohlenstoff und 5.79 pCt. Wasserstoff berechnet sind, entspricht.

Die Analysen der exsiccatorrockenen Substanz ergaben zu der im Anfang mitgetheilten Formel scharf stimmende Werthe.

| | Berechnet | Gefunden | |
|-------------|-----------|----------|------------|
| Kohlenstoff | 64.71 | 64.58 | 64.40 pCt. |
| Wasserstoff | 5.88 | 6.27 | 6.08 » |

Thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$.

Um diese Verbindung darzustellen, vermischte ich berechnete Mengen von salzsaurem Thio-*p*-toluidin und Rhodanammonium in wässriger Lösung. Es entsteht schon in der Kälte eine ziemliche Trübung. Die Flüssigkeit wurde über freiem Feuer eingeengt und dann auf dem Wasserbade bis zur Trockene verdampft. Der entstandene Thioharnstoff scheidet sich hierbei ab und bildet ein öliges Liquidum, welches auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt und zuletzt als Verdampfungsrückstand eine braune, fadenziehende, harzige Masse dar-

stellt. Diese wird in warmem Alkohol aufgenommen und der Thioharnstoff aus dem Filtrate mit Wasser wieder gefällt.

Er bildet noch ziemlich stark gefärbte Flocken, welche in Benzol aufgenommen und mit Ligroin gefällt werden. Man erhält so die Verbindung zuletzt als ein kreideweisses, amorphes Pulver, welches bei 120—121° schmilzt und schon in kaltem, besonders leicht aber in heissem Benzol und Alkohol, schwer in Aether löslich ist.

In verdünnten Säuren löst sich der Harnstoff in der Kälte schwer, leichter in der Hitze. Durch Alkalien wird er aus der sauren Lösung unverändert ausgeschieden.

Analysenergebniss:

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 53.04 | 52.75 pCt. |
| Wasserstoff | 4.97 | 5.17 » |

Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfoharnstoff,
 $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

Entsteht auf Zusatz der berechneten Menge Phenylsenföl zur Benzollösung der Base und Abdampfen auf dem Wasserbade. Der gelbe, scheinbar amorphe Rückstand wird in Benzol aufgenommen, durch partielle Fällung mit Ligroin vom Farbstoff befreit und schliesslich aus Benzol-Ligroin reinkrystallisirt.

Die Analyse ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 65.37 | 65.18 pCt. |
| Wasserstoff | 5.06 | 5.25 » |

Der Thioharnstoff bildet weisse, prismatische, bei 134° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol und Benzol schon in der Kälte leicht löslich sind, sehr leicht in Aether, nicht in Wasser.

In verdünnten Säuren löst sich die Verbindung ebenfalls leicht; durch Alkalien wird sie wieder gefällt.

Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich der Harnstoff und liefert gelblich gefärbte Blättchen, deren ganzes Verhalten mit dem des Diphenylsulfoharnstoffes übereinstimmt. Schöner und in grösserer Menge erhält man die Krystalle, wenn man eine Phenylsenföllösung des Thio-*p*-toluidins destillirt. Mit dem überschüssigen Senföl gehen weisse, perlmutterglänzende Blätter über, welche ohne Weiteres bei 150° schmelzen. Durch Untersuchungen von Bellmann¹⁾ und Losanitsch²⁾ wurde in neuester Zeit festgestellt, dass der Schmelzpunkt des Diphenylsulfoharnstoffes bei 150.5—151° liegt.

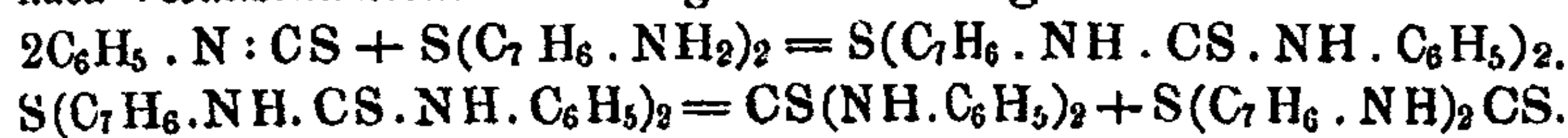
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 21.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1821.

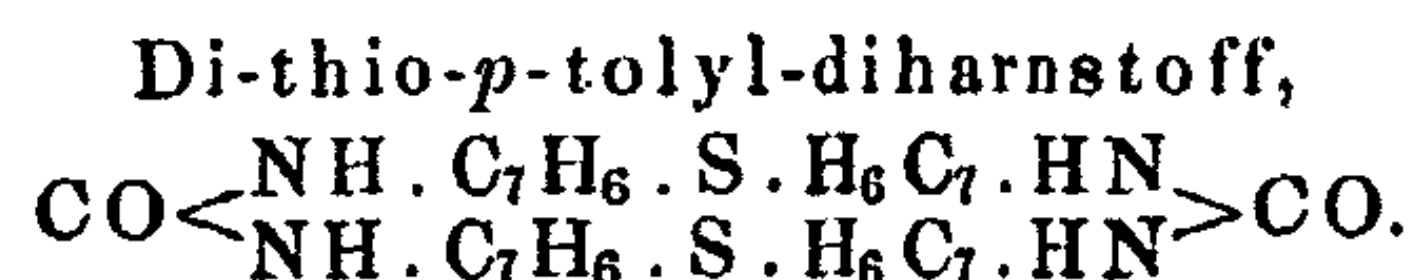
Die Schwefelbestimmung ergab die für die Formel $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ verlangten Werthe.

| | Berechnet | Gefunden |
|----------|-----------|------------|
| Schwefel | 14.04 | 13.81 pCt. |

Die Reaction bei der Destillation verläuft offenbar in der Weise, dass sich zuerst zwei Moleküle Phenylsenföls mit einem Molekül Thio-*p*-toluidin zu Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfharnstoff vereinigen, welcher durch weiteres Erhitzen in Diphenylsulfharnstoff und den sich weiter zersetzenden Sulfharnstoff: $\text{S}(\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH})_2\text{CS}$ zerfällt. Sie wird demnach veranschaulicht durch folgende Gleichungen:



Wenn man die Destillation, sobald alles überschüssige Phenylsenföls übergegangen ist, unterbricht, den Rückstand in Benzol löst und die schmierigen Zersetzungsproducte durch partielles Fällen mit Ligroin entfernt, so hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung der noch nicht zersetzte Theil des zuerst gebildeten Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfharnstoffs in gelblich gefärbten Nadeln.



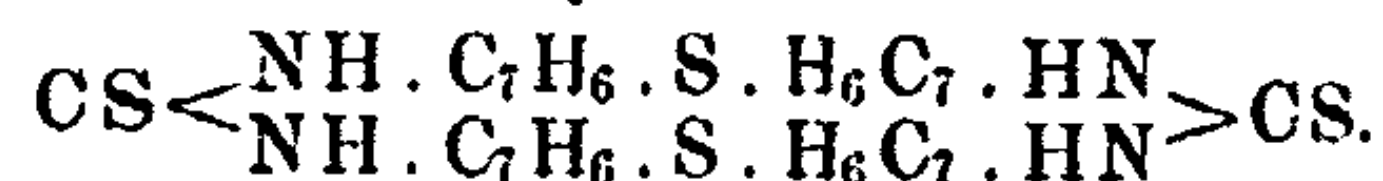
Wird Chlorkohlenoxyd in eine Benzollösung des Thio-*p*-toluidins eingeleitet, so scheiden sich nach kurzer Zeit gelbliche Krystalle des salzsauren Salzes und zugleich ein gelbes, amorphes Pulver aus. Die Masse wurde mit alkoholischem Ammoniak gekocht, das Thio-*p*-toluidin durch Waschen mit Weingeist entfernt, der Harnstoff in einer grossen Menge Alkohol aufgenommen und aus der eingeengten Lösung wiederholt mit Wasser gefällt.

Die Verbindung bildet zuletzt ein weisses, schwach grau gefärbtes, amorphes Pulver, welches etwas in kaltem, mehr in heissem Alkohol, wenig in Aether, kaum in Benzol löslich ist. Verhältnissmässig am leichtesten löst es sich in Nitrobenzol, krystallisirt aber nicht aus. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen. Seine geringe Löslichkeit scheint auf eine bedeutende Molekulargrösse zu zeigen, weshalb ich die oben angegebene Formel, anstatt der einfachen: $\text{S}(\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH})_2\text{CO}$, annehme.

Von concentrirter, kochender Salzsäure wird der Harnstoff nicht angegriffen; in rother rauchender, kalter Salpetersäure löst er sich rasch unter Bildung von Untersalpetersäuredämpfen, in concentrirter, kalter Schwefelsäure erst nach einiger Zeit unter Gelbfärbung auf.

Die Analyse gab:

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 66.67 | 66.37 pCt. |
| Wasserstoff | 5.18 | 5.51 » |

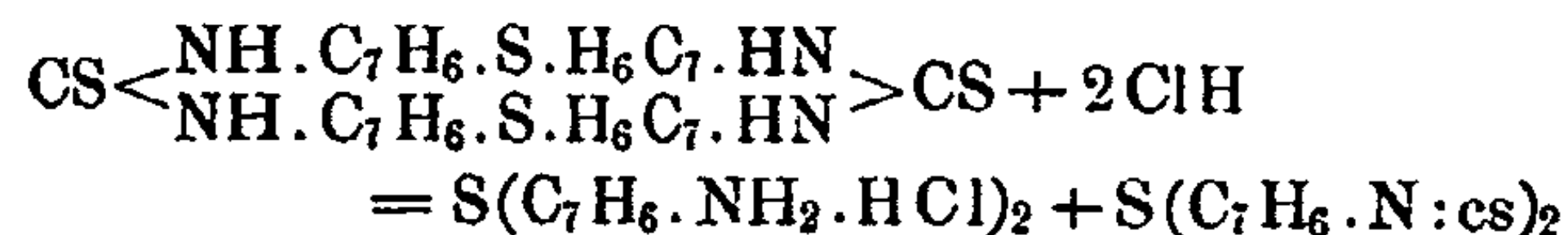
Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff,

Kocht man die Thiobase in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, so entwickelt sich schon nach etwa einer Stunde Schwefelwasserstoff und bald darauf scheidet sich ein schweres, weisses, amorphes Pulver aus. Die Ausscheidung hält 7 bis 8 Tage nach, worauf auch die Schwefelwasserstoffentwicklung beinahe gänzlich aufhört. Das so erhaltene, schmutzig weisse Pulver kocht man, behufs Entfernung des aus dem Schwefelwasserstoff entstandenen Schwefels, mit Schwefelkohlenstoff aus; dann reinigt man das Präparat durch Auskochen mit Aether und Alkohol. Sein Schmelzpunkt schwankt zwischen 228° und 231°. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es, wie schon das Reinigungsverfahren ersehen lässt, so gut wie unlöslich.

Rothe rauchende Salpetersäure löst den Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff schon in der Kälte, concentrirte Schwefelsäure erst beim Erhitzen.

Concentrirte Salzsäure wirkt auf den Thioharnstoff erst bei höherer Temperatur ein. Ich habe denselben, behufs Darstellung des ihm entsprechenden Senföls, mit concentrirter Salzsäure drei Stunden lang auf 150° bis 160° erhitzt, ohne jedoch eine Veränderung zu bemerken. Erst nach weiterem, siebenstündigem Erhitzen auf 170° bis 200° war beim Oeffnen des Versuchsrohres ein gelinder Druck wahrzunehmen; in den ausströmenden Gasen wurden Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd nachgewiesen. Der Wasserauszug des Rohrinhaltes enthielt Thio-*p*-toluidinchlorhydrat und, dem Geruche nach, Spuren eines Mercaptans. Etwa drei Viertel des Sulfoharnstoffes waren unverändert und schmolzen bei 228°; der Schmelzpunkt des angewandten Sulfoharnstoffes lag bei 230°.

Die Reaction scheint in der Weise vor sich zu gehen, dass zuerst gemäss der Gleichung:

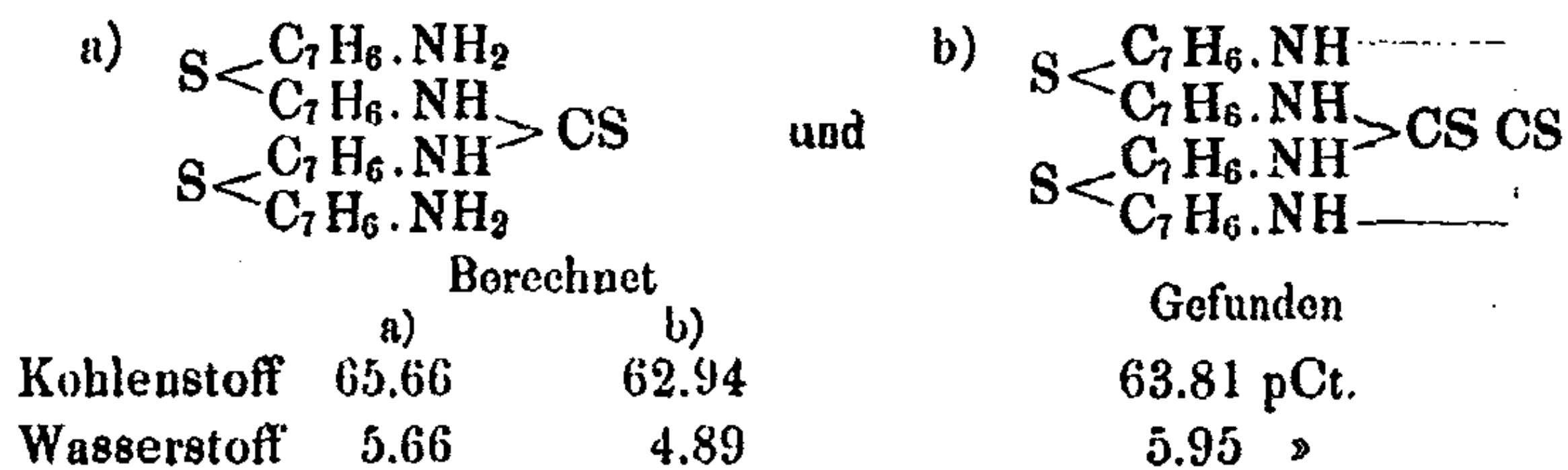


das erwartete Senföl entsteht, welches sich bei der hohen Temperatur gleich weiter zersetzt, offenbar im Sinne der Gleichung:



Ausnahmsweise bildete sich beim Kochen des Schwefelkohlenstoffes mit Thio-*p*-toluidin, scheinbar unter denselben Verhältnissen, ein Gemisch zweier Sulfocarbverbindungen. Die Eigenschaften der Mischung glichen denen der reinen Verbindung, der Schmelzpunkt war aber nicht constant und zudem weit über 240° gelegen.

Eine Verbrennung ergab:
 0.1260 g Substanz lieferten 0.2950 g Kohlendioxyd und 0.0675 g Wasser.
 Hiernach ist in diesem Falle ein Gemenge vermuthlich folgender
 zwei Harnstoffe entstanden:



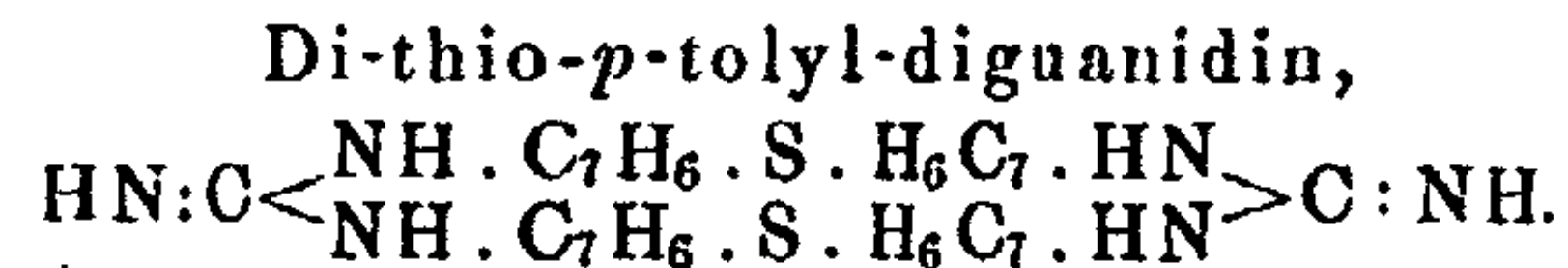
Offenbar entsteht zuerst die Verbindung a), welche durch weitere Substitution für gewöhnlich vollständig, hier im Ausnahmefall aber nur theilweise in den normalen Harnstoff b) übergeführt wurde.

Die Präexistenz der Verbindung a) spricht für die verdoppelte Formel des normalen Harnstoffes, dessen Eigenschaften ohnehin auf ein hohes Molekulargewicht hinweisen.

Ein analoges Gemisch zweier Schwefelharnstoffe entsteht übrigens beim Kochen des Thioanilins mit Schwefelkohlenstoff nicht bloß ausnahmsweise, sondern in der Regel.¹⁾

Die Analysen von drei verschiedenen Präparaten, deren Schmelzpunkte bei 228—229°, 231° und 230° lagen, ergaben auf die Harnstoffformel sub b) stimmende Werthe.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|-------------|-----------|-------|----------|------------|
| Kohlenstoff | 62.94 | 62.79 | 62.90 | 62.82 pCt. |
| Wasserstoff | 4.89 | 5.14 | 5.25 | 5.16 » |
| Schwefel | 22.38 | 22.48 | 22.31 | — » |



Wird Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak und Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sich das Oxyd bald intensiv schwarz und nach circa drei Stunden enthält die Lösung keinen Schwefel mehr. Das nur wenig gefärbte, zunächst eingeeengte Filtrat vom Schwefelquecksilber ist mit viel Wasser und hierauf, weil dieses zwar eine starke Trübung, aber nicht einen eigentlichen Niederschlag erzeugte, mit Kochsalz vermischt worden; nahezu sofort schieden sich reichlich weisse Flocken aus. Diese wurden abfiltrirt, zuerst mit reinem Wasser, dann mit verdünntem Weingeist gewaschen und abgepresst. Alle Krystallisationsversuche waren erfolglos.

¹⁾ Merz und Weith, Diese Berichte IV, 391.

Getrocknet bildet die Verbindung ein weisses, amorphes Pulver, welches bei 194—196° unter Zersetzung schmilzt und leicht in Benzol und heissem Alkohol, schwerer in Aether und kaltem Alkohol löslich ist.

Die Verbrennung lieferte die verlangten Werthe:

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 66.91 | 66.67 pCt. |
| Wasserstoff | 5.58 | 5.81 » |

Das Guanidin hat ausgesprochen basische Eigenschaften und löst sich auch in verdünnten Säuren leicht.

Wird die schwefelsaure Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich das Guanidinsulfat in weissen Flocken aus. Es besitzt keine Krystallisationstendenz.

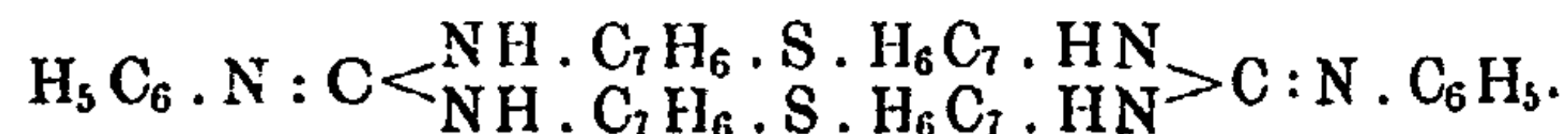
Das Platindoppelsalz: $C_{30}H_{30}N_6S_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ erhält man durch Zugabe von Salzsäure und Platinchlorid zur alkoholischen Lösung des Guanidins. Da das Salz in Alkohol etwas löslich ist, wurde das Gemisch auf dem Wasserbade eingeeengt. Nach dem Erkalten schied sich das Salz als ein braunes, amorphes Pulver aus.

Analysenergebniss:

| | Berechnet | Gefunden | |
|--------|-----------|----------|------------|
| Platin | 20.51 | 20.00 | 20.30 pCt. |

In Aether und Benzol ist das Platindoppelsalz so gut wie unlöslich.

Di-thio-*p*-tolyl-di-phenylguanidin,



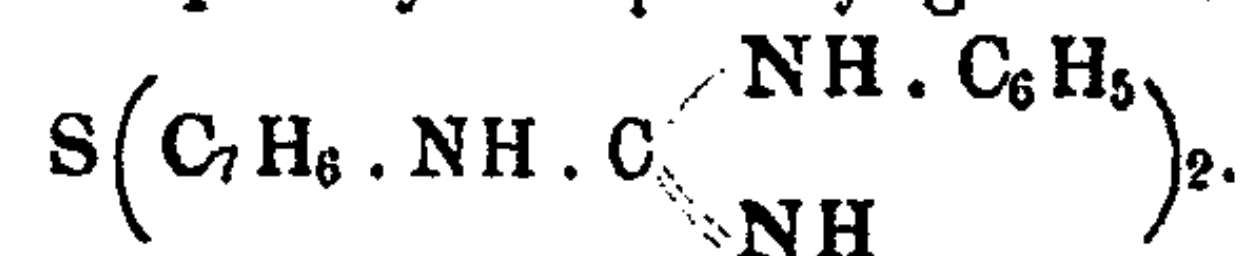
Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff wurde mit überschüssigem Anilin und Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade digerirt. Die Entschwefelung ging leicht vor sich. Ich habe das überschüssige Anilin mit Wasser weggekocht und den dunklen Rückstand mit Weingeist ausgezogen.

Wasser fällte aus dieser Lösung ein noch stark gefärbtes, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Aether lösliches Harz. Alle Versuche, diesen Körper aus Lösungen, so in Benzol-Ligroin, Aether-Ligroin, Eisessig, Chloroform u. s. w. zu krystallisiren, resp. rein zu erhalten, blieben erfolglos. Schmelzpunkt übrigens circa 118—119°.

Die Analyse ergab ziemlich genau die verlangten Werthe.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 73.04 | 73.36 pCt. |
| Wasserstoff | 5.51 | 5.40 » |

Das *di*-phenylirte Guanidin löst sich unschwer in Säuren. Krystallisirte Salze konnten nicht erhalten werden.

Thio-*p*-tolyl-di-phenylguanidin,

Diese Base entsteht beim Erhitzen von Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfharnstoff in alkoholischer Lösung mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak und Quecksilberoxyd. Die Bildung von Schwefelquecksilber vollzieht sich rasch. Aus der davon abfiltrirten und eingeengten Lösung fällt auf Zusatz von Wasser die Base in grauen Flocken aus. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin gereinigt und in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 152—153° erhalten. Die Krystalle lösen sich in Alkohol, Aether und ebenso in Benzol schon in der Kälte leicht auf.

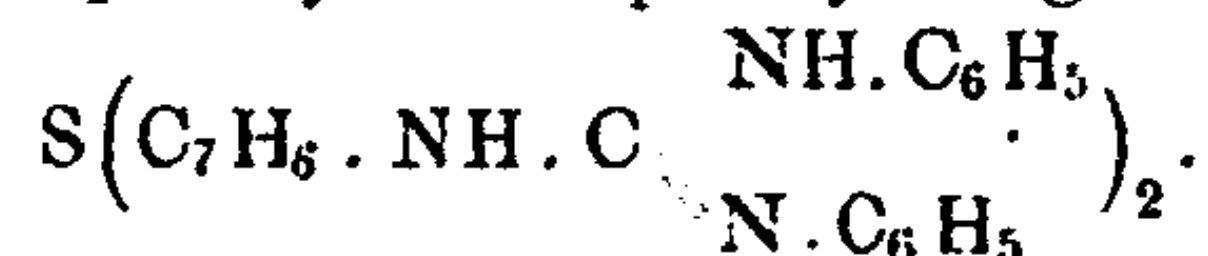
Ihre Analyse brachte das erwartete Resultat.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 70.00 | 69.79 pCt. |
| Wasserstoff | 5.83 | 6.06 » |

Das Platindoppelsalz: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ wird auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zur alkoholischen Lösung der Base allmählich abgesetzt als ein gelbes, amorphes, sehr schwer in Alkohol, nicht in Aether und Benzol lösliches Pulver.

Analysenergebniss:

| | Berechnet | Gefunden |
|--------|-----------|------------|
| Platin | 21.85 | 21.43 pCt. |

Thio-*p*-tolyl-tetraphenyl-diguanidin,

Der Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfharnstoff wird in warmer alkoholischer Lösung bei überschüssig vorhandenem Anilin und Quecksilberoxyd unschwer entschwefelt. Aus dem Filtrat vom Schwefelquecksilber hinterbleibt, nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Wegkochen des überschüssigen Anilins mit Wasser ein sprödes, dunkelgefärbtes, in Alkohol, Aether und Benzol schon in der Kälte sehr leicht lösliches Harz. Dasselbe ist in Alkohol aufgenommen, wiederholt mit neuen Mengen Thierkohle gekocht und schliesslich aus der filtrirten Lösung mit überschüssigem Wasser und Kochsalz gefällt worden. Nach dem Auswaschen mit reinem Wasser bildet es ein graues, amorphes, bei 106° schmelzendes Pulver. Alle weiteren Reinigungsversuche waren erfolglos.

Die Verbrennung ergab der oben angeführten Formel ziemlich scharf entsprechende Resultate.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 75.95 | 75.97 pCt. |
| Wasserstoff | 5.70 | 5.91 » |

Dioxythiotoluol, $S(C_6H_3.CH_3.OH)_2$

erhält man durch Kochen des Tetrazothiotoluolchlorids mit Wasser.

Das Thio-*p*-toluidin wird für ein Molekül in vier Molekülen Salzsäure aufgenommen, mit Eiswasser vermischt und dann unter beständiger Kühlung und starkem Schütteln eine verdünnte Lösung von Natriumnitrit im Verhältniss von zwei Molekülen allmählich zugesetzt. Die Flüssigkeit wird nach etwa 12 Stunden mit noch mehr Wasser verdünnt, hierauf langsam und während mehrerer Stunden erhitzt — schliesslich bis zum Sieden. Beim Steigen der Temperatur findet eine fortwährende Gasentwicklung statt und ist diese bei etwa 80° am lebhaftesten. Auch schied sich auf der Flüssigkeit eine dunkle, harzartige Substanz aus.

Da ein Versuch die Erfolglosigkeit einer Destillation mit Wasserdampf zeigte, so habe ich die gesammte Reaktionsmasse mit Aether ausgeschüttelt, den Aether abgehoben, abdestillirt und die zurückgebliebene dunkle Masse zu reinigen versucht. Doch ist dies nicht gelungen und es scheint der Aether hier, wie bekanntlich auch in einigen anderen Fällen, förmlich verschmierend zu wirken, resp. eine Oxydation zu vermitteln.

Versuche speciell mit dem ausgeschiedenen Harz führten übrigens auch nicht zum Ziel. Ich hielt mich daher bei späteren Versuchen an die vom Harz getrennte, trübe Flüssigkeit und sättigte sie mit Kochsalz. Nach kurzer Zeit schieden sich rothbraune Flocken aus, welche abgepresst, in Natronlauge aufgenommen und, weil sich diese Lösung an der Luft rasch färbt, sofort durch Salzsäure wieder abgeschieden wurden. Noch waren die Flocken gelblich gefärbt. Ich erhielt dieselben durch mehrfach wiederholtes Lösen in Lauge und Fällen mit Salzsäure beinahe rein weiss, aber sie färbten sich schon in der sauren Flüssigkeit, sehr rasch auf dem Filter und bildeten, nach dem Trocknen, ein röthlichbraunes, amorphes Pulver.

Zu Substanz von derselben Beschaffenheit gelangte ich auch, und zwar bequemer, als ich die durch Kochsalz abgeschiedenen rothbraunen Flocken in Benzol löste und mit Petroläther abgestuft wieder fällte. Der erste Niederschlag ist dunkel gefärbt, dann jedoch folgt fast weisse Substanz, welche sich aber an der Luft wieder stürker färbte.

Die Analyse zweier frisch dargestellten Präparate stimmte übrigens auf ein Dioxythiotoluol.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|---------------------|
| Kohlenstoff | 68.29 | 68.82 68.51 pCt. |
| Wasserstoff | 5.69 | 5.90 6.28 » |

Das Dioxythiotoluol ist in Wasser schwer löslich; viel leichter löst es sich, namentlich in der Wärme, in Weingeist, Aether und sehr leicht in Benzol. Es schmilzt bei circa 135°.

Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbte sich mit etwas Salpetersäure ausgesprochen gelb, mit salpetriger Säure (in concentrirter Schwefelsäure gelöst) dunkelviolet.

Vermischt man die Lösung des Dioxythiotoluols in nicht überschüssigem Alkali mit dem vom Thiotoluidin derivirenden Tetrazochlorid, so wird sie bordeauxroth und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Farbkörper als rothes, amorphes Pulver aus.

Krystallisationsversuche mit diesem Körper aus Weingeist, Aether Benzol und noch anderen Solventien waren ohne Erfolg.

Zuletzt sei erwähnt, dass ich nach Sandmeyer's Methode versucht habe, das Thio-*p*-toluidin in das ihm entsprechende Dichlor-, resp. Dibrom- und Dicyanthiotoluol überzuführen, ohne aber an's Ziel zu gelangen. Die Kupfersalze veranlassten in diesem Fall eine reichliche Bildung von dunkler, unerquicklicher Materie.

Spätere Versuche, um das Dichlorthiotoluol aus dem Tetrazochlorid des Thiotoluols durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure — also nach Gasiorovski und Wayss — darzustellen, lieferten ein unschwer erstarrendes, chlorhaltiges Oel, doch ist mir, in Folge veränderter Lebenslage, leider nicht möglich gewesen, diese Untersuchung fortzusetzen.

Zusammenfassung.

Wie schon aus Mittheilungen von Merz und Weith hervorgeht, besitzt das Thio-*p*-toluidin den Charakter einer zweisäurigen Base. Seine Salze krystallisiren im Allgemeinen leicht. Besonders gilt dies vom Pikrat, welches sich zur Reingewinnung der aus *p*-Toluidin und Schwefel dargestellten, noch rohen Thiobase sehr gut eignet.

Auch die Substitutionsderivate des Thio-*p*-toluidins mit einfacheren Säureradicalen, so das Acetyl- und Benzoylthio-*p*-toluid zeigen Krystallisationstendenz, aber nicht so, wenigstens im Durchschnitt, die complicirteren harnstoffartigen Abkömmlinge und das Gleiche trifft auch zu für die guanidinartigen Körper.

Nachfolgend eine kurze Uebersicht der von mir dargestellten neuen Derivate des Thio-*p*-toluidins.

Bromwasserstoffsäures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2BrH$. Weisse, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und concentrirter Bromwasserstoffsäure schwer lösliche Nadeln.

Jodwasserstoffsäures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2JH$. Hellbraune, verflachte Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, Wasser und verdünnter Jodwasserstoffsäure.

Pikrinsaures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe, seidenglänzende, in Alkohol, heissem Benzol und heissem Wasser leicht, in Aether kaum lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 179° .

Thio-*p*-acettoluid, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot C_2H_3O)_2$. Dargestellt aus Essigsäureanhydrid und Thio-*p*-toluidin. Atlasglänzende, weisse Nadeln. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Schmelzpunkt 211° .

Thio-*p*-benzoyltoluid, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$. Dargestellt aus Thio-*p*-toluidin mit Benzoylchlorid. Glänzend weisse, in Alkohol, Benzol und Aether lösliche Nadeln. Schmelzpunkt $185-186^\circ$.

Thio-*p*-tolylurethan, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Bereitet aus Chlorameisensäureäthylester und Thio-*p*-toluidin. Weisse, in warzigen Aggregaten gruppirte, flüchtige Nadelchen. Löslich in Benzol, Aether und Alkohol. Schmelzpunkt 114° .

Thio-*p*-tolyl-diharnstoff, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. Erhalten aus salzsaurem Thio-*p*-toluidin und Kaliumisocyanat. Weisse, seidenglänzende Nadeln mit einem Molekül Krystallbenzol. Schmelzpunkt $150-151^\circ$. Leicht löslich in Aether, Alkohol, warmem Benzol und warmem Wasser.

Thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$. Dargestellt aus Rhodanammonium und salzsaurem Thio-*p*-toluidin. Weisses, amorphes, in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer lösliches Pulver. Schmelzpunkt $120-121^\circ$.

Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfoharnstoff,
 $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

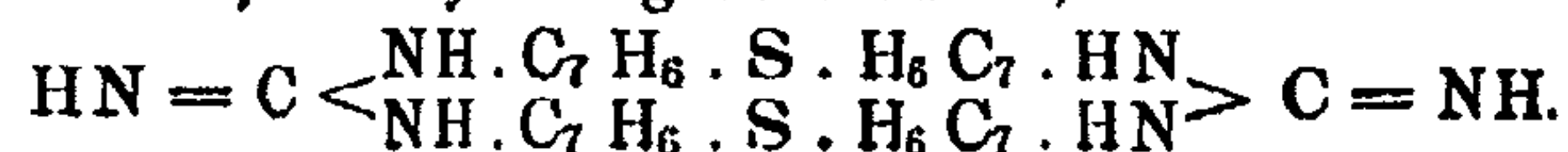
Dargestellt aus Phenylsenföl mit der Thiobase. Weisse, in Aether, Alkohol und Benzol lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 134° . Zersetzt sich beim Erhitzen unter Auftreten von Diphenylthioharnstoff.

Di-thio-*p*-tolyl-diharnstoff,
 $CO \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot C_7H_6 \cdot S \cdot H_6C_7 \cdot HN \\ NH \cdot C_7H_6 \cdot S \cdot H_6C_7 \cdot HN \end{array} \right\rangle CO$.

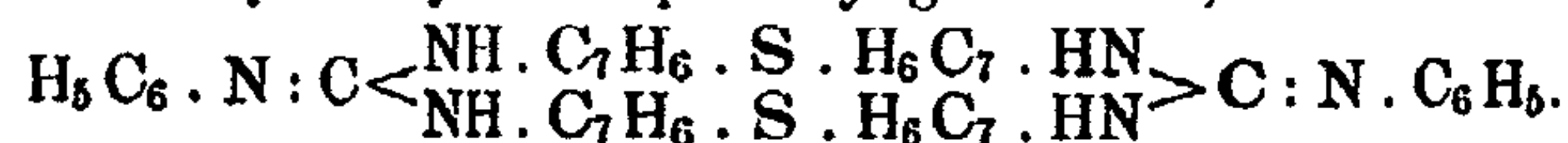
Bereitet aus Chlorkohlenoxyd und Thio-*p*-toluidin. Grauweisses, amorphes Pulver. Schwer löslich in Benzol und Aether, etwas leichter in heissem Alkohol.

Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff,
 $CS \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot C_7H_6 \cdot S \cdot H_6C_7 \cdot HN \\ NH \cdot C_7H_6 \cdot S \cdot H_6C_7 \cdot HN \end{array} \right\rangle CS$.

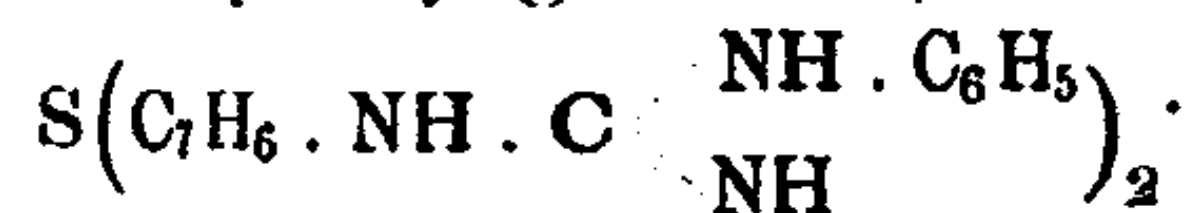
Dargestellt aus der Thiobase mit Schwefelkohlenstoff. Weisses, amorphes, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Schmelzpunkt $228-231$.

Di-thio-*p*-tolyl-diguanidin,

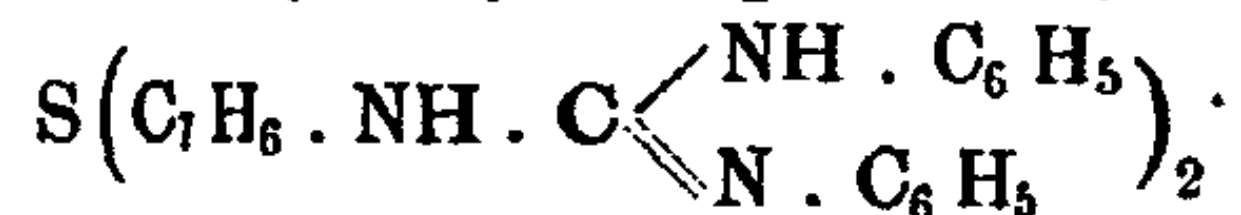
Entsteht beim Erwärmen des Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoffs mit alkoholischem Ammoniak und Quecksilberoxyd. Weises, amorphes Pulver, welches bei 194–196° schmilzt und in Benzol und Alkohol, schwerer in Aether löslich ist. Sein Platindoppelsalz, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{S}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ bildet ein braunes, amorphes, schwer in Alkohol lösliches Pulver.

Di-thio-*p*-tolyl-di-phenylguanidin,

Dargestellt durch Erwärmen von Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff mit Anilin und Quecksilberoxyd. Braunes, in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliches Harz. Schmelzpunkt 118–119°.

Thio-*p*-tolyl-di-phenylguanidin,

Entsteht aus Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfoharnstoff beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak und Quecksilberoxyd. Kleine, weisse Nadeln, welche in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 152–153°. Das Platindoppelsalz: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ bildet ein gelbes, amorphes, kaum in Alkohol lösliches Pulver.

Thio-*p*-tolyl-tetraphenyl-diguanidin,

Erhältlich durch Erwärmen von Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfoharnstoff mit Anilin und Quecksilberoxyd. Graues, amorphes, in Alkohol und Benzol sehr leicht lösliches Pulver. Schmelzpunkt 106°.

Dioxythiotoluol, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH})_2$. Dargestellt aus Tetraazothiotoluolchlorid durch Kochen mit Wasser. Braunes, amorphes, in Benzol, Alkohol und Aether reichlich bis leicht, in Wasser spärlich lösliches Pulver. Schmelzpunkt 135°.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

143. Eugen Lellmann: Vorläufiges über Phenylpiperidin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Erhitzt man Brom- oder Jodbenzol mit drei Molekülen Piperidin im Rohr mehrere Stunden auf 250—270°, so setzt sich ein nicht unbeträchtlicher Theil nach der Gleichung:



zu Phenylpiperidin und bromwasserstoffsauerm Piperidin um; letzteres (beziehungsweise das Jodhydrat) scheidet sich beim langsamen Erkalten in grossen Blättern ab, die nach dem Absaugen und Trocknen über Schwefelsäure mit Silbernitrat Haloidsilber und mit Kali einen starken Piperidingeruch geben. Das Filtrat unterwirft man der Destillation, wobei zuerst Piperidin, dann unangegriffenes Brombenzol übergehen; der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure gelöst, und etwa noch vorhandenes Brombenzol mit Wasserdampf abdestillirt. Macht man nun den Rückstand alkalisch, so scheidet sich ein gelb bis braun gefärbtes Oel ab, welches bei der Destillation im Dampfstrom in der Vorlage sich völlig farblos ansammelt. Dass der neuen Verbindung die Zusammensetzung des Phenylpiperidins zukommt, habe ich vorläufig durch die Analyse des Platindoppelsalzes wahrscheinlich gemacht; letzteres scheidet sich bald in langen Nadeln ab, wenn das mit Salzsäure angesäuerte und etwas eingedampfte Destillat mit Platinchlorid versetzt wird. Die Base, welche bis jetzt noch nicht in grösserer Menge dargestellt wurde, ist nur wenig schwerer als Wasser, besitzt einen schwach fäcalen Geruch und reagirt stark alkalisch.

Viel leichter reagiren die aromatischen Nitrohalogenderivate mit Piperidin. *o-p*-Dinitrochlorbenzol setzt sich spontan unter energischer Reaction mit Piperidin zu Dinitrophenylpiperidin um, welches, durch Waschen mit Wasser von salzsaurem Piperidin und überschüssiger Base befreit und aus Alkohol krystallisirt, in orangefarbenen Nadeln von schwach blauem Reflex und vom Schmelzpunkt 92° gewonnen wird. In ähnlicher Weise bildet sich aus Nitro-*p*-dichlorbenzol eine in kleinen rothen Blättchen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 51°, die wahrscheinlich Chlornitrophenylpiperidin sein wird.

Etwas genauer wurde schon das *p*-Nitrophenylpiperidin untersucht. Erhitzt man 1 Molekül *p*-Chlornitrobenzol mit 2 Molekülen Piperidin unter Rückfluss im Luftbade auf 120°, so scheidet sich bald eine reichliche Masse salzsauren Piperidins ab; man behandelt das Product mit mässig starker Salzsäure, welche in der Regel eine kleine Menge nicht umgesetzten Chlornitrobenzols zurücklässt, und fällt aus dem Filtrat durch Ammoniak das Nitrophenylpiperidin

als gelben, krystallinischen Niederschlag aus. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol liefert die neue Base in sehr grossen gelben Blättern vom Schmelzpunkt 105° im Zustande völliger Reinheit. Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches Platinat, welches die Zusammensetzung $(C_5H_{10}NC_6H_4 - NO_2HCl)_2 \cdot PtCl_4$ einer Platinbestimmung zufolge besitzt.

Bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet diese Verbindung nach kurzem Erhitzen ein gut krystallisirendes, schwer lösliches Doppelsalz des Amidophenylpiperidins, welches nach dem Entzinnen und nach starker Concentrirung des Filtrates salzsaures Amidophenylpiperidin in sehr grossen, farblosen, anscheinend rhombischen Krystallen liefert; die Zusammensetzung dieses mit einer seltenen Krystallisationsfähigkeit begabten Salzes ist einer Chlorbestimmung zufolge: $C_5H_{10}NC_6H_4NH_2(HCl)_2 + H_2O$. Die wässerige Lösung derselben scheidet auf Zusatz von Alkali ein Oel ab, welches nach dem Ausschütteln mit Aether und nach dem Verdunsten desselben als strahlig krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 40° gewonnen wird. Die Behandlung dieser Base mit Aethylnitrit scheint das oben beschriebene Phenylpiperidin zu liefern.

Eine genauere Untersuchung dieser hier skizzirten Substanzen nehme ich in Gemeinschaft mit Herrn W. Geller vor und möchte mir das Studium der Einwirkung von aromatischen Halogenderivaten auf Piperidine sowie Tetrahydrochinoline für einige Zeit vorbehalten; ebenso soll die Darstellung des Phenylpiperidins aus Phenol, Piperidin und Chlorzink versucht werden.

144. Lothar Meyer: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Oxyde.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

[Eingegangen am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Oerstedt'sche Methode der Darstellung von Chloriden durch Kohle und Chlor in der Glühhitze lässt wenig zu wünschen übrig, sobald das darzustellende Chlorid eine hinreichend grosse Flüchtigkeit besitzt. Ermangelt es derselben, so ist es oft nicht leicht, das Chlorid von der überschüssig zugesetzten Kohle oder, falls man einen Ueberschuss derselben vermeidet, von dem unzersetzt gebliebenen Oxyde zu trennen. Dieser Uebelstand kann vermieden werden, wenn es

gelingt, den Kohlenstoff, statt in fester, in gasförmiger Form anzuwenden.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend habe ich Hr. stud. R. Wilkens aus Hamburg veranlasst, die Oerstedt'sche Methode so abzuändern, dass Chlor und Kohle in Form von Chlorkohlenstoff angewendet werden. Da Herr Wilkens zu Weihnacht v. J. schwer erkrankte und auch jetzt noch einer voraussichtlich längeren Zeit der Erholung bedarf, bevor er an die Vollendung seiner Arbeit gehen kann, so erlaube ich mir, die bisherigen Ergebnisse derselben hier kurz mitzuthemen.

Das zu verwendende Oxyd wurde entweder unmittelbar oder in einem oder mehreren Porcellanschiffchen in eine Glas- oder Porcellanröhre gebracht, welche in einem Glaser'schen Ofen erhitzt werden konnte. Ein indifferent, wohlgetrockneter Gasstrom trieb zuerst die Luft aus dem Apparate aus und diente alsdann, nachdem das Rohr erhitzt war, zur Ueberführung der Dämpfe von Vierfachchlorkohlenstoff. Chloroform hatte sich ungeeignet erwiesen, weil immer etwas Wasser entstand, durch welches ein Theil des Chlorides wieder zersetzt wurde.

Um zunächst die Methode zu prüfen diente Thonerde, welche leicht und glatt in Chloraluminium verwandelt wurde. Um die Zersetzungsproducte des Chlorkohlenstoffes untersuchen zu können, wurde die Umsetzung zunächst in einem Strome von trockenem Stickstoff vorgenommen. Es wurden nachgewiesen: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Phosgen und Chlor. Als diese Gase über ausgekochtem Wasser aufgefangen und sammt diesem mit Quecksilber geschüttelt wurden, verblieb nach Hinwegnahme des freien Chlors ein deutlicher Geruch nach unterchloriger Säure. Ob diese in der Reaction im Rohre oder erst beim Verweilen der Gase über Wasser entstanden war, ist noch nicht untersucht worden. Das Wasser enthielt ausserdem viel aus der Zersetzung des Phosgens herrührende Salzsäure. Das freie Chlor rührt aus der Zersetzung des Vierfachchlorkohlenstoffes durch Hitze her. Lässt man den Dampf desselben reichlich durch die Röhre gehen, so setzt sich in der Vorlage neben dem gebildeten Chloride viel Perchloräthan ab, dessen Bildung aus dem Tetrachlorid bekanntlich schon Kolbe¹⁾ beobachtete.

Nachdem die Zersetzungsproducte des Chlorkohlenstoffes ermittelt waren, wurde statt des immerhin etwas unbequem zu bereiten Stickstoffes trockene Kohlensäure zur Einführung des Chlorkohlenstoffdampfes benutzt. Wahrscheinlich wird Chlor noch vortheilhafter sein.

Zwischen den verschiedenen Oxyden, deren Umwandlung in Chloride auf dem angegebenen Wege versucht wurde, ergab sich ein

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 147.

sehr bemerkenswerther Unterschied: Während die der Metalle, wie Beryllium, Magnesium, Aluminium, Cerium, leicht in Chloride verwandelt wurden, blieben die Anhydride der Borsäure, Kieselsäure, Titansäure sowie auch Zirconerde unverändert. Spätere Versuche werden lehren, ob diese Oxyde nichtmetallischer Elemente sich mit Chlorkohlenstoff überhaupt nicht umsetzen, oder ob nur die im Glaser'schen Ofen zu erzielende Temperatur nicht hoch genug war.

Ausser dem Tetrachloride sollen auch andere Chlorkohlenstoffe, insbesondere der durch Chlor und Eisenchlorid so leicht in beliebiger Menge zu erhaltende Julin'sche Chlorkohlenstoff angewandt werden.

Tübingen, 3. März 1887.

145. F. Mylius: Ueber die Cholsäure.

(Dritte Mittheilung.)

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

Jodcholsäure, ein neuer Typus blauer Jodverbindungen.
K. liumverbindung.

Die Cholsäure ist eine ungesättigte Verbindung, denn sie ist im Stande, Wasser, Alkohole und Chlorwasserstoff zu addiren¹⁾. Ueber das Verhalten der Cholsäure gegen Halogene liegen bisher keine Aufzeichnungen vor.

Während Chlor und Brom sich nicht mit der Cholsäure vereinigen, erhält man mit Jod eine Verbindung, welche durch ihre blaue Farbe auffällig ist. In dieser Hinsicht erinnert die Substanz an die Jodstärke. Da sonst keine Additionsverbindungen des Jods bekannt sind, welche eine blaue Farbe besitzen, so schien es geboten, die Jodcholsäure einem etwas genaueren Studium zu unterwerfen, als man gewöhnlich den Jodadditionsproducten zu Theil werden lässt.

Wenn man 0.02 g krystallisirte Cholsäure in 0.5 g Alkohol löst, der Lösung 1 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Jodlösung hinzufügt, und das Gemisch allmählich mit Wasser verdünnt, so erstarrt die anfangs braune Flüssigkeit plötzlich zu einem dunklen Brei mikroskopischer Nadeln, welche im auffallenden Licht einen gelben Metallglanz, im durchfallenden Licht eine blaue Färbung zeigen. Diese Reaction kann empfohlen werden, wenn es gilt, die Cholsäure von anderen Gallensäuren, wie die Choleinsäure von Latschinoff, die gepaarten Gallensäuren, die

¹⁾ Vergl. diese Berichte XIX, 369 und 2001.

Hyocholesäure etc. zu unterscheiden. Weder diese Substanzen, noch die Säuren, welche durch Oxydation oder Reduction der Cholsäure gebildet werden, liefern mit Jod blaugefärbte Verbindungen.

Zur Herstellung grösserer Mengen des blauen Körpers verfährt man folgendermassen: 2 g Cholsäure werden in 40 ccm Alkohol gelöst; in der erkalteten Flüssigkeit löst man 0.8 g Jod, fügt dann 1 g Jodkalium in conc. wässriger Lösung hinzu und verdünnt unter Umschwenken die Mischung allmählich mit so viel Wasser, dass die blaue Substanz gebildet wird. Durch Filtration auf dem Saugfilter gelingt es, aus dem blauen Schlamm die Kryställchen zu isoliren und sie durch mehrfach wiederholtes Waschen mit Wasser zu reinigen. Man gewinnt so eine bronzeglänzende filzige Masse, welche sich im Vacuum bis zum constanten Gewicht trocknen lässt und dann zerrieben ein fast schwarzes Pulver darstellt. Wird die Substanz in Wasser suspendirt, so entsteht eine indigblaue Flüssigkeit, mit welcher (die aus 2 g Cholsäure gewonnene Menge Substanz in 500 ccm Wasser vertheilt) folgende Versuche angestellt werden können.

1. Beim Erhitzen der Mischung im Probirrohr färbt sie sich gelb, indem Dissociation der Substanz eintritt; krystallisirte Cholsäure scheidet sich dabei aus; durch Kochen vermag man leicht das Jod zu entfernen; es hinterbleibt eine farblose Mischung von Cholsäure und Wasser. Hat man die Flüssigkeit nur bis zur Zersetzung in die Componenten erwärmt, ohne dass Jod verloren geht, so färbt sie sich beim Abkühlen braun; die Cholsäure, welche auskrystallisirt ist, hat das zur Bildung der blauen Substanz nothwendige Verhältniss von Cholsäure zu Jod in der Lösung gestört; es ist nun ein Ueberschuss von Jod vorhanden, welcher zur Bildung des braunen Körpers Veranlassung giebt. Man kann durch einen Zusatz von Jodkaliumlösung sofort die blaue Substanz regeneriren; ganz dasselbe wird erreicht, wenn man durch Kochen einen Theil des in der Mischung befindlichen Jods entfernt; kühlt man jetzt ab, so färbt sich die Mischung wiederum blau.

2. Man giesst in ein Becherglas mit Wasser einige Tropfen der blauen Flüssigkeit; die Blaufärbung verschwindet nach einigen Augenblicken, bei Hinzufügen weiterer Mengen nach längerer Zeit. Es ist Dissociation durch Verdünnung eingetreten. Zugleich geht aus dem Versuch hervor, dass auch der Zeit dabei eine Rolle zufällt. Das freie Jod in der Flüssigkeit kann nun durch Hinzufügen von Stärkelösung leicht erkannt werden.

3. Die Mischung wird mit einer Lösung von schwefliger Säure versetzt; sie entfärbt sich sofort und erscheint von ausgeschiedener Cholsäure weiss getrübt; zugleich ist Jodwasserstoff aus dem Jod gebildet; die Reduction kann durch alle Mittel veranlasst werden, welche das freie Jod zu Jodwasserstoff reduciren.

4. Die blaue Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt; es entsteht eine farblose Lösung: auf Zusatz von verdünnter Salzsäure erscheint wiederum der blaue Niederschlag. Man würde irren, wenn man glauben wollte, die Jodcholsäure löste sich hier zu einem jodcholsauren Natrium; zugleich mit der Lösung in Natronlauge tritt Spaltung ein; es entsteht cholsaures Natrium, Jodnatrium und jodsaures Natrium. Aus den letzteren bildet sich auf Zusatz von Salzsäure wiederum Jod, welches sich mit der ebenfalls freiwerdenden Cholsäure abermals zur blauen Verbindung vereinigt.

5. Durch Zusatz von Silbernitrat zur blauen Flüssigkeit tritt Entfärbung ein, indem zugleich ein weisslicher Niederschlag entsteht (Jodsilber und cholsaures Silber). Das trübe Gemisch wird durch Jodkalium wiederum blau gefärbt, während dasselbe weder auf den isolirten Niederschlag, noch auf das Filtrat einwirkt.

6. Wenn man die Jodcholsäure im Vacuum trocknet, so erhält man ein dunkles, bronzeglänzendes krystallisches Pulver; dasselbe eignet sich zu folgendem Versuch: Die Substanz löst sich mit gelber Farbe in (alkoholhaltigem) Aether. Verdunstet man einige Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase, indem man die Verdunstung durch die Wärme der Hand unterstützt, so erhält man einen gelben Rückstand, welcher zunächst amorph bleibt; haucht man denselben an, so wird er plötzlich blau, krystallisirt und erhält den bronzefarbenen Oberflächenschimmer. Der gelbe Rückstand stellt die wasserfreie Substanz dar; nimmt dieselbe Wasser auf, so erhält sie die Eigenschaften des blauen Farbstoffs.

Ein Blick auf diese Versuche lässt erkennen, dass man es in der Jodcholsäure mit einer leicht zersetzbaren Verbindung zu thun hat. Die Versuche beruhen zum grossen Theil auf der Dissociation der Verbindung und der Wiedervereinigung ihrer Bestandtheile; es sind dieselben Versuche, welche man mit der blauen Jodstärke anzustellen pflegt.

Wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit ist bei der Isolirung der Substanz einige Sorgfalt nothwendig; es geschieht sonst leicht, dass dem Körper freie Cholsäure als Verunreinigung anhaftet.

Die blaue Verbindung ist nicht, wie man glauben könnte, ein einfaches Additionsproduct von Cholsäure und Jod; ein solches würde viel mehr Jod beanspruchen, als in der Substanz vorhanden ist. Ueberdies ist der Körper kaliumhaltig. Das Jodkalium ist darin nicht als Gemengtheil, sondern im gebundenen Zustande enthalten. Dies geht hervor 1. aus der Unmöglichkeit, das Salz durch Auswaschen mit Wasser aus der Substanz zu entfernen, 2. aus dem stets gleichen Gehalt an Kalium, 3. aus der Thatsache, dass das Jodkalium zur Entstehung der Substanz nothwendig ist. Die Verbindung entsteht nicht, wenn man sich einer alkoholischen Jodlösung bedient; erst

ein Zusatz von Jodkalium ruft dann den blauen Niederschlag hervor. Die Wirkung des Jodkaliums ist nicht ohne die Annahme zu erklären, dass dasselbe einen integrierenden Bestandtheil des Körpers bildet.

Das Gewichtsverhältnis von Cholsäure zu Jod bei der Analyse der feuchten Substanz wurde gefunden wie 408 zu 153 resp. 159; 408 ist das Molekulargewicht der Cholsäure; die Zahl für das Jod beträgt daher etwas mehr als ein Atom (127). Die gefundenen Zahlen deuten auf das Verhältniss von 4 Molekülen Cholsäure auf 5 Atome Jod, welches 408 zu 158 sein würde.

Die Substanz besitzt gemäss der Analyse die Zusammensetzung $(C_{24}H_{40}O_5J)_4 \cdot JK (+ xH_2O)$.

| | Theorie | | Versuch | | | | | | |
|------------------|---------|--------|---------|-------|-------|-------|------|------|------|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | |
| C ₉₆ | 1152 | 49.96 | 50.37 | 50.38 | — | — | — | — | pCt. |
| H ₁₆₀ | 160 | 6.94 | 7.44 | 7.27 | — | — | — | — | » |
| J ₅ | 635 | 27.53 | — | — | 26.63 | 26.08 | — | — | » |
| K | 39 | 1.69 | — | — | — | — | 1.41 | 1.33 | » |
| O ₂₀ | 320 | 13.88 | — | — | — | — | — | — | » |
| | 2306 | 100.00 | | | | | | | |

Es erscheinen mithin 4 einwerthige Complexe $C_{24}H_{40}O_5 \cdot J$, zusammengehalten durch ein Molekül Jodkalium.

Die Analyse lässt es zweifelhaft, wie viel Krystallwasser in der Substanz vorhanden ist; dass sie Krystallwasser enthält, geht aus dem oben erwähnten Versuch No. 6, sowie daraus hervor, dass die Substanz bei 100° gelb wird, aber sofort wieder blau, wenn man sie mit Wasser benetzt. Der Betrag des Krystallwassers, welcher übrigens nur gering sein kann, hat nicht festgestellt werden können, da die Substanz bei 100° noch anderweitige Zersetzung erfährt.

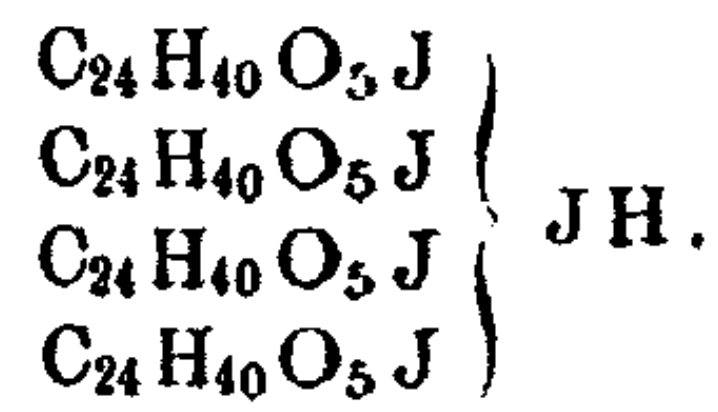
Verbindungen dieser Art waren bisher noch nicht bekannt geworden. Dass das Jodkalium im Stande ist, Verbindungen einzugehen, weiss man aus der Existenz des Kaliumtrijodids. Man muss annehmen, dass im vorliegenden Fall das mit dem Kalium verbundene Jodatom es ist, welches die Vereinigung der Jodcholsäuregruppen vermittelt, und dass es demnach fünfwerthig auftritt wie in dem Jodpentafluorid von Gove.

Wasserstoffverbindung.

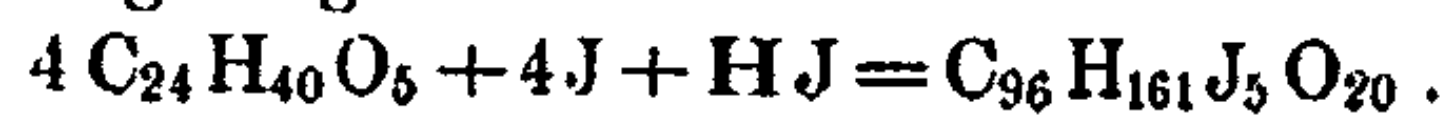
Wenn die geschilderte Auffassung der soeben beschriebenen Kaliumverbindung richtig war, so musste eine entsprechende Wasserstoffverbindung entstehen, wenn bei der Darstellung des blauen Körpers an Stelle von Jodkalium Jodwasserstoff angewendet wird.

Diese Schlussfolgerung hat sich bewahrheitet. Die braune Flüssigkeit, welche Cholsäure und Jod enthält, wird durch Hinzufügen einer kleinen Menge Jodwasserstoff plötzlich blau, indem eine Vereinigung

der Bestandtheile stattfindet. Die neue Verbindung kann auf dieselbe Weise isolirt werden, wie die Kaliumverbindung, und sie ist ihr in Aussehen und chemischem Charakter durchaus ähnlich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Bildung und Zersetzung der Wasserstoffjodcholsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



| | Theorie ¹⁾ | | Versuch | | pCt. |
|------------------|-----------------------|--------|---------|-------|------|
| | | | I. | II. | |
| C ₉₆ | 1152 | 50.80 | 50.65 | — | |
| H ₁₆₁ | 161 | 7.10 | 7.38 | — | » |
| J ₅ | 635 | 27.99 | — | 27.55 | » |
| O ₂₀ | 320 | 14.11 | — | — | » |
| | 2269 | 100.00 | | | |

Die Wasserstoffjodcholsäure ist als eine Art Säure zu betrachten, welche ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Man gewöhnt die Metallsalze, wenn man zur Darstellung der Substanz beliebige in Wasser lösliche Jodide benutzt. So erhält man aus Jodzink, Jodkadmium und Jodbaryum die Zink-Kadmium und Baryumverbindung der Jodcholsäure. Verbindungen mit Quecksilber und Silber konnten nicht hergestellt werden; Jodammonium liefert die blaue Ammoniumjodcholsäure, deren Existenz durch eine Stickstoffbestimmung bewiesen wurde; es ist nicht versucht worden, ob es auch gelingt, organische Basen in das Molekül der Jodcholsäure einzuführen. Von Metallverbindungen wurde nur noch analysirt die

Baryumverbindung.

Bildung, Eigenschaften und Zersetzbarkeit hat diese Substanz mit der Kaliumverbindung gemein; nach dem Trocknen und Zerreiben bildet sie ein fast schwarzes Pulver, dessen einzelne Theile Metallglanz zeigen. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung $(C_{24}H_{40}O_5J)_4, Jba^2)$:

| | Theorie ³⁾ | | Versuch | | | | | | pCt. |
|------------------|-----------------------|--------|---------|-------|-------|-------|------|------|------|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | |
| C ₉₆ | 1152 | 49.32 | 48.64 | 48.06 | — | — | — | — | |
| H ₁₆₀ | 160 | 6.86 | 7.02 | 7.28 | — | — | — | — | » |
| J ₅ | 635 | 27.19 | — | — | 27.05 | 26.22 | — | — | » |
| ba | 68.5 | 2.91 | — | — | — | — | 2.97 | 2.67 | » |
| O ₂₀ | 320 | 13.71 | — | — | — | — | — | — | » |
| | 2335.5 | 100.00 | | | | | | | |

¹⁾ Ohne Rücksicht auf das Krystallwasser.

³⁾ Ohne Rücksicht auf das Krystallwasser.

²⁾ ba = 68.5.

Der Gegenstand vorstehender Mittheilung ist ausführlicher behandelt in einer unter dem Titel: Ueber die blaue Jodstärke und die blaue Jodcholsäure in der Zeitschrift für physiologische Chemie Band XI, Seite 306 erschienenen Abhandlung.

Breiburg i/Br., den 3. März 1887.

Laboratorium des Professor Baumann.

146. F. Mylius: Ueber die blaue Jodstärke.

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

Wenn sich Jod an farblose Substanzen addirt, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so sind die entstehenden Verbindungen entweder farblos oder gelb gefärbt. Die Jodstärke macht von dieser Regel eine Ausnahme. Gewöhnlich sind die blauen Farbstoffe Verbindungen von complicirtem chemischen Bau. Dies gilt auch von den jodhaltigen Farbstoffen, wie dem Cyanin, zu dessen Bildung Chinolin, Lepidin und Jodamyl erforderlich ist, sowie von den analog zusammengesetzten chinoldinhaltigen Körpern, welche in Hofmann's Laboratorium Spalteholz vor einigen Jahren beschrieb.¹⁾

Man glaubte, dass jenen Substanzen gegenüber die Jodstärke ein einfaches Additionsproduct sei; die blaue Farbe schien aber anzudeuten, dass es doch mit diesem Körper eine eigene Bewandniss haben müsse.

Merkwürdigerweise hat sich im Laufe der Zeit die Anschauung verbreitet, die Jodstärke sei überhaupt keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Stärke und Jod; diese Annahme, welche sich zum Theil auf die sich widersprechenden analytischen Ergebnisse verschiedener Forscher stützt, ist in viele Lehrbücher übergegangen; von den umfangreicheren seien hier diejenigen von Kolbe, von Roscoe-Schorlemmer und von Beilstein erwähnt. Wenn die Jodstärke schon zur Widerlegung dieser irrigen Ansicht einer Untersuchung bedürftig war, so schien ihre Analyse um so lohnender, als man hoffen durfte, durch dieselbe einigen Aufschluss über die Grösse des Stärkemoleküls zu erhalten. Bekanntlich gehen darüber die Ansichten der Chemiker weit auseinander. Das Stärkemolekül wird ausgedrückt durch die Formel:

¹⁾ Spalteholz, diese Berichte XVI, 1847.

- $C_6 H_{10} O_5$ nach früheren Autoren.
 $C_{12} H_{20} O_{10}$ nach jetzt vielfach verbreiteter Ansicht.
 $C_{18} H_{30} O_{15}$ nach O'Sullivan.
 $C_{24} H_{40} O_{20}$ nach Pfeiffer und Tollens.¹⁾
 $C_{36} H_{62} O_{31}$ nach Naegel.
 $(C_{19} H_{20} O_{31})_{5-6}$ nach Musculus und Gruber.²⁾
 $(C_{12} H_{20} O_{10})_{10}$ nach Brown und Heron.³⁾
 $(C_{36} H_{60} O_{30})_5$ nach Brown und Morris.⁴⁾

Man neigt also vielfach der Ansicht zu, dass die Stärke ein ausserordentlich umfangreiches Molekül besitzt. Vielleicht ist diese Meinung durch den geringen Jodgehalt der Jodstärke unterstützt worden, welcher nach früheren Untersuchungen 3—7 pCt. beträgt. Der hohe Jodgehalt von 42 pCt., welcher von Lassaigne einmal gefunden worden ist, wurde bereits von Liebig auf eine grobe Verunreinigung mit Jod zurückgeführt. Wenn die Jodstärke eine Molecularverbindung von dem Typus $(C_6 H_{10} O_5)_n \cdot J_2$ darstellt, dann muss allerdings das Stärkemolekül ein hohes Gewicht besitzen, selbst für den Fall, dass die Jodstärke, wie Bondonneau⁵⁾ gefunden hat, gegen 14 pCt. Jod enthält.

Die Auffindung der blauen Jodcholsäure,⁶⁾ welche in allen ihren Eigenschaften der Jodstärke so ähnlich ist, liess die Gelegenheit zu einer erneuten Untersuchung der Jodstärke günstig erscheinen.

Qualitative Analyse.

Da man aus Stärke mit Hilfe von Jodlösung blaue Jodstärke zu erzeugen vermag, so hat Niemand daran gezweifelt, dass diese ausschliesslich aus Stärke und Jod bestehe, und die Ansicht von Guichard,⁷⁾ dass darin das Jod mit einer farblosen jodhaltigen Substanz, der »farblosen Jodstärke« verbunden sei, hat nicht viel Anhänger gefunden.

Die Untersuchung der Jodcholsäure hat bewiesen, dass es blaugefärbte Additionsverbindungen giebt, an deren Bildung sich ausser dem activen Jod noch Jodwasserstoff oder dessen Salze betheiligen. Es war festzustellen, ob zu dieser Gattung von Verbindungen auch die Jodstärke gehört. Es hat sich ergeben, dass dies in der That der Fall ist. Die Bildung der Jodstärke erfolgt unter Mitwirkung der Jodwasserstoffsäure. Dies geht aus folgenden Thatsachen hervor:

- ¹⁾ Pfeiffer und Tollens, Liebig's Annalen 210, 289.
²⁾ Musculus und Gruber, Zeitschr. physiol. Chemie II, 177.
³⁾ Brown und Heron, Liebig's Annalen 199, 165.
⁴⁾ Brown und Morris, Liebig's Annalen 231, 72.
⁵⁾ Bondonneau, Compt. rend. 55, 671.
⁶⁾ Vergl. den vorhergehenden Aufsatz.
⁷⁾ Guichard, Bull. soc. chim. 1863, 115.

1. Jodlösungen, welche Stärke blau färben, enthalten Jodwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze.

2. Durch Anwesenheit von Stoffen, welche die Jodwasserstoffsäure zerstören, wird die Bildung der Jodstärke verhindert. Dies geschieht z. B. durch Chlor und durch grössere Mengen von Jodsäure in saurer Mischung.

3. Silberlösung entfärbt, wie Guichard bereits gefunden hat, eine Lösung von Jodstärke. Ein Zusatz von Jod bewirkt eine Gelbfärbung der Mischung, auf Zusatz von Jodkalium oder Jodwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit wieder blau¹⁾.

4. Eine wässrige Lösung von Jod²⁾ ist nicht im Stande, Stärkelösung blau zu färben, dies geschieht aber sofort, wenn der Mischung eine Spur Jodwasserstoff oder Jodkalium hinzugefügt wird.

Jodstärke als Indicator.

Bei der Anwendung der Stärke als Indicator wird nach dem oben Gesagten eine Mischung von Stärke und Jodwasserstoff (Jodkalium) als Reagens auf Jod benutzt. Für die maassanalytischen Operationen ist die neue Auffassung über die Natur der Jodstärke von gar keiner Bedeutung, da sowohl bei der Oxydation von Jodwasserstoff, als bei der Reduction von Jod die Bedingungen zur Bildung der Jodstärke gegeben sind. Auch wo Jodsäure reducirt wird, wie bei den inter-

¹⁾ Man kann sich die unter 3 aufgeführte Thatsache in folgender Weise erklären. Das Silbersalz entzieht der Jodstärke den Jodwasserstoff; es wird Jodsilber und freie Säure gebildet; zugleich wird neben Stärke Jod frei; dieses wirkt auf das Silbersalz, indem Jodsilber und Jodsäure entsteht. Ein Zusatz von Jodwasserstoff liefert mit Jodsäure wiederum freies Jod, und die Bedingungen zur Bildung der Jodstärke sind wieder gegeben. Die Wirkung des Silberacetats oder Sulfats ist ebenso wie die des Nitrats; übrigens erfolgt kein Niederschlag von Jodsilber, sondern die Mischung bleibt eine Zeit lang klar. Wahrscheinlich ist irgend eine lösliche Doppelverbindung des Jodsilbers in der Mischung enthalten.

²⁾ Eine wässrige Lösung von Jod stellt man am besten dar, indem man pulverförmiges Jod durch wiederholtes Waschen mit Wasser vom anhängenden Jodwasserstoff befreit, etwas verdünnte Schwefelsäure hinzufügt und die Mischung mit Wasser verdünnt. Das Ansäuern ist darum durchaus notwendig, weil reines Wasser aus dem Glase Natron frei macht, welches auf Jod unter Bildung von Jodnatrium und jodsaurem Natrium reagirt. Dass dies der Fall ist, lehrt ein einfacher Versuch. Wenn man etwas gepulvertes Jod im Reagirrohr mit Wasser bis zum Verdampfen des Jods erhitzt, so hinterbleibt eine farblose Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Schwefelsäure sich gelb färbt; die Färbung ist durch freies Jod bedingt. Ueber die Wirkung des Wassers auf Glas siehe Warburg und Ihmori, Annalen d. Physik und Chemie XXVII, 481.

essanten Versuchen von Landolt¹⁾ über die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure wird neben Jod so viel Jodwasserstoff gebildet, dass die blaue Jodstärke entstehen kann.

Dass zur Bildung blauer Jodstärke in der That Jodwasserstoff nothwendig ist, erkennt man am besten aus dem Umstande, dass man eine durch Jod gefärbte Stärkelösung als das empfindlichste Reagens auf Jodwasserstoffsäure und ihre Salze benützen kann.

Mit Jodwasserstoffsäure, welche im Verhältniss von 1 zu Million mit Wasser verdünnt ist, färbt sich das Reagens intensiv blau. Für practische Zwecke empfiehlt es sich, der Stärkelösung vor dem Zusatz der Jodlösung eine Spur Silberacetatlösung hinzuzufügen; man ist auf diese Weise sicher, eine gelbe Flüssigkeit zu erhalten, wenn auch die anzuwendende Jodlösung nicht absolut rein ist.

Es muss hier bemerkt werden, dass die Bildung der Jodstärke in der gelben Jodstärkelösung auch durch solche Substanzen veranlasst wird, welche Jod in Jodwasserstoff überführen, also durch Reductionsmittel wie Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure, Zinnchlorür. Während ein ganz geringer Zusatz dieser Mittel eine intensive Blaufärbung der Mischung hervorruft, wirkt eine etwas grössere Menge sogleich entfärbend, indem die Jodstärke vollständig in Jodwasserstoff und Stärke übergeführt wird. Auch für den Nachweis dieser Substanzen ist die Empfindlichkeit des Reagens eine ausserordentliche. Viele organische Stoffe färben die gelbe Mischung ebenfalls blau, z. B. Anilin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Amidophenylmercaptan, Hydrochinon, Hydrojuglon etc.; durch Essigsäure oder Alkohol findet keine Blaufärbung statt (ebenso wenig durch Eisenoxydul).

Quantitative Analyse.

Wie aus den geschilderten Verhältnissen hervorgeht, genügt es nicht zur Ermittlung der Zusammensetzung der Jodstärke, wenn man ihren Gehalt an Jod bestimmt; es muss auch festgestellt werden, wieviel Jod in der Form von Jodwasserstoff darin vorhanden ist; ich habe zunächst das gegenseitige Verhältniss der Mengen von Jod und Jodwasserstoff bestimmt, welche sich an der Bildung der Jodstärke betheiligen; kennt man dann den Gesamtjodgehalt der Substanz, so hat man die Daten, welche zur Erkenntniss der Zusammensetzung notwendig sind.

Wenn man in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Jod und Jodkalium gequollene Stärke (Stärkekleister) bringt, so erzeugt sich Jodstärke, welche sich in der Flüssigkeit schnell absetzt. Ist der Gehalt der ursprünglichen Flüssigkeit bekannt, so kann man durch

¹⁾ H. Landolt, diese Berichte XIX, 1317.

Titration der vom blauen Niederschlage getrennten Flüssigkeit leicht die absoluten Mengen von Jod und von Jodwasserstoff bestimmen, welche bei der Bildung der Jodstärke absorbiert worden sind. In dem einen Fall wurde gefunden, dass 0.15733 g Jod und 0.03933 g Jodwasserstoff absorbiert worden waren: ein anderer Fall ergab 0.17408 g Jod und 0.0461 g Jodwasserstoff. Die Menge des Jods, welches in der Form von Jodwasserstoff absorbiert worden ist, verhält sich zu dem Jod, welches als solches verwendet wurde, im ersten Fall wie 1 zu 4.0, im zweiten Fall wie 1 zu 3.8. Ein ähnliches Resultat wurde bei öfterer Wiederholung des Versuches gewonnen. Als Durchschnitt aller Versuche wurden die Zahlen 1 zu 3.95 gefunden, und man hat daraus den Schluss gezogen, dass das wahre Verhältniss 1 zu 4 sei. Es kommt mithin in der Jodstärke auf 4 Jodatome 1 Mol. Jodwasserstoff. Da die Zusammensetzung der Jodcholsäure in der Formel $(C_{24}H_{40}O_5J)_4JH$ gegeben ist, so wird es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die Jodstärke ihr völlig analog zusammengesetzt ist, und dass man ihre wahre Zusammensetzung schreiben muss



wenn der Ausdruck $(C_6H_{10}O_5)_n$ das Molekül der Stärke bedeutet.

Zur Bestimmung der in der Substanz enthaltenen Menge des gesammten Jods wurde die Jodstärke aus klarer wässriger Stärkelösung mit Hilfe einer wässrigen jodkaliumhaltigen Jodlösung dargestellt; die blaue Flüssigkeit kann filtrirt werden, ohne dass feste Substanz abgeschieden wird; säuert man die Lösung aber mit Schwefelsäure stark an, so wird die Jodstärke gefällt und kann nun leicht abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser vollkommen von den anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Jodstärke hat folgende Werthe ergeben:

| | |
|-------------|------------|
| Kohlenstoff | 36.14 pCt. |
| Wasserstoff | 5.66 » |
| Jod | 18.47 » |

Bondonneau, welcher den Jodgehalt erheblich geringer, nämlich gegen 14 pCt. gefunden hat, macht die Angabe, die Substanz verliere beim Trocknen Jod. Nun ist allerdings die Jodstärke dissociirbar, allein bei gewöhnlicher Temperatur in äusserst geringem Maasse, da man mit Hilfe von Stärke sowohl Jod als Jodwasserstoff in ausserordentlichen Verdünnungen nachweisen kann; ich bin darum der Ansicht, dass der Jodverlust beim Trocknen der Jodstärke zu gering ist, als dass er für die Analyse in Betracht kommen könnte. Um jedoch jedem Einwande zuvor zu kommen, habe ich später die Jodstärke im feuchten Zustande analysirt, d. h. das Verhältniss des darin vorhandenen Jods zur Stärke bestimmt.

Eine mehrere Cubiccentimeter betragende Menge des feuchten Materials wurde mit schwefliger Säure übergossen; es entsteht dabei eine

farblose Flüssigkeit, welche sich im Verlaufe einer Stunde mehr und mehr trübt, indem dichte Flocken sich zu Boden senken; aus der anfangs übersättigten Lösung scheidet sich der Ueberschuss der Stärke langsam ab. Die Stärke wurde durch Zusatz von absolutem Alkohol gefällt und auf gewogenem Filter bei 120° getrocknet. Das Filtrat enthält die Jodwasserstoffsäure; diese wurde nach dem Eindampfen der Flüssigkeit mit chlorfreier Natronlauge gewichtsanalytisch oder nach dem Verfahren von Volhard maassanalytisch bestimmt. So wurden erhalten:

- | | | |
|-----|--------|-----------|
| 1. | Stärke | 0.9602 g |
| | Jod | 0.2345 g |
| 2.) | Stärke | 0.5282 g |
| | Jod | 0.1295 g. |

Bezieht man die Menge des Jods auf die Summe von Stärke und Jod, so erhält man ohne merklichen Fehler den Procentgehalt der Jodstärke an Jod; derselbe wurde gefunden bei Versuch 1 zu 19.65, bei Versuch 2 zu 19.69.

Eine so vorzügliche Uebereinstimmung der analytischen Versuche wurde jedoch nicht in allen Fällen gefunden; häufig fiel der Jodgehalt niedriger aus und wurde zwischen 17 und 19 pCt. beobachtet. Die Ursache dieser Schwankungen im Jodgehalt ist nicht in der Zersetzbarkeit der Jodstärke zu suchen, denn dieselbe wird bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Säuren nicht im Mindesten angegriffen; die Ursache liegt vielmehr besonders in dem Umstande, dass es sehr schwer ist, durch Filtration klare Lösungen von Stärke zu gewinnen; auch die Zersetzbarkeit der Stärke selbst unter dem dauernden Einfluss des Wassers mag sich an diesen Schwankungen betheiligen. Der Jodstärke können auf solche Weise Stoffe beigemischt werden, welche sich mit Jod entweder gar nicht oder nach abweichendem Verhältniss verbinden.

Mit Sicherheit geht aus meinen Analysen, welche im Durchschnitt gegen 18.pCt. Jod ergaben, hervor, dass die Jodstärke mehr als 17 pCt. Jod enthält. Wenn man bedenkt, dass in der Jodstärke um so mehr Jod gefunden worden ist, je sorgfältiger sie untersucht wurde, so muss man geneigt sein, den hohen Zahlen am meisten Zutrauen zu schenken.

Wenn die oben erwähnte Annahme richtig ist, dass in der Jodstärke auf 4 Mol. Stärke 5 Atome Jod kommen, so enthält das Stärkemolekül weniger als 36 Kohlenstoffatome.

*) Die Substanz für Versuch 2 war aus Stärke erhalten, welche aus Jodstärke durch Reduction zurückgewonnen worden war; es ist dadurch bewiesen, dass die Stärkesubstanz durch die Ueberführung in Jodstärke nicht verändert wird.

Stärke von den drei Molekulargrößen $C_{36}H_{62}O_{31}$ (Naegeli), $C_{30}H_{50}O_{25}$ und $C_{24}H_{40}O_{20}$ würde zu Jodstärke von folgendem Jodgehalt führen:

| | | |
|--------------------------------|-----------------|----------------|
| $(C_{36}H_{62}O_{31}J)_4$, JH | würde enthalten | 13.81 pCt. Jod |
| $(C_{30}H_{50}O_{25}J)_4$, JH | » | » 16.38 » |
| $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4$, JH | » | » 19.67 » |

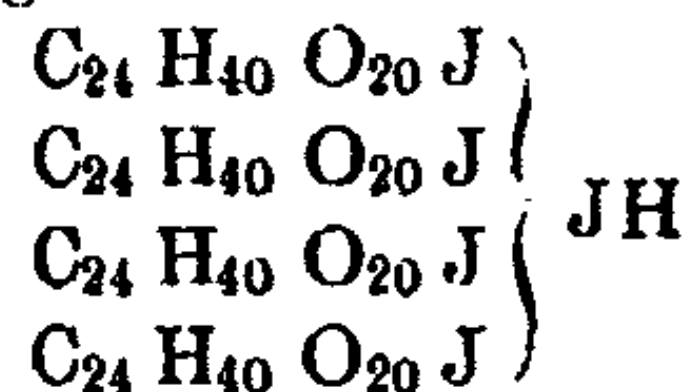
Wie man sieht, fallen die gefundenen Werthe zum Theil zusammen mit denjenigen, welche sich aus der Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ ableiten, zum Theil liegen sie in der Mitte zwischen diesen und den aus der Formel $C_{30}H_{50}O_{25}$ berechneten. Ist man daher der Ansicht, dass das Stärkemolekul ein Vielfaches des Ausdrucks $C_6H_{10}O_5$ darstellt, so muss man es für sehr wahrscheinlich halten, dass demselben die Formel $(C_6H_{10}O_5)_4 = C_{24}H_{40}O_{20}$ zukommt. Es ist eine für mich erfreuliche Thatsache, dass dies dieselbe Formel ist, welche Pfeiffer und Tollens¹⁾ auf Grund einer sehr sorgfältigen Analyse der Natriumverbindung aus der Stärke für wahrscheinlich halten. Soweit es mir möglich ist, den chemischen Charakter der Stärke zu übersehen, finde ich auch keine Thatsache, welche mit der Annahme einer solchen Molekulargröße im Widerspruch stünde und glaube vielmehr, dass die Schlussfolgerungen, welche zu einem erheblich umfangreicheren Molekul geführt haben, auf Voraussetzungen gegründet sind, deren Richtigkeit nicht ausser Zweifel steht.

Die Stärke, welche aus Jodstärke zurückgewonnen wurde, sollte lösliche Stärke sein; sie löste sich auch zum grössten Theil in heissem Wasser auf; stets aber wurde ein kleiner unlöslicher Rückstand beobachtet, welcher sich bedeutend grösser zeigte, wenn die Substanz getrocknet worden war.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

| | Theorie | | Versuch ²⁾ | |
|----------|---------|--------|-----------------------|------------|
| | | | I. | II. |
| C_{24} | 288 | 44.44 | 44.10 | 44.19 pCt. |
| H_{40} | 40 | 6.18 | 6.47 | 6.69 » |
| O_{20} | 320 | 49.38 | — | — » |
| | 648 | 100.00 | | |

Die Zusammensetzung



welche für die Jodstärke wahrscheinlich ist, entspricht annähernd den oben angeführten Werthen der Elementaranalyse:

¹⁾ Pfeiffer und Tollens, Liebig's Annalen 210, 289.

²⁾ Die zur Analyse verwendeten Substanzmengen gehörten verschiedener Darstellung an: für I wurde die Substanz im Vacuum, für II bei 120° getrocknet.

| | Theorie | | Versuch | | pCt. |
|------------------|-------------|---------------|---------|-------|------|
| | | | I. | II. | |
| C ₉₆ | 1152 | 35.68 | 36.14 | — | |
| H ₁₆₁ | 161 | 4.99 | 5.66 | — | › |
| J ₅ | 635 | 19.67 | — | 18.47 | › |
| O ₈₀ | 1280 | 39.66 | — | — | › |
| | <u>3228</u> | <u>100.00</u> | | | |

Die im Vacuum getrocknete Substanz scheint wasserfrei zu sein; sie besitzt zerrieben eine braune Farbe und wird, mit Wasser benetzt, dunkelblau; im blauen Zustande zeigt die Jodstärke trocken einen starken kupferfarbenen Oberflächenglanz.

Die Jodstärke enthält ein Wasserstoffatom, welches durch Metalle vertretbar ist. Man erhält die Metallverbindungen, wenn man bei der Bereitung der Jodstärke die freie Jodwasserstoffsäure durch Metalljodide ersetzt. Einige dieser Verbindungen sind in Wasser löslich, wie die Kalium- und die Natriumverbindung, andere ganz unlöslich, wie die Baryum- und die Zinkverbindung. Dass die Baryumverbindung die Zusammensetzung $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4$, Jba¹⁾ besitzt, wurde durch besondere Analyse höchst wahrscheinlich gemacht.

Ein Theil der gegenwärtigen Mittheilung ist in einer in der Zeitschrift für physiologische Chemie Band XI, Seite 306 erschienenen Abhandlung über die blaue Jodstärke und die blaue Jodcholsäure ausführlich besprochen worden.

Freiburg i. B., den 3. März 1887.

Laboratorium des Professor Baumann.

147. Frédéric Weil: Berichtigung.

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

In diesen Berichten (No. 1, Seite 59) hat Hr. Carl Friedheim meine volumetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in durch Salz- oder Schwefelsäure zerlegbaren Sulfiden einer Kritik unterzogen, welche ich erst heute widerlege und berichtige, da mir wegen verspäteter Zusendung dieser Berichte seine Abhandlung erst vor Kurzem bekannt wurde.

¹⁾ ba = 68.5.

Ich habe schon in den Comptes Rendus 102, 1487 bis 1489 erwähnt (Siehe auch diese Berichte XIX., Ref., S. 709), dass ich den entwickelten Schwefelwasserstoff anstatt in ammoniakalische Kupferlösung auch in eine überschüssige von mir modificirte titrirte Fehling'sche Kupferlösung (liqueur normale tartro-cuprosodique) leite und nachher den Rest des Kupfers in dieser kein Ammoniak enthaltenden Lösung nach meinem bekannten und bewährten Verfahren durch Titration mit Zinnchlorür bestimme. Viele Analysen von Blei- und Zinksulfiden (sowie auch Beleganalysen), welche die befriedigendsten Resultate lieferten, wurden von mir mit dieser Fehling'schen Lösung angestellt, weil solche in meinem Laboratorium stets vorrätig ist, da sie auch zu meiner Zuckerbestimmung¹⁾ dient. Sie enthält im Liter 10 g reines Kupfer. Zu deren Herstellung dienen:

39.3375 g reines, trockenes, krystallisirtes schwefelsaures Kupfer,
197.000 g reines Seignettesalz (Weinsaures Natrium-Kalium) und
125.000 g reines kaustisches Natriumhydrat.

Ich habe soeben ähnliches Analysenmaterial wie das von Hrn. Carl Friedheim angewendete, nämlich reinen krystallisirten Antimonglanz von Japan mittelst meines Verfahrens, (Anwendung angeführter Fehling'scher Lösung und Titration des Kupferrestes mittelst titrirter stark salzsaurer Zinnchlorürlösung) analysirt.

Es wurden gleichzeitig 3 Analysen, jede mit 0.500 g Antimonglanz von mir, meinem Assistenten, Hrn. Dreyfuss, und einem meiner Schüler Hrn. Deviolaine angestellt.

Andererseits wurde dieser Antimonglanz auf's Sorgfältigste nach der sehr genauen aber umständlichen und zeitraubenden gewichtsanalytischen Methode (Nach Fresenius, Quant. Analyse, 2. Band, 5. Lieferung, S. 540—541) auf Schwefel analysirt, welche einen Gehalt von 28.150 g pCt. Schwefel ergab.

Die Resultate nach meinem Verfahren waren:

| | Angewendete Substanzmenge (Antimonglanz) | Schwefelgehalt in pCt. (statt 28.15 pCt. nach Gewichtsanalyse) |
|---------------|---|---|
| 1. Weil | 0.500 g | 28.380 pCt. |
| 2. Dreyfuss | 0.500 g | 28.180 " |
| 3. Deviolaine | 0.500 g | 28.590 " |

Ausführung und Verlauf der Analyse.

Der abgewogene fein pulverisirte Antimonglanz wurde, in Filtrirpapier eingewickelt, schnell in den Gasentwicklungskolben, der 50 ccm

¹⁾ Revue Universelle des Mines, tomo XII, 2. Série pag. 204 bis 208.

reine Salzsäure enthielt und auf dem Sandbade erhitzt wurde, eingetragen. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wurde in 50 ccm (= 0.5 g Kupfer), der oben angegebenen modificirten Fehling'schen Lösung geleitet, welche in der Vorlage mit ungefähr 100 ccm destillirtem Wasser, in welchem noch 7—8 g kaustisches Natron gelöst waren, verdünnt wurde.

Die Destillation war nach 5 Minuten beendet. Die Temperatur stieg in den ersten Minuten kaum, in den letzten, während namentlich Salzsäure destillirte von 19 auf 35° C.

Der Inhalt der Vorlage wurde gleich nach Beendigung der Destillation in einen Messkolben filtrirt. Filtration und vollständiges Auswaschen des Schwefelkupfers mit kaltem Wasser dauerten nur wenige Minuten. Die filtrirte Lösung mit dem Waschwasser wurde auf 300 ccm gebracht.

Resultate.

I. Analyse Weil:

25 ccm dieser Lösung + ungefähr 60—70 ccm reiner Salzsäure erheischen 5.55 ccm Zinnchlorürlösung, deren Titre $12.2 = 0.04$ g Kupfer.

Also: 300 ccm = 66.6 ccm Zinnchlorür, 0.5 g Kupfer (= 50 ccm Kupferlösung) = 152.5 ccm Zinnchlorür, $152.5 - 66.6 = 85.9$ ccm Zinnchlorür = 0.2816 g präcipitirtes Kupfer aus 0.5 g Antimonglanz.

100 g Antimonglanz = 56.32 g Kupfer.

$56.32 \times 0.50393 = 28.38$ pCt. Schwefel.

II. Analyse Dreyfuss:

100 g Antimonglanz = 55.92 g präcipitirtes Kupfer.

= 28.18 pCt. Schwefel.

III. Analyse Deviolaine:

100 g Antimonglanz = 56.72 g präcipitirtes Kupfer.

= 28.59 pCt. Schwefel.

Schlussfolgerung.

Aus Obigen geht hervor, dass mein Verfahren immer genaue und übereinstimmende Resultate liefert und dass auch dessen Ausführung an Einfachheit, Schnelligkeit und Bequemlichkeit gar nichts zu wünschen übrig lässt.

Paris, den 6. März 1887.

Laboratoire Central de Chimie et de Métallurgie.

148. Alexander Saytzeff: Notiz über die Einwirkung von Jodäthyl und Jodallyl in Gegenwart von Zink auf Malonsäureäthylester.

(Eingegangen am 7. März: mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

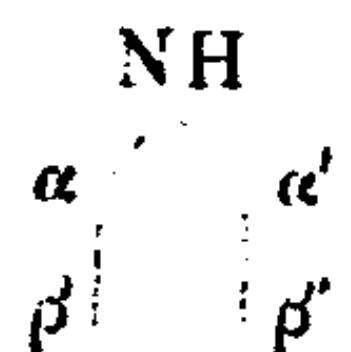
Die im 2. Hefte dieser Berichte, S. 203, aus dem Laboratorium von Prof. Rud. Fittig von C. Daimler mitgetheilte Notiz veranlasst mich zu berichten, dass in meinem Laboratorium die Herren Stud. W. Matwejeff und S. Schukowsky durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Malonsäureester Diäthylmalonsäureester und durch Reaction von Jodallyl und Zink auf denselben Aether Diallylmalonsäureester erhalten haben. Die Ausbeute an Aether entsprach in beiden Fällen beinahe den auf Grund der Theorie berechneten Mengen. Eine ausführliche Mittheilung über die hier erwähnten Untersuchungen wird in einiger Zeit veröffentlicht werden.

Kasan, den 26. Februar 1887.

149. G. Ciamician und P. Silber: Versuche zur Ortsbestimmung in der Pyrrolreihe.

(Eingegangen am 14. März: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir in einer Mittheilung¹⁾ die Constitution einiger bisubstituirtten Derivate des Pyrrols zu bestimmen versucht. Es gelang uns zu beweisen, dass im C-Diacetylpyrrol, in der C-Acetylcarbopyrrolsäure und ihren Abkömmlingen die beiden Radicale symmetrisch zum Stickstoff gelagert sind. Um endgültig die Constitution dieser Körper festzustellen, bleibt die Frage jedoch noch zu entscheiden übrig, ob diesen Verbindungen die Stellung $\alpha\alpha'$ oder $\beta\beta'$ zukomme.



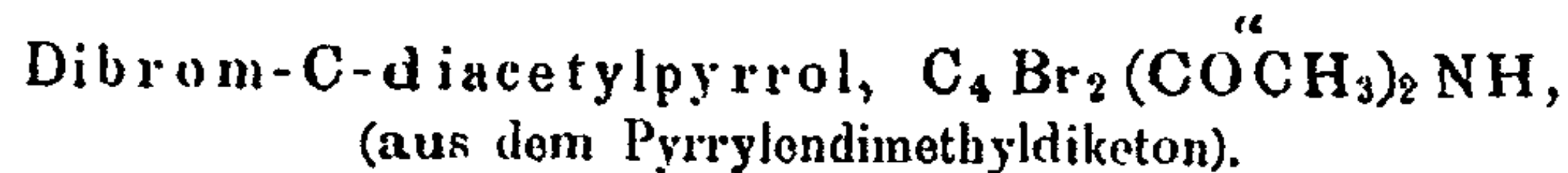
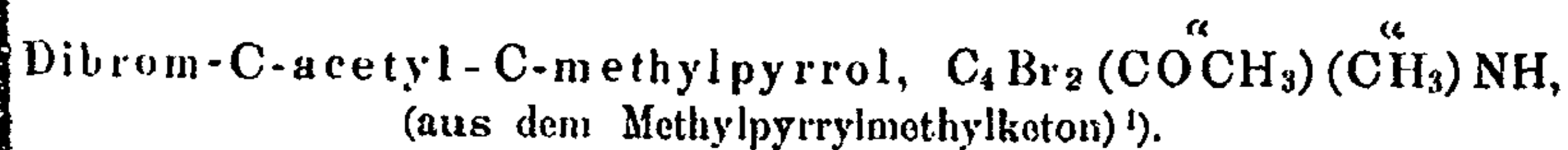
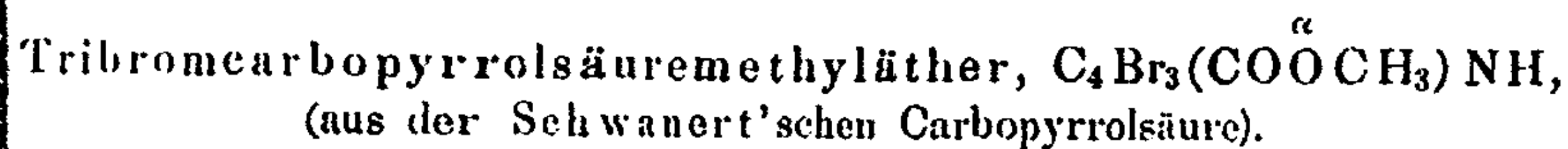
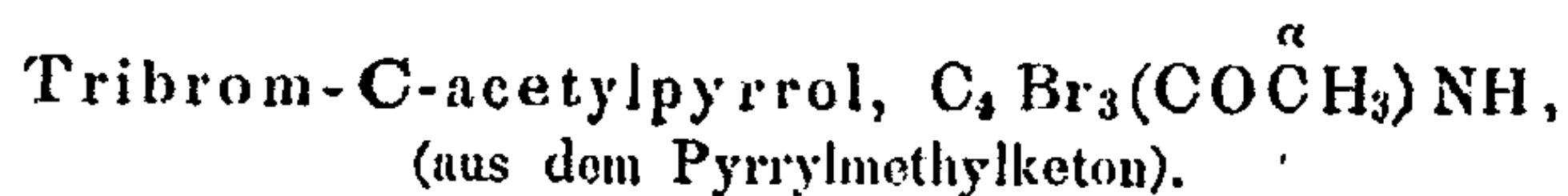
Schon in unserer früheren Mittheilung haben wir bemerkt, dass die Stellung $\alpha\alpha'$ die grössere Wahrscheinlichkeit habe, da die Schwanert'sche Carbopyrrolsäure wahrscheinlich der α -Reihe an-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1956.

gehört; unsern damals immerhin ungenügenden Beweis glauben wir durch nachstehende Versuche besser führen zu können.

Es ist bekannt, dass das Pyrrol und seine Abkömmlinge durch Einwirkung der Halogene in alkalischer Lösung sich leicht in Halogen-derivate des Maleinimids verwandelt. Wir haben nun gefunden, dass viele bromirte Derivate des Pyrrols auch bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibrommaleinimid geben. Wenn man annimmt, dass bei diesen Oxydationen, die leicht bei niederer Temperatur statthaben, keine Umlagerungen eintreten, so ist es klar, dass man Dibrommaleinimid nur aus solchen Körpern erhalten können, die die beiden Bromatome in der Stellung β enthalten; mit anderen Worten jene Abkömmlinge des Pyrrols, die nach vollständiger Bromirung bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibrommaleinimid geben, gehören der Reihe α an.

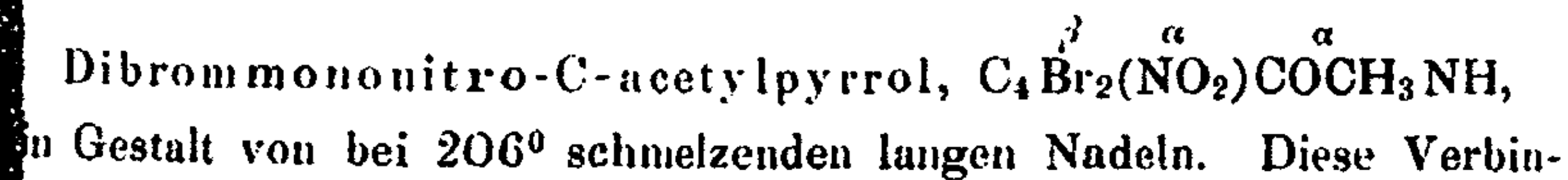
Durch Einwirkung der Salpetersäure haben wir bisher aus folgenden Körpern Dibrommaleinimid erhalten können.



Alle diese Körper enthalten also die Acetyl-, Methyl- oder Carboxylgruppe in der α -Stellung.

Beim Pyrrolendimethyldiketon haben wir die Umwandlung in Dibrommaleinimid in allen ihren Phasen verfolgen können.

Löst man das bromirte Pyrrolendimethyldiketon in rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) und erhitzt auf dem Wasserbade, so erhält man sogleich Dibrommaleinimid, lässt man dagegen die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so bekommt man beim Fällen mit Wasser ein



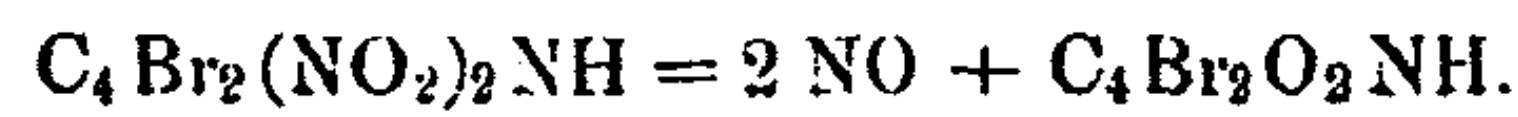
¹⁾ Diese Berichte XIX, 1403.

dung, bei -18° in einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst, giebt beim Fällen mit Wasser

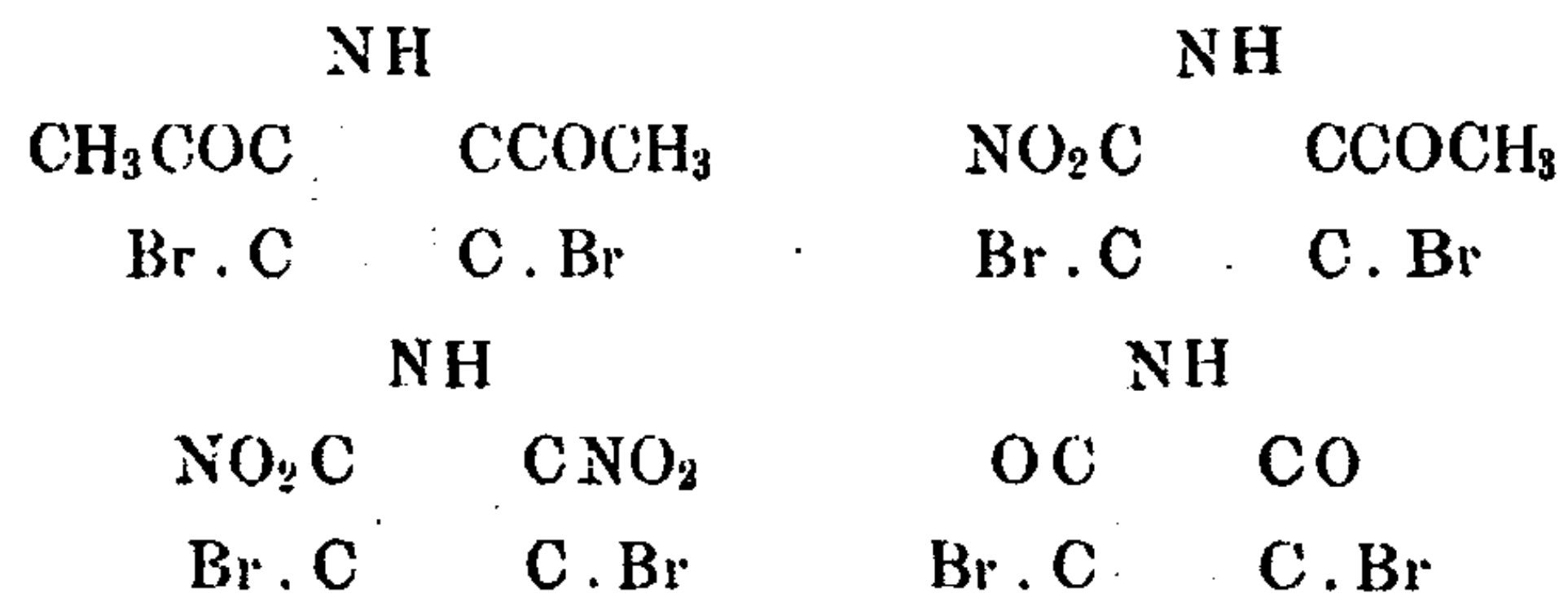
Dibromdinitropyrrol, $C_4Br_2(NO_2)_2NH$, während letzteres bei gewöhnlicher Temperatur sich in Dibrommaleinimid umwandelt.

Diese Reihe von aufeinanderfolgenden Reactionen lässt sich nur erklären unter der Annahme der directen Substitution der Acetylgruppe durch die Nitrogruppe.

Die glatte Umwandlung des Dibromdinitropyrrols in Dibrommaleinimid könnte wohl nach folgender Gleichung statthaben:



Nachstehende Formeln geben ein übersichtliches Bild der beschriebenen Reactionen:



Eine genauere Beschreibung dieser angedeuteten Reactionen werden wir folgen lassen, sowie wir unsere Studien in dieser Richtung beendigt haben werden.

In Folge der oben erwähnten Versuche werden wir die Constitution verschiedener Pyrrolderivate zu bestimmen versuchen; zu dem Zweck haben wir unser Augenmerk auch auf die von uns in letzter Zeit beschriebenen Nitroverbindungen gerichtet. Durch Bromiren derselben hoffen wir die Stellung der Nitrogruppe bestimmen zu können. Zum Schluss wollen wir noch hinzufügen, dass man auch Nitroverbindungen aus dem Tetrabrom- und Tetrajodpyrrol bei Behandlung mit salpetriger Säure erhält.

Roma, Istituto chimico, 5. März 1887.

150. G. Behla: Ueber substituirte Anthracen- γ -carbonsäuren und über das Verhalten des Phosgens gegen Anthracenbihydrür. [Zweite Mittheilung]¹⁾.

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

Gewinnung von γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure aus Anthracen und Phosgen.

Zur Darstellung von γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure erhitzt man 3 g Anthracen mit 5–6 g Phosgen im starkwandigen Einschussrohr 6–7 Stunden auf 240–250^o²⁾, kocht das Reactionsproduct mit Soda-lösung aus, fällt das Filtrat mit Salzsäure, trocknet den Niederschlag bei 100^o und treunt die Chloranthracencarbonsäure von der Anthracen-carbonsäure durch fractionirtes Krystallisiren aus Benzol, worin letztere leichter löslich ist.

Elementaranalyse:

| | Ber. für C ₁₄ H ₈ ClCO ₂ H | Gefunden |
|----|---|------------|
| C | 70.17 | 70.18 pCt. |
| H | 3.58 | 3.92 » |
| Cl | 13.84 | 13.88 » |

γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure krystallisirt aus Benzol in langen, grüngelben, glänzenden Nadeln, die sich zu kugeligen Flocken vereinigen und beim Trocknen verfilzen. Sie löst sich in Holzgeist, Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Nitrobenzol, schwer in Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff. Wasser und Ligroin nehmen sie nur in ganz geringer Menge auf. Ihre Lösungen fluoresciren blau. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und schmeckt intensiv bitter. Erwärmt man die Säure zwischen zwei Uhrgläsern im Oelbad, so beginnt sie bei 155^o sich zu verflüchtigen. Das bei 155–220^o gewonnene Sublimat bildete lange Nadeln von grünlicher Farbe und schmolz wie die krystallisirte Säure bei 258–259^o. Wird die γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure im Capillarrohr bis zum Schmelzpunkt erhitzt, so bemerkt man eine Entwicklung von Gasbläschen. Die Verbindung zerfällt bei dieser Temperatur in Kohlensäure und Monochloranthracen.

Wie durch Chromsäure wird die γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure auch durch Kaliumpermanganat sowie durch verdünnte Salpetersäure

¹⁾ I. Mittheilung diese Berichte XVIII, 3169. Vergl. auch G. Behla, Inaugural-Dissertation Freiburg i. Br. 1887.

²⁾ Anmerkung. Zum Erhitzen der Röhren bediente ich mich anfangs eines gewöhnlichen Schiessofens; da indess in solchem Luftbad die Qualität des Reactionsproductes in den oberen und unteren Röhren sehr verschieden ausfällt, so brachte ich später einen Ofen in Anwendung, bei dem die sogenannten Kammern in einem Paraffinbad erhitzt werden.

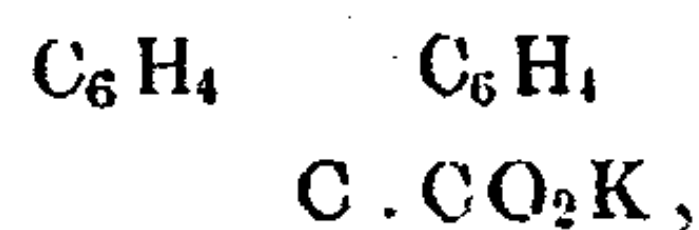
zu Anthrachinon oxydirt. Rauchende wie abgeblasene Salpetersäure vom Volumgewicht 1.5 löst sie unter stürmischer Gasentbindung. Das durch Wasser ausgefällte Nitroproduct löste sich nicht mehr in Soda, konnte nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden und begann schon gegen 65° nitröse Gase zu entwickeln.

Warme concentrirte Schwefelsäure löst Chloranthracencarbonsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die Lösung ist von violetter Farbe und fluorescirt blau. In rauchender Schwefelsäure löst sich die Verbindung zu einer rothgelben Flüssigkeit, die grün fluorescirt. Dabei entsteht ein wasserlösliches Sulfoderivat, welches in langen, gelben Nadeln krystallisirt. Nach dem näher untersuchten Verhalten der Anthracen- γ -carbonsäure gegen rauchende Schwefelsäure ist dasselbe wahrscheinlich γ -Chloranthracen- γ -carbendisulfosäure.

Gegen schmelzendes Kali verhält sich γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure sehr beständig. Alkoholisches Kali reducirt sie bei 160—170° zu Anthracencarbonsäure.

Chloranthracencarbonsäure ist eine starke Säure, welche die Carbonate der Alkalien, der Erdalkalien und der Schwermetalle unter Aufbrausen zersetzt und Salze liefert, die in Wasser wie in Weingeist schwer löslich sind. Die concentrirten Salzlösungen sind gelblich gefärbt; die verdünnten fluoresciren blau und zwar stärker, als die der anthracen- γ -carbonsauren Verbindungen.

γ -Chloranthracen-carbonsaures Kalium,

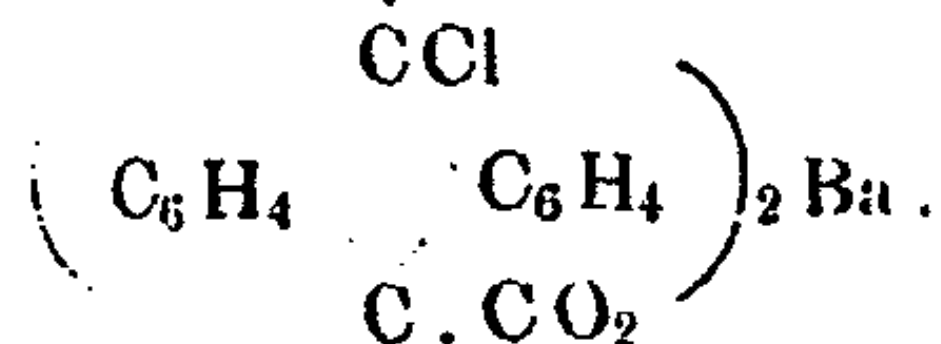


wurde erhalten durch Erwärmen einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung mit überschüssiger Säure. Beim Einengen des Filtrats schieden sich Flocken von sehr feinen, gelben Nadeln aus.

Kaliumbestimmung:

| | |
|---|------------|
| Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClCO}_2\text{K}$ | Gefunden |
| K 13.27 | 12.91 pCt. |

γ -Chloranthracen- γ -carbonsaures Baryum,

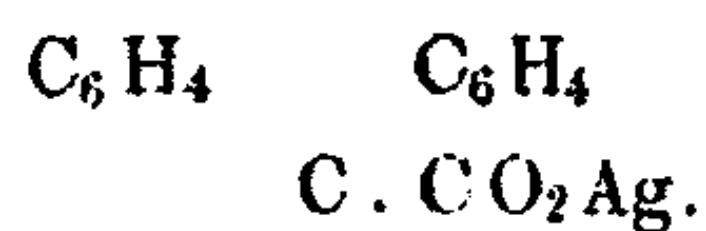


Durch Erhitzen der Säure mit Wasser und überschüssigem Baryumcarbonat gewonnen, krystallisirt aus Wasser in derben, glänzenden, gelblichen Prismen, aus Weingeist in Nadeln.

Baryumbestimmung:

| | |
|--|------------|
| Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClCO}_2)_2\text{Ba}$ | Gefunden |
| Ba 21.14 | 20.99 pCt. |

γ -Chloranthracen- γ -carbonsaures Silber,
 CCl

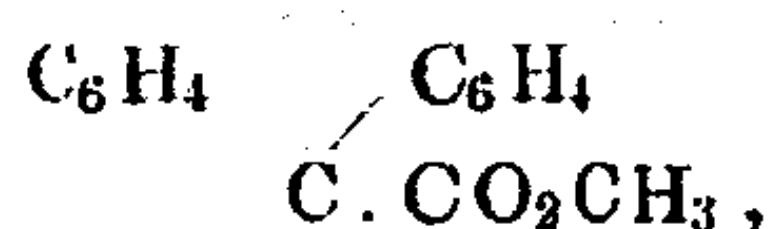


Diese Verbindung fällt aus der heissen, wässrigen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat in hellgelben, mikroskopischen Prismen aus.

Silberbestimmung:

| | |
|--|------------|
| Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClCO}_2\text{Ag}$ | Gefunden |
| Ag 29.70 | 29.84 pCt. |

γ -Chloranthracen- γ -carbonsäuremethylester,
 CCl



entsteht durch Digestion des trocknen Silbersalzes mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei 100°.

Man erwärmt die Reaktionsmasse mit Alkohol, dampft das Filtrat ein, zieht den Rückstand behufs Entfernung von regenerirter Säure mit Sodalösung aus und reinigt das Product durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin.

γ -Chloranthracen- γ -carbonsäuremethylester krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, die sich rosettenförmig gruppiren; aus mit etwas Aethyläther versetzter, concentrirter Ligroinlösung schießt er in grossen sechseckigen Tafeln an. Die Verbindung schmilzt bei 123°, destillirt bei höherer Temperatur, ist unlöslich in Wasser und löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig mit blauer Fluorescenz.

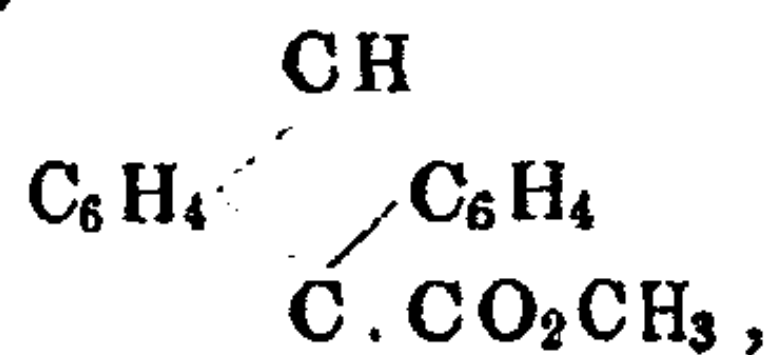
Kohlenwasserstoffbestimmung:

| | |
|---|------------|
| Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ | Gefunden |
| C 70.98 | 70.80 pCt. |
| H 3.69 | 4.19 » |

Beim Durchleiten von Salzsäuregas durch die Lösung der γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure in Methylalkohol wurde der Ester nicht gebildet.

Zum Vergleich wurde auch der noch nicht untersuchte Methylester der Anthracen- γ -carbonsäure dargestellt.

Anthracen- γ -carbonsäuremethylester,



bildet gelbliche Prismen oder rhombische Tafeln, die bei 111° schmelzen und bei höherer Temperatur destilliren. Gegen Lösungsmittel verhält er sich wie der gechlorte Ester.

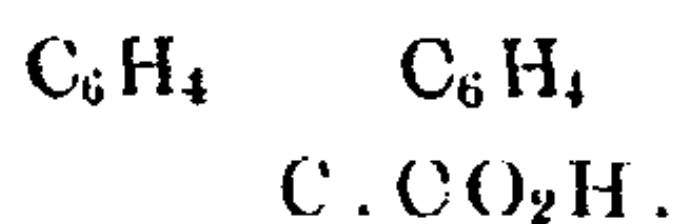
Mit alkoholischem Ammoniak 4 Stunden auf 150° erhitzt wurde er noch nicht in das Amid umgesetzt.

Elementaranalyse:

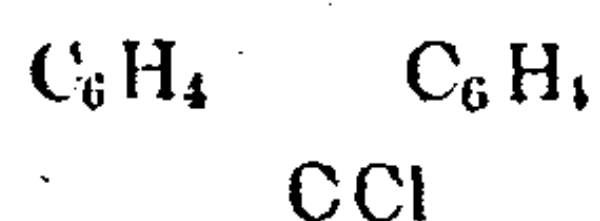
| | Ber. für C ₁₆ H ₁₂ O ₂ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 81.36 | 81.17 pCt. |
| H | 5.36 | 5.55 „ |

Verhalten der Anthracen- γ -carbonsäure gegen Chlor, Brom und Jod.

I. γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure,
CCl



Dichloranthracen,
CCl



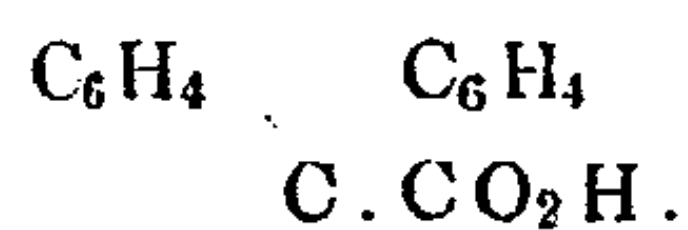
Leitet man in eine Chloroformlösung der Anthracen- γ -carbonsäure relativ ein Molekül trockenes Chlor, entwickelt aus der berechneten Menge Kochsalz und einem Ueberschuss von Braunstein- und Schwefelsäure, so wird ein aus grüngelben Nadeln bestehender Niederschlag erhalten. Derselbe löst sich in Soda, giebt beim Erhitzen mit Kupferoxyd die Chlorreaction, schmilzt bei 258—259° unter Gasentwicklung und liefert, mit Chromsäure oxydirt, chlorfreies Anthrachinon.

Wie zu erwarten war, kann also auch auf vorstehende Weise γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure gewonnen werden.

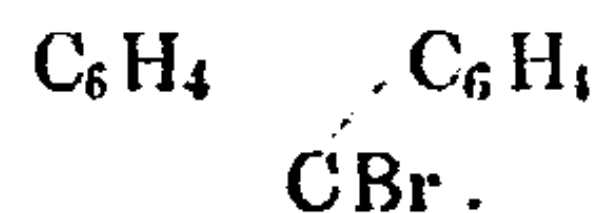
Lässt man bei dem angeführten Versuch sogleich noch ein zweites Molekül Chlor einwirken, so geht die gefällte Chloranthracencarbonsäure wieder in Lösung und beim Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt ein Product, das in Alkali unlöslich ist. Wird dasselbe aus Alkohol umkrystallisirt, so schmilzt es bei 209° und besitzt auch alle übrigen für Dichloranthracen angegebenen Eigenschaften.

II. γ -Bromanthracen- γ -carbonsäure.

CBr



Dibromanthracen,
CBr



Wie das Chlor vermag auch das Brom das an der Mittelkohlenstoffgruppe noch vorhandene Wasserstoffatom der Anthracen- γ -carbonsäure zu substituiren.

Zur Darstellung von γ -Bromanthracen- γ -carbonsäure wird eine Eisessiglösung der Anthracen- γ -carbonsäure langsam mit der berechneten Menge Brom versetzt. Gegen Ende des Versuches scheidet sich das Bromproduct zum grössten Theil in Nadeln aus. Nach Zusatz des Broms verdünnt man mit Wasser, erwärmt den abfiltrirten Niederschlag mit Sodalösung, trennt zugleich gebildetes Dibromanthracen ab und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Die getrocknete Rohsäure wird zunächst aus Benzol, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

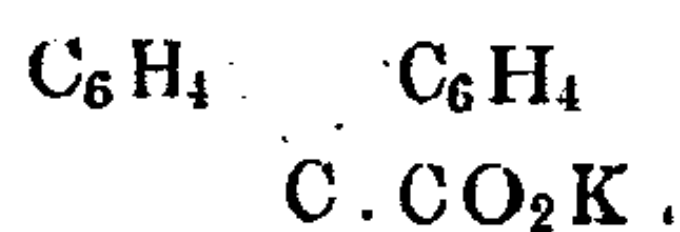
Elementaranalyse:

| | Ber. für $C_{15}H_9BrO_2$ | Gefunden |
|----|---------------------------|------------|
| C | 59.80 | 60.41 pCt. |
| H | 2.99 | 3.41 » |
| Br | 26.57 | 26.09 » |

Die gebromte Anthracen- γ -carbonsäure krystallisirt in langen, grüngelben, glänzenden Nadeln, sublimirt in derselben Form schon gegen 160° und schmilzt bei 266° unter Gasentwicklung. In Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Sie löst sich in Aether, Alkohol, Eisessig, äusserst schwer in Benzol. Die Lösungen fluoresciren blau. Bei ihrem Schmelzpunkt spaltet sich die Verbindung in Kohlensäure und Monobromanthracen. In rauchender Schwefelsäure löst sich γ -Bromanthracen- γ -carbonsäure mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Nach dem Verhalten der Anthracen- γ -carbonsäure gegen rauchende Schwefelsäure ist das hierbei entstehende, wasserlösliche, in langen, gelben Nadeln krystallisirende Sulfoderivat wahrscheinlich γ -Bromanthracen- γ -carbendisulfosäure.

Carbonaten gegenüber ist die Bromanthracencarbonsäure eine starke Säure. Ich habe das Kalium-, Baryum- und Silbersalz dargestellt. Die Verbindungen wurden in derselben Weise gewonnen wie die Salze der Chloranthracencarbonsäure.

γ -Bromanthracen- γ -carbonsaures Kalium,
CBr

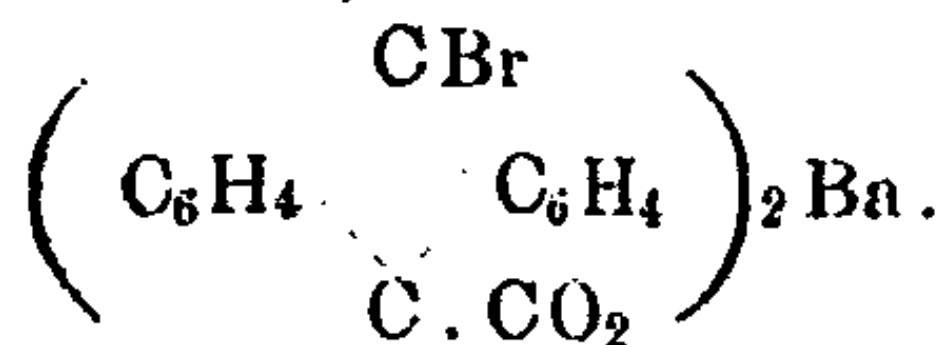


Lange, sehr feine gelbe Nadeln.

Kaliumbestimmung:

| | Ber. für $C_{14}H_8BrCO_2K$ | Gefunden |
|---|-----------------------------|------------|
| K | 11.53 | 11.76 pCt. |

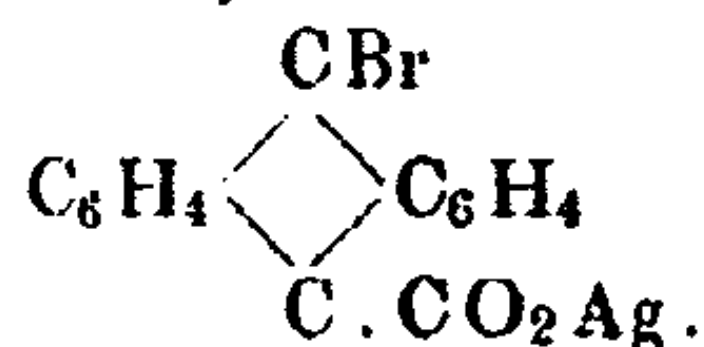
γ -Bromanthracen- γ -carbonsaures Baryum,



Glänzende, gelbliche Nadeln.

| | Ber. für $(C_{14}H_8BrCO_2)_2Ba$ | Gefunden |
|----|----------------------------------|------------|
| Ba | 18.59 | 18.70 pCt. |

7-Bromantracen-7-carbonsaures Silber,



Mikroskopische, hellgelbe Prismen.

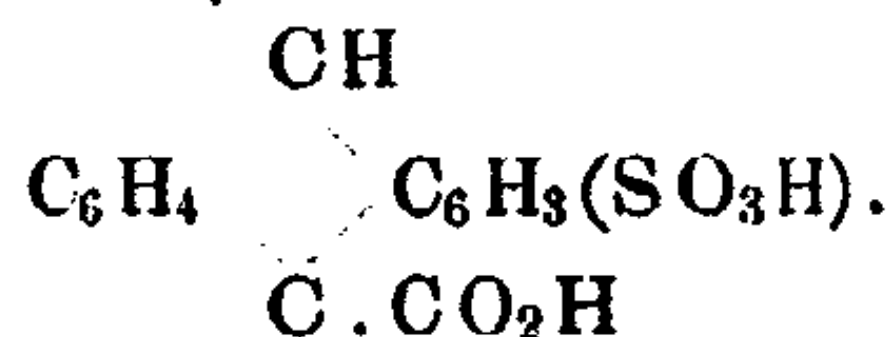
| | |
|--|------------|
| Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BrCO}_2\text{Ag}$ | Gefunden |
| Ag 26.47 | 26.31 pCt. |

Wird zum Bromiren der Anthracen-7-carbonsäure ein grosser Ueberschuss von Brom angewendet, so bildet sich ein Bromproduct, welches von Alkali nicht aufgenommen wird. Dasselbe wurde mit Dibromantracen identificirt.

Der Versuch, Anthracen-7-carbonsäure in alkoholischer Lösung durch Erwärmen mit Jod und Quecksilberoxyd zu jodiren, führte nicht zum Ziel.

Anthracen-7-carbonsäure und Schwefelsäure.

I. Anthracen-7-carbonmonosulfosäure,



In concentrirte Schwefelsäure eingetragen löst sich Anthracen-7-carbonsäure mit gelber Farbe. Wird diese Lösung alsbald verdünnt, so fällt die Verbindung fast unverändert wieder aus; lässt man indess die Schwefelsäure längere Zeit einwirken, so färbt sich die Lösung braun und liefert auf Zusatz von wenig Wasser einen grünlichen Niederschlag, der durch weitere Verdünnung wieder in Lösung geht. Das entstandene Derivat ist wesentlich Anthracen-7-carbonmonosulfosäure.

Um diese Verbindung zu gewinnen, stellte ich zunächst ihr Baryumsalz dar. Hierzu wurde je 1 g auf's feinste gepulverte Anthracen-7-carbonsäure in kleinen Portionen in 10 g kalt gehaltene concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Lösung 12 Stunden auf Eis stehen gelassen.¹⁾ Alsdann goss ich in Wasser, filtrirte unangegriffene Anthracen-7-carbonsäure ab, sättigte das braune Filtrat, nachdem schweflige Säure verjagt war, mit Baryumcarbonat und verdampfte nach dem Filtriren zur Trockne.

Das so gewonnene Baryumsalz ist von bräunlicher Farbe, löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt in mikroskopischen, gelblichen Prismen. Fällt man die Verbindung aus der wässrigen Lösung mit Alkohol, so stellt sie einen gelatinösen, weissen Nieder-

¹⁾ Der Geruch der Lösung nach schwefliger Säure liess erkennen, dass auch bei niedriger Reactionstemperatur Oxydation nicht ganz zu vermeiden ist.

schlag dar, der sich jedoch an der Luft in kurzer Zeit bräunt. Die Lösung des Salzes fluorescirt prachtvoll blau.

Da das Salz schlecht krystallisirt, wurde es zur Baryumbestimmung so verwendet, wie es durch Eindampfen seiner Lösung erhalten wurde.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $C_{14}H_8 \begin{matrix} CO_2 \\ SO_3 \end{matrix} Ba$ | Gefunden |
| Ba 31.35 | 30,07 pCt. |

Das Deficit, welches die Analyse aufweist, erklärt sich aus einem Gehalt an anthrachinonsulfonsaurem Salz, das nur 19 pCt. Baryum enthält. Die Gegenwart dieser Verbindung ergab sich aus dem Verhalten des Präparats beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge: es entstand eine rothe Lösung durch Bildung von oxanthranolsulfonsaurem Salz.

Aus der wässrigen Lösung des Baryumsalzes gewann ich die gesuchte freie Säure durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats.

Anthracen- γ -carbonmonosulfosäure krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, schwach gelblichen Prismen, die bei 360° noch nicht schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser wie in Alkohol leicht löslich, in Aether und in Benzol unlöslich. Ihre wässrige Lösung fluorescirt stark blau, in Uebereinstimmung mit der Beobachtung Liebermann's, dass alle diejenigen Anthracenderivate in Lösung fluoresciren, bei denen die Mittelkohlenstoffgruppe die Constitution $\begin{matrix} CM \\ CM \end{matrix}$ besitzt (wo M ein einwerthiges Element oder ein einwerthiges Radical bedeutet), während die Derivate des Anthrachinons keine Fluorescenz zeigen.

II. Anthracen- γ -carbendisulfosäure, $C_{14}H_7CO_2H(SO_3H)_2$.

Rauchende Schwefelsäure löst Anthracen- γ -carbonsäure mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Wenig Wasser fällt aus dieser Lösung ein gelbes, wasserlösliches Product, welches Anthracen- γ -carbendisulfosäure ist.

Zur Darstellung des Baryumsalzes dieser Sulfosäure trug ich je 1 g gepulverte Anthracen- γ -carbonsäure in 5 g kalt gehaltene, rauchende Schwefelsäure langsam ein, goss darauf in Wasser, filtrirte, erhitze zum Kochen, neutralisirte mit Baryumcarbonat und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade ein.

So gewonnen bildet anthracen- γ -carbendisulfosaures Baryum ein deutlich krystallinisches Pulver von schwefelgelber Farbe. Im Gegensatz zum anthracen- γ -carbonmonosulfosauren Baryum ist dasselbe in

Wasser sehr schwer löslich und seine Lösung fluorescirt nur schwach grünlich.

Baryumbestimmung:

| | |
|--|------------|
| Ber. für $(C_{14}H_7 \begin{smallmatrix} CO_2 \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix})_2 Ba_3$ | Gefunden |
| Ba 35.15 | 34.20 pCt. |

Durch Zersetzung des Baryumsalzes mittelst Schwefelsäure erhielt ich die freie Sulfosäure.

Anthracen- γ -carbendisulfosäure bildet aus Alkohol gelbe Prismen, schmilzt noch nicht bei 360° und wird von Wasser wie von Alkohol leicht, von Aether und von Benzol jedoch nicht aufgenommen. An ihrer wässrigen Lösung ist eine Fluorescenz kaum bemerkbar, die Lösung in Schwefelsäure dagegen fluorescirt stark gelbgrün.

Verhalten des Phosgens gegen Anthracenbihydrür.

Es hatte Interesse zu untersuchen, in welcher Weise die Chlorkohlenoxydreaction beim ersten Wasserstoffadditionsproduct des Anthracens verläuft.

Ich habe das Anthracenbihydrür nach der Methode von Liebermann und Topf¹⁾ durch Reduction von Anthrachinon mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellt und erhitzt.

I. 0.5 g Anthracenbihydrür mit 3.0 g Phosgen

a) auf 200° 4 Stunden.

b) auf 200° 4 Stunden und auf 240° 4 Stunden.

II. 0.5 g Anthracenbihydrür mit 3.0 g Chlorameisensäuremethyläther auf 200° 4 Stunden.

Bei Versuch I a) entstand kein Säurechlorid; der Röhreninhalt sublimirte jedoch nicht mehr in Nadeln, sondern in Tafeln, und der Schmelzpunkt war von 106° auf 202° gestiegen. Es war also Anthracen regenerirt worden. In Uebereinstimmung hiermit wurde auch bei Versuch I b) das Chlorid der Anthracencarbonsäure und das der Chloranthracencarbonsäure gebildet.

Durch Chlorameisensäuremethyläther war das Anthracenbihydrür nicht verändert worden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 5.

151. J. M. Crafts: Ueber die Correctionen der Siedepunkttemperaturen bei wechselndem Barometerstand.

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

In der letzten Nummer der vorjährigen Berichte, pag. 3100, veröffentlicht Hr. Kahlbaum eine allgemeine Correctionstabelle für Siedepunkte, fassend auf seine eigenen Beobachtungen.

Er hat für Aethyläther und Isovaleriansäure die Siedepunkte nur bei gewöhnlichem atmosphärischem Druck bestimmt (720—750 mm) und daraus geschlossen, dass für gleiche Barometerdifferenzen auch die Unterschiede der Siedetemperaturen die nämlichen seien und zwar sowohl für diese beiden Körper, als auch für das Wasser, überhaupt für alle Körper, deren Siedepunkte zwischen 30° und 180° liegen.

Er fügt dann bei: »Mit Ausnahme der Siedepunkte des Wassers, die von Herrn General Broch nach den Messungen von Herrn Regnault berechnet worden sind, kenne ich keine genauen Bestimmungen für regelmässige Druckintervalle.«

Ich habe eine solche Tabelle für das Naphtalin und das Benzophenon veröffentlicht,¹⁾ Substanzen, die in ausnahmsweise grosser Reinheit leicht erhalten werden können und gerade aus diesem Grunde dazu dienen können, um alle thermometrischen Angaben zu controlliren. Man kennt gleicherweise die Dampfspannungen noch vieler anderer Körper, aus welchen sich die in Frage stehenden Correctionen leicht berechnen lassen. — Wenn man nun, um nicht die Methode Kahlbaum's anzuwenden, den Druck variiren lässt, um in den Siedepunkttemperaturen Unterschiede zu erhalten von 15°—30°, so kann man die wahre Form der Kurve, welche die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur ausdrückt, leicht aufstellen und eine Function ableiten $\frac{dt}{dp}$, welche sich auch auf kleine Barometervariationen anwenden lässt.

Diese Kurven sind schon von einigen Autoren studirt worden, sowohl für einige Kohlenwasserstoffe und ihre Chlor- und Bromderivate, als auch für Methyl- und Aethylalkohol, für gewöhnlichen Aether, ferner für Anilin und besonders auch für Säuren und deren Aether.

Beispiele jeder dieser Kategorien finden sich in nachstehender Tabelle zusammengestellt, mit Ausnahme der Säuren; ich habe mich nun noch damit beschäftigt, diese Untersuchungen auf Phenole, Sulfone, Chinone und Säureanhydride auszudehnen.

Das Aceton war, als Regnault seine Arbeiten ausführte, noch ein etwas seltener Körper, und das Product, über das er verfügte,

¹⁾ Bull. de la Soc. chim. 1883, pag. 282.

American. Chem. Journ., Vol. 5, pag. 307.

war möglicherweise unrein; so viel ist gewiss, dass die Kurve, die er dafür angiebt, gegen 800 mm Druck starke Unregelmässigkeiten zeigt. Aus diesem Grunde habe ich mich bemüssigt gefunden, die Bestimmungen zu wiederholen in den Druckgrenzen von 640—922 mm mit einem von Herrn Silva dargestellten sehr reinen Aceton und fand ein ganz normales Resultat.

Ich habe im Ferneren noch Benzophenon zugefügt und die Reihe der Kohlenwasserstoffe noch vervollständigt durch Hinzufügen der Beobachtungen für das Naphtalin und noch anderer hoch siedender Kohlenwasserstoffe.

Die einzige Säure, die ich studirt habe, die Benzoësäure, hat mir eine unregelmässige Kurve gegeben; übrigens ist bekannt, dass auch andere Säuren in dieser Beziehung sich durch Unregelmässigkeiten auszeichnen. Dieser Gegenstand bietet in der That einige specielle Schwierigkeiten, die zu lösen sich neuerdings einige Autoren und besonders die Herren Ramsay und Young auferlegt haben. Ich habe in dieser Tabelle die Correctionen für diese Säure nicht angegeben, indem ich es gern diesen Herren überlasse, ihre Betrachtungen darüber anzustellen.

Die Tafel enthält also die Correctionen nur für eine kleine Anzahl Körper, die jedoch in den verschiedenen erwähnten Klassen gewählt sind. Die beiden letzten horizontalen Linien geben bei gleichem Druck die charakteristischen Ziffern jeder Klasse an, welche dienen können, um die Correctionen für jeden andern Körper herzuleiten nach einer einzigen Siedepunktsbestimmung bei irgend einem Barometerstand.

Die Linie F der Tabelle giebt die Siedepunktvariationen, die einem Druckunterschied von 50 mm entsprechen, d. h. 720—770, getheilt durch die absolute Siedetemperatur bei 760 mm.

Die Linie H giebt den Quotienten des oben stehenden Bruches an. Man bedient sich dieser Zahlen auf folgende Weise, um Correctionen für andre Körper zu erhalten:

Man bestimmt den Siedepunkt irgend eines Körpers, corrigirt denselben annäherungsweise nach dem Normaldruck, fügt zur Temperatur 273 zu, um die absolute Temperatur zu erhalten. Indem man nun die für jede Körperklasse charakteristische Zahl H mit dieser absoluten Siedetemperatur multiplicirt, erhält man die Totalcorrection für einen Barometerwechsel von 50 mm.

Die Namen der Beobachter sind bezeichnet mit R = Regnault, R + Y = Ramsay und Young, C = Crafts.

Andere Autoren haben sich noch mit den Säuren und ihren Aethern befasst, und wenn ich dieselben hier nicht aufführe, geschieht es ausschliesslich, weil diese Zusammenstellung nicht Ansprüche auf Vollständigkeit machen will, sondern lediglich nur dazu bestimmt ist, in jeder der andern Körperklassen Repräsentanten zu haben, deren

Siedepunkte möglichst weit auseinander liegen, um als Vergleichspunkte zu dienen zum vollständigen Studium der betreffenden Klasse.

Sucht man eine genaue Formel aufzustellen, welche der Beziehung zwischen allen Drucken und den betreffenden Siedepunktstemperaturen Ausdruck giebt, so findet man schon zahlreiche Versuche von den verschiedensten Beobachtern.

Diejenige Kahlbaum's ist nichts anderes als das Dalton'sche Gesetz, welches sagt, dass alle Flüssigkeiten die gleichen Dampfspannungen ausüben bei gleichen Temperaturabständen von ihren Siedepunkten.

Watt's Dictionär, III. Band, pag. 94, fügt bei, dass dieses Gesetz, obwohl ungenau, dennoch dazu dienen könne, die Temperaturänderungen nach den betreffenden Variationen des Barometers in den gewöhnlichen Grenzen zu bestimmen, indem man für alle Körper die gleiche Correctur anwende wie für das Wasser.

(Siehe folgende Tabellen auf Seite 712 und 713.)

Die mächtige Einbildungskraft Dalton's und die Richtigkeit seines Gesichtspunktes haben ihn dennoch zu seinen grossen Entdeckungen geführt ungeachtet seiner Ungeschicklichkeit als Experimentator. Zuweilen sind seine Beobachtungsfehler aus einem glücklichen Zufall ihm zu Hülfe gekommen und haben andere begangene Irrthümer ausgeglichen.¹⁾ In unserem Fall ist dieses zwar nicht eingetroffen, denn die Correctionen, welche man für Wasserdampf anwenden kann, passen nur für eine sehr begrenzte Körperreihe, und die Beobachtungen Kahlbaum's genügen nicht, um das Dalton'sche Gesetz zu befestigen, nicht einmal für Temperaturen unter 180°. Zu bemerken ist, dass wahrscheinlich unter den Säuren sich eine gewisse Anzahl findet, auf welche das Gesetz Dalton's Anwendung finden könnte. Ich habe dieselben aber hier ganz weggelassen.

Die unter H aufgeführten Zahlen erweisen, dass für gleichen Barometerwechsel die Temperaturwechsel fast mit den absoluten Temperaturen proportional sind und nicht gleich sind denjenigen des Wassers, wie Dalton es voraussetzt. Diese Beziehung tritt erst recht hervor, wenn man diese Beobachtungen ausdehnt auf eine grosse Anzahl sehr hoch und niedrig siedender Körper.

Für die gewöhnlichen Laboratoriumsarbeiten genügt diese Tabelle, um die Correctionen nach einer einzigen Siedepunktsbestimmung zu berechnen.

Macht man eine Reihe von Beobachtungen bei möglichst verschiedenen Drucken, so kann man die Temperaturcorrectionen durch

¹⁾ Gilbert, Annalen 1803, Band 14, p. 267.

| P mm | R | R | R | C | C | C | R+Y | C | C | C | C | C | C | C | C |
|------|------------------|----------------|----------------|--------------|---------------|------------------|-----------------------|---------|---------|---------|--------------|--------------|---------------|---|---|
| | H ₂ O | Aethyl-alkohol | Propyl-alkohol | Amvl-alkohol | Methyl-oxalat | Methyl-salicylat | Phthal-säure-anhydrid | Phenol | Anilin | Aceton | Benzo-phenon | Sulfo-benzid | Anthra-chinon | | |
| 720 | + | 1.36 | 1.52 | + | 1.87 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | 1.50 | 1.36 | 1.52 | 1.65 | 1.87 | 2.31 | 2.71 | 2.00 | 2.09 | 1.56 | 2.59 | 2.73 | 3.01 | | |
| 725 | 1.31 | 1.18 | 1.33 | 1.44 | 1.63 | 2.01 | 2.35 | 1.75 | 1.82 | 1.34 | 2.26 | 2.38 | 2.62 | | |
| 730 | 1.12 | 1.01 | 1.13 | 1.23 | 1.39 | 1.72 | 1.99 | 1.49 | 1.55 | 1.16 | 1.93 | 2.03 | 2.24 | | |
| 735 | 0.93 | 0.84 | 0.94 | 1.02 | 1.16 | 1.43 | 1.64 | 1.23 | 1.23 | 0.97 | 1.60 | 1.79 | 1.86 | | |
| 740 | 0.74 | 0.67 | 0.75 | 0.81 | 0.92 | 1.14 | 1.31 | 0.97 | 1.03 | 0.77 | 1.27 | 1.34 | 1.48 | | |
| 745 | 0.56 | 0.50 | 0.56 | 0.61 | 0.69 | 0.86 | 0.98 | 0.74 | 0.78 | 0.58 | 0.95 | 1.00 | 1.11 | | |
| 750 | 0.37 | 0.33 | 0.37 | 0.40 | 0.46 | 0.57 | 0.65 | 0.49 | 0.52 | 0.38 | 0.64 | 0.67 | 0.74 | | |
| 755 | 0.18 | 0.17 | 0.19 | 0.20 | 0.23 | 0.28 | 0.32 | 0.25 | 0.26 | 0.19 | 0.32 | 0.33 | 0.37 | | |
| 760 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | | |
| 765 | - | 0.16 | 0.18 | 0.20 | 0.23 | 0.28 | 0.30 | 0.25 | 0.25 | 0.19 | 0.32 | 0.32 | 0.37 | | |
| 770 | 0.36 | 0.32 | 0.37 | 0.39 | 0.45 | 0.56 | 0.60 | 0.49 | 0.50 | 0.38 | 0.63 | 0.65 | 0.73 | | |
| F | 1.86 | 1.68 | 1.89 | 2.04 | 2.32 | 2.87 | 3.31 | 2.49 | 2.59 | 1.94 | 3.22 | 3.38 | 3.74 | | |
| | 373 | 351 | 370 | 403 | 437 | 496 | 559 | 456 | 457 | 330 | 579 | 652 | 650 | | |
| H | 0.00700 | 0.00180 | 0.00482 | 0.00505 | 0.00556 | 0.00600 | 0.00593 | 0.00547 | 0.00566 | 0.00587 | 0.00556 | 0.00520 | 0.00577 | | |

| P mm | R C S ₂ | R C ₂ H ₄ Br ₂ Aethylen- Bromid | R C ₆ H ₆ Benzol | R+Y C ₆ H ₅ Cl Chlor- Benzol | C Meta- Xyloi | R+Y Brom- Benzol | R Terpentin | C Naphtalin | C Diphenyl- methan | R+Y Naphtalin- bromid | C Anthracen | C Triphenyl- methan |
|------|-----------------------|---|--|---|---------------------|------------------------|----------------|----------------|--------------------------|-----------------------------|----------------|---------------------------|
| + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 720 | 1.65 | 1.93 | 1.73 | 2.01 | 2.08 | 2.12 | 2.28 | 2.38 | 2.69 | 2.59 | 2.74 | 2.78 |
| 725 | 1.45 | 1.69 | 1.50 | 1.76 | 1.80 | 1.85 | 1.99 | 2.07 | 2.34 | 2.26 | 2.39 | 2.41 |
| 730 | 1.24 | 1.45 | 1.27 | 1.49 | 1.53 | 1.58 | 1.70 | 1.77 | 2.00 | 1.94 | 2.04 | 2.05 |
| 735 | 1.03 | 1.20 | 1.06 | 1.23 | 1.26 | 1.31 | 1.42 | 1.47 | 1.66 | 1.61 | 1.69 | 1.71 |
| 740 | 0.83 | 0.96 | 0.84 | 0.98 | 1.00 | 1.05 | 1.13 | 1.18 | 1.33 | 1.28 | 1.35 | 1.36 |
| 745 | 0.62 | 0.72 | 0.63 | 0.73 | 0.74 | 0.79 | 0.85 | 0.88 | 0.99 | 0.96 | 1.01 | 1.02 |
| 750 | 0.41 | 0.48 | 0.42 | 0.48 | 0.49 | 0.52 | 0.56 | 0.59 | 0.66 | 0.64 | 0.67 | 0.68 |
| 755 | 0.20 | 0.24 | 0.21 | 0.23 | 0.24 | 0.26 | 0.28 | 0.29 | 0.33 | 0.32 | 0.33 | 0.34 |
| 760 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 765 | 0.20 | 0.24 | 0.21 | 0.23 | 0.23 | 0.26 | 0.28 | 0.29 | 0.33 | 0.32 | 0.33 | 0.34 |
| 770 | 0.40 | 0.48 | 0.42 | 0.47 | 0.46 | 0.51 | 0.56 | 0.58 | 0.66 | 0.63 | 0.66 | 0.67 |
| F | 2.06 | 2.41 | 2.15 | 2.476 | 2.54 | 2.63 | 2.84 | 2.96 | 3.35 | 3.22 | 3.40 | 3.45 |
| | 319 | 405 | 353 | 405 | 412 | 429 | 432 | 491 | 538 | 553 | 616 | 626 |
| H | 0.00646 | 0.00590 | 0.00610 | 0.00611 | 0.00618 | 0.00615 | 0.00657 | 0.00604 | 0.00623 | 0.00583 | 0.00551 | 0.00550 |

allgemeine Formeln ausdrücken, die sowohl Rechnung tragen der Beziehung zwischen Dampfspannung und Temperatur, als auch aller erzeugten Pressionen.

In seinem Artikel über »Wärme« giebt Sir Wm. Thomson in der englischen Encyclopädie eine Gleichung über diese Beziehung, welche auf die mechanische Wärmetheorie gegründet ist. Er drückt dieselbe aus als eine Function der Dampfdichte und der Flüssigkeit selber mit einem Ausdruck JK, welcher gleich ist der während der Umwandlung der Flüssigkeit in Dampf verwendeten Arbeit.

Eine sehr wichtige Arbeit von Raoul Pictet,¹⁾ die aus demselben Jahre datirt, enthält eine Gleichung, in welcher dieselben Grössen eingeführt sind. Sie trägt in sehr ähnlicher Weise der zur Umwandlung von Flüssigkeit in Dampf nöthigen Umsetzungsarbeit Rechnung, um eine Beziehung zu erhalten zwischen Dampfspannung und Temperatur. Pictet hatte diese Gleichung angewendet, um die Temperatur zu berechnen, die er mit seinem Schwefligsäure-Thermometer gemessen. Sie bietet eine ebenso interessante Lösung dieser Frage vom theoretischen, als vom practischen Gesichtspunkte aus.

In der allgemeinen Chemie von Ostwald²⁾ finden sich die Formeln von Winkelmann und van der Waals angegeben, welche die allgemeinen Beziehungen zwischen Dampfspannung und Temperatur aller Körper enthalten. Für unseren Fall ist es nicht nöthig, diesen Rechnungen zu folgen, da diese Beziehung viel einfacher wird, wenn man den Druck als gegeben ansieht und die Siedepunkttemperaturen verschiedener Körper bei constantem Druck in's Auge fasst.

Nehmen wir z. B. das Wasser zur Vergleichung und setzen wir t_w und t_{wn} gleich den Siedepunkttemperaturen bei den Drucken p und p_n , ferner seien t und t_n die Siedepunkte irgend eines andern Körpers bei den gleichen Drucken p und p_n , so kommen wir nach Dühring zu folgender Gleichung:

$$\frac{t_{wn} - t_w}{t_n - t} = q$$

wobei q eine Constante ist, die für jeden andern Körper wechselt. In gewissen Fällen sind die Werthe von q proportional den absoluten Temperaturen. Setzen wir nun, von diesem ausgehend, t_w und t_{wn} nicht gleich den gewöhnlichen Temperaturen, sondern sowohl t_w und t_{wn} als auch t und t_n gleich den absoluten Siedepunkttemperaturen, so haben Ramsay und Young³⁾ folgende Beziehung gefunden:

$$\frac{t_w}{t} = R \text{ und } \frac{t_{wn}}{t_n} = R + C (t_{wn} - t_w)$$

¹⁾ Comptes Rendus, Band 90, p. 1072.

²⁾ Ostwald, allgemeine Chemie, I. Band, p. 285 u. 306.

³⁾ Philosophical Magazine, Jan. 1886.

Sowohl R als C sind constante Grössen; C ist jedoch so klein, dass man ohne einen wesentlichen Irrthum zu begehen (in Folge des Dühring'schen Gesetzes setzen kann $C(t_{om} - t_w) = C'(t_n - t)$)

Die Beobachtungen, die Ramsay und Young veröffentlicht haben, sind von sehr hohem Werth und haben nicht nur den Zweck, obige Formeln zu verificiren, sondern auch an dieselben allgemeine Betrachtungen anzuknüpfen über die während der Verflüchtigung der Substanzen verbrauchte Arbeit. Die erhaltenen Resultate stimmen mit ihren Voraussetzungen überein.

Ich habe das Naphtalin als maassstabgebende Substanz gewählt und nach der angegebenen Methode eine Reihe von Vergleichen gemacht zwischen seiner Dampfspannung und derjenigen anderer von mir studirter Körper. Den Druck liess ich variiren von 500—900 mm¹).

Wenn ich die erhaltenen Resultate vergleiche mit den nach der Formel von Ramsay und Young berechneten, so überschreiten die Unterschiede die möglichen Beobachtungsfehler nicht.

Die Werthe für R sind von 1.54—0.75 und von $C = 0.0—0.0005$.

In fast allen von mir untersuchten, mit Naphtalin verglichenen Fällen hat C einen positiven Werth, das heisst $\frac{t_{(napht.)}}{t}$ nimmt mit zunehmender Temperatur zu.

Die Werthe für H (siehe Tabelle) und von C (in obiger Formel) hängen durch die Gleichung zusammen:

$$H = H_{(napht.)} - C t H_{(napht.)}$$

Das C constant bleibt für bedeutende Druckabweichungen, so lässt sich der Werth von H für einen kleinen Druckwechsel mit sehr grosser Genauigkeit berechnen.

Wird $C = 0$ und $H = H$, so bekommt man aus der Formel Ramsay's und Young's die Formel Dühring's, als einen speciellen Fall ersterer. Die Factoren q und q' etc. sind gleich R und R' etc., sind folglich den absoluten Temperaturen proportional. Letzteres tritt besonders ein, wenn man, statt Wasser oder Naphtalin als Vergleichspunkte zu nehmen, 2 Substanzen derselben Klasse wählt, noch genauer, wenn dieselben beinahe gleichen Siedepunkt haben.

In der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, sowie ihrer Chlor- und Bromderivate liegen die Werthe für H zwischen 0.000583 und 0.000618 mit Ausnahme des Terpentins, des Anthracens und des Triphenylmethans. Die Abweichung letzterer Körper lässt sich erklären aus ihrem Verhalten, da es nicht zu vermeiden ist, dass sich dieselben bei längerem Kochen und besonders unter Druck theilweise zersetzen.

¹) Diese Druckdifferenz genügt, wenn die Beobachtungen ausschliesslich dazu dienen, Correctionen aufzustellen für die 10 Mal kleineren Differenzen des Barometerdrucks. Wenn das Gesetz genau ist, genügen dazu 2 Bestimmungen.

Im ferneren sind die Messungen dieser sehr hohen Temperaturen schwierig und die Beobachtungsfehler mehr zu berücksichtigen.

Dieselben Bemerkungen mögen gelten für Sulfobenzid und Anthrachinon.

Alle Temperaturen beziehen sich auf Messungen mit dem Wasserstoff-Thermometer. Die Unterschiede sind genau.

Ich habe die absoluten Siedepunkttemperaturen bei 760 mm nicht genauer gegeben als auch 0.5°, aus Gründen, die ich in einer späteren Mittheilung entwickeln werde.

152. A. Polis: Ueber aromatische Bleiverbindungen.

(Erste Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium der chemischen Fachschule, Realschule zu Aachen.]

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

Von metallorganischen Verbindungen der aromatischen Reihe sind bis jetzt nur Quecksilber-, Zinn-, Silicium- und Wismuthverbindungen dargestellt worden. Es schien mir daher nicht uninteressant, Versuche zur Darstellung von aromatischen Derivaten anderer Metalle anzustellen. Die Reaction, welche von Michaelis und Reese¹⁾ zur Erhaltung aromatischer Antimonverbindungen, von Paetow²⁾ zu Arsenverbindungen und mir³⁾ zur Darstellung von aromatischen Siliciumverbindungen mit Vortheil verwendet wurde, scheint sich zur Gewinnung anderer aromatischer metallorganischer Verbindungen nicht zu eignen. Lässt man beispielsweise Natrium auf ein mit Aether, Benzol oder Ligroin verdünntes Gemisch von Zinntetrachlorid und Chlorbenzol mit oder ohne Zusatz von Essigester einwirken, so tritt heftige Reaction ein, indem sich der Kolbeninhalt roth färbt. Nach Beendigung der Einwirkung gelang es jedoch nur, eine kleine Menge von Diphenyl aus dem Reactionsproducte zu erhalten. Unter denselben Bedingungen reagirt Titantetrachlorid jedoch noch viel energischer, indess resultirte auch hier neben harzigen Producten nur etwas Diphenyl, während zugleich eine wenigstens theilweise Reduction des Titantetrachlorids zu Titantrichlorid constatirt werden konnte. Auch

¹⁾ Diese Berichte XV, 2876.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 41.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1540; XIX, 1012.

die Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Titanetrachlorid im zugeschmolzenen Rohr führte zu denselben Producten. Die gleichen Beobachtungen machte auch Hr. Dr. Wleugel bei dieser Reaction. Bei Anwendung ersterer Reaction auf die Chloride des Zinks und Aluminiums resultirten dieselben negativen Ergebnisse. Es ist immerhin möglich, dass dieses Verfahren bei dem einen oder anderen Metalle mit Erfolg angewandt werden kann, meistens jedoch fehlt es an passenden Lösungsmitteln¹⁾.

Die von Frankland zuerst zur Darstellung metallorganischer Verbindungen der Fettreihe angewandte Methode — Einwirkung von Kalium- oder Natriumlegirung auf ein Halogenalkyl — schien mir auch zur Darstellung aromatischer Metallverbindungen geeignet. Dieselbe ist erst kürzlich, nachdem ich bereits das Bleitetraphenyl und Zinntetraphenyl dargestellt hatte, von Michaelis und mir²⁾ zur Erhaltung aromatischer Wismuthverbindungen vortheilhaft benutzt worden.

Plumbotetraphenylmethan. Bleitetraphenyl, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 500 g fein gepulverte Bleinatriumlegirung mit 500 g Brombenzol und 20 ccm Essigester in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben während 60 Stunden im Oelbade zum Sieden erhitzt. Am vortheilhaftesten wendet man eine 8 pCt. Natrium enthaltende Legirung an, welche sich leicht durch Hinzufügen von kleinen Stücken Natrium zu geschmolzenem Blei erhalten lässt. Diese, sowie die gleich zu erwähnenden Legirungen sind spröde, sodass deren Pulverisiren keinerlei Schwierigkeiten hat. Die bei obiger Reaction entstehende braune Flüssigkeit wurde von dem Rückstande abgossen und letzterer mehrfach mit heissem Benzol ausgezogen. Die vereinigten Lösungen, welche die Gesamtmenge des entstandenen Bleitetraphenyls enthalten, wurden im Oelbade von überschüssigem Brombenzol und Benzol befreit. Mit Vortheil nimmt man diese Destillation im Vacuum vor, da durch Ueberhitzung leicht ein Theil der gebildeten Verbindung zersetzt wird. Der dickflüssige braune Rückstand erstarrte beim Erkalten vollständig zu einer wohlkrystallisirten Masse. Diese wurde in heissem Benzol gelöst, beim Abkühlen derselben schied sich eine reichliche Menge von Bleitetraphenyl in kleinen, schwach gelben Nadeln aus. Die Gesamtmenge

¹⁾ Falsche Angaben über die Löslichkeit der Halogenmetalle in Aether findet man verschiedentlich in der Litteratur, so z. B. die, dass Quecksilberchlorid sich in vier Theilen Aether löse (Gmelin-Kraut, Handbuch III, p. 788). Angestellte Versuche haben mich jedoch von der Unrichtigkeit dieser Behauptung überzeugt. In wasser- und alkoholfreiem Aether löst sich Quecksilberchlorid nur in minimalen Mengen.

²⁾ Diese Berichte XX, 54.

derselben betrug bei einer Operation 19 g. Behufs vollständiger Entfärbung wurde das Rohproduct abermals in Benzol gelöst und mit Thierkohle längere Zeit gekocht, und dann noch mehrfach aus Benzol umkrystallisirt. Die vollständig farblosen Krystalle erwiesen sich (ähnlich wie Tetraphenylsilicium) noch nicht ganz rein; zur vollständigen Trennung von einer, in geringer Menge gebildeten kohlenstoffreicheren Substanz musste die Verbindung nochmals aus viel warmem Aether umkrystallisirt werden.

Eine ganze Reihe von Versuchen dahinzielend eine grössere Ausbeute an Bleitetraphenyl zu erhalten wurde angestellt. Schwächere Legirungen mit 4 bis 6 pCt. Natrium gaben geringere Ausbeute als die oben erwähnte; stärkere mit 12 bis 15 pCt. Natrium liessen nur etwa die Hälfte obiger Quantität an gewünschter Verbindung resultiren. Im letzteren Falle entstanden grössere Mengen von Diphenyl, dessen Auftreten bei Anwendung 8procentischer Legirung ein weit geringeres ist. Verdünnt man das Brombenzol mit bei 140—150° siedendem Steinkohlentheer, so wird, wenigstens bei Anwendung von letzterer Legirung die Ausbeute auch geringer.

Die Analyse der aus Aether und nachher aus Chloroform in ganz farblosen prismatischen Krystallen erhaltenen Verbindung führte zu folgenden mit der Formel $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ stimmenden Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| C | 55.93 | 55.81 pCt. |
| H | 3.89 | 4.00 » |
| Pb | 40.18 | 40.07 » |
| | 100.00 | |

0.1993 g Substanz gaben 0.4173 g Kohlensäure und 0.0718 g Wasser.

0.1986 g Substanz gaben 0.1168 g Bleisulfat.

Die Bleibestimmung wurde nach derselben Methode, welche von mir ¹⁾ für die Bestimmung des Siliciums in organischen Verbindungen benutzt wurde, ausgeführt.

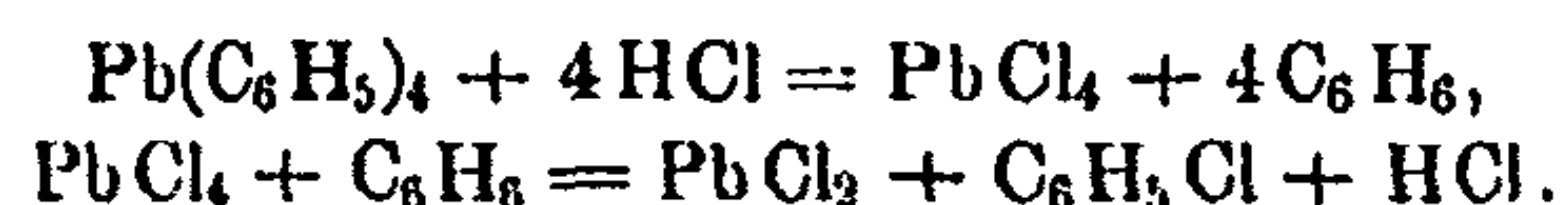
Die Substanz wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann allmählich eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat aus einer Bürette hinzugefügt, bis die ganze Menge der Verbindung zersetzt war. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Bleisulfat abfiltrirt.

Das Bleitetraphenyl bildet kleine farblose Nadeln, welche dem Quecksilberdiphenyl zum Verwechseln ähnlich sind. Aus Chloroform erhält man beim Verdunsten grössere prismatische Krystalle, welche gewöhnlich büschelförmige Krystallaggregate bilden. Die reine Verbindung schmilzt bei 224—225° glatt, beginnt sich aber schon bei 270° unter Bräunung zu zersetzen. Das specifische Gewicht des Blei-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1024.

tetraphenyls ist 1.5298 bei 20°. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Ligroin und Eisessig sehr schwer löslich, leichter in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, zumal bei Siedehitze. An der Luft verbrennt die Verbindung beim Erhitzen mit russender Flamme unter Hinterlassung von gelbem Bleioxyd.

Das Bleitetraphenyl gleicht in seinen chemischen Eigenschaften sehr dem Siliciumtetraphenyl, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Phenylreste weniger fest an das Blei gebunden sind. Während die correspondirende Siliciumverbindung oberhalb 520° unzersetzt destillirbar ist, tritt schon beim Erhitzen der Bleiverbindung auf 300° Zersetzung unter Bleiausscheidung ein. Erhitzt man den Körper im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so tritt vollständiger Zerfall desselben ein, alle vier Phenylgruppen werden abgespalten. Die Einwirkung von Salzsäure erfolgt erst bei 230°, bei niederen Temperaturen tritt sie nicht ein. Das entstehende Bleitetrachlorid zerfällt aber sofort in Chlorblei und freies Chlor, welches letzteres chlorirend auf das gebildete Benzol einwirkt. Der Verlauf der Reaction lässt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Zur Constatirung, dass der in grossen Blättern ausgeschiedene feste Körper wirklich Chlorblei sei, wurde derselbe in Bleisulfat übergeführt; die Analyse gab für Chlorblei scharf stimmende Zahlen. Die fractionirte Destillation der überschwimmenden Schichte gab in vorwiegender Menge reines Benzol und einen kleineren Antheil an Chlorbenzol.

Demnach zeigt das Bleitetraphenyl ein ganz anderes Verhalten als das Bleitetraethyl, da letzteres bei Einwirkung von Chlorwasserstoff in Bleitriäthylchlorid $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ und Aethan zerfällt¹⁾. Auch Jod reagirt mit Bleitetraphenyl anders als die correspondirende Aethylverbindung. Während Jod mit letzterer Substanz Bleitriäthyljodid $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ und Jodäthyl bildet, entsteht beim Zusammenbringen einer Lösung von Bleitetraphenyl in Chloroform mit Chloroformjodlösung unter sofortiger Entfärbung Bleidiphenyljodid $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}_2$, welches in dem Chloroform gelöst bleibt und beim Verdunsten in kleinen goldgelben Blättchen zurückbleibt. Fügt man zu der Bleitetraphenyllösung eine Bromchloroformlösung, so tritt keine Entfärbung ein.

Trägt man allmählig die Verbindung in kalte concentrirte Salpetersäure ein, so erleidet die Substanz unter theilweiser Schwärzung totale Zersetzung. Wendet man hingegen concentrirte kochende Salpeter-

¹⁾ Buckton, Ann. Chem. Pharm. Bd. 112, 226.

säure an, so wird unter gleichzeitiger Bildung von Nitrobenzol das Bleidiphenylnitrat $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)_2$ gebildet.



Diese Verbindung ist leicht zu erhalten durch allmähliches Eintragen von Bleitetrphenyl in kochende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4. Trägt man dafür Sorge, dass die Säure während der Operation sich nicht unter ihren Kochpunkt abkühlt, so wird die Flüssigkeit nur schwach gelb gefärbt durch gebildetes Nitrobenzol und treten dann keinerlei braune Producte auf. Letztere entstehen aber sofort, wenn die Flüssigkeit sich abkühlt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte das Nitrat in kleinen glänzenden Blättchen zum grössten Theile aus; durch Concentriren der Mutterlauge wird noch ein kleiner Antheil der Verbindung gewonnen. Dieses Rohproduct wird über Glaswolle von der Mutterlauge abfiltrirt, mit Salpetersäure und dann mit Wasser abgewaschen und auf einem Thonteller getrocknet. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus mit Salpetersäure angesäuertem Wasser wird das Bleidiphenylnitrat rein erhalten.

Die Analyse der Substanz ergab mit der Formel $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ stimmende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Pb | 39.71 | — pCt. |
| C | 27.63 | 27.91 > |
| H | 2.69 | 2.93 > |
| N | 5.40 | 5.61 > |
| O | 24.56 | — > |

0.1441 g Substanz gaben 0.1391 g Kohlensäure und 0.0381 g Wasser.

0.2984 g Substanz gaben 14.2 ccm Stickstoff bei 754.1 mm Druck und 10.0°.

0.5205 g Substanz erlitten beim Trocknen bis zum constanten Gewicht einen Verlust von 0.0352 g entsprechend 6.76 pCt. Wasser, berechnet für obige Formel 6.91. pCt.

Das Bleidiphenylnitrat bildet aus Wasser krystallisirt kleine farblose Blättchen, aus Alkohol scheint dasselbe in derben Krystallen anzuschliessen. Die Substanz ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Ehe sie schmilzt erleidet sie bereits Zersetzung, welche sich unter Verpuffung vollzieht.



Versucht man das Bleidiphenylnitrat in kochendem Wasser zu lösen, so bleibt die Flüssigkeit stets trübe; diese Trübung verschwindet aber sofort bei Zusatz einer geringen Menge von Salpetersäure. Das Trübwerden der Lösung hat wohl seinen Grund in der Bildung eines basischen Nitrates. Dieses erhält man durch Fällen einer Lösung des Bleidiphenylnitrates mit Ammoniak als weissen Niederschlag.

Die Analyse desselben ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 32.70 | 33.26 pCt. |
| H | 2.50 | 2.52 » |

0.2201 g Substanz gaben 0.2724 g Kohlensäure und 0.0501 g Wasser.

Der Körper stellt ein weisses Pulver dar, welches beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern sich ohne merkliche Verpuffung zersetzt.

Bleidiphenyljodid, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}_2$.

Das Bleidiphenyljodid lässt sich leicht darstellen durch Versetzen einer Lösung von Bleitetrphenyl in Chloroform mit Chloroform-Jodlösung, so lange sich letztere noch entfärbt. Beim Verdunsten scheidet sich das Jodid in goldgelben, dem Jodblei ähnlichen Blättchen aus. Man erhält diese Substanz auch durch Fällung des Bleidiphenylnitrates mit Jodkalium als schön gelben Niederschlag.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| J | 41.27 | 41.16 pCt. |

0.2224 g Substanz gaben 0.1699 g Jodsilber.

Das Bleidiphenyljodid bildet ein intensiv gelbes Pulver oder goldgelbe Blättchen, welche in Chloroform, Benzol und Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung setzt sich leicht mit Silbernitrat in Bleidiphenylnitrat und Jodsilber um; mittelst dieser Reaction wurde das Jod bestimmt. Die Verbindung schmilzt bei 101–103°.

Bleidiphenylbromid, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Bleidiphenylnitrat mit Bromkalium gefällt. Der weisse, voluminöse Niederschlag gab zu obiger Formel stimmende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Br | 30.70 | 30.41 pCt. |

0.2220 g Substanz gaben 0.1593 g Bromsilber.

Das Bleidiphenylbromid stellt ein weisses Pulver dar, welches sich bedeutend leichter als das Jodid in Benzol, Chloroform und Alkohol löst. Die Substanz erleidet bereits vor dem Schmelzen Zersetzung.

Ein Chlorid konnte durch Fällung nicht erhalten werden.

p-Bleitetratolyl, $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_7)_4$. (Plumbotetratolylmethan.)

In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 120 g reines *p*-Bromtoluol, 300 g 8procentige Blei-Natriumlegirung, 40 g Toluol und 4 cm Essigester während 50 Stunden im Oelbade zum Sieden erhitzt, der flüssige Kolbeninhalt abgegossen und der Rückstand mit heissem Benzol ausgezogen. Der bei der Destillation im

Vacuum resultirende Rückstand wurde in heissem Benzol gelöst, beim Erkalten der Lösung schieden sich kleine Nadeln in reichlicher Menge aus, neben diesen aber auch centimeterlange, vollkommen durchsichtige Krystalle von *p*-Ditolyl. Letztere wurden ausgelesen und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, aus der Flüssigkeit schossen nunmehr kleine farblose Nadeln von Bleitetratolyl an, deren Analyse zu folgenden Ergebnissen führte:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Pb | 36.24 | 35.94 pCt. |
| C | 58.85 | 59.19 » |
| H | 4.91 | 5.27 » |

0.1552 g Substanz gaben 0.3366 g Kohlensäure und 0.0750 g Wasser.

0.2010 g Substanz gaben 0.1059 g Bleisulfat.

Das *p*-Bleitetratolyl stellt kleine farblose Nadeln dar, vom spec. Gewicht 1.4329 bei 20°, welche bei 239–240° schmelzen, sich aber schon bei 254° unter Bräunung zu zersetzen beginnen. Der Körper löst sich leichter als die Phenylverbindung in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, auch löst er sich, allerdings schwerer, in siedendem Alkohol. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt er gerade wie die Phenylverbindung mit Hinterlassung von gelbem Bleioxyd.

Versuche, nach derselben Reaction ein Bleitetrabenzyl zu erhalten, führten zu keinem Resultate.

Aachen, im März 1887.

153. J. Plöchl: Ueber eine Synthese von Pyridinbasen.

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

Die im vorletzten Heft dieser Berichte von Dürkopf veröffentlichte Notiz über eine modificirte Methode zur Darstellung von Pyridinbasen¹ veranlasst mich schon heute ein diesbezügliches Verfahren bekannt zu geben, das wiewohl noch ganz unvollständig ausgearbeitet, wie es scheint, einer allgemeinen Anwendung fähig ist und die Perspective auf eine grosse Zahl synthetischer Pyridine eröffnet.

Wie man durch Wechselwirkung der salzsauren Salze primärer aromatischer Amine auf Aldehyde, Ketone, Aldehyd- und Ketonsäuren zu Chinolinderivaten gelangt (Döbner u. v. Miller'sche Chinaldinreaction), so erhält man durch Einwirkung von Aldehyden etc. auf concentrirte Salmiaklösung in höherer Temperatur Pyridine.

Bis jetzt wurde die Reaction erprobt mit Paraldehyd und Propionaldehyd. Die Base aus Paraldehyd ist das längst bekannte Collidin, jene aus Propionaldehyd das Parvolin von Waage.

Die Ausbeute im ersteren Fall lässt zwar viel zu wünschen übrig, während die im letzteren Fall eine sehr ergiebige genannt werden kann, wenn man die Nebenproducte in Betracht zieht, die bei dieser Reaction entstehen müssen.

Wie bei der Chinaldinreaction ein Theil des primären Amins durch den bei der Basenbildung frei werdenden Wasserstoff alkylirt wird, so lässt sich auch bei dieser Pyridinbasenbildung das Auftreten von alkylirten Aminen constatiren.

Aus dem Gesagten erhellt zur Genüge der nähere Zusammenhang dieser Reaction mit der Chinaldinreaction, und ich darf wohl die Bitte anfügen, dass man mir die Ausarbeitung dieser Methode auf einige Zeit überlassen möge.

München, den 12. März 1887.

Chemisches Laboratorium der k. techn. Hochschule.

154. Georg Bender: Ueber Rhodanwismuth.

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

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

Als Meitzendorf¹⁾ frisch gefälltes Wismuthhydroxyd in Rhodanwasserstoffsäure löste, erhielt er eine rothe Flüssigkeit, die beim Abdampfen einen amorphen rothen Körper ausschied. Er hielt diesen auf Grund einer mangelhaften Bestimmung des Wismuth- und des Schwefelgehaltes für Rhodanwismuth $\text{Bi}(\text{CNS})_3$.

Der leider verstorbene Dr. Zimmermann hatte nach demselben Verfahren nicht einen rothen, sondern einen grauen Körper erhalten.

Auf seine Veranlassung unternahm ich vor Jahren eine eingehendere Untersuchung des Gegenstandes.

Ich arbeitete anfangs mit einer verhältnissmässig concentrirten Rhodanwasserstoffsäurelösung (spec. Gew. 1.025), die durch Zersetzung von frisch gefülltem Rhodanblei mit Schwefelwasserstoff bei Gegen-

¹⁾ Poggendorff's Annalen 56, 63.

wart von Wasser erhalten war. Durch Ammoniak frisch gefälltes und durch häufiges Decantiren mit heissem Wasser möglichst gereinigtes Wismuthhydroxyd wurde mit der Säure anhaltend geschüttelt, bis nichts mehr aufgenommen wurde; das Oxyd wird zwar langsam, doch reichlich gelöst.

Die erhaltene rothe Lösung blieb vollkommen klar beim Stehen. Meitzendorf hatte dabei eine Ausscheidung von basischen Salzen beobachtet.

Beim Eindampfen auf dem Wasserbad schied sich sehr bald ein Gemenge von rothen Krystallen mit amorphen schwarzen Flocken aus, die jedenfalls Schwefelwismuth waren. Die Analysen der nach und nach ausgeschiedenen Portionen zeigten, dass der Grad der Zersetzung mit der Dauer des Erhitzens rasch zunimmt.

Kocht man das Zersetzungsproduct anhaltend mit Wasser, so hat man schliesslich ein Gemenge von Schwefelwismuth mit Schwefel; aus dem Wasser scheidet sich beim Erkalten eine geringe Menge einer gut krystallisirenden farblosen Substanz aus, die Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, aber kein Wismuth enthält; sie war nicht in einer zur Untersuchung ausreichenden Quantität zu erhalten.

Ganz anders verhält sich die Lösung des Wismuthhydroxydes in einer sehr verdünnten Säure (spec. Gew. 1.006), wie sie auch Meitzendorf angewendet hat, der Schwefelcyankalium mit Phosphorsäure und Wasser destillirte. Die Lösung des Oxydes erfolgt hier sehr schwierig; beim Stehen scheiden sich geringe Mengen einer gelben Substanz aus, die wohl aus den von Meitzendorf beobachteten basischen Salzen besteht.

Beim Eindampfen auf dem Wasserbad fällt ein rother amorpher Körper, ohne dass man die Bildung von schwarzen Flocken bemerkt. Es ist dies der Körper, den Meitzendorf für Rhodanwismuth hielt, dem er auch im Wismuth- und im Schwefelgehalt nahe kommt, während der Kohlenstoffgehalt, den Meitzendorf nicht bestimmte, stark abweicht:

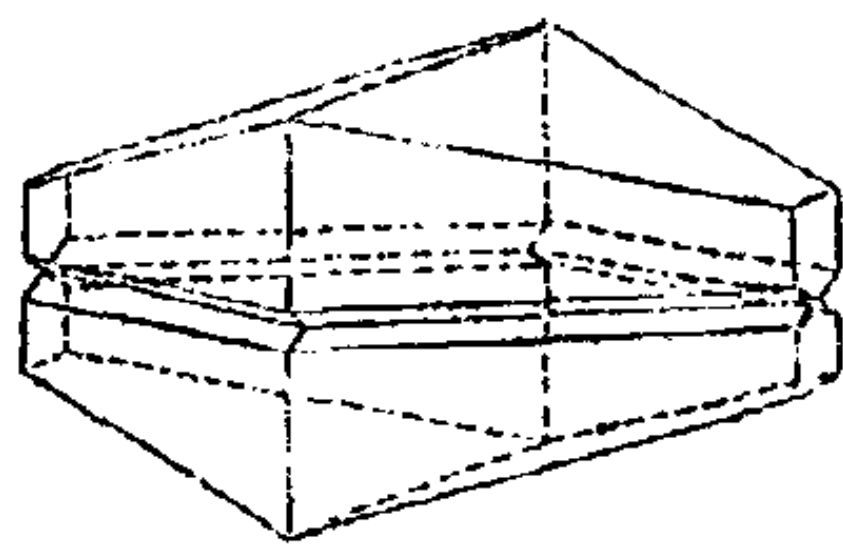
| | Ber. für $\text{Bi}(\text{CNS})_3$ | Gefunden |
|----|------------------------------------|------------|
| Bi | 54.68 | 55.07 pCt. |
| S | 25.00 | 25.62 „ |
| C | 9.38 | 7.50 „ |
| N | 10.94 | — „ |
| | 100.00. | |

Lässt man die Lösung, aus der eine geringe Menge dieses amorphen Körpers sich ausgeschieden hat, erkalten, so scheiden sich im Verlauf von 24 Stunden warzenförmige Aggregate von ziemlich grossen Krystallen aus, die aus ganz reinem Rhodanwismuth bestehen. Die Mehrzahl der Krystalle ist hellorange gefärbt; daneben finden sich

vereinzelte bernsteingelbe Individuen; beide Arten sind chemisch identisch:

| | Berechnet für $\text{Bi}(\text{CNS})_3$ | Gefunden | |
|----|--|-----------------------|------------------------|
| | | I. Rotho Krystalle | II. Gelbo Krystalle |
| Bi | 54.68 | 55.02 | 54.95 pCt. |
| C | 9.38 | 9.38 | — » |
| S | 25.00 | 24.73 | 24.69 » |
| N | 10.94 | — | — » |
| | 100.00 | H 0.18 | |

Hr. Dr. W. Muthmann hatte die Güte, die rothen Krystalle zu messen. Er theilte mir über dieselben Folgendes mit:



Rhodanwismuth.

» Krystallsystem: rhombisch,
 $a : b : c = 0.76134 : 1 : 0.28423$.

Ausgezeichnet hemimorph in der Richtung der c-Axe; sämtliche Krystalle waren Zwillinge nach (001).

Beobachtete Flächen: (011)

$\check{P}\infty$, (010) $\infty\check{P}\infty$, (110) ∞P ;

ausserdem schmale Pyramidenflächen an der Zwillingsgrenze, die nicht gemessen werden konnten.

Habitus: dachförmig, das stumpfe Brachydoma herrscht bei weitem vor.

| | Gemessen | Berechnet |
|-------------------------|----------|-----------|
| (010) : (110) | *52° 43' | — |
| (011) : (0 $\bar{1}$ 1) | *31° 44' | — |
| (011) : (110) | 80° 38' | 80° 28' |

Farbe hellorange; eine optische Untersuchung konnte nicht vorgenommen werden, da die Krystalle trübe und undurchsichtig waren.

Rhodanwismuth wird schon durch kaltes Wasser zerlegt in einen gelben amorphen Körper und eine rothe Lösung, die Wismuth und Rhodanwasserstoff enthält. Beim trocknen Erhitzen der Substanz auf 80° beginnt schon eine Zersetzung: das gelbe Pulver nimmt eine dunkelrothe Farbe an und die Analyse zeigt, dass auch eine chemische Veränderung eingetreten ist:

| | Ber. für $\text{Bi}(\text{CNS})_3$ | Gefunden |
|----|------------------------------------|------------|
| Bi | 54.68 | 55.84 pCt. |
| S | 25.00 | 24.57 » |

In kaller gewöhnlicher Salpetersäure löst sich Rhodanwismuth mit rother Farbe auf; nach kurzer Zeit tritt lebhaft Gasentwicklung ein und es resultirt eine klare Lösung, die sämtlichen Schwefel als

Schwefelsäure enthält. Bei der Analyse wurde nach dem Eindampfen dieser Lösung und wiederholtem Abrauchen mit concentrirter Salzsäure Wismuth als Schwefelwismuth gefällt und gewogen und darauf die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Der Kohlenstoffgehalt der Substanz wurde durch Verbrennung mit Bleichromat bestimmt.

155. Georg Bender: Ueber die Nichtexistenz des Chromheptasulfids.

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

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

Als vor mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium unter Zimmermann's Leitung eine systematische Durchforschung der Elemente der Chromgruppe vorgenommen wurde, war es aufgefallen, dass Phipson¹⁾ ein Chromheptasulfid erhalten haben wollte, da die Existenz eines solchen aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich schien.

Auf Veranlassung Zimmermann's unternahm ich es, die Angaben Phipson's auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Phipson macht über Darstellung und Analyse des Körpers nur die folgenden Mittheilungen:

„Kaliumbichromat wird mit Ammoniak neutralisirt und dann übersättigt, es wird in eine Woulf'sche Flasche gebracht und ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff lange Zeit hindurchgeleitet. Früher oder später wird die Flüssigkeit dunkel und dann bildet sich ein brauner Niederschlag. Dieser Niederschlag ist Cr_2S_7 . Wird er auf einem Filter gesammelt, so ist die durchlaufende Flüssigkeit dichroisch; sie ist rothbraun mit grünem Reflex und enthält wahrscheinlich ein Alkalisulfochromat. Wird jedoch zu dieser Flüssigkeit verdünnte Salzsäure gefügt, so dass die Sättigung nicht völlig erreicht wird, so wird nicht CrS_3 erhalten, sondern eine neue Menge des Persulfids Cr_2S_7 .

Hier die Analysen:

| I. | | II. | | | |
|--|--------|---|--------|--------|----------------------------------|
| Körper, der durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde | | Körper, der durch die Säure gefällt wurde | | Mittel | Ber. für Cr_2S_7 |
| Cr | 32.64 | | 32.21 | 32.42 | Cr 32.42 pCt. |
| S | 67.36 | | 67.79 | 67.58 | S 67.58 » |
| | 100.00 | | 100.00 | 100.00 | 100.00 » |

¹⁾ Chem. News 4, 125.

Diese genaue Uebereinstimmung der Analysen mit der Theorie muss um so mehr auffallen, als der Darsteller selbst angiebt, der Körper sei sehr zersetzlich und müsse daher schnell isolirt und getrocknet werden. Leider wird kein Wort darüber mitgetheilt, wie dabei zu verfahren sei.

Diese Angaben Phipson's, die sich auf nur sehr wenige Versuche zu gründen scheinen, habe ich bei meinen zahlreichen Versuchen über den Gegenstand nicht bestätigt gefunden.

Wird in eine ammoniakalische Kaliumbichromatlösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, so bilden sich bald gelbe Wolken, die Flüssigkeit färbt sich rasch braun und es beginnt die Ausscheidung eines Niederschlags. Dieser ist nun entweder graugrün oder gelbbraun oder tief chocoladenbraun gefärbt, ohne dass eine Beziehung der verschiedenen Färbungen zu den Versuchsbedingungen erkennbar ist. Auch in der Zusammensetzung dieser Niederschläge zeigen sich die grössten Verschiedenheiten, selbst wenn man auf das Genaueste unter denselben Bedingungen arbeitet.

Ich habe den Versuch unter den mannigfaltigsten Bedingungen angestellt, bei den verschiedensten Concentrationsgraden der Kaliumbichromatlösung, bei Gegenwart von wenig und von viel Ammoniak, bei gewöhnlicher Temperatur und bei Null Grad, bei langsamem und bei raschem Strome des Schwefelwasserstoffes, der entweder nur kürzere Zeit oder länger, bis zu mehreren Tagen, einwirkte: niemals wurde eine Substanz erhalten, die auch nur im Entferntesten die Zusammensetzung eines Chromheptasulfids gezeigt hätte.

Die erhaltenen Niederschläge wurden nach raschem Filtriren theils mit Wasser, theils mit absolutem Alkohol gewaschen, bis kein Schwefelwasserstoff mehr im Filtrat nachweisbar war, theils auch ohne auszuwaschen sofort auf poröse Platten gestrichen und im Stickstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen im Luftbad oder im Vacuumexsiccator getrocknet und sofort analysirt.

Durch Schwefelkohlenstoff wurde aus den Niederschlägen kein Schwefel ausgezogen, wie auch Phipson angiebt; dagegen zeigten sich dieselben, selbst wenn sie tagelang auf 100° erhitzt gewesen waren, ammoniakhaltig. Die Menge des Ammoniaks betrug zwischen 9 und 18 pCt.; es wurde durch Kochen mit Natronlauge ausgetrieben und titrimetrisch bestimmt. Chrom fand sich zwischen 27 und 33 pCt., Schwefel von 29 bis 33 pCt., während für das Heptasulfid 67.58 pCt. gefordert werden. Es scheint mir, als ob Phipson bei den angeführten Analysen nur das Chrom bestimmt, den Schwefel aber aus der Differenz berechnet hätte; so konnte er durch Zufall für seine Theorie stimmende Zahlen erhalten.

Es liegen hier ohne Zweifel Gemenge von verschiedenen Sulfochromaten mit Chromhydroxyd vor, da neben dem Ersatz von Sauer-

stoff durch Schwefel, wie er bei der Molybdän- und der Wolframsäure in alkalischer Lösung bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff stattfindet, gleichzeitig eine Reduction der Chromsäure sich vollzieht.

Ersetzt man das Ammoniak durch fixe Alkalien, so ist die Reduction der Chromsäure eine vollständige.

Es wurde auch versucht, durch Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Chromatlösungen zu den vermutheten Sulfochromaten zu gelangen.

Versetzt man eine ammoniakalische Lösung von Kaliumbichromat oder von Ammoniumchromat mit einem Tropfen frisch bereiteter Sulfhydratlösung, so scheidet sich ein gelber Körper ab, der sehr rasch graugrün wird; fügt man mehr Sulfhydrat hinzu, so erhält man gelbbraune oder dunkelbraune Niederschläge, die an Schwefelkohlenstoff Schwefel abgeben, sonst aber mit den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen in der Zusammensetzung übereinstimmen.

156. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Reduction der Aldoxime und Acetoxime.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, dass Aldoxime und Acetoxime durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholisch-essigsaure Lösung in primäre Amine verwandelt werden. Im Anschluss an die schon publicirten Versuche, die die Reduction aromatischer Oxime behandelten, habe ich nun auch das Verhalten der Oxime der Fettreihe untersucht und gefunden, dass auch diese leicht in Amine übergehen.

Isopropylamin aus Acetoxim.

3 g Acetoxim, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} = \text{NOH}$, wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und der Einwirkung von 160 g $2\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam und 14 g Eisessig unterworfen. Der Zusatz des Amalgams und des Eisessigs erfolgte in der in der ersten Mittheilung angegebenen Weise. Die Temperatur von 40° erwies sich als die vortheilhafteste. Nach Beendigung der Reduction wurde die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt, vom Quecksilber abgossen und mit Natronlauge versetzt,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3232.

worauf solange destillirt wurde, als noch basisch riechende Dämpfe übergangen. Die Dämpfe wurden in ein mit verdünnter Salzsäure gefülltes Gefäss geleitet. Die salzsaure Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen eine weisse, zerfliessliche Krystallmasse, die salzsaures Isopropylamin war. Zum Zweck der Analyse wurde ein Theil des Salzes durch Fällen der concentrirten wässrigen Lösung mit Platinchlorid in das Platindoppelsalz übergeführt. Dieses bildete orangegelbe Blättchen, die in Wasser ziemlich löslich waren. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_3H_7N, HCl)_2PtCl_4$.

0.1494 g gaben beim Glühen 0.055 g Platin.

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| Pt | 36.81 | 36.88 pCt. |

Heptylamin aus Oenanthaldoxim.

Das schön krystallisirende Oenanthaldoxim lässt sich sehr gut in Heptylamin überführen. Zum Versuch wurden 4 g des Oxims verwendet, die in alkoholischer Lösung bei 40° mit 150 g Amalgam und der entsprechenden Menge Eisessig reducirt wurden. Die mit Wasser verdünnte Reduktionsmasse wurde mit Aether extrahirt, wobei nicht ganz ein Gramm unangegriffenes Oenanthaldoxim zurückgewonnen wurde. Dann versetzte ich mit Natronlauge, wobei sich die Base als farbloses Oel abschied. Dieses wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung eingedampft. Es blieb salzsaures Heptylamin als schneeweisse, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse zurück, die der Analyse unterworfen wurde.

0.1577 g gaben 13.1 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 721 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. f. $C_7H_{17}N, HCl$ |
|---|----------|---------------------------|
| N | 9.25 | 9.24 pCt. |

Ein Theil des Salzes wurde in das Chloroplatinat verwandelt. Dieses bildete hellgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen von der Zusammensetzung $(C_7H_{17}N, HCl)_2PtCl_4$.

0.137 g lieferten 0.0416 g Platin.

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| Pt | 30.37 | 30.42 pCt. |

Von anderen Oximen der Fettreihe habe ich noch, wie schon früher erwähnt, das Isobutylaldoxim in Isobutylamin verwandelt, ferner auch Aethylaldoxim in Aethylamin. Weiter habe ich Versuche im Gange, das Glyoxim, $\begin{matrix} CHNOH \\ | \\ CHNOH \end{matrix}$ zu reduciren, sowie die Oxime des Acetessigesters und des Phorons. Von Oximen der aromatischen Reihe ist bereits das Salicylaldoxim in Salicylamin $(1,2) C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} . NH_2$ übergeführt. Es hat sich bei diesen Versuchen gezeigt, dass mitunter mit Vortheil statt Natriumamalgam Zinkstaub und Essigsäure als Reduktionsmittel verwendet werden kann.

Von den verschiedenen Reductionsversuchen, die ich in der letzten Zeit unternommen habe, möchte ich hier noch die Bildung von

Furfurylamin aus Furfuraldoxim

mittheilen. Odernheimer¹⁾ der zuerst das Furfuraldoxim dargestellt hat, giebt an, dass dieses durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Furfurol bei mässiger Temperatur in Nadeln vom Schmelzpunkt 45–56° erhalten wird, welche beim Kochen der alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin in einem bei 89° schmelzenden Körper übergehen, der noch die übrigen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Furfuraldoxims besitzt. Ich habe das Furfuraldoxim durch einständiges Kochen einer alkoholischen Furfurolösung mit freiem Hydroxylamin bereitet und hierbei sofort das bei 89° schmelzende Product erhalten.

5 g Furfuraldoxim wurden in alkoholischer Lösung bei 30° mit 170 g 2½ procentigem Natriumamalgam und 14 g Eisessig reducirt und sodann die vom Quecksilber getrennte, mit Wasser verdünnte braune Lösung mit Aether extrahirt. Der Aether entfernte eine geringe Menge einer dunkeln harzigen Substanz, die bei der Reduction als Nebenproduct entstanden war. Dann wurde die Lösung mit Natronlauge versetzt, wobei sich Furfurylamin abschied. Dieses wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und dann der Aether vertrieben. So wurde eine farblose, stark basisch riechende Flüssigkeit erhalten, die in Wasser löslich war und bei einem Druck von 730 mm bei 143° destillirte. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des salzsauren Salzes und des Chloroplatinats festgestellt.

Das salzsaure Salz wurde beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten. Zur Reinigung wurde es in Wasser gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. So wurden farblose, dünne Nadeln gewonnen, die der Analyse unterworfen wurden.

0.1906 g gaben 17.9 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 731 mm Druck.

| | | |
|---|----------|--|
| | Gefunden | Ber. f. $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl$ |
| N | 10.66 | 10.49 pCt. |

Das Platindoppelsalz bildete goldgelbe, glänzende Blättchen. Es war nach der Formel $(C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl)_2PtCl_4$ zusammengesetzt.

0.0621 g gaben 0.02 g Platin.

| | | |
|----|----------|------------|
| | Gefunden | Berechnet |
| Pt | 32.21 | 32.22 pCt. |

Durch diese Analysen ist festgestellt, dass wirklich Furfurylamin, $C_4N_3O \cdot CH_2 \cdot NH_2$, entstanden war.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2988.

Zürich, chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

157. **Otto Fischer: Ueber die Ortho- und Anchinolinsulfosäure.**

[Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 17. März.)

Einige Bemerkungen der jüngst erschienenen Abhandlung von La Coste und Valeur (Diese Berichte XX, 95) veranlassen mich zu einer kurzen Erwiderung.

Bekanntlich haben Bedall und ich constatirt (Diese Berichte XV, 683), dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin zwei Monosulfosäuren gebildet werden, von denen die Eine als Orthosäure, die andere damals als Metasäure bezeichnet wurde. Da aber letztere mittelst Cyankalium und Verseifen des entstehenden Nitrils in eine Chinolincarbonsäure verwandelt wurde, welche nach den neueren Versuchen von van Loo und mir, sowie von Skraup und besonders von Lellmann und Alt (Ann. Chem. Pharm. 237, S. 318) die Ana-Stellung besitzt, so muss wohl auch die sog. Metachinolinsulfosäure in Zukunft als Anachinolinsulfosäure bezeichnet werden.

Hr. Valeur macht nun in der citirten Abhandlung die Bemerkung, dass die Angaben von Bedall und mir über die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfosäuren nicht richtig seien. Er schreibt »Entgegen den Angaben von O. Fischer und Bedall, wonach die freien Monosulfosäuren ähnliches Löslichkeitsverhältniss besitzen, habe ich gefunden, dass diese Säure (die *m*-Chinolinsulfosäure) in Wasser leicht löslich ist und sich dadurch von der *o*-Verbindung hauptsächlich unterscheidet«.

Es ist zu bedauern, dass Hr. Valeur¹⁾ die Abhandlungen von Bedall und mir nicht sorgfältig gelesen hat.

In der von Valeur citirten Abhandlung (Diese Berichte XV, 1979) ist nun bereits bei der 5. Zeile folgendes zu lesen:

»Die zweite Sulfosäure, welcher wohl die Metastellung zukommen dürfte, ist in Wasser leichter löslich als die andere, jedoch durch blosses Umkrystallisiren schwer davon zu trennen.«

Durch die von Carl Riemerschmid auf meine Veranlassung hin angestellte Untersuchung (s. dessen Inaug.-Dissertation, München 1883 bei F. Straub) der β -Chinolinsulfosäure ergab sich, wie dort zu lesen, folgendes bezügl. der Löslichkeitsverhältnisse der beiden isomeren Sulfosäuren:

S. 17 sagt Hr. Riemerschmid: »Die β -Chinolinmonosulfosäure, in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt meist in feinen, langen, farblosen Nadeln, die selbst bei 290° vollkommen beständig sind.«

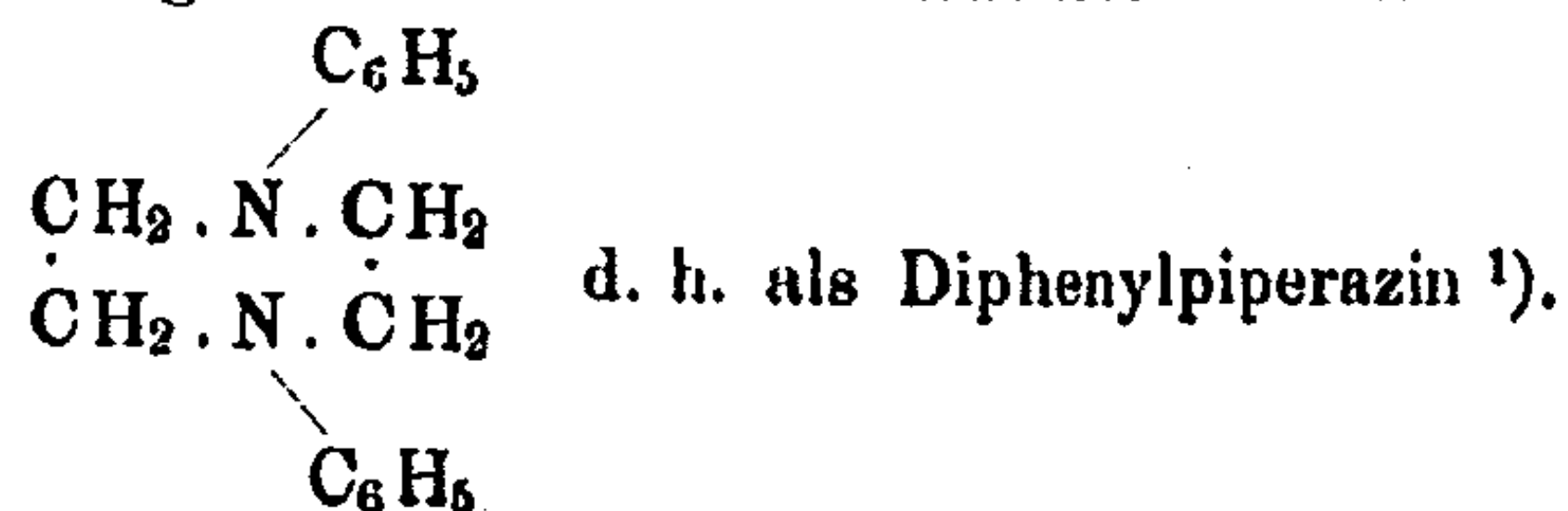
In dieser Abhandlung des Hrn. Riemerschmid sind auch die Krystall-Messungen der Anachinolinsulfosäure bereits genau angegeben.

¹⁾ Da Hr. W. La Coste leider gestorben ist, so kann für die Abhandlung natürlich nur Hr. Valeur verantwortlich sein.

158. F. Moos: Ueber einige Condensationsprodukte von
Aethylenanilin mit Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 17. März.)

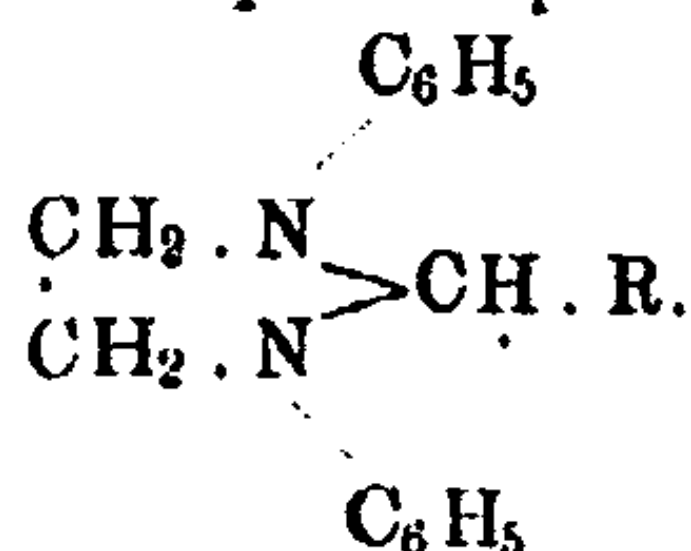
Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin erhielt bekanntlich A. W. Hofmann 1859 zwei neue Basen, das Aethylenanilin und das Diäthylenanilin. Letztere Substanz muss als ein ringförmiges Gebilde von folgender Constitution betrachtet werden:



Diese Substanz ist von beträchtlicher Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien, was offenbar auf die Beständigkeit des sechsgliedrigen Ringes zurückzuführen ist.

Es schien nun von Interesse, analoge Ringschliessungen auf ihr Verhalten hin zu untersuchen, und auf Veranlassung von Professor O. Fischer studirte ich die analogen fünfgliedrigen Ringe, die man leicht aus dem Aethylenanilin mit Hülfe von Aldehyden gewinnen kann.

Die bisher erhaltenen Körper entsprechen dem allgemeinen Bild



Es zeigt sich nun die interessante Thatsache, dass diese einen fünfgliedrigen Ring enthaltenden Substanzen mit der grössten Leichtigkeit durch Säuren wiederum in ihre Componenten zerfallen. Diese Körper verhalten sich also wie Benzylidenbasen.

1. Benzaldehyd und Aethylenanilin vereinigen sich unter Wasseraustritt beim Erhitzen. Am einfachsten gewinnt man das Condensationsproduct durch Erhitzen gleicher Moleküle bis zum Siedepunkt. Die Operation ist rasch beendigt. Man kocht den Rückstand zunächst mit Wasser aus, um kleine Mengen Benzaldehyd abzutreiben, und krystallisirt die bleibende Masse aus Alkohol. Man erhält so schöne farblose Nadeln, die bei 137° schmelzen und unzersetzt destillirbar sind.

¹⁾ Siehe A. Mason, diese Berichte XX, 268.

| | Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{20}N_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 83.8 | 84.0 pCt. |
| H | 6.9 | 6.6 » |
| N | 9.5 | 9.3 » |

Durch verdünnte Salzsäure wird der Körper sofort in Bittermandelöl und Aethylenanilin gespalten.

2. Cuminol und Aethylenanilin. Gleiche Moleküle beider Substanzen werden auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt. Die geschmolzene Masse wird, nachdem alles gebildete Wasser verdrängt ist, allmählich syrupartig und nach längerem Stehen fest. Man krystallisirt aus Weingeist um, woraus lange weisse, seidenglänzende Nadeln erhalten werden, welche bei $124-125^{\circ}$ schmelzen. Die Substanz ist in Aether und absolutem Alkohol leicht löslich, schwer in verdünntem Alkohol und gar nicht in Wasser.

| | Gefunden | Ber. für $C_{24}H_{26}N_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 84.2 | 84.2 pCt. |
| H | 7.8 | 7.6 » |
| N | 8.3 | 8.2 » |

Säuren spalten die Verbindung in ihre Componenten.

3. Salicylaldehyd und Aethylenanilin. Durch Erhitzen gleicher Moleküle dieser Substanzen auf 110° erhält man eine braune geschmolzene Masse, welche nach und nach erstarrt. Den erhaltenen Kuchen löst man in absolutem Alkohol, aus welcher Lösung sich allmählich gelbgefärbte Nadelchen ausscheiden, die aber noch harzige Bestandtheile enthalten.

Am einfachsten geschieht die Reinigung durch Aufbringen auf einen Thonteller, von welchem die anhängenden Harzpartikeln aufgesogen werden. Ist die Substanz vollständig trocken, so löst man sie in einer Mischung von gleichen Theilen absoluten Alkohols und Ligroin und lässt krystallisiren. Auf diese Weise werden blendend-weiße, seidenglänzende Nadelbüschel erhalten, deren Schmelzpunkt bei 116° beobachtet wurde. Der Körper ist leichtlöslich in absolutem Alkohol und in Aether, weniger in Benzol und schwer in Ligroin. Schon verdünnter Alkohol bewirkt eine theilweise Spaltung in die Componenten.

| | Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{20}N_2O$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 80.0 | 79.75 pCt. |
| H | 6.6 | 6.3 » |
| N | 9.1 | 8.8 » |

4. Anisaldehyd und Aethylenanilin vereinigen sich äusserst leicht unter Wasseraustritt. Kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade genügt zur Beendigung der Reaction. Nach mehrstündigem Stehen erstarrt die rückständige, geschmolzene Masse. Alkohol entzieht dem

Rohproduct gelbe Beimengungen und hinterlässt einen reinweissen Rückstand. Aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol werden farblose Prismen vom Schmelzpunkte 164° erhalten.

| | Gefunden | Ber. für $C_{22}H_{27}N_2O$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 80.18 | 80.0 pCt. |
| H | 6.9 | 6.7 » |
| N | 8.7 | 8.5 » |

5. Isobutylaldehyd und Aethylenanilin geben ein vollkommen analoges Condensationsproduct, wenn man beide Substanzen kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse wird beim Erkalten rasch fest; sie löst sich ziemlich leicht in absolutem Alkohol. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich grosse farblose Nadelbüschel ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren völlig rein sind und bei 95° schmelzen. Die Substanz ist leichtlöslich in Benzol, Ligroin und Aether, auch löst sie sich etwas in Wasser.

| | Gefunden | Ber. für $C_{18}H_{23}N_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 80.97 | 81.2 pCt. |
| H | 8.5 | 8.3 » |
| N | 10.7 | 10.5 » |

6. Oenanthol und Aethylenanilin vereinigen sich beim Erwärmen leicht zu einer flüssigen Masse neben Wasser. Der Körper erstarrt sehr rasch beim Abkühlen, löst sich spärlich in Wasser und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 79° erhalten. Der Körper löst sich leicht in Aether, sehr schwer in Benzol und in Ligroin.

| | Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{23}N_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 81.6 | 81.8 pCt. |
| H | 9.5 | 9.1 » |
| N | 9.3 | 9.1 » |

Alle diese Körper zeigen die Eigenschaft, durch Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in ihre Componenten zu zerfallen. Vielleicht sind die sechsgliederigen Ringe, welche man aus Trimethylenanilin und Aldehyden erwarten darf, beständiger.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

159. Br. Lachowicz: Ueber die Absorption der strahlenden Wärme durch die Flüssigkeiten.

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

Werden Wärmestrahlen durch irgend eine Flüssigkeit geleitet, so erleidet bekanntlich die Wärmemenge derselben eine Veränderung, indem ein Theil der Wärme, dessen Grösse von der Qualität sowie der Dicke der Flüssigkeitsschicht abhängt, zurückgehalten wird, während der andere ungehindert weiter fortgepflanzt wird.

Ueber diese Eigenschaft der Flüssigkeiten liegen nur spärliche Untersuchungen vor. Der einfachste Weg, auf welchem man zum Ziele gelangen wollte, war namentlich dieser, dass die Flüssigkeiten in irgend ein Gefäss mit planparallelen Wänden eingeschlossen wurden und deren Vermögen des Durchlassens der Wärmestrahlen untersucht. Dieses Prinzip rührt von Tyndall her, welcher bei seinen Untersuchungen über das Wesen der strahlenden Wärme darauf hingewiesen hat, dass verschiedene Flüssigkeiten verschiedene Wärmemengen durchlassen. In späteren Untersuchungen von Schultz-Sellack und Aymonnet wurde dasselbe beibehalten. Die Berechnung der Resultate geschah sehr einfach: wird die Wärmemenge, welche das leere Gefäss durchlässt, = a und diese, welche durch das gefüllte Gefäss durchgeht, = b gesetzt, so ist $a - b = x$, die Wärmemenge, welche durch die betreffende Flüssigkeit zurückgehalten wird. Schultz-Sellack¹⁾ hat nur einige Flüssigkeiten untersucht und vorzugsweise die Werthe für $a - x$ angegeben. Aymonnet²⁾ untersuchte vierzehn verschiedene Wasserlösungen anorganischer Körper und gegen acht organische Flüssigkeiten und berechnete die Werthe für $a - b$, die er als das Absorptionsvermögen der betreffenden Substanzen bezeichnete. Die beiden letzten Forscher haben auch Schlüsse auf die Abhängigkeit von der chemischen Structur, sowie auf das Absorptionsvermögen der Atome gezogen.

Diese Bestimmungen entbehren jedoch der wahren Werthe, weil die Reflexionswirkungen nicht berücksichtigt wurden. Es ist namentlich zweifache Reflexion zu berücksichtigen: die an den inneren Wänden des Gefässes und die der Flüssigkeit selbst. Die erste ändert sich, wenn das Gefäss gefüllt ist; es lässt sich deshalb die durch die Flüssigkeit zurückgehaltene Wärmemenge nicht durch blossen Abzug der Wärme, welche das Gefäss zurückhält, berechnen. Verschiedene Flüssigkeiten besitzen unzweifelhaft auch verschiedenes Reflexionsvermögen und die Werthe, welche als das Absorptionsvermögen galten, bestehen wenigstens aus zwei Componenten.

¹⁾ Pogg. Ann. 139, 182.

²⁾ Compt. rend. 83, 971; 84, 259.

Dass die Wirkungen der Reflexion nicht unterschätzt werden können und dass sie einen grossen Theil an dem Zurückhalten der Wärmestrahlen ausmachen, lässt sich annähernd aus einem concreten Falle ersehen.

Es werden durch zwei ungleich dicke Schichten von Wasser Wärmestrahlen durchgeleitet und deren Menge durch eine mit einem Galvanometer verbundene Thermosäule gemessen. Die eine Wasserschicht ist mehr als dreimal so dick, wie die andere. Beide sind eingeschlossen in Gefässen, welche gleiche Wärmemengen durchlassen. Folgende Tabelle giebt die Werthe der Wärmemengen an, welche durch die beiden Schichten durchgelassen werden:

| Von der Wärmemenge | lassen durch | | |
|--------------------|---------------|------------------|----|
| | leere Gefässe | gefüllte Gefässe | |
| 331 | 201 | 57 | 38 |

Wäre die Reflexion im Verhältniss zur Absorption der dünneren Wasserschicht gering, so könnte man doch erwarten, dass der Unterschied der absorbirten Wärmemenge durch eine dreimal so dicke Schicht viel grösser sein wird, als es im vorliegenden Beispiele der Fall ist.

Dieses Thema wiederum unternehmend, habe ich mir vorgenommen, verschiedene Flüssigkeiten von bestimmter chemischer Zusammensetzung auf deren Absorptionsvermögen zu prüfen. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck anzugeben, wie sich die Verhältnisse nach der Beseitigung der Reflexionswirkungen bei der Untersuchung selbst gestalten, sowie das Verhalten einer Reihe von Körpern anzuführen, woraus sich die Richtung der weiteren Untersuchungen ergeben soll.

Die Apparate, deren ich mich bediente, waren mit einigen Abänderungen im Prinzip ähnlich denen, mit welchen noch Tyndall experimentirte. Als Wärmequelle diente, anstatt einer glühenden Platinspirale, eine gewöhnliche leuchtende Gasflamme, die mit einem Glaszylinder umgeben und mit einem Reflector versehen war. Zwischen zwei Messingschirmen, die vor der Lampe aufgestellt waren, befand sich ein 15.5 cm langes, innen geschwärztes Messingrohr, welches von aussen durch Wasser gekühlt wurde. Der Zweck desselben war es, möglichst parallele Strahlen gegen das Untersuchungsobject zu leiten und die Erwärmung des Apparates zu verhüten. Das Rohr hatte einen Durchmesser von 2.5 cm und endete unmittelbar vor dem Gefässe, in welchem die Flüssigkeiten untersucht wurden. Durch eine federartige Vorrichtung konnte das letztere an den weiter entfernten

Schirm angedrückt und immer in derselben Lage aufgestellt werden. Die Oeffnung im Schirme hatte den Durchmesser des Rohres. Hinter den beiden Schirmen befand sich noch ein grosser, doppelwandiger Schirm aus Weissblech, welcher, mit Wasser gefüllt, den Zweck hatte, die Temperatur bei der Thermosäule unabhängig von der nach und nach sich verbreitenden Wärme der Lampe zu machen. Verschiedene andere Schirme schützten die Thermosäule vor zufälligem Wärmezufluss. Der Gasdruck der Lampe wurde durch einen Wassermanometer regulirt. Das Gefäss war 17.5 cm von der Lampe und die Scala des Galvanometers 144.5 cm von dem Spiegel entfernt.

Die Untersuchung der absorbirten Wärmemenge geschah in zwei gläsernen Trögen, welche mit zwei planparallelen dünnen Glasplatten geschlossen waren. Die Entfernung der Glasplatten im Troge I hat 1.65 mm, im Troge II 5.3 mm betragen. Die beiden Tröge liessen genau dieselbe Wärmemenge durch.

Die Entfernungen der einzelnen Theile des Apparates, besonders der Scala des Galvanometers, wurden so bemessen, damit auch sehr kleine Unterschiede der durchstrahlenden Wärme bestimmt werden konnten. Die Erzielung einer constanten Temperatur in den Apparaten machte die meisten Schwierigkeiten, da die Zimmertemperatur sich unmerklich änderte. Die Fehler, die daraus entstehen konnten, trachtete man durch mehrere Bestimmungen der gesuchten Werthe zu beseitigen.

Die Reflexionswirkungen wurden dadurch eliminirt, dass zwei ungleich dicke Schichten jeder Flüssigkeit in ihrem Verhalten verglichen wurden. Zu diesem Zwecke dienten die oben erwähnten, gläsernen Tröge.

Wird aus der Wärmemenge, welche das gefüllte, dickere Gefäss (II) nicht durchlässt, die Wärme, welche das gefüllte Gefäss I zurückhält, eliminirt, so wird die durch den Unterschied der Flüssigkeitsschichten absorbirte Wärme resultiren. Bedeuten nun W_1 und W_2 die Wärmemengen, welche aus den gefüllten Gefässen I und II austreten und beträgt die durch den Unterschied der Schichten durchgelassene Wärmemenge a -pCt. und die absorbirte b -pCt. der eingetretenen, so ist

$$W_1 \frac{a}{100} = W_2$$

daraus

$$a = \frac{100 W_2}{W_1} \quad (1)$$

und ferner

$$W_1 - \frac{W_1 b}{100} = W_2$$

daraus

$$b = \frac{100 (W_1 - W_2)}{W_1} \quad (2)$$

Die Werthe der Gleichungen 1) und 2) sind in Procenten ausgedrückt und müssen sich als solche ergänzen; es ist also auch $a = 100 - b$ und $b = 100 - a$.

Beträgt die Dicke der Schicht, deren a bestimmt wurde, p -Einheiten und wird die Wärmemenge, welche nur q -Einheiten durchlassen, gesucht, so denken wir uns diese Schicht in $\frac{p}{q}$ -Theile getheilt, deren jeder, nehmen wir an, a' -pCt. der eintretenden Wärme durchlässt. Da aus der eintretenden Wärmemenge W_1 nur a' -pCt. durch jeden Theil durchgelassen werden und im Ganzen sich $\frac{p}{q}$ -Theile befinden, so ist

$$W_1 \left(\frac{a'}{100} \right)^{\frac{p}{q}} = W_2$$

daraus

$$\log a' = \log 100 + \frac{q}{p} (\log W_2 - \log W_1) \quad (3)$$

Das Absorptionsvermögen b' der gesuchten q -Einheiten beträgt somit $b' = 100 - a'$.

Ist die Flüssigkeitsschicht im Gefäss I in m - und die im Gefässe II in n -Theile getheilt und lässt jeden der genannten Theile α -Wärme durch, wo α einen Bruchtheil bedeutet, so ist

$$\frac{\alpha^m}{\alpha^n} = \frac{W_1}{W_2}$$

daraus

$$\log \alpha = \frac{1}{m-n} (\log W_1 - \log W_2) \quad (4)$$

Das Absorptionsvermögen dieses Theiles beträgt somit $1 - \alpha$ oder in Procenten $100 - 100 \alpha$.

Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl von Körpern, deren Absorptionsvermögen nach den obigen Formeln berechnet wurde. Die gelösten Körper wurden in solchen Verhältnissen abgemessen, damit möglichst gesättigte Lösungen zur Untersuchung kommen könnten. Zur leichteren Vergleichung wurde Rücksicht auf die Molekülzahl genommen.

Die erste Spalte der Tabelle enthält die Zahlen für das Absorptionsvermögen der untersuchten Flüssigkeitsschicht von 3,65 mm Dicke, welche nach der Formel 1) oder 2) berechnet wurden. Die zweite Spalte enthält das Absorptionsvermögen einer Schicht von 1 mm Dicke, nach den Formeln 3) oder 4) berechnet. Die angegebenen Werthe sind im Mittel aus mehreren Bestimmungen genommen. Die Zahl derselben hat 10—18 betragen. Wo es sich um die Vergleichung zu einer Gruppe gehörenden Flüssigkeiten handelte, wurden alle bei denselben Bedingungen untersucht.

| Anorganische Körper | $\frac{100(W_1 - W_2)}{W_1}$ | $100 - a' = b'$ | | $\frac{100(W_1 - W_2)}{W_1}$ | $100 - a' = b'$ |
|--|------------------------------|-----------------|---|------------------------------|-----------------|
| H ₂ O | 35.4 | 11.3 | 0.03 g Berlinerblau in 200 g | | |
| KCl + 15H ₂ O | 37.8 | 12.2 | Wasser | 79 | 37 |
| NaCl + 15H ₂ O | 37.2 | 12.0 | 0.03 g Anilingrün in 200 g | | |
| KJ + 10H ₂ O | 36.7 | 11.8 | Wasser | 38 | 12 |
| RNO ₃ + 25H ₂ O | 36.2 | 11.6 | H ₂ SO ₄ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O | 23.7 | 7.1 |
| NaClO ₃ + 10H ₂ O | 36.1 | 11.6 | H ₂ SO ₄ + 1 H ₂ O | 24.9 | 7.6 |
| MnCl ₂ + 10H ₂ O | 35.2 | 11.3 | H ₂ SO ₄ + 10 H ₂ O | 28.4 | 8.8 |
| K ₂ CO ₃ + 40H ₂ O | 30.8 | 9.6 | NaOH + 10 H ₂ O | 27.3 | 8.4 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ + 150 H ₂ O | 35.1 | 11.2 | NH ₃ + 6 H ₂ O | 35.8 | 11.4 |
| K ₂ CrO ₄ + 25 H ₂ O | 33.4 | 10.5 | HNO ₃ + 6 H ₂ O | 27.0 | 8.3 |
| KMnO ₄ + 160 H ₂ O ¹⁾ | 44.5 | 14.1 | HCl + 6 H ₂ O | 30.2 | 9.4 |
| Fe ₂ Cl ₆ + 10 H ₂ O | 25.8 | 11.3 | CaCl ₂ + 6 H ₂ O (flüssig) | 34.3 | 10.8 |
| CuCl ₂ + 10 H ₂ O | 88 | 44 | CaCl ₂ + 10 H ₂ O | 36.4 | 11.6 |
| CuCl ₂ + 100 H ₂ O | 85 | 40 | CaCl ₂ + 20 H ₂ O | 35.6 | 11.3 |
| CuSO ₄ + 100 H ₂ O | 84 | 39 | H ₂ O | 35.4 | 11.3 |
| NiCl ₂ + 100 H ₂ O | 77 | 36 | | | |

Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XX.

[48]

¹⁾ Eine Schicht von 3 mm Dicke war für die Lichtstrahlen gänzlich undurchdringlich.

| Organische Flüssigkeiten | $\frac{100(W_1 - W_2)}{W_1}$ | $100 - a' = b'$ | | $\frac{100(W_1 - W_2)}{W_1}$ | $100 - a' = b'$ |
|---|------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|
| Methylalkohol | 42.0 | 13.9 | Aethyläther | 27.3 | 8.4 |
| Aethylalkohol | 41.6 | 13.8 | Aceton | 27.4 | 8.4 |
| Propylalkohol | 40.4 | 13.3 | Essigsäure | 31.3 | 9.8 |
| Isopropylalkohol | 39.6 | 13.0 | Chloroform | 13.2 | 3.8 |
| Isobutylalkohol | 39.7 | 13.0 | Schwefelkohlenstoff | 0.1 | 0.0 |
| Isoamylalkohol | 39.6 | 13.0 | | | |
| Allylalkohol | 40.8 | 13.5 | Benzol | 28.4 | 8.7 |
| Glycerin (1.25) | 36.1 | 11.6 | Toluol | 24.8 | 7.6 |
| Aethylalkohol | 41.6 | 13.8 | Xylole | 24.2 | 7.5 |
| Wasser | 35.4 | 11.3 | Pseudo-Cumol | 25.3 | 7.7 |
| 1 C ₂ H ₅ OH + 1 H ₂ O | 38.9 | 12.6 | Pyridin | 27.2 | 8.2 |
| Isoamylalkohol | 39.6 | 13.0 | Chlorbenzol | 22.5 | 6.8 |
| Isoamylchlorid | 27.4 | 8.4 | Nitrobenzol | 21.0 | 6.2 |
| 1 C ₅ H ₁₁ · OH + 1 C ₅ H ₁₁ Cl | 33.7 | 10.3 | Anilin | 29.5 | 9.2 |

Was die Genauigkeit der erhaltenen Zahlen anbelangt, so muss vor Allem auf die Art, auf welche die Reflexionswirkungen beseitigt wurden, hingewiesen werden. Der Umstand namentlich, dass durch das Eliminiren der Wärme, welche das gefüllte Gefäss I zurückhält, manchmal nur eine geringe und bei verschiedenen Flüssigkeiten verschiedene Wärmemenge zur Disposition bleibt, verursacht, dass die Resultate, je nach der Flüssigkeit, welche untersucht wurde, mit verschiedener Genauigkeit ausfallen. Beträgt z. B. die aus dem Gefäss I austretende Wärmemenge 100 im Scalenausschlage, so lässt sich, bei sonst günstigen Bedingungen, noch die erste Decimale in den Grenzen von drei Einheiten ziemlich genau bestimmen, denn es kann noch der dritte Theil eines Scalentheiles mit ziemlicher Genauigkeit abgelesen werden. Bei der Untersuchung des Wassers und ungefärbter Lösungen wurden nur 80—105 im Scalenausschlage erhalten, bei stark absorbirenden Lösungen sogar nur 10—30; während bei allen wenig absorbirenden, oder wenig reflectirenden Flüssigkeiten, zu welchen alle organischen gehören, ein Scalenausschlag bis über 200 erhalten wurde. Findet bei den zuletzt genannten das eine oder das andere statt, so kann auch die zweite Decimale mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden, was aber in den erhaltenen Zahlen, wegen verschiedener störender Einflüsse bei der Untersuchung, nicht erreicht werden konnte. Dasselbe bezieht sich auch auf die ersten Decimalen der angegebenen Zahlen der ersten Spalte für Wasserlösungen. Die Werthe für Lösungen der Kupfer- und Nickelsalze konnten nur annähernd bestimmt werden.

Wie daraus erhellt, hängt die Versuchsanordnung von der Genauigkeit ab, welche erreicht werden soll. Wie weit diese Genauigkeit reichen soll, lässt sich aus den angeführten Zahlen ersehen.

Ich enthalte mich, jeden voreiligen Schluss aus dem Verhalten der untersuchten Körper zu ziehen, wenn auch nur aus dem Grunde, weil es noch nicht bekannt ist, wie sich diese Körper gegenüber einer anderen Wärmequelle verhalten werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Unterschiede in manchen Gruppen bei Anwendung anderer Wärmestrahlen mit grösserer Schärfe hervortreten werden. An dieser Stelle muss nur bemerkt werden, dass sich hier die frühere Beobachtung von Schultz-Sellack über die Diathormansie der Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen der Elemente für Kohlenrusswärme, nicht bestätigt findet. Es zeigt sich auch, dass, aus den gefärbten Salzen, die rothe Farbe der Lösung keine grosse Aenderung des Absorptionsvermögens verursacht; während grüne und blaue Lösungen am meisten absorbiren. Unter den letzteren scheinen nur die Metallfarben grosses Absorptionsvermögen zu besitzen. Die organischen Flüssigkeiten zeigen im allgemeinen ein kleineres Absorptionsvermögen, als das Wasser. Die Ausnahme bilden die Alkohole.

Es braucht nicht hervorgehoben werden, dass das Absorptionsvermögen der festen Körper sich viel bequemer bestimmen lässt, wo zugleich die Grösse der Reflexion auf einfache Weise berechnet werden kann. Für die letztere lassen sich auch bei Flüssigkeiten manche Thatsachen beobachten.

Als Regel kann im Allgemeinen bei der Untersuchung beobachtet werden, dass Körper, welche mehr Wärmestrahlen absorbieren, weniger von denselben durchlassen. Es findet sehr oft auch das umgekehrte Verhältniss statt. Die Alkohole besitzen, wie es sich herausstellte, ein grösseres Absorptionsvermögen als das Wasser. Werden aber gleiche Schichten der Durchstrahlung derselben Wärmemenge ausgesetzt, so findet man, dass die Alkohole viel mehr Wärme durchlassen als das Wasser. Es wurden z. B. folgende Scalenausschläge bei denselben Bedingungen für das Gefäss I erhalten:

| Normalstand | Wasser | Methyl-Alkohol | Aethyl-Alkohol | Propyl-Alkohol | Isobutyl-Alkohol | Isoamyl-Alkohol |
|-------------|--------|----------------|----------------|----------------|------------------|-----------------|
| 493 | 591 | 648.5 | 656 | 665.2 | 673 | 676 |

Dieser ziemlich grosse Unterschied der durchgelassenen Wärmemengen kann nur von verschiedenen Reflexionswirkungen herrühren und es ist sehr wahrscheinlich, dass diese auf das kleinere Reflexionsvermögen der Alkohole zurückzuführen sind.

Es hat schon Fletscher-Barret ¹⁾ beobachtet, dass stark diathermane Flüssigkeiten, zwischen zwei Glas- oder Steinsalzplatten gebracht, mehr Wärme durchlassen, als das Gefäss allein. Dasselbe wurde bei Untersuchung des Schwefelkohlenstoffs beobachtet. Es wurden dabei folgende Scalenausschläge erhalten:

| Gefässe | | | | | Wärmestärke |
|-------------|------|---------|-------|-----|-------------|
| Normalstand | leer | gefüllt | | | |
| | | I | II | | |
| 511 | 753 | 778 | 777.5 | 914 | |

Wird in diesem Falle die Absorption des Schwefelkohlenstoffs im Gefäss I = 0 gesetzt, so beträgt die Verringerung der Reflexion des Gefässes an den inneren Wänden allein $\frac{26}{136} = \frac{18.4}{100}$. Wenn wir dazu den Rest dieser Reflexion an den inneren Wänden, dann die an den äusseren Wänden und die Reflexion der Flüssigkeit selbst addieren,

¹⁾ Ann. d. chim. (4) XV, 471.

so wird das übrig bleibende als Absorption der beiden Glasplatten resultiren. Diese Betrachtung führt aber zu dem Schlusse, dass das Absorptionsvermögen des Glases nicht so viel betragen kann, wie es gegenüber den Steinsalzplatten angenommen wurde.

Leipzig, im Februar.

160. Hermann Thoms: Zinkchloridammoniak.

(Eingegangen am 17. März.)

Sehr constante Verbindungen zwischen Zinkchlorid und Ammoniak sind seit längerer Zeit bekannt und von verschiedenen Forschern studirt worden. Schon Berzelius berichtet von einem Chlorzinkammoniak der Zusammensetzung $ZnCl_2 + NH_3$, welches nach Persoz dadurch entsteht, dass wasserfreies Chlorzink mit Ammoniak erwärmt wird. Ein in regulären Octaëdern krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $ZnCl_2 \cdot 5NH_3 + H_2O$ ist in neuerer Zeit beobachtet worden und wird erhalten, wenn zu einer Lösung von festem Zinkchlorid in concentrirtem Ammoniak noch Ammoniak zugeleitet wird, bis ein krystallinisches Pulver sich anzuscheiden beginnt, welches im verschlossenen Gefäss bei gelinder Wärme wieder gelöst wird. Nach dem Erkalten bilden sich sodann grosse reguläre Octaëder von obiger Zusammensetzung (siehe Genthers Lehrbuch der Chemie, p. 456). Leitet man hingegen in eine heisse concentrirte Lösung von Zinkchlorid Ammoniak, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, so scheiden sich beim Erkalten perlmutterglänzende Blättchen aus, welche der Formel $ZnCl_2 \cdot 4NH_3 + H_2O$ entsprechen. Aus der Mutterlauge hiervon oder aus einer mit Ammoniakflüssigkeit bis zum Wiederauflösen versetzten, kalten verdünnten Zinkchloridlösung krystallisiren beim Abdampfen rhombische Säulen von der Zusammensetzung $ZnCl_2(NH_3)_2$.

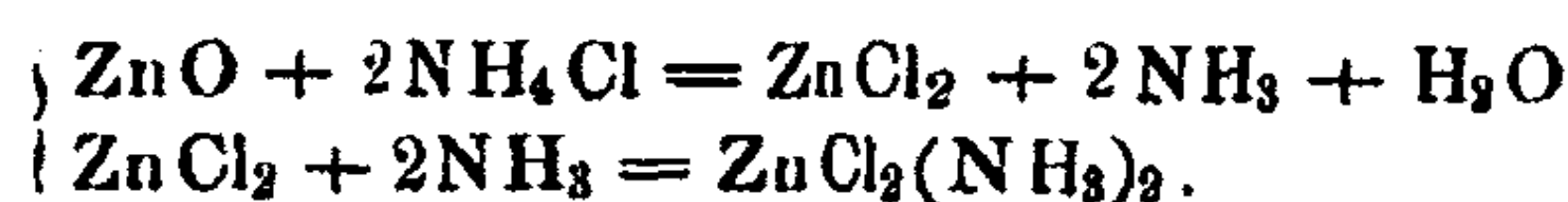
Letztere Verbindung bildet sich, wie ich beobachtet habe, gleichfalls beim Auflösen von frisch gefälltem Zinkhydroxyd in concentrirter Salmiaklösung und Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Trockenes, durch Glühen von gefülltem Zinksubcarbonat erhaltenes Zinkoxyd löst sich nur langsam und unvollständig in concentrirter Salmiaklösung, doch krystallisirt beim Einengen der Lösung gleichfalls ein Salz von der Zusammensetzung $ZnCl_2(NH_3)_2$ heraus. Dasselbe bildet farblose, sehr luftbeständige, rhombische Krystalle, welche in Wasser nicht löslich sind, beim Kochen mit demselben sich zersetzen, indem Ammoniak entweicht und Zinkoxychlorid sich abscheidet. Leicht

löslich ist das Zinkchloridammoniak in Salmiaklösung und in ammoniakhaltigem Wasser.

Sehr schön ausgebildete rhombische Krystalle konnte ich vor Kurzem aus einem Leclanché-Element sammeln, deren Zusammensetzung meinen Analysen zufolge ist:

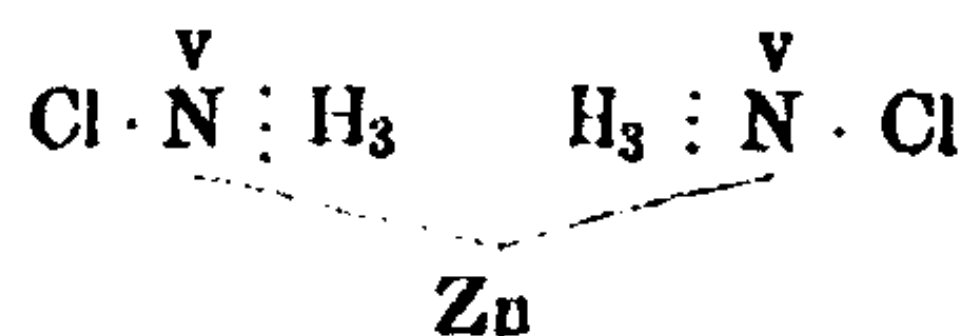
| | Gefunden | Ber. für $ZnCl_2(NH_3)_2$ |
|--------|----------|---------------------------|
| Zn | 37.88 | 38.24 pCt. |
| Cl | 41.54 | 41.76 „ |
| NH_3 | 20.59 | 20.00 „ |

Man wird dieses Salz deshalb ebenfalls als ein Zinkchloridammoniak der Zusammensetzung $ZnCl_2(NH_3)_2$ anzusprechen haben. Ein Leclanché-element besteht bekanntlich aus den Factoren Kohle und Zink, welche nebst Braunsteinstücken in eine concentrirte Salmiaklösung eingebettet sind. Die Bildung des Zinkchloridammoniaks in einem solchen Element erklärt sich daher sehr einfach. Das Zink wird sich oxydiren und das so gebildete Zinkoxyd von der Salmiaklösung aufgenommen werden, aus welcher das Salz $ZnCl_2(NH_3)_2$ sodann beim langsamen Verdunsten der Lösung abgeschieden wird. Die Einwirkung des Ammoniumchlorids auf Zinkoxyd wird sich durch die Formeln ausdrücken lassen:



Eine Ammoniakentwicklung ist bei dieser Einwirkung auf kaltem Wege nicht zu bemerken.

Die Constitution dieses Körpers wird so zu erklären sein, dass derselbe als Ammoniumchlorid zu betrachten ist, in welchem in zwei Molekülen 2 Wasserstoffatome durch ein Atom Zink substituirt sind:



161. Wilhelm Wislicenus: Notiz über die Vereinigung verschiedener Ester durch Natrium.

(Eingegangen am 18. März.)

In dem letzten Hefte (Seite 537) dieser Berichte veröffentlicht Hr. A. Piutti eine »Synthese der Trimesinsäureäther«, welche mich zu einer kurzen Bemerkung veranlasst. Hr. Piutti suchte den Formylsäureester durch die Einwirkung von Natrium auf Ameisensäureester und Essigester zu erhalten und äussert sich hierbei wie folgt:

Die zahlreichen Arbeiten bezüglich der Einwirkung des Natriums auf die Aether lassen die Bildung des Formylessigäthers bei dieser Reaction nicht wahrscheinlich erscheinen. Ich schliesse aus diesen Worten, dass Hr. Piutti keine Kenntniss hat von einer Mittheilung über den Oxalessigester, welche ich bereits im letzten Hefte des vorigen Jahrgangs der Berichte (XIX, 3225) veröffentlicht habe. Die dort bewiesene Thatsache, dass Oxalester und Essigester durch Natrium vereinigt werden können, lässt es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass die Verkettung verschiedener Ester durch Natrium, wie ich es ausgesprochen, eine allgemeine Reaction sein werde. Der Trimesinsäureester ist nach dieser Reaction entstanden. Da mich die Verallgemeinerung derselben gegenwärtig beschäftigt, so dürfte es mir bei dieser Gelegenheit vielleicht gestattet sein, meine Bitte um Ueberlassung des fraglichen Gebietes zu wiederholen.

162. H. Landolt: Ueber die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure.

Zweite Mittheilung ¹⁾.
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Einfluss der Temperatur.

In der ersten Mittheilung war die Abhängigkeit der Reactionsdauer von den Mengen der beiden activen Substanzen behandelt worden. Es hatte sich ergeben, dass, wenn C_s und C_j die Concentrationen, d. h. die in 1 Cub.-Meter Mischung enthaltene Anzahl Gramm-Moleküle SO_2 und HJO_3 bedeuten, die von dem Momente des Zusammengiessens der zwei Lösungen bis zum Eintritt der Jodabscheidung verlaufende Zeit t durch die Formel:

$$t = \frac{K}{C_s^{0.004} C_j^{1.642}}$$

darstellbar ist, worin die Constante K für die Temperatur 20° , bei welcher alle bisherigen Versuche ausgeführt worden waren, den Werth 524.35 annimmt. Zur Vervollständigung der Untersuchung lag nun noch die Aufgabe vor, die Reactionszeit bei einer Anzahl anderer Wärmegrade zu ermitteln.

Die Ausführung dieser Versuche bot bei Temperaturen, welche von den gewöhnlichen abweichen, durch den Umstand Schwierigkeiten,

¹⁾ Erste Mittheilung siehe diese Berichte XIX, 1317.

dass wegen der Veränderlichkeit des Gehaltes der schwefligen Säure stets nur wenig Zeit darauf verwandt werden kann, um die Reaktionsflüssigkeiten vor ihrer Vermischung auf einen gegebenen Thermometerstand zu bringen. Um dies zu erleichtern, wurde das ganze Zimmer mit den Vorrathsflaschen für schweflige Säure und Jodsäure nebst den Messgeräthschaften erst nahezu auf den verlangten Wärmegrad gebracht, und dann die Titrirung der SO_2 sowie die Abmessungen vorgenommen. Hierdurch war auch die Reduction betreffs Ausdehnung der Flüssigkeitsvolumen umgangen, und es drücken die später mitgetheilten Concentrationen stets den Gehalt in der Volumeneinheit Mischung von derjenigen Temperatur aus, bei welcher die Reaction vor sich ging. Vor dem Zusammengiessen der beiden Lösungen ertheilte man jeder durch eine leichte Erwärmung den verlangten Thermometerstand, was möglichst genau geschehen musste, da durchschnittlich der Temperaturerhöhung von 1° eine Abnahme der Reaktionsdauer um 2.8 Procent ihres Werthes entspricht, somit eine Unsicherheit von 0.2° , welche vorkommen kann, bei den zwischen 10—60 Secunden liegenden Zeiten einen Fehler von 0.06 bezw. 0.34 Secunden verursacht. Im Uebrigen wurde in der nämlichen Weise verfahren, wie in Mittheilung I, S. 1323—1330 beschrieben ist. Die angewandten Temperaturen betragen 5° , 10° , 15° , 25° , 30° , 35° und 39.5° , bei den zwei letzten war nur die Prüfung einer einzigen Mischung möglich. Wie viele der früheren Beobachtungen verdanke ich auch die vorliegenden der geschickten Beihülfe des Hrn. Dr. Antrick.

Nachdem man bei einer gegebenen Temperatur T die Reaktionsdauer t einer Anzahl verschiedener Mischungen bestimmt hatte, wurde für jede der letzteren die Constante:

$$K_T = t_T (C_S^{0.004} C_J^{1.642})$$

berechnet, und aus den Werthen das Mittel genommen.

I. Temperatur 5° .

Mischung Nr. 1. $C_S = 2.781$. $C_J = 2.781$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: 0.1127 g SO_2 + 0.3095 g HJO_3 + 633.70 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 59.30—60.11—59.41—59.14. Mittel: 59.49 Sec.

Mischung Nr. 2. $C_S = 3.708$. $C_J = 3.708$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 45000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: 0.1407 g SO_2 + 0.3863 g HJO_3 + 593.21 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 28.73—28.86. Mittel: 28.80 Sec.

Mischung Nr. 3. $C_S = 2.781$. $C_J = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: 0.1167 g SO_2 + 0.6407 g HJO_3 + 655.98 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 18.91—18.85. Mittel: 18.88 Sec.

Mischung Nr. 4. $C_s = 3.708$. $C_j = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 4.5\text{HJO}_3 : 45000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1303\text{ g SO}_2 + 0.5365\text{ g HJO}_3 + 549.31\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $14.20 - 14.43 - 14.30$. Mittel: 14.31 Sec .

Mischung Nr. 5. $C_s = 3.708$. $C_j = 7.416$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 45000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1311\text{ g SO}_2 + 0.7197\text{ g HJO}_3 + 552.60\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $8.97 - 8.92$. Mittel: 8.95 Sec .

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich für die Constante K_5 folgende Werthe:

| Mischung Nr. | C_s | C_j | $C_s^{0.004} C_j^{1.012}$ | t_5 | K_5 |
|--------------|-------|-------|---------------------------|---------|--------|
| 1 | 2.781 | 2.781 | 13.519 | 59.49 | 804.25 |
| 2 | 3.708 | 3.708 | 28.121 | 28.80 | 809.88 |
| 3 | 2.781 | 5.562 | 42.191 | 18.88 | 796.57 |
| 4 | 3.708 | 5.562 | 54.723 | 14.51 | 783.09 |
| 5 | 3.708 | 7.416 | 87.765 | 8.95 | 785.50 |
| | | | | Mittel: | 795.86 |

II. Temperatur 10° .

Mischung Nr. 1. $C_s = 2.781$. $C_j = 2.781$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.

Versuch a.

Angewandt: $0.1198\text{ g SO}_2 + 0.3290\text{ g HJO}_3 + 673.63\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $51.13 - 51.28$.

Versuch b.

Angewandt: $0.1185\text{ g SO}_2 + 0.3254\text{ g HJO}_3 + 666.35\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $52.13 - 51.91 - 51.98$.

Mittel aller Bestimmungen: 51.69 Sec .

Mischung Nr. 2. $C_s = 5.562$. $C_j = 2.781$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 1.5\text{HJO}_3 : 30000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1744\text{ g SO}_2 + 0.23945\text{ g HJO}_3 + 490.31\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $27.97 - 27.89 - 27.75$. Mittel: 27.87 Sec .

Mischung Nr. 3. $C_s = 2.781$. $C_j = 4.172$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 4.5\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1110\text{ g SO}_2 + 0.4572\text{ g HJO}_3 + 624.11\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $26.30 - 26.25$. Mittel: 26.28 Sec .

Mischung Nr. 4. $C_8 = 3.708$. $C_3 = 3.708$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 45000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1407 \text{ g SO}_2 + 0.3863 \text{ g HJO}_3 + 593.21 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $24.77 - 24.72 - 24.77 - 24.70$. Mittel: 24.74 Sec .

Mischung Nr. 5. $C_8 = 2.781$. $C_3 = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1121 \text{ g SO}_2 + 0.6155 \text{ g HJO}_3 + 630.17 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $16.36 - 16.28 - 16.34$. Mittel: 16.33 Sec .

Mischung Nr. 6. $C_8 = 3.708$. $C_3 = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 4.5\text{HJO}_3 : 45000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1303 \text{ g SO}_2 + 0.5365 \text{ g HJO}_3 + 549.31 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $12.41 - 12.50 - 12.46$. Mittel: 12.46 Sec .

Mischung Nr. 7. $C_8 = 2.781$. $C_3 = 6.950$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 7.5\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1340 \text{ g SO}_2 + 0.9198 \text{ g HJO}_3 + 753.37 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $11.16 - 11.20$. Mittel: 11.18 Sec .

Mischung Nr. 8. $C_8 = 5.562$. $C_3 = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 30000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1721 \text{ g SO}_2 + 0.4725 \text{ g HJO}_3 + 483.75 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $8.74 - 8.81 - 8.79$. Mittel: 8.78 Sec .

Mischung Nr. 9. $C_8 = 3.708$. $C_3 = 7.416$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 45000 \text{H}_2\text{O}$.

Versuch a.

Angewandt: $0.1389 \text{ g SO}_2 + 0.7625 \text{ g HJO}_3 + 585.47 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 7.86 .

Versuch b.

Angewandt: $0.1311 \text{ g SO}_2 + 0.7197 \text{ g HJO}_3 + 552.60 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $7.74 - 7.72$.

Mittel aller Bestimmungen: 7.77 Sec .

Mischung Nr. 10. $C_8 = 3.708$. $C_3 = 8.896$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 7.2\text{HJO}_3 : 45000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1355 \text{ g SO}_2 + 0.8925 \text{ g HJO}_3 + 571.11 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $5.88 - 6.04 - 5.93$. Mittel: 5.95 Sec .

Für die Constante K_{10} erhält man:

| Mischung Nr. | C_s | C_j | $C_s^{0.004} C_j^{1.043}$ | t_{10} | K_{10} |
|--------------|-------|-------|---------------------------|----------|----------|
| 1 | 2.781 | 2.781 | 13.519 | 51.69 | 698.80 |
| 2 | 5.562 | 2.781 | 25.297 | 27.87 | 705.03 |
| 3 | 2.781 | 4.172 | 26.312 | 26.28 | 691.48 |
| 4 | 3.708 | 3.708 | 28.121 | 24.74 | 695.71 |
| 5 | 2.781 | 5.562 | 42.191 | 16.33 | 688.98 |
| 6 | 3.708 | 5.562 | 54.723 | 12.46 | 681.85 |
| 7 | 2.781 | 6.950 | 60.826 | 11.18 | 680.03 |
| 8 | 5.562 | 5.562 | 73.952 | 8.78 | 693.20 |
| 9 | 3.708 | 7.416 | 87.765 | 7.77 | 681.93 |
| 10 | 3.708 | 8.896 | 118.328 | 5.95 | 704.19 |
| | | | | Mittel: | 692.12 |

III. Temperatur 15°.

Mischung Nr. 1. $C_s = 2.781$. $C_j = 2.781$.Molecularverhältniss: $3SO_2 : 3HJO_3 : 60000 H_2O$.Angewandt: 0.1198 g SO_2 + 0.3290 g HJO_3 + 673.63 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 41.70—44.63. Mittel: 44.67 Sec.

Mischung Nr. 2. $C_s = 5.562$. $C_j = 2.781$.Molecularverhältniss: $3SO_2 : 1.5HJO_3 : 30000 H_2O$.Angewandt: 0.1744 g SO_2 + 0.23945 g HJO_3 + 490.31 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 23.54—23.50. Mittel: 23.52 Sec.

Mischung Nr. 3. $C_s = 2.781$. $C_j = 4.172$.Molecularverhältniss: $3SO_2 : 4.5HJO_3 : 60000 H_2O$.Angewandt: 0.1110 g SO_2 + 0.4572 g HJO_3 + 624.11 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 22.70—22.79—22.90. Mittel: 22.79 Sec.

Mischung Nr. 4. $C_s = 2.781$. $C_j = 5.562$.Molecularverhältniss: $3SO_2 : 6HJO_3 : 60000 H_2O$.

Versuch a.

Angewandt: 0.1196 g SO_2 + 0.6565 g HJO_3 + 672.15 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 13.99—14.05.

Versuch b.

Angewandt: 0.1404 g SO_2 + 0.6061 g HJO_3 + 620.50 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 13.92—13.83—13.91.

Mittel aller Bestimmungen: 13.94 Sec.

Mischung Nr. 5. $C_s = 2.781$. $C_J = 6.950$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 7.5\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1340\text{ g SO}_2 + 0.9198\text{ g HJO}_3 + 753.37\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $9.80-9.64-9.66$. Mittel: 9.70 Sec .

Mischung Nr. 6. $C_s = 5.562$. $C_J = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 30000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1721\text{ g SO}_2 + 0.4725\text{ g HJO}_3 + 483.75\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $7.67-7.59-7.64$. Mittel: 7.63 Sec .

Mischung Nr. 7. $C_s = 3.708$. $C_J = 7.416$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 45000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.13785\text{ g SO}_2 + 0.7569\text{ g HJO}_3 + 581.18\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $6.93-6.99-6.96$. Mittel: 6.96 Sec .

Mischung Nr. 8. $C_s = 3.708$. $C_J = 8.896$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 7.2\text{HJO}_3 : 45000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1355\text{ g SO}_2 + 0.8925\text{ g HJO}_3 + 571.11\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $4.98-4.96$. Mittel: 4.97 Sec .

Die für die Constante K_{15} resultirenden Werthe sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

| Mischung Nr. | C_s | C_J | $C_s^{0.904} C_J^{1.013}$ | t_{15} | K_{15} |
|--------------|-------|-------|---------------------------|----------|----------|
| 1 | 2.781 | 2.781 | 13.519 | 44.67 | 603.89 |
| 2 | 5.562 | 2.781 | 25.297 | 23.52 | 594.99 |
| 3 | 2.781 | 4.172 | 26.312 | 22.79 | 599.65 |
| 4 | 2.781 | 5.562 | 42.191 | 13.94 | 588.14 |
| 5 | 2.781 | 6.950 | 60.826 | 9.70 | 590.01 |
| 6 | 5.562 | 5.562 | 78.952 | 7.63 | 602.40 |
| 7 | 3.708 | 7.416 | 87.765 | 6.96 | 610.80 |
| 8 | 3.708 | 8.896 | 118.328 | 4.97 | 588.10 |
| | | | | Mittel: | 597.25 |

IV. Temperatur 20°.

Wie in Mittheilung I erörtert, ergaben sich aus den früheren sämmtlich bei 20° angestellten Versuchen bei Anwendung verschiedener Berechnungsweisen für die Constante K_{20} Werthe, welche zwischen 518 und 530 schwanken. Als Mittel war gewählt worden:

$$K_{20} = 524.35,$$

welche Zahl aus 65 Beobachtungen abgeleitet ist.

V. Temperatur 25°.

Mischung Nr. 1. $C_s = 2.781$. $C_j = 2.781$.Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.Angewandt: 0.1197 g SO_2 + 0.3285 g HJO_3 + 672.67 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 32.80 — 32.84 — 32.90. Mittel: 32.85 Sec.

Mischung Nr. 2. $C_s = 2.781$. $C_j = 5.562$.Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.Angewandt: 0.1107 g SO_2 + 0.6078 g HJO_3 + 622.29 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 10.41 — 10.55 — 10.50. Mittel: 10.49 Sec.

Aus den beiden Beobachtungen folgt:

| Mischung Nr. | C_s | C_j | $C_s^{0.001} C_j^{1.012}$ | t_{25} | K_{25} |
|--------------|-------|-------|---------------------------|----------|----------|
| 1 | 2.781 | 2.781 | 13.519 | 32.85 | 444.10 |
| 2 | 2.781 | 5.562 | 42.191 | 10.49 | 442.58 |
| | | | | Mittel: | 443.34 |

VI. Temperatur 30°.

Mischung Nr. 1. $C_s = 2.781$. $C_j = 2.781$.Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.a) Angewandt: 0.1197 g SO_2 + 0.3285 g HJO_3 + 672.67 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 28.83 — 28.96.

b) Angewandt: 0.1120 g SO_2 + 0.3075 g HJO_3 + 629.66 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 29.01 — 29.06 — 28.92.

c) Angewandt: 0.1143 g SO_2 + 0.31385 g HJO_3 + 642.67 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 26.98 — 27.02 — 27.08.

Mittel aller Bestimmungen: 28.33 Sec.

Mischung Nr. 2. $C_s = 2.781$. $C_j = 5.562$.Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.Angewandt: 0.1107 g SO_2 + 0.6078 g HJO_3 + 622.29 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 8.93 — 9.00 — 9.02. Mittel: 8.98 Sec.

Hieraus ergibt sich:

| Mischung Nr. | C_s | C_j | $C_s^{0.001} C_j^{1.012}$ | t_{30} | K_{30} |
|--------------|-------|-------|---------------------------|----------|----------|
| 1 | 2.781 | 2.781 | 13.519 | 28.33 | 382.99 |
| 2 | 2.781 | 5.562 | 42.191 | 8.98 | 378.88 |
| | | | | Mittel: | 380.94 |

VII. Temperatur 35°.

$$C_s = 2.781. \quad C_J = 2.781.$$

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.

a) Angewandt: 0.1197 g SO_2 + 0.3285 g HJO_3 + 672.67 g H_2O .
 Beobachtete Zeit: 25.32 — 25.34.

b) Angewandt: 0.1120 g SO_2 + 0.3075 g HJO_3 + 629.66 g H_2O .
 Beobachtete Zeit: 25.55 — 25.43.

c) Angewandt: 0.1304 g SO_2 + 0.3579 g HJO_3 + 732.77 g H_2O .
 Beobachtete Zeit: 25.45 — 25.52 — 25.55.

Mittel aller Bestimmungen: 25.45 Sec.

Daraus folgt:

$$C_s^{0.904} \cdot C_J^{1.643} = 13.519 \text{ und } K_{35} = 344.06.$$

VIII. Temperatur 39.5°.

$$C_s = 2.781. \quad C_J = 2.781.$$

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: 0.1197 g SO_2 + 0.3285 g HJO_3 + 672.67 g H_2O .

Beobachtete Zeit: 22.68 — 22.45 — 22.25. Mittel: 22.35 Sec.

Diese Beobachtung liefert:

$$C_s^{0.904} \cdot C_J^{1.643} = 13.519 \text{ und } K_{39.5} = 303.64.$$

Stellt man die erhaltenen Werthe für K zusammen, so findet sich, dass die Verminderung, welche dieselben bei steigender Temperatur (T) erfahren, für die Zunahme von 5° immer kleiner wird, aber die Differenzen zeigen erhebliche Unregelmässigkeiten. Man erhält bei Anwendung abgerundeter Zahlen:

| | | | | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| T | 5° | 10° | 15° | 20° | 25° | 30° | 35° | 39°. |
| K_T | 796 | 692 | 597 | 524 | 443 | 381 | 344 | 304 |
| Diff. | 104 | 95 | 73 | 81 | 62 | 37 | 40 | |

In Folge dieser unregelmässigen Abnahme, welche davon herührt, dass die einzelnen Werthe aus einer sehr ungleichen Anzahl von Beobachtungen abgeleitet worden sind, ist die Gewinnung einer gut sich anschliessenden Interpolationsformel nicht zu erwarten. Indem

die Form: $K = a + bT + cT^2$ gewählt wurde, ergab sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Versuchsgewichte:

$$K_T = 906.05 - 23.01 T + 0.1888 T^2,$$

welcher Ausdruck folgende Abweichungen von den beobachteten Zahlen liefert:

| T | K _T | | Rech.—Beob. |
|------|----------------|-------------|-------------|
| | Rechnung | Beobachtung | |
| 5° | 795.72 | 795.86 | — 0.14 |
| 10 | 694.83 | 692.12 | + 2.71 |
| 15 | 603.38 | 597.25 | + 6.13 |
| 20 | 521.37 | 524.35 | — 2.98 |
| 25 | 448.80 | 443.34 | + 5.46 |
| 30 | 385.67 | 380.94 | + 4.73 |
| 35 | 331.98 | 344.06 | —12.08 |
| 39.5 | 291.68 | 303.64 | —11.96 |

Bei Einsetzung der obigen Gleichung in die Formel, welche die Abhängigkeit der Reaktionsdauer t von den Concentrationen C_s und C_j , d. h. der in der Volumeinheit-Mischung enthaltenen Anzahl Moleküle schwefliger Säure und Jodsäure darstellt, erhält man endlich den allgemeinen Ausdruck:

$$t_T = \frac{906.05 - 23.01 T + 0.1888 T^2}{C_s^{0.004} \cdot C_j^{1.043}} \quad (I)$$

Derselbe gilt für Temperaturen zwischen 5° und 40°, und ferner, wie aus Mittheilung I hervorgeht, unter der Bedingung, dass C_s nicht grösser als 3 C_j ist, indem beim Ueberschreiten dieser Grenze keine Jodabscheidung mehr eintritt.

Obgleich der den Einfluss der Temperatur ausdrückende Theil der obigen Formel mit einiger Unsicherheit behaftet ist, so schliessen sich doch die berechneten Werthe den gefundenen Reaktionszeiten in befriedigender Weise an. Es überragen zwar die Abweichungen mehrfach die Beobachtungsfehler, aber dieselben bleiben doch stets unter 1 Sec., und deshalb wurde davon abgesehen, durch weitere Vermehrung der Versuche eine etwas grössere Genauigkeit der Constanten zu erzielen.

Die folgende Tabelle giebt die Differenzen $\delta = \text{Rech.} - \text{Beob.}^1)$

| Misch. No. | δ | Misch. No. | δ | Misch. No. | δ | Misch. No. | δ |
|------------|----------|------------|----------|------------|----------|-------------|----------|
| Temp. 5° | | Temp. 10° | | Temp. 15° | | Temp. 25° | |
| 1 | -0.63 | 1 | -0.29 | 1 | -0.04 | 1 | +0.35 |
| 2 | -0.51 | 2 | -0.40 | 2 | +0.33 | 2 | +0.26 |
| 3 | -0.02 | 3 | +0.13 | 3 | +0.14 | Temp. 30° | |
| 4 | +0.23 | 4 | -0.03 | 4 | +0.36 | 1 | +0.20 |
| 5 | +0.12 | 5 | +0.14 | 5 | +0.22 | 2 | +0.16 |
| | | 6 | +0.24 | 6 | +0.01 | Temp. 35° | |
| | | 7 | +0.24 | 7 | -0.09 | 1 | -0.89 |
| | | 8 | +0.02 | 8 | +0.13 | Temp. 39.5° | |
| | | 9 | +0.15 | | | 1 | -0.77 |
| | | 10 | -0.03 | | | | |

Soll statt der bis dahin gebrauchten Grösse K deren reziproker Werth, d. h. die eigentliche, mit steigender Temperatur zunehmende Geschwindigkeitsconstante $k = \frac{1}{K}$ in die Formeln eingeführt werden, so würde man haben:

$$\frac{1}{t} = k(C_s^x \cdot C_j^y)$$

und die frühere Gleichung (I) ändert sich dann (bei Stellung auf bequeme Zahlen) um in:

$$t_r = \frac{10^6}{(1103.7 + 28.03T + 0.655T^2) \cdot (C_s^{0.904} \cdot C_j^{1.647})} \quad (II)$$

Von der Mittheilung weiterer und zwar theoretischer Formeln, die noch geprüft wurden, sehe ich ab, da sich keine befriedigende Uebereinstimmung mit den Versuchen ergab, und erwähne nur, dass auch eine Beziehung zwischen dem Drucke des gesättigten Wasserdampfes und der Reactionszeit, wie sie Hr. Winkelmann²⁾ bezüglich meiner früheren Versuche über die Zersetzung der Thioschwefelsäure³⁾ nachgewiesen hat, in dem hier vorliegenden Falle nicht aufzutreten scheint.

Einfluss inactiver Substanzen.

Die Reactionsdauer einer gegebenen Mischung von Jodsäure und schwefliger Säure kann durch die Gegenwart chemisch indifferenten Stoffe in erheblicher Weise verändert werden. So beschleunigen die Säuren, ferner die Chloride der Alkalimetalle, sowie Alkohol die Geschwindigkeit des Processes; andererseits scheinen auch Verlang-

¹⁾ Bezüglich der Temperatur 20° sind die Abweichungen, welche mit Zugrundelegung von $K = 524.35$ erhalten werden, bereits in der ersten Abhandlung angegeben; der aus der Formel (I) resultirende Werth $K_{20} = 521.37$ führt zu keinen in Betracht kommenden Verschiedenheiten.

²⁾ Diese Berichte XVIII a, 406.

³⁾ Diese Berichte XVI b, 2958.

samungen desselben möglich zu sein. Ueber solche Einwirkungen habe ich nur einige vorläufige Versuche angestellt, welche sich auf folgende Körper erstrecken.

1. Schwefelsäure. Je 50 ccm wässriger schwefliger Säure (enthaltend 0.079435 g SO_2) und 50 ccm Jodsäurelösung (enthaltend 0.1500 g HJO_3) wurden einzeln mit zunehmenden Mengen verdünnter Schwefelsäure und so viel Wasser incl. Stärkelösung versetzt, dass das Volumen jeder Flüssigkeit 250 ccm betrug, somit nach dem Zusammengiessen stets 500 ccm Mischung entstanden. Die angewandte Schwefelsäure enthielt im Liter 3.397 g H_2SO_4 . Als Versuchstemperatur wurde 18° festgehalten, und die Reaktionsdauer mit Hüfe einer 0.2 Sec. gebenden Uhr bestimmt. Um eines gleichbleibenden Gehaltes der schwefligen Säure sicher zu sein, war es nöthig, die Beobachtungen rasch hinter einander auszuführen, und es konnten daher die meisten Mischungen nur einmal hergestellt werden.

Den obigen Zahlen zufolge sind die constant gehaltenen Concentrationen für schweflige Säure und Jodsäure, d. h. die in 1 m^3 Mischung vorkommende Anzahl Gramm-Moleküle:

$$C_{\text{so}_2} = 2.485 \quad C_{\text{HJO}_3} = 1.710.$$

Die angewandte Anzahl Cubikcentimeter Schwefelsäure und die denselben entsprechenden Concentrationen $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ in 1 m^3 Mischung finden sich in der nachstehenden Tabelle angegeben.

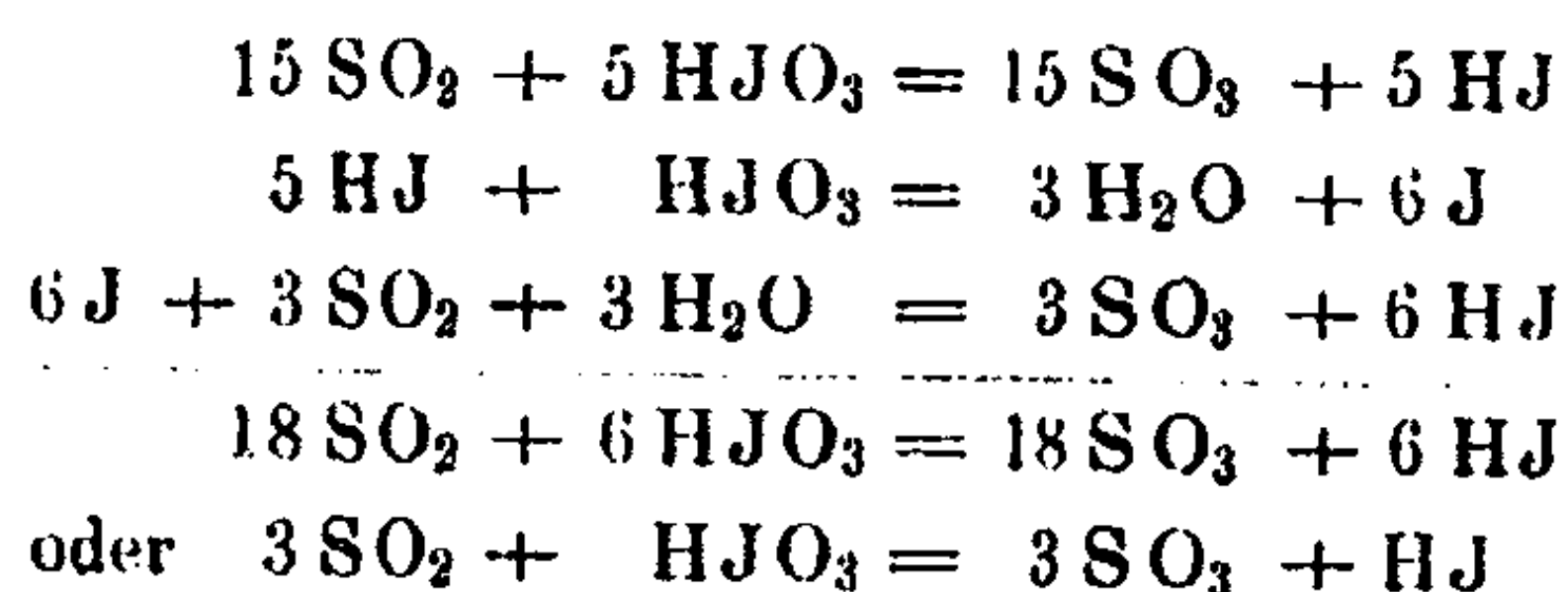
| | I | II | III | IV | V |
|--------------|---|---|--------------------------------|--|---------------------------------------|
| Mischung Nr. | Angewandte Anzahl Cubikcentimeter Schwefelsäure | Concentration $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | Beobachtete Reaktionsdauer t | Constante $b = t(C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 2.418)$ | $t_{\text{beob.}} - t_{\text{rech.}}$ |
| 1 | 0 | 0 | 100.5 Sec. | 243.1 | + 1.1 Sec. |
| 2 | 5 | 0.3473 | 89.2 | 246.7 | - 0.4 |
| 3 | 10 | 0.6945 | 78.5 | 244.3 | + 0.4 |
| 4 | 15 | 1.042 | 71.8 | 248.4 | - 0.8 |
| 5 | 20 | 1.389 | 65.0 | 247.5 | - 0.5 |
| 6 | 30 | 2.084 | 54.4 | 244.9 | + 0.2 |
| 7 | 40 | 2.778 | 47.2 | 245.3 | + 0.1 |
| 8 | 50 | 3.473 | 41.4 | 243.9 | + 0.3 |
| 9 | 75 | 5.209 | 32.0 | 244.1 | + 0.2 |
| 10 | 100 | 6.945 | 26.6 | 249.0 | - 0.4 |
| 11 | 200 | 13.89 | 15.3 | 249.5 | - 0.2 |
| 12 | 500 | 20.84 | 10.9 | 253.5 | - 0.3 |

Wie ersichtlich vermindern schon kleine Mengen von Schwefelsäure die Reaktionsdauer in erheblichem Grade, aber ihre Wirkung wird bei steigender Menge immer schwächer. Die Curve, welche die Abhängigkeit der Zeiten t von den Concentrationen $C_{H_2SO_4}$ ausdrückt, bildet den Ast einer gleichseitigen Hyperbel, und sie entspricht der Formel:

$$t(C_{H_2SO_4} + a) = b$$

Die durch Combination von je 2 Beobachtungen abgeleitete Constante a ergab sich im Mittel = 2.418, und für die Constante b resultirten die in Col. IV angegebenen Zahlen, welche nahe mit einander übereinstimmen. Wird mit Weglassung der Versuche Nr. 11 und 12 im Mittel $b = 245.6$ gesetzt, so weichen die berechneten Reaktionszeiten von den beobachteten um die in Col. V angegebenen Grössen ab.

In Folge dieses Einflusses der Schwefelsäure wird, da dieselbe während der Umsetzung zwischen schwefliger Säure und Jodsäure in zunehmender Menge sich bildet, der zeitliche Verlauf der Vorgänge noch mehr complicirt. Auf die schliesslich beobachtete Reaktionsdauer haben nämlich eingewirkt: I. Beschleunigungen, und zwar: a) durch die bei der fortschreitenden Zersetzung entstehende relative Vermehrung der Moleküle HJO_3 gegenüber den Molekülen SO_2 , indem gemäss den Processen:



auf je 3 Mol. SO_2 immer bloss 1 Mol. HJO_3 verschwindet. Die Vergrösserung des Verhältnisses $\frac{C_J}{C_S}$ hat aber, wie früher gezeigt, einen raschern Verlauf der Vorgänge zur Folge; es wirkt die überschüssige Jodsäure an und für sich ebenso beschleunigend ein, wie die Schwefelsäure und die anderen Säuren. — b) durch die allmälige Vermehrung der Schwefelsäure; — c) durch das ebenfalls zunehmende Auftreten von Jodwasserstoffsäure; auch diese wird den gleichen oder ähnlich der Chlorwasserstoffsäure sogar noch einen stärkern Einfluss besitzen, als die Schwefelsäure. — Anderseits findet nach und nach: II. eine Verzögerung der Zersetzung statt, und zwar in Folge der fortschreitenden Abnahme der Moleküle SO_2 und HJO_3 in der Flüssigkeit.

Dem in Abhandlung I. S. 1322 mitgetheilten Versuche zufolge scheinen die Beschleunigungen zu überwiegen, indem derselbe zeigte, dass bei einer Mischung, welche bis zur Jodabscheidung eine Reaktions-

dauer von 70 Secunden besass, von der ursprünglichen Menge SO_2 nach Verfluss:

| | | | | |
|--|----|----|----|---------|
| von: | 0 | 20 | 40 | 60 Sec. |
| oxydirt waren: | 0 | 17 | 42 | 74 pCt. |
| somit in je 20 aufeinander folgenden Secunden: | 17 | 25 | 32 | » |

Diese complicirten Verhältnisse machen es erklärlich, weshalb mehrfache frühere Versuche, eine den Beobachtungen entsprechende theoretische Formel bezüglich der Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure aufzufinden, zu keinem Erfolge führten.

Die Wirkung der Schwefelsäure, welche mir früher unbekannt war, hätte leicht verursachen können, dass die gesammten in Abhandlung I beschriebenen Versuche resultatlos geblieben wären. Da die wässerige schweflige Säure gewöhnlich schon an und für sich einen kleinen Gehalt an Schwefelsäure besitzt, so würde bei einer etwaigen Verschiedenheit desselben eine vollständige Unordnung in den Beobachtungen eingetreten sein. Dass dies nicht der Fall war, ist dem Umstande zu verdanken, dass das zur Herstellung der verdünnten schwefligen Säure dienende concentrirtere Präparat stets aus der nämlichen Vorrathsflasche entnommen wurde und ferner, wie sich nachträglich prüfen liess, der H_2SO_4 Gehalt desselben ein sehr geringer war. Derselbe konnte auch während der Dauer der ganzen Untersuchung keine wesentliche Zunahme erlitten haben, was daraus hervorgeht, dass zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Bestimmungen der Reactionsdauer des nämlichen Mischungsverhältnisses stets übereinstimmende Zahlen lieferten. Die Versuche ordneten sich daher alle der gleichen Formel unter. Immerhin wäre es aber möglich, dass die Constanten derselben sich bei Anwendung einer gänzlich H_2SO_4 freien schwefligen Säure um geringe Grössen verschieben.

2. Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Oxalsäure und Essigsäure. Es wurde die Wirkung äquivalenter Mengen derselben, sowie auch von Schwefelsäure, auf die Reactionsdauer einer gleichen Mischung von SO_2 und HJO_3 geprüft, und dazu verdünnte Säuren von folgendem Gehalt im Liter angewandt: 2.524 g HCl — 4.375 g HNO_3 — 3.397 g H_2SO_4 — 3.118 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ — 4.1575 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Zu je 50 ccm schwefliger Säure (0.07629 g SO_2) und 50 ccm Jodsäure (0.1500 g HJO_3) setzte man bei einer ersten Versuchsreihe 50 ccm der Säuren nebst soviel Wasser, dass nachher das Gesamtvolum der Mischung 500 ccm betrug; bei einer zweiten wurden 100 ccm Säure angewandt. Die entsprechenden molekularen Concentrationen, sowie die bei der Temperatur 16° beobachteten Reactionszeiten, sind in nachstehender Tabelle enthalten.

$$C_{\text{SO}_2} = 2.388 \quad C_{\text{HJO}_3} = 1.710.$$

| | I | | II | | III | | IV | |
|--|--------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------------------|------|----------------------|------|
| | Versuchsreihe I | | Versuchsreihe II | | Abnahme 107.3 — $t_{\text{Säure}}$ | | Abnahme HCl = 100 | |
| | Concen- tration | Beob. Zeit t sec. | Concen- tration | Beob. Zeit t sec. | I | II | I | II |
| Ohne Säure | — | 107.3 | — | 107.3 | — | — | — | — |
| HCl | 6.945 | 36.6 | 13.890 | 19.4 | 70.7 | 87.9 | 100 | 100 |
| HNO ₃ | 6.945 | 39.0 | 13.890 | 23.2 | 68.3 | 84.1 | 96.6 | 95.7 |
| H ₂ SO ₄ | 3.473 | 43.8 | 6.945 | 27.9 | 63.5 | 79.4 | 89.8 | 90.3 |
| C ₂ H ₂ O ₄ | 3.473 | 61.0 | 6.945 | 42.4 | 46.3 | 64.9 | 65.5 | 73.8 |
| C ₂ H ₄ O ₂ | 6.945 | 105.4 | 13.890 | 105.0 | 1.9 | 2.3 | 2.69 | 2.62 |

In Col. III sind die Verminderungen angegeben, welche die ursprüngliche Reactionszeit 107.3 Sec. durch den Zusatz der verschiedenen Säuren erfährt, und rechnet man dieselben, wie in Col. IV geschehen, auf HCl = 100 gesetzt um, so liefern die beiden Versuchsreihen nahe übereinstimmende Zahlen. Nur bei der Oxalsäure tritt eine erheblichere Abweichung auf.

Die Wirkung der fünf Säuren ist also eine sehr verschiedene und sie nimmt in der oben angeführten Reihenfolge ab; am stärksten zeigt sich die Chlorwasserstoffsäure. Genau zu derselben Ordnung ist nun auch Hr. Ostwald bei seinen Versuchen über den Einfluss verschiedener Säuren auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers¹⁾ und der Verseifung des Methylacetats²⁾ gekommen, wobei sich mit den relativen Affinitätscoefficienten (Aviditäten) derselben parallel gehende Zahlen ergaben. Es ist nicht unmöglich, dass bei einer ausführlicheren und genaueren Anstellung der obigen Versuche Werthe resultiren, welche mit den Ostwald'schen vollständig übereinstimmen.

3. Chlornatrium. Der Einfluss der Salze ist bedeutend schwächer als derjenige der Säuren, und es ist daher nöthig die ersteren in viel concentrirteren Lösungen anzuwenden. Bei den folgenden Versuchen wurden stets 500 ccm Mischung hergestellt aus 50 ccm schwefliger Säure (0.07431 g SO₂), 100 ccm Jodsäure (0.3 g HJO₃), wachsenden Mengen Kochsalzlösung (mit 250 g NaCl im Liter) und als Rest Wasser.

$$C_{\text{SO}_2} = 2.326 \quad C_{\text{HJO}_3} = 3.420.$$

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2] 28, 449. — 1883.

²⁾ Ebendas. [2] 29, 385. — 1884.

| Angewandte Cubikcentimeter Kochsalzlösung | Gramme NaCl in 500 ccm Mischung | Concentration C_{NaCl} | Beobachtete React.-Zeit bei 16° | Differenz |
|---|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 35.9 Sec. | |
| 50 | 12.5 | 428.3 | 28.6 | 7.3 |
| 100 | 25 | 856.6 | 23.6 | 5.0 |
| 150 | 37.5 | 1284.9 | 19.7 | 3.9 |
| 200 | 50 | 1713.2 | 16.0 | 3.7 |
| 250 | 62.5 | 2141.5 | 12.6 | 3.4 |
| 300 | 75 | 2569.8 | 10.2 | 2.4 |
| 350 | 87.5 | 2998.1 | 8.4 | 1.8 |

Es ergibt sich somit, dass das Chlornatrium die Geschwindigkeit der Reaction vermehrt, aber es ist die Gegenwart einer grossen Anzahl Moleküle desselben in der Flüssigkeit nöthig, um eine Wirkung hervorzubringen. Wie es bei der Schwefelsäure der Fall war, tritt auch hier keine Proportionalität zwischen der Zeitdauer und den Salz-mengen auf; die Vergrösserung der letzteren übt, wie aus den Zahlen der letzten Columne ersichtlich, einen immer geringer werdenden Einfluss aus. Auf die Berechnung einer Formel habe ich verzichtet, da die obigen Versuche nur einmal ausgeführt wurden und daher noch mit Unsicherheiten behaftet sein können.

4. Chlorammonium verkürzt ebenfalls die Reactionszeit.

Bei Herstellung von Mischungen mit $C_{SO_2} = 2.326$, $C_{HNO_3} = 3.420$ und $C_{NaCl} = p$ ergab sich:

| p | React.-Zeit bei 16° |
|--------|---------------------|
| 0 | 35.6 Sec. |
| 943.3 | 14.6 » |
| 3302.0 | 2.8 » |

5. Alkohol. Auch diese Substanz beschleunigt die Geschwindigkeit der Zersetzung, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

| 500 ccm Mischung enthielten | | | | Beobachtete Reactionszeit bei 18° |
|-----------------------------|-------------------------|---------|----------------|---|
| SO ₂ Lösung | HJO ₃ Lösung | Wasser | Absol. Alkohol | |
| 50 ccm | 50 ccm | 400 ccm | 0 ccm | 102.2 Sec. |
| 50 » | 50 » | 200 » | 200 » | 100.4 » |
| 50 » | 50 » | 100 » | 300 » | 92.8 » |
| 50 » | 50 » | 50 » | 350 » | 90.4 » |

Die Wirkung des Alkohols ist hiernach nicht stark.

Stoffe, die den Verlauf des Processes verlangsamen, konnte ich bis jetzt nicht mit Sicherheit auffinden. Es liess sich eine solche Wirkung erwarten bei Zusatz von Substanzen, welche die innere Reibung der Reactionsflüssigkeit vermehren, wie Glycerin oder Zuckersyrup, jedoch habe ich von diesen nur einen schwachen Einfluss, bald in beschleunigendem, bald verzögerndem Sinne, wahrgenommen. Der Grund dieses abweichenden Verhaltens liegt darin, dass solche dickflüssige Lösungen sich nicht rasch mischen lassen, und daher der Anfangspunkt der Zeitmessung unsicher ist.

Ausser den genannten Einflüssen giebt es nun aber noch einen ganz anderen, welcher die Zeitdauer der Reaction in enormem Grade ändern und zwar verlangsamen kann. Es ist dies die von Hrn. Liebreich¹⁾ entdeckte Wirkung der Gefässwandung, die sich aber nur zeigt, wenn man Mischungen von Jodsäure und schwelliger Säure anwendet, deren Blaufärbung erst nach etwa fünf Minuten erfolgt, und dieselben in enge Glassgefässe (Röhren) bringt. Unter diesen Umständen tritt die Jodabscheidung entweder gar nicht oder nur an gewissen Stellen des Gefässes auf, neben welchen reactionslose (todte) Räume bleiben. Hier hat man es mit einer Erscheinung besonderer Art zu thun, die sich nicht nur auf die Zersetzung der Jodsäure, sondern auch noch auf vielfache andere chemische Prozesse erstreckt. Bei Versuchen über die genaue Bestimmung der Reactionsdauer zwischen schwefliger Säure und Jodsäure kann dieselbe nicht in's Spiel kommen, denn hierzu sind nur schnell sich zersetzende Mischungen brauchbar, ferner müssen der leichteren Constanthaltung der Temperatur sowie des Titors der Lösungen wegen grosse Flüssigkeitsmengen, und endlich, um das Zusammengiessen rasch bewerkstelligen zu können, weite Gefässe angewandt werden. Unter diesen Verhältnissen ist der verzögernde Einfluss der Glaswandungen so schwach, dass er sich der Beobachtung gänzlich entzieht und die Zeitmessungen keinenfalls berühren kann.

¹⁾ Sitzungs-Berichte d. Akademie d. Wissenschaft zu Berlin. Jahrg. 1886, S. 959.

163. C. Böttiger: Ueber Eichenholzgerbsäure.

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

Unter der Bezeichnung Eichenholzextract gelangt die Gerbsäure des Eichenholzes in den letzten Jahren in grossen Massen in den Handel. Der Extract bildet eine dicke braune, mehr oder weniger zähflüssige Masse, welche sich beim Behandeln mit kaltem Wasser unter Hinterlassung eines gelbgrauen Pulvers mit brauner Farbe löst. Um dieses Pulver möglichst zu entfernen, verdünnt man die Lösung stark mit Wasser (1 Theil Extract, 20 Theile Wasser), lässt gut absetzen und filtrirt.

Brom erzeugt in der Lösung, obwohl es in Reaction tritt, keinen Niederschlag oder doch nur eine erst nach längerem Stehen hervortretende sehr geringe gelbe flockige Fällung. Zur Abscheidung der Gerbsäure aus ihrer Lösung benutzte ich das in diesen Berichten XVII, 1503 von mir angegebene Verfahren. Zu dem Ende wurde die Lösung der Gerbsäure auf dem Wasserbade zuletzt unter Umrühren gerade so weit eingedampft, dass der kalt gestellte Rückstand zerrieben werden konnte, das feine Pulver hernach mehrere Stunden im Trockenschranke des Wasserbades mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Es geht in Lösung und wird in eine Acetylverbindung umgewandelt.

Enthält die Lösung der Eichenholzgerbsäure, was öfters der Fall ist, Farbstoff, sogenanntes Phlobaphen, so löst sich dieser nicht in Essigsäureanhydrid auf, obgleich er acetylirt wird. Derselbe löst sich auch in dieser Form nicht in Eisessig. Da die Acetylverbindung der Eichenholzgerbsäure in beiden Solventien löslich ist, so gelingt ihre Abscheidung zwar leicht aber durch das Digeriren mit warmem Eisessig verliert sie selbst Acetyl, es muss — falls sie von dem acetylirten Farbstoff zu trennen ist — das durch Eintragen der Lösung in Wasser gefällte Product nochmals mit Essigsäureanhydrid behandelt werden.

Die Lösung der Acetylverbindung in Essigsäureanhydrid wird in lebhaft bewegtes Wasser eingetröpfelt, wodurch die Acetylverbindung selbst als hellgraulichweisses, schweres Pulver abgeschieden wird, welches mit Wasser digerirt und gewaschen wird, bis das ablaufende Wasser durchaus neutral reagirt. Nach diesem Verfahren erzielte ich beispielsweise aus 163 g des oben erwähnten Trockenrückstandes 158 g Acetylverbindung. Sie wird zuerst an der Luft getrocknet. Lufttrocken geworden, riecht sie anfangs nach Essigsäureanhydrid und enthält diesen Stoff unzweifelhaft lose gebunden. Durch Einstellen der Substanz in den Exsiccator verschwindet dieser Geruch. Uebrigens ist das Acetyl keineswegs fest gebunden, die an der Luft stehende Substanz verliert solches im Verlaufe von Wochen und Monaten in Form von Essigsäure.

Die Aceteichenholzgerbsäure löst sich weder in Wasser noch in kaltem Alkohol. Sie löst sich auch nicht in kochendem absoluten Alkohol, wird aber von diesem zersetzt und nach dem Verlust von Acetylgruppen gelöst. Der Körper löst sich in Essigäther, Chloroform, Eisessig, Acetessigäther, Brenztraubensäure, Lävulinsäureäther und in kalter concentrirter Schwefelsäure; in dieser unter Abspaltung sämtlicher Acetylgruppen. Denselben Effect bewirkt, wenn auch viel langsamer, concentrirte Salzsäure, wenn einige Tropfen derselben zur kalten Eisessiglösung der Acetverbindung gefügt werden. Durch den Einfluss der anorganischen Säuren wird die zunächst entstehende Gerbsäure in Anhydrid umgewandelt, welches wie die Gerbsäure selbst in Alkohol löslich ist. Das Anhydrid lässt sich durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und Jodäthyl auf 130° im geschlossenen Rohre in graubraun gefärbten Aethyläther umwandeln, leicht löslich in Alkohol und Essigäther, unlöslich in verdünnter Natronlauge, die ihn allmählich verseift. Der Aethyläther bläht beim Erhitzen unter Schmelzen stark auf, stösst charakteristisch riechenden Rauch und hochsiedendes Oel, dessen unter 240° siedende Theile Abkömmlinge des Brenzcatechins enthalten, aus. Er ist gegen Permanganat relativ beständig und wird von Brom aus der Chloroformlösung als Oel ausgefällt, welches Brom addirt und substituirt enthält. Das Anhydrid selbst wird von Brom in einen gelben, wasserunlöslichen Stoff umgewandelt.

Die Aceteichenholzgerbsäure löst sich nicht in kalter verdünnter Sodalösung, allmählich unter Abspaltung von Acetyl in heisser Sodalösung; diese Zersetzung und Lösung bewirkt Natronlauge ziemlich rasch. Wird die Acetverbindung im Reagensrohr erhitzt, so bläht sie stark auf und stösst scharf riechende Dämpfe aus. Beim Kochen mit stark verdünnter Salzsäure wird sie ebenfalls zersetzt, sie geht zunächst in Gerbsäure, diese weiterhin in einen rothen Farbstoff, welcher in Alkohol unlöslich ist, über. Wird sie dagegen mit starker Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Essigsäure, Kohlensäure, Methyl in Form von Chlormethyl in einen dunkel gefärbten Stoff.

Bestimmt man den Acetylgehalt der lufttrockenen aber noch etwas nach Essigsäureanhydrid riechenden Verbindung, so findet man 43 bis 44 pCt. Acetyl. Nachdem die Verbindung mehrere Tage (2—3) im Exsiccator gelegen hat und geruchlos geworden ist, enthält sie eine geringere Menge Acetyl, wie folgende Angaben belegen.

0.649 g Substanz lieferten 0.328 g pyrophosphorsaure Magnesia, entspricht 39.15 pCt. Acetyl.

0.4652 g Substanz lieferten 0.2335 g pyrophosphorsaure Magnesia, entspricht 38.88 pCt. Acetyl.

0.4329 g Substanz lieferten 0.216 g pyrophosphorsaure Magnesia, entspricht 38.6 pCt. Acetyl.

Dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung besitzt auch die Acetvallonengerbsäure. 0,6642 g Acetvallonengerbsäure lieferten 0,3302 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 38,51 pCt. Acetyl.

Die Elementaranalyse der Aceteichenholzgerbsäure lieferte folgendes Resultat:

0,1817 g Substanz lieferten 0,5591 g Kohlensäure entsprechend 54,3 pCt. Kohlenstoff und 0,1172 g Wasser entsprechend 4,62 pCt. Wasserstoff.

Diese Resultate führen zur Formel $C_{25}H_{22}O_{14}$, aufgelöst $C_{15}H_7(C_2H_3O)_5O_9$, welche die Werthe verlangt Kohlenstoff = 54,9 pCt., Wasserstoff = 4,02 pCt., Acetyl = 39,38 pCt.

Schmelzendes Kali oxydirt und verbrennt die Aceteichenholzgerbsäure grösstentheils; es liessen sich neben Essigsäure nur sehr kleine Mengen Protocatechusäure und ein Phenol gewinnen, dessen Natur ich nicht erkannte. Es wird von essigsaurem Blei nicht aus der wässrigen Lösung gefällt. Diese wird nach dem Versetzen mit Höllenstein und Erwärmen stark reducirt, giebt mit Eisenchlorid dunkle Färbung, welche auf Zusatz von Sodalösung in Blauviolett umschlägt.

Zur Umwandlung der Aceteichenholzgerbsäure in die Eichenholzgerbsäure hat sich am besten bewährt zweistündiges Erhitzen mit Wasser auf 135° im geschlossenen Rohre und öfteres Umschütteln. Zwar bleibt so noch eine kleine Menge der zunächst zu einer weissen Masse schmelzenden Acetverbindung übrig, aber die erzeugte Gerbsäure selbst fängt erst eben an in Anhydrid überzugehen, welches ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches braunes Pulver darstellt. Die Gerbsäurelösung wird zur Verjagung der Essigsäure bei 25° nicht übersteigender Temperatur wiederholt unter Zusatz von Wasser abgedampft, der Rückstand zur Entfernung eines Alkalisalzes, welches durch die Einwirkung der Gerbsäure auf das Glas erzeugt wurde, in absolutem Alkohol aufgenommen, welcher bei niedriger Temperatur verdampft wird. Der wieder in Wasser aufgenommene Rückstand wird in den Exsiccator gebracht und die klare Lösung verdunstet. Sie trocknet zu einer spröden Masse aus, welche zerrieben ein licht gelbbraunes Pulver darstellt. Die Eichenholzgerbsäure ist hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Ihre wässrige Lösung giebt mit Brom keine Fällung, mit überschüssiger Natronlauge einen braunen Niederschlag, mit essigsaurem Blei eine starke, schwach gelblich weisse Fällung. Mit Leimlösung entsteht darin eine flockige weisse Fällung. Mit den Lösungen der alkalischen Erden entstehen erst nach dem Zusatz von Ammoniak Niederschläge.

Die exsiccatorrockne Eichenholzgerbsäure wurde mit folgendem Resultat analysirt.

0,192 g Substanz lieferten 0,3401 g Kohlensäure und 0,0766 g Wasser entsprechend 48,3 pCt. Kohlenstoff und 4,43 pCt. Wasserstoff.

0.2402 g Substanz lieferten 0.0939 g Wasser entsprechend 4.40 pCt. Wasserstoff.

0.1961 g Substanz lieferten 0.3509 g Kohlensäure und 0.0790 g Wasser entsprechend 48.8 pCt. Kohlenstoff und 4.42 pCt. Wasserstoff.

Aus diesen Resultaten leitet sich die Formel $C_{15}H_{16}O_{11}$ ab, welche die Werthe verlangt 48.39 pCt. Kohlenstoff und 4.30 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $C_{15}H_{16}O_{11}$ ist aufzulösen in $C_{15}H_{12}O_9 + 2H_2O$, denn die exsiccatorrockene Eichenholzgerbsäure verliert ohne Eigenschaftsänderung beim Erhitzen auf 100° ein Molekül Wasser, bei weiterem Erhitzen auf 135° noch ein Molekül Wasser.

0.4659 g Substanz lieferten bei 100° 0.0236 g Wasser entsprechend 5.08 pCt.

0.677 g Substanz lieferten bei 100° 0.0332 g Wasser, auf 135° weiter erhitzt in's Gesamt 0.062 g Wasser entsprechend 4.90 pCt. Wasser resp. 9.3 pCt. Wasser.

Berechnet für 1 Molekül Wasser 4.84 pCt., für 2 Moleküle Wasser 9.67 pCt.

Die Aceteichenholzgerbsäure ist der Einwirkung des Broms nach den verschiedensten Richtungen hin unterworfen worden. So behandelte man sie beispielsweise mit viel Brom in der Kälte und im Einschlußrohr bei 120° . In einem Gemisch von Wasser und Brom ist sie nicht löslich, während sich in demselben Acetsumachgerbsäure und Tannin auflösen. Sie wurde endlich mit Wasser und Brom im Rohr auf 130° erhitzt. Auf die Resultate dieser Operationen soll hier nicht näher eingegangen werden. Ich bemerke nur, dass die Resultate der letzt Erwähnten zur Erkenntniss führten, dass die Eichenholzgerbsäure der Hauptsache nach dieselben Bestandtheile enthalten muss, welche in der Dibromeichenrindegerbsäure, der Hemlockgerbsäure, der bromirten Terra japonica oder Gambirgerbsäure enthalten sind. Aus all' diesen Körpern¹⁾ wird eine Substanz gewonnen, welche sowohl bei der Behandlung mit Alkalien, als auch bei der Destillation mit Wasser viel Bromoform²⁾ abspaltet. Neben diesem, aber in viel kleinerer Menge entsteht noch ein flüchtiger, bromhaltiger, wasserlöslicher Körper von den Eigenschaften des Dibromaldehyds. Endlich wurde, aber bis jetzt nur aus den Rindengerbstoffen Tetrabrombrenzcatechin gewonnen. Dieses ist am leichtesten zu erhalten durch brüskes Bromiren des in Chloroform suspendirten Gambirroths.

0.3645 g Substanz lieferten 0.6417 g Brom entsprechend 74.92 pCt. Brom. Berechnet 75.12 pCt. Brom.

¹⁾ Es entsteht auch Dibromessigsäure.

²⁾ In vereinzelten Fällen war es möglich geringe Mengen Pentabromaceton zu isoliren. Das verwendete Brom ist rein gewesen. Zur Ausarbeitung dieser überaus gefährlichen Reaction bedarf es eines besonderen Apparates. Siehe Benedikt, Ann. Chem. 189.

Zu der in Chloroform gelösten Aceteichenholzgerbsäure wurde Brom gefügt. Es scheidet sich sehr allmählich ein dickflüssiger Körper ab, welcher gleichzeitig Brom addirt, als auch substituirt enthält. Er wurde zunächst mit Chloroform, dann gründlich mit Schwefliger Säure und Wasser behandelt, wodurch er in ein hellgelbes Pulver übergeht, welches sich leicht in verdünnter Sodalösung, in Chloroform, in absolutem Alkohol, Essigäther und auch in concentrirter Schwefelsäure, darin jedoch unter Abspaltung von Essigsäure auflöst. Der Körper spaltet beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 140° unter Umwandlung in einen dunklen Stoff, Kohlensäure, Essigsäure und Methyl, letzteres als Chlormethyl ab. Das in dem Körper enthaltene Brom ist nicht fest gebunden, denn es spaltet sich schon theilweise ab, wenn er mit Wasser und Magnesia gekocht wird.

Die analytischen Bestimmungen, welche mit Substanz verschiedener Darstellung ausgeführt wurden, lassen erkennen, dass der Körper wesentlich ein Monobromderivat ist, welches eine Acetylgruppe enthält, dem ein bromreicherer Stoff beigemischt ist. Eine Trennung dieser Stoffe erwies sich als unausführbar. Es wurden gefunden 21.3 pCt. Brom und 23.5 pCt. Brom, 11.7 pCt. resp. 11.43 pCt. Acetyl. Die Formel $C_{15}H_{10}Br(C_2H_3O)O_9$ würde 17.5 pCt. Brom und 9.41 pCt. Acetyl verlangen. Durch mehrstündiges Erwärmen der Lösung des Körpers in Essigsäureanhydrid im Wasserbade wird ein acetylreicher Stoff erzeugt, welcher sich weder in Wasser, noch in absolutem Alkohol, noch in verdünnter Soda auflöst. Die Acetylbestimmung ergab 38.25 pCt. Acetyl, doch kommt ein Theil desselben auf Rechnung des abgespaltenen Broms.

Das vorhin erwähnte Monoacetylderivat kann leicht in einen bromreicheren Stoff umgewandelt werden. Man fügt zur Chloroformlösung zunächst Brom, nimmt das ausfallende Oel durch Zusatz von etwas Eisessig auf und erwärmt auf $40-45^{\circ}$. Nach dem Verdunsten des Chloroforms in niedriger Temperatur und Behandeln des Rückstands mit Wasser und Schwefliger Säure gelangt man zu einem gelben Stoff, welcher 45.89 pCt. Brom enthält und der Zusammensetzung $C_{15}H_7Br_4(C_2H_3O)O_9$ entspricht. Doch ist die Ausbeute¹⁾ ziemlich gering, weil durch die Abspaltung der letzten Acetylgruppe ziemlich viel eines bromreichen wasserlöslichen Körpers entsteht.

Die vorstehende Untersuchung giebt die Eichenholzgerbsäure in der Zusammensetzung als Digallussäuremethyläther zu erkennen; sie zeigt aber, dass ihre Constitution ganz verschieden sein muss von der

¹⁾ Die durch die Einwirkung von trockenem Brom aus der Aceteichenholzgerbsäure hervorgehenden, noch acetylenhaltenden Stoffe besitzen etwa 43 pCt.

des Tannins, welches sich wesentlich anders gegen Brom, gegen Alkalien¹⁾ und gegen Schimmel¹⁾ verhält. Doch lässt sich über die Constitution der Eichenholzgerbsäure zur Zeit nichts Bestimmteres aussagen.

Worms, den 10. März 1887.

164. A. Horstmann: Ueber den Einfluss der doppelten und ringförmigen Bindung auf das Molecularvolum.

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

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung²⁾ findet J. W. Brühl das Ergebniss seiner früheren Untersuchungen von Neuem bestätigt, dass die Molecularrefraction der Kohlenstoffverbindungen durch jede sog. doppelte Bindung um einen constanten Betrag erhöht werde, und er hebt gleichzeitig besonders hervor³⁾, dass ringförmige Bindungen keinen Einfluss auf das Lichtbrechungsvermögen ausüben. Es scheint unbeachtet geblieben zu sein, dass die Art der Kohlenstoffbindungen auch auf das Molecularvolum in demselben Sinne einwirkt. Der Nachweis ergibt sich aus den Beobachtungen von Lossen und Zander über die Molecularvolumen der Hydrüre aromatischer Kohlenwasserstoffe⁴⁾. Die genannten Forscher haben sich selbst schon über die Frage, wenn auch mit einiger Zurückhaltung, ausgesprochen. Nachdem ich aber gezeigt habe⁵⁾, dass man berechtigt ist, die Molecularvolumen ebensowohl bei gleichen Temperaturen als bei den Siedepunkten zu vergleichen, steht ein reicheres Beobachtungsmaterial zu Gebote, welches jene Folgerung in weiterem Umfange bestätigt. Das analoge Brühlsche Ergebniss veranlasst mich, die betreffenden Thatsachen, welche ich für einen anderen Zweck übersichtlich zusammengestellt hatte, hier mitzutheilen und näher zu besprechen.

Man erkennt den Einfluss der Bindungsart des Kohlenstoffes auf das Molecularvolum, wenn man das Augenmerk auf den Volumzuwachs richtet, welcher durch die Aufnahme von Wasserstoff in ungesättigte

¹⁾ Es bildet sich Gallussäure.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 1.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 65.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 109.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 1579.

Verbindungen verschiedener Art bedingt wird. Dieser Volumzuwachs würde das »Atomvolum« des Wasserstoffes angeben, wenn die veränderte Bindung der Kohlenstoffatome keinen Einfluss auf das Molecularvolum hätte. Bekanntlich hat H. Kopp das Atomvolum des Wasserstoffes unter dieser Voraussetzung zu bestimmen versucht, indem er Benzolderivate und Grenzverbindungen nebeneinander stellte, deren Molecularformel durch Vertauschung von 2 C gegen 4 H in einander übergeht; er fand das Volum von H_2 durchschnittlich gleich 11. Zu demselben Werthe gelangt man auf etwas anderem Wege, wenn man aromatische und Grenzverbindungen mit gleichem Kohlenstoffgehalte vergleicht. Diese Verbindungen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung um $4 H_2$, und die Differenz ihrer Molecularvolum, bei den Siedepunkten genommen, beträgt durchschnittlich 44. Die Tabelle I enthält die wichtigsten Beispiele. Es sind darin, wie in allen folgenden Tabellen, die Molecularvolum für die Siedepunkte und für Null Grad angegeben. Bei Null Grad beträgt die fragliche Volumdifferenz in den angeführten Beispielen zwischen 35.6 und 40.6, im Mittel 38.0 oder 9.5 für H_2 .

(Hiernach folgt Tabelle I auf Seite 768.)

Es kann nun aber keinem Zweifel unterliegen, dass diese Zahlenwerthe abhängig sind von der besonderen Natur der verglichenen Verbindungen¹⁾. Wenn man Verbindungen anderer Art vergleicht, ohne Rücksicht auf die Constitution, so kann man weit abweichende Volumdifferenzen für denselben Unterschied in dem Wasserstoffgehalte finden. In der Tabelle II sind die Molecularvolum einiger Kohlenwasserstoffe mit 8 C, geordnet nach dem Wasserstoffgehalt, zusammengestellt. Die Volumdifferenzen der aufeinanderfolgenden Verbindungen schwanken, wie man sieht, bei den Siedepunkten zwischen 5.5 und 21.5 für je ein H_2 , und bei 0°, wo noch eine weitere Verbindungsstufe (C_8H_{14}) eingeschaltet werden konnte, zwischen 1.2 und 15.3. Unten wird man noch grösseren Werthen begegnen. Diese Zahlen gehen weiter auseinander, wie diejenigen, welche man für das Atomvolum des Hydroxylsauerstoffes unter verschiedenen Bedingungen gefunden hat²⁾. In dem vorliegenden Falle jedoch lässt sich leichter eine gewisse Gesetzmässigkeit herausfinden, indem man die Bindungsart der Kohlenstoffatome berücksichtigt.

(Hiernach folgt Tabelle II auf Seite 769.)

Vergleicht man nämlich zunächst nur solche Verbindungen, welche durch Lösung einer doppelten Kohlenstoffbindung in

¹⁾ Vergl. Lossen, Ann. Chem. Pharm. 233, 319.

²⁾ Vergl. diese Berichte XIX, 1592.

Tabelle I.
Benzolderivate und Grenzverbindungen¹⁾.

| | | Molek.- Volum bei Null Grad | Diffe- renz | Siede- punkte | Molek.- Volum bei den Siedepkt. | Diffe- renz | |
|----------------|----------------|--------------------------------------|----------------|------------------|--|----------------|--------------------|
| Benzol | C_6H_6 | 86.7 | | 80° | 95.9 | | BH. |
| Hexan | C_6H_{14} | 127.3 | 40.6 | 69° | 139.8 | 43.9 | Z. |
| Toluol | C_7H_8 | 104.4 | | 109° | 117.9 | | BHS. |
| Norm. Heptan | C_7H_{16} | 142.7 | 38.3 | 98° | 162.6 | 44.7 | Th. |
| Aethylbenzol | C_8H_{10} | 120.0 | | 136° | 138.9 | | W. |
| Oktan Norm. | C_8H_{18} | 158.6 | 38.6 | 125° | 186.3 | 47.4 | Th. |
| Propylbenzol | C_9H_{12} | 136.1 | | | | | S. |
| Nonan | C_9H_{20} | 174.6 | 38.5 | | | | Kft. ²⁾ |
| Cymol | $C_{10}H_{14}$ | 153.6 | | | | | S. |
| Dekan | $C_{10}H_{22}$ | 190.5 | 36.9 | | | | Kft. ²⁾ |
| Phenol | C_6H_6O | 87.0 | | 194° | 103.6 | | Kp. |
| Hexylalkohol | $C_6H_{14}O$ | 122.6 | 35.6 | 157° | 146.0 | 42.4 | Z. |
| Benzylalkohol | C_7H_8O | 101.9 | | 213° | 123.7 | | Kp. |
| Heptylalkohol | $C_7H_{16}O$ | 139.0 | 37.1 | 176° | 168.0 | 44.3 | Z. |
| Methylbenzolat | $C_8H_8O_2$ | 123.3 | | 190° | 149.4 | | Kp. |
| Methylheptylat | $C_8H_{16}O_2$ | 160.3 | 37.0 | 172° | 196.2 | 46.8 | G. |
| Anilin | C_6H_7N | 89.6 | | 183° | 106.1 | | Kp. |
| Hexylamin | $C_6H_{15}N$ | 129.3 | 39.7 | — | — | | BH. ²⁾ |

Mittel der Differenzen = 38.0 bei 0° = 44.9 beim Sdpt.

¹⁾ Die Daten, nach welchen diese und die folgenden Tabellen zusammengestellt und berechnet wurden, sind zum grössten Theil den bekannten Abhandlungen über Molecularvolums von H. Kopp (Kp.), von Lossen (L.) und dessen Schülern Wegor (W.), Zander (Z.) und Gartenmeister (G.), von R. Schiff (S.) und von Thorpe (Th.) entnommen, zu einem andern Theil auch aus Beilstein's Handbuch (BH.) und aus den Tabellen von Landolt und Börnstein (L.B.). Andere Quellen sind besonders genannt. — Einige spezifische Gewichte habe ich benutzt, die nicht bei 0° bestimmt und auch wegen mangelnder Ausdehnungsbeobachtungen nicht genau auf 0° reducirt werden konnten. Zur annähernden Reduction wurde nach Analogien angenommen, dass die Ausdehnung für jeden Grad zwischen 0 und 20° etwa 0.001 betrage. Der Fehler, welcher dabei begangen sein kann, verschwindet, wie man sich leicht überzeugt, gegenüber diejenigen Volumdifferenzen, auf welche im Texte dieser Mittheilung allein Gewicht gelegt ist. Allerdings wäre es wünschenswerth, in einigen Fällen das spezifische Gewicht genauer zu kennen.

²⁾ Krafft, diese Berichte XV, 1687.

³⁾ Specificisches Gewicht 0.768 bei 17°.

Tabelle II.
Verschiedene Volumdifferenzen für H₂.

| | | Molek.- Volum bei Null Grad | Diffe- renz | Siede- punkte | Molek.- Volum bei den Siedepkt. | Diffe- renz | |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------------|----------------|------------------|--|----------------|----------|
| Oktan Norm. | C ₈ H ₁₈ | 158.6 | 15.3 | 125° | 186.3 | 21.5 | Th. |
| Isoxylohydrür | C ₈ H ₁₆ | 143.3 | 1.2 | 118° | 164.8 | | L. u. Z. |
| Oktin | C ₈ H ₁₄ | 142.1 | 2×10.9 | — | — | 3×8.4 | BH. |
| Isoxylo | C ₈ H ₁₀ | 120.2 | 7.8 | 140° | 139.7 | 8.6 | BH. |
| Styrol | C ₈ H ₈ | 112.4 | 4.6 | 146° | 131.1 | | W. |
| Phenylacetylon | C ₈ H ₆ | 107.8 | | 142° | 125.8 | 5.5 | W. |

einer offenen Kette, unter Wasserstoffaufnahme, in einander übergehen, so findet man die fragliche Volumdifferenz in viel engeren Grenzen eingeschlossen. Die Tabelle III enthält eine Anzahl von Beispielen dieser Art, die leicht vermehrt werden könnten. Es sind zunächst einige Grenzkohlenwasserstoffe angeführt, verglichen mit den entsprechenden Verbindungen der Olefinreihe, ferner je ein Beispiel aus der aromatischen und der Pyridinreihe, wo die betreffende Umwandlung in der Seitenkette vor sich geht, und endlich auch einige Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen, welche sich in der bezeichneten Art von einander unterscheiden. Unter allen diesen möglichst mannigfaltigen Beispielen ergibt keines mehr die extremen Werthe, welche in der Tabelle II vorkommen. Die Volumdifferenzen für H₂ schwanken jetzt nur noch zwischen 5.7 und 9.1 bei den Siedepunkten, und zwischen 4.0 und 9.4 bei 0°, und die Mehrzahl der Einzelwerthe entfernt sich nicht allzu weit von dem Mittel (7.1 resp. 6.4). Man kann freilich nicht behaupten, dass die Aufnahme von H₂ in allen Fällen einen constanten Volumzuwachs hervorbringe, auch unter den jetzt beschränkteren Voraussetzungen nicht. Nach allen heute vorliegenden Erfahrungen kann das Bestehen einer solchen einfachen Gesetzmässigkeit überhaupt nur in grober Annäherung erwartet werden. Doch erscheint die Grösse jener Volumdifferenzen bei gleicher Aenderung der Constitution in gewisse Grenzen eingeschlossen und es ist wohl schon zu erkennen, dass die Sättigung der Verbindungen mit offener Kette (Tabelle III) durchschnittlich einen relativ kleineren Volumzuwachs bedingt als die Umwandlung der Benzolderivate in Grenzverbindungen (Tabelle II).

Tabelle III.
Doppelbindungen in offener Kette.

| | | Molek.- Volum bei Null Grad | Diffe- renz | Siede- punkte | Molek.- Volum bei den Siedepkt. | Diffe- renz | |
|--|---|--------------------------------------|----------------|------------------|--|----------------|-------------------|
| Pentan | C ₅ H ₁₂ | 112.4 | | 30° | 117.2 | | S. |
| Amylen | C ₅ H ₁₀ | 104.2 | 8.2 | 36° | 110.0 | 7.2 | S. |
| Hexan | C ₆ H ₁₄ | 127.3 | | 69° | 139.8 | | Z. |
| Hexylen | C ₆ H ₁₂ | 120.0 | 7.3 | — | 132.4 | 7.4 | BH. ¹⁾ |
| Diallyl | C ₆ H ₁₀ | 115.9 | 4.1 | 59° | 126.1 | 6.3 | Z. |
| Heptan | C ₇ H ₁₆ | 142.7 | | 98° | 162.6 | | Th. |
| Heptylen | C ₇ H ₁₄ | 135.9 | 6.8 | — | 154.8 | 7.8 | BH. ¹⁾ |
| Oktan | C ₈ H ₁₈ | 158.6 | | 125° | 186.3 | | Th. |
| Oktylen | C ₈ H ₁₆ | 151.5 | 7.1 | 123° | 177.2 | 9.1 | S. |
| Okтин | C ₈ H ₁₄ | 142.1 | 9.4 | — | — | | BH. ²⁾ |
| Dodekan | C ₁₂ H ₂₆ | 222.1 | | — | — | | K. ³⁾ |
| Dodecylen | C ₁₂ H ₂₄ | 217.3 | 4.8 | — | — | | K. ³⁾ |
| Tetradekan | C ₁₄ H ₃₀ | 254.3 | | — | — | | K. ³⁾ |
| Tetradecylen | C ₁₄ H ₂₈ | 249.6 | 4.7 | — | — | | K. ³⁾ |
| Phenyläthan | C ₈ H ₁₀ | 120.0 | | 136° | 138.9 | | W. |
| Phenyläthylen | C ₈ H ₈ | 112.4 | 7.6 | 146° | 131.1 | 7.8 | W. |
| Propylpyridin | C ₈ H ₁₁ N | 130.0 | | — | — | | Lg. ⁴⁾ |
| Allylpyridin | C ₈ H ₉ N | 124.0 | 6.0 | — | — | | Lg. ⁵⁾ |
| Dibromäthan, | C ₂ H ₄ Br ₂ | 84.9 | | 131° | 97.1 | | Th. |
| Dibromäthylen | C ₂ H ₂ Br ₂ | 80.9 | 4.0 | 109° | 91.4 | 5.7 | W. |
| Propylchlorid | C ₃ H ₇ Cl | 86.8 | | 66° | 91.5 | | Z. |
| Allylchlorid | C ₃ H ₅ Cl | 79.6 | 7.2 | 46° | 84.8 | 6.7 | Z. |
| Propylalkohol | C ₃ H ₈ O | 73.4 | | 97° | 81.2 | | Z. |
| Allylalkohol | C ₃ H ₆ O | 66.5 | 6.9 | 96° | 74.0 | 7.2 | Z. |
| Tripropylamin | C ₆ H ₂₁ N | 185.7 | | 156° | 222.1 | | Z. |
| Triallylamin | C ₆ H ₁₅ N | 166.9 | 3×6.3 | 156° | 200.3 | 3×7.3 | Z. |
| Äthylpropionat | C ₅ H ₁₀ O ₂ | 111.8 | | 98° | 128.0 | | W. |
| Äthylacrylat | C ₅ H ₈ O ₂ | 106.4 | 5.4 | 98° | 121.7 | 6.3 | W. |
| Mittel der Differenzen für H ₂ = 6.4 bei 0° | | | | | | | 7.1 b. Sdpt. |

¹⁾ Bei dem Siedepunkt berechnet aus Amylen und Oktylen.

²⁾ CH₂:CH·CH₂:C(C₂H₅):CH·CH₃ nach Reformatzky.

³⁾ Krafft. Diese Berichte XV, 1687 (Paraffine) und XVI, 3018 (Olefine).

⁴⁾ Spec. Gewicht 0.9341 bei 0° nach gütiger Privatmitteilung von Prof. Ladenburg.

⁵⁾ Ladenburg, diese Berichte XIX, 2578.

Ein sicherer Schluss wird jedoch erst möglich, wenn man die Hydrüre der Benzolkohlenwasserstoffe in die Betrachtung hersieht. Diese Hydrüre entstehen bekanntlich durch direkte Wasserstoffaufnahme, und sie enthalten nach aller Wahrscheinlichkeit sechs Kohlenstoffatome noch in ringförmiger Verbindung, während die zur Ringbildung überflüssigen Bindungen des Benzolkerns zum Zwecke der Aufnahme von Wasserstoff gelöst sind. Die Vergleichung der Molecularvolumen ergibt nun, dass der Volumzuwachs für je ein H_2 unter diesen Umständen nicht wesentlich verschieden ist von den Werthen, welche an den Beispielen der Tabelle III beobachtet wurden. Dieser Volumzuwachs beträgt nämlich nach Tabelle IV durchschnittlich etwa 8.2 bei den Siedepunkten und 7.5 bei Null Grad. Diese Thatsache stimmt mit der Hypothese Kekulé's überein, wonach die sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns durch drei doppelte und drei einfache Bindungen zu einem Ringe zusammengehalten sind.¹⁾

Tabelle IV.
Benzol der Kohlenwasserstoffe und Hydrüre derselben.

| | | Molek.- Volum bei Null Grad. | Diffe- renz | Siede- punkte | Molek.- Volum bei den Siedepkt. | Diffe- renz | |
|----------------|-------------|---------------------------------------|----------------|------------------|--|----------------|----------|
| Benzol | C_6H_6 | 86.7 | 23.8 | — | — | | BH. |
| Benzolhydrür | C_6H_{12} | 110.5 | | — | — | | BH. |
| Toluol | C_7H_8 | 104.4 | 22.2 | 109° | 117.9 | 23.9 | BH. S |
| Toluolhydrür | C_7H_{14} | 126.6 | | 96° | 141.8 | | L. u. Z. |
| Isoxytol | C_8H_{10} | 120.2 | 21.1 | 139° | 139.7 | 25.1 | S. |
| Isoxytolhydrür | C_8H_{16} | 143.3 | | 118° | 164.8 | | L. u. Z. |

Mittel der Differenzen für $3H_2 = 22.4$ } bei 0° = 24.5 { beim
oder für $H_2 = 7.5$ } = 8.2 { Sdpt.

Eine zweifellos verschiedene, viel grössere Volumdifferenz findet man aber, wenn man jene Hydrüre mit den entsprechenden Grenzverbindungen vergleicht. Die Tabelle V (S. 772) ergibt den Unterschied der Molecularvolumen solcher Verbindungen durchschnittlich = 20.7 bei den Siedepunkten und = 16.5 bei Null Grad, obgleich die Zusammensetzung sich nur um ein H_2 unterscheidet. Diese Zahlen überschreiten weit die Grenzen, welche in der Tabelle III eingehalten werden und sie betragen mehr als das Doppelte der dort berechneten Mittelwerthe. Dieselben sind bei 0° ungefähr so gross wie die Volum-

¹⁾ Vergl. Lossen, Ann. Chem. 225. 119.

Tabelle V.
Hydrüre der Benzolreihe und Grenzverbindungen.

| | | Molek.- Volum bei Null Grad | Diffe- renz | Siede- punkte | Molek.- Volum bei den Siedepkt. | Diffe- renz | |
|---------------|-------------|--------------------------------------|----------------|------------------|--|----------------|----------|
| Benzolhydrür | C_6H_{12} | 110.5 | 16.9 | — | — | | BH. |
| Hexan | C_6H_{14} | 127.3 | | — | — | | 20.8 |
| Toluolhydrür | C_7H_{14} | 126.6 | 16.5 | 97° | 141.8 | 20.8 | |
| Heptan | C_7H_{16} | 142.7 | | 98° | 162.6 | | Th. |
| Isoxylohydrür | C_8H_{16} | 143.3 | 15.3 | 118° | 164.8 | 21.5 | L. u. Z. |
| Okтан | C_8H_{18} | 158.3 | | 125° | 186.3 | | Th. |

Mittel der Differenz für $H_2 = 16.2$ bei 0° = 21.1 b. Sdpt.

differenz für CH_2 in homologen Reihen. Daher besitzen auch die Grenzkohlenwasserstoffe nahe gleich grosses Molecularvolum mit denjenigen Hydrüren, welche gleichviel Wasserstoff, aber ein C mehr enthalten.

Nun begleitet diese erheblich grössere Volumzunahme eine zweifellos verschiedene Aenderung der Constitution. Denn um von den Hydrüren zu den entsprechenden Grenzverbindungen zu gelangen, muss die ringförmige Bindung der Atome gelöst und eine offene Kette hergestellt werden. Diese Umwandlung ist es offenbar, welche die bedeutend grössere Volumzunahme bedingt, obgleich ebensoviel Wasserstoff zur Sättigung aufgenommen wird, als bei der Lösung einer gewöhnlichen Doppelbindung.

Dasselbe Resultat tritt vielleicht noch augenfälliger hervor, wenn man die Hydrüre mit den Verbindungen der Olefinreihe vergleicht, welche bei gleicher Zusammensetzung statt der ringförmigen eine offene Atomkette, dafür aber eine Doppelbindung mehr in dem Molekül enthalten. Das Molecularvolum der letzteren steht (nach Tabelle III) von dem der Grenzverbindungen nur um ca. 6–8 ab, dasjenige der Hydrüre aber um 20.7 resp. um 16.5. Demgemäss ist das Molecularvolum der Hydrüre um ca. 13 resp. um 9 kleiner als das der isomeren Olefine, wie in der Tabelle VI ersichtlich ist. Lossen hat bereits hervorgehoben ¹⁾, dass dieser Unterschied weit grösser ist, als er bei andersartiger Verschiedenheit der Constitution bisher beobachtet wurde.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 114.

Tabelle VI.
Hydrüre der Benzolreihe und Isomere mit offener Kette.

| | | Molek.- Volum bei Null Grad | Diffe- renz | Siede- punkte | Molek.- Volum bei den Siedepkt. | Diffe- renz | |
|------------------|-------------|--------------------------------------|----------------|------------------|--|----------------|----------|
| Benzolhydrür | C_6H_{12} | 110.5 | 9.5 | — | — | 13.0 | BH. |
| Hexylen | C_6H_{12} | 120.0 | | — | — | | BH. |
| Toluolhydrür | C_7H_{14} | 126.6 | 9.3 | 97° | 141.8 | 13.0 | L. u. Z. |
| Heptylen | C_7H_{14} | 135.9 | | — | 154.8 | | BH. |
| Isoxylohydrür | C_8H_{16} | 143.3 | 8.2 | 118° | 164.8 | 12.4 | L. u. Z. |
| Oktylen | C_8H_{16} | 151.5 | | 123° | 177.2 | | S. |
| Xyloltetrahydrür | C_8H_{14} | 135.1 | 7.0 | — | — | | BH. |
| Oktin | C_8H_{14} | 142.1 | | — | — | | BH. |

Man kann nun erkennen, dass die extremen Werthe der Volumdifferenz für H_2 in Tabelle II durch das dort aufgeführte Hexahydroxylol mit ringförmiger Bindung hervorgebracht sind, weil eben dieses gegenüber den danebenstehenden Verbindungen mit offener Atomkette ein relativ sehr kleines Molecularvolum besitzt. Aber auch der weniger deutliche Unterschied zwischen den Volumdifferenzen der Tabellen I und III erklärt sich jetzt durch den Einfluss der ringförmigen Bindung in den Benzolderivaten. Bei dem Uebergang z. B. von dem Toluol zu dem Heptan werden 3 doppelte und eine ringförmige Bindung unter Aufnahme von $4H_2$ gelöst und die Volumzunahme beträgt dementsprechend $3 \times 8 + 20.6 = 44.6$ bei den Siedepunkten, oder $3 \times 7.4 + 16.5 = 38.7$ bei 0° . Die Durchschnittswerthen für H_2 , welche aus diesen Zahlen sich bilden lassen, haben demnach keine einfache Bedeutung.

Alle bekannten Thatsachen bezüglich der Benzolderivate stehen also im Einklang mit der Schlussfolgerung, dass das Molecularvolum durch die Ringschliessung erheblich mehr vermindert wird, als durch eine gewöhnliche Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome.

Diese Erscheinung ist nun aber keineswegs auf die Benzolderivate beschränkt; man kann sie auch bei andern Verbindungen verfolgen, in deren Molekül eine ringförmige Bindung der Atome angenommen wird. Lossen und Zander haben noch bezüglich des Naphthalins Beobachtungen mitgetheilt. Aus den Daten, welche in der Tabelle VII

Tabelle VII. Naphtalin.

| | | Molek.- Volum bei Null Grad | Diffe- renz | Siede- punkte | Molek.- Volum bei den Siedepkt. | Diffe- renz | |
|-----------------|----------------|--------------------------------------|----------------|------------------|--|----------------|------------------|
| Naphtalin | $C_{10}H_8$ | — | | 217° | 147.2 | 24.0 | L. u. Z. |
| Naphtalinhydrür | $C_{10}H_{14}$ | 140.1 | 11.1 | 200° | 171.2 | 13.3 | L. u. Z. |
| Cymol | $C_{10}H_{14}$ | 151.2 | 39.3 | 175° | 284.5 | | S. |
| Dekan | $C_{10}H_{22}$ | 190.5 | | — | — | | K. ¹⁾ |

zusammengestellt sind, ergibt sich auch in diesem Falle der besprochene Einfluss der Ringbindung mit voller Deutlichkeit. Das Naphtalinmolekül besteht nach der herrschenden Ansicht aus zwei Atomringen, welche beide erhalten bleiben, wenn durch Aufnahme von $3H_2$ ein Hydrür, das Hexahydronaphtalin, gebildet wird. Diesem Uebergang entspricht eine Zunahme des Molecularvolums von ca. 3×8 (bei den Siedepunkten), d. i. ebensoviel als bei den Hydrüren der Benzolreihe. Vergleicht man andererseits das Naphtalinhydrür mit dem isomeren Cymol, welches nur noch einen Ring enthält, so findet man das Molecularvolum des letzteren um 13 bei den Siedepunkten, resp. um 11 bei 0°, grösser, was wieder annähernd übereinstimmt mit dem Unterschiede zwischen den Hydrüren der Benzolreihe und den gleich zusammengesetzten Olefinen (Tabelle VI). Von dem Cymol zu dem Dekan endlich wächst das Molecularvolum um dieselbe Grösse ungefähr, wie zwischen den andern Benzolderivaten und den entsprechenden Grenzverbindungen (39.3 bei 0°). Die Oeffnung eines jeden der beiden Ringe des Naphtalinmoleküls bewirkt demnach einen annähernd gleichgrossen Zuwachs des Molecularvolums.

Ferner liegen Beobachtungen über das Thiophen vor. Es ist zwar kein Derivat des Thiophens bekannt, welches durch Wasserstoffaufnahme bei geschlossener Atomkette gebildet wird, aber man kann dasselbe mit dem völlig gesättigten Diäthylsulfid vergleichen (Tabelle VIII). Die Sättigung mit Wasserstoff geschieht in diesem Falle, indem zwei doppelte und eine ringförmige Kohlenstoffbindung gelöst werden und der gesammte Unterschied der Molecularvolums beträgt 30.4, bei 0° und 36.6 bei den Siedepunkten. Diese Differenzen stimmen sehr gut überein mit den Beobachtungen in der Benzolreihe. Denn wenn man die in den Tabellen IV und V berechneten Mittelwerthe zu Grunde legt, so müsste der Unterschied zwischen Thiophen und Diäthylsulfid bei 0°: $2 \times 7.5 + 16.5 = 31.5$,

¹⁾ Krafft, Diese Berichte XV, 1687.

Tabelle VIII. Thiophen.

| | | Molek.- Volum bei Null Grad | Diffe- renz | Siede- punkte | Molek.- Volumen bei den Siedepkt. | Diffe- renz | |
|----------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------|------------------|--|----------------|-------------------|
| Thiophen | C ₄ H ₄ S | 77.2 | | 84° | 84.9 | | S. ¹⁾ |
| Diäthylsulfid | C ₄ H ₁₀ S | 107.6 | 30.4 | 91° | 121.5 | 36.6 | BH. |
| Methylthiophen | C ₅ H ₆ S | 94.4 | 27.2 | — | — | | BH. ²⁾ |
| Amylmercaptan | C ₅ H ₁₂ S | 121.6 | | — | — | | Kp. |

und bei den Siedepunkten $2 \times 8.2 + 20.7 = 37.1$ betragen. Es ist hiernach sehr wahrscheinlich, dass die Lösung der ringförmigen Bindung des Thiophenmoleküls gleichfalls eine erheblich grössere Volumzunahme bewirkt als die Lösung einer gewöhnlichen Doppelbindung.

Von besonderem Interesse sind endlich die zahlreichen Verbindungen, deren Molekül eine ringförmige Atomkette mit eingeschaltetem Stickstoffatom enthält. Die Erscheinungen sind jedoch in diesem Falle etwas verwickelter als in den bisher betrachteten Beispielen. Denn einmal ist zu beachten, dass das Molekulavolum ungleichgross sein kann, je nachdem ein Stickstoffatom mit einem oder mit mehreren Kohlen-

Tabelle IX.
Stickstoffverbindungen mit offener Kette.

| | | Molek.- Volum bei Null Grad | Diffe- renz | Siede- punkte | Molek.- Volum bei den Siedepkt. | Diffe- renz | |
|--------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------|------------------|--|----------------|---------------------|
| Diäthylamin | C ₄ H ₁₁ N | 100.5 | | 55° | 109.0 | | BH. S ³⁾ |
| Isobutylamin | C ₄ H ₁₁ N | 97.7 | | 65° | 106.2 | | BH. S |
| Triäthylamin | C ₆ H ₁₅ N | 136.1 | | — | — | | BH. S ⁴⁾ |
| Hexylamin | C ₆ H ₁₅ N | 129.3 | 2×5.7 | — | — | | BH. S ⁵⁾ |
| Capronitril | C ₆ H ₁₁ N | 118.0 | | — | — | | BH. |
| Isomylamin | C ₅ H ₁₃ N | 113.3 | 2×5.8 | 95° | 126.8 | 2×3.5 | BH. S |
| Valeronitril | C ₅ H ₉ N | 101.7 | | 129° | 119.7 | | BH. S |
| Propylamin | C ₃ H ₉ N | 81.0 | 2×6.2 | 49° | 85.6 | 2×3.7 | BH. S |
| Propionitril | C ₃ H ₅ N | 68.6 | | 98° | 78.3 | | BH. S |

¹⁾ R. Schiff. Diese Berichte XVIII, 1601.

²⁾ Spec. Gewicht 1.0194 bei 18°.

³⁾ Diese und die folgenden Angaben über Stickstoffverbindungen bei den Siedepunkten von R. Schiff sind diese Berichte XIX, 565 veröffentlicht.

⁴⁾ Spezifische Gewichte 0.7277 bei 20° nach Brühl.

⁵⁾ Spezifisches Gewicht 0.768 bei 17°.

stoffatomen direct verbunden ist; primäre Amine scheinen bei gleicher Zusammensetzung kleineres Molecularvolum zu haben als secundäre oder tertiäre. Die Tabelle IX (S. 775) zeigt dies an Diäthylamin verglichen mit Isobutylamin, und an Triäthylamin verglichen mit Hexylamin; ein Unterschied in demselben Sinne besteht auch zwischen Picolin und Anilin (vergl. Tabelle I und X). Auf diese Verschiedenheit muss bei der Vergleichung von Stickstoffverbindungen Rücksicht genommen werden.

Ferner ist es möglich, dass nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch der Stickstoff mehr mit Wasserstoff gesättigt wird. Man muss sich daher zunächst darüber zu orientiren suchen, welchen Volumzuwachs die Wasserstoffaufnahme unter diesen Umständen bewirken kann, wenn keine ringförmigen Bindungen ins Spiel kommen. Dies kann geschehen durch Vergleichung von Nitrilen und Aminen. In der Tabelle IX sind zu diesem Zwecke einige Beispiele verzeichnet, aus welchen hervorgeht, dass der fragliche Volumzuwachs jedenfalls nicht grösser sein wird, als wenn Kohlenstoff allein sich sättigt. Es ergibt sich im Durchschnitt für die Aufnahme von H_2 bei 0° ein Zuwachs von 5.9 und bei den Siedepunkten von nur 3.6. Der Einfluss ringförmiger Bindungen kann dennoch durch gleichzeitige Sättigung von Stickstoff kaum verdeckt werden.

Dieses Ergebniss wird nun auch bestätigt durch die vorliegenden Beobachtungen an einigen Abkömmlingen des Pyridins, welche durch Wasserstoffaufnahme bei geschlossenem Ringe entstehen. Nach der Tabelle X (S. 777) beträgt der Unterschied der Molecularvolum bei 0° von Piperidin gegen Pyridin 14.5, von Pipecolin gegen Picolin 18.8 und von Coniin gegen Propylpyridin (Conyridin) 17.2 für $3 H_2$; im Durchschnitt ergibt sich daraus ein Zuwachs von 5.6 für jedes H_2 , welches in den Pyridinring aufgenommen wird, ohne dass derselbe sich öffnet. — Bei den Siedepunkten ist nur ein Beispiel untersucht, nämlich Piperidin-Pyridin; die Volumdifferenz beträgt hier 19.5 oder 6.5 für H_2 .

Viel grösser erscheint dagegen wieder der Volumzuwachs, wenn man von den reducirten Pyridinderivaten weiter zu Verbindungen mit offener Kette übergeht. In der Tabelle X ist Piperidin mit Amylamin, Pipecolin mit Triäthylamin und Coniin mit einem Octylamin verglichen. Ueber passende secundäre Amine, welche nachobiger Bemerkung strenggenommen zur Vergleichung heranzuziehen wären, liegen leider keine ausreichenden Beobachtungen vor. Aus diesem Grunde erscheinen die Volumdifferenzen weniger zuverlässig. Im Durchschnitt aber sind dieselben trotzdem von ähnlicher Grösse, wie zwischen Benzolderivaten und entsprechenden Grenzverbindungen, und es bleibt kein Zweifel darüber, dass auch die Oeffnung des stickstoffhaltigen Pyridinringes einen Volumzuwachs bedingt, der mehr wie zweimal so

Tabelle X.
Pyridinderivate und Pyrrol.

| | | Molek.- Volum bei Null Grad | Diffe- renz | Siede- punkte | Molek.- Volum bei den Siedepkt. | Diffe- renz | |
|---------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------|------------------|--|----------------|---------------------|
| Pyridin | C ₅ H ₅ N | 81.9 | | 116° | 89.3 | | LB. S |
| Piperidin | C ₅ H ₁₁ N | 96.4 | 3×4.8 | 104° | 108.8 | 3×6.5 | Lg. ¹⁾ S |
| Isoamylamin | C ₅ H ₁₃ N | 113.3 | 16.9 | 95° | 126.8 | 18.0 | BH. S |
| Picolin (β) | C ₆ H ₇ N | 95.2 | | 133° | 111.5 | | H. ²⁾ Th |
| Pipecolin (β) | C ₆ H ₁₃ N | 114.0 | 3×6.3 | — | — | 42.3 | H. ²⁾ |
| Triäthylamin | C ₆ H ₁₅ N | 136.1 | 22.1 | 89° | 153.8 | | BH. S |
| Propylpyridin | C ₈ H ₁₁ N | 130.0 | | — | — | | Lg. ¹⁾ |
| Coniin | C ₈ H ₁₇ N | 147.2 | 3×5.8 | — | — | | Lg. ¹⁾ |
| Oktylamin | C ₈ H ₁₉ N | 164.1 | 16.9 | — | — | | BH. |
| Pyrrol | C ₄ H ₅ N | 67.9 | | — | — | | LB. |
| Diäthylamin | C ₄ H ₅ N | 100.5 | 32.6 | — | — | | BH. ³⁾ |

gross ist, als bei der Lösung einer gewöhnlichen Doppelbindung, sei es zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff oder auch zwischen Kohlenstoff und Stickstoff.

Die vollständigeren Beobachtungen bei 0° beweisen dies am deutlichsten. Bei den Siedepunkten ist nur die Reihe Pyridin-Piperidin-Amylamin vollständig untersucht, und sie ergibt dasselbe Resultat. Zwischen Picolin und Triäthylamin fehlt das Molecularvolum des Pipecolins. Man darf aber wohl annehmen, dass der Unterschied zwischen Pipecolin und Picolin ungefähr ebensogross sein werde, als zwischen Piperidin und Pyridin. Das Molecularvolum des Pipecolins bei dem Siedepunkt ergibt sich alsdann zu ca. 131 und die Differenz gegen das Triäthylamin mit offener Kette wird = 22.8

In der Tabelle X ist ausserdem noch das Pyrrol mit dem Diäthylamin zusammengestellt. Von den dazwischen fallenden hydrogenisirten Abkömmlingen des Pyrrol ist leider kein spezifisches Gewicht bekannt. Dürfte man wieder annehmen, dass die Wasserstoffaufnahme in den geschlossenen Ring annähernd denselben Volumzuwachs bedingt wie in der Pyridinreihe, so würde das Molecular-

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte XIX, 2578. Conyryn siehe Tabelle III.

²⁾ Hesekei, diese Berichte XVIII, 3092.

³⁾ Spezifisches Gewicht 0.975 bei 12.5°.

volum eines Pyrrolhydrürs von der Zusammensetzung C_4H_7N bei 0° etwa $67.9 + 2 \times 6 + 79.9$ sein, und die Differenz gegen das Diäthylamin mit offener Kette würde ungefähr 20.6 betragen, das ist wieder annähernd ebenso viel, als in der Pyridin- und in der Benzolreihe.

Aus der Gesamtheit der besprochenen Thatsachen darf man wohl mit Recht schliessen, dass allgemein die ungesättigten Verbindungen mit ringförmiger Atomkette ein beträchtlich kleineres Molecularvolum besitzen als diejenigen mit offener Kette und mehrfacher Bindung der Atome. Auf den numerischen Betrag des Unterschiedes lege ich absichtlich kein grosses Gewicht, da derselbe wahrscheinlich auch Schwankungen unterliegen wird, welche von besonderen Einflüssen im einzelnen Falle herrühren. Die ganze neuere Entwicklung der Lehre von den Molecularvolumen lässt dies erwarten. Es genügt daher zu constatiren, dass der hier besprochene Unterschied in der Raumerfüllung grösser ist als jeder andere, der bisher auf eine Verschiedenheit der Constitution zurückgeführt werden konnte.¹⁾

Man kann sich nun leicht direct von der Richtigkeit der Behauptung überzeugen, dass das Molecularvolum in demselben Sinne durch die Art der Atombindung beeinflusst werde, wie die Molecularrefraction. Stellt man z. B. das Cymol mit dem isomeren Hexahydronaphtalin zusammen, so sieht man, dass das erstere, dessen Molekül eine ringförmige Bindung weniger und dafür eine Doppelbindung mehr enthält, sowohl grösseres Molecularvolum als auch grössere Molecularrefraction besitzt, als das Naphtalinhydrür:

| | Molecularvolum | | Molecularrefraction ²⁾ |
|----------------|----------------|------------|-----------------------------------|
| | bei 0° | beim Spkt. | |
| Cymol . . . | 151.2 | 184.5 | 45.50 |
| Hydronaphtalin | 140.1 | 171.2 | 43.12 |

Der allgemeine Satz bezüglich der Molecularvolumen, wie er oben gefasst wurde, ist allerdings nicht gleichlautend mit dem im Eingang erwähnten Ausspruche Brühl's über die Molecularrefraction. Der Unterschied rührt jedoch allein daher, dass Brühl bei seinen Betrachtungen einen bestimmten Werth für die »Atomrefraction« des Wasserstoffs zu Grunde gelegt hat, während ich es vermieden habe, über das »Atomvolum« eine feste Annahme zu machen. Um ein völlig gleichlautendes Ergebniss zu erzielen, müsste man annehmen, dass das Atomvolum des Wasserstoffs durch den Unterschied der Molecularvolumen von Verbindungen mit ringförmiger Atomkette ohne mehrfache Bin-

¹⁾ Vergl. Lossen, Liebig's Ann. Chem. Pharm. 225, 114; 233, 316.

²⁾ $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ nach Brühl's Angaben, Ann. Chem. Pharm. 235, Tafel 1b und II b.

dungen und von entsprechenden Grenzverbindungen gegeben sei. Als dann würde jede Doppelbindung das Molecularvolum um einen nahe constanten Betrag zu gross erscheinen lassen, während eine ringförmige Bindung keinen Einfluss zeigen würde, wie bezüglich der Molecularrefraction. Dies ist indessen nicht sehr wahrscheinlich. Eher könnte man sich vorstellen, dass durch eine Doppelbindung das Molecularvolum nicht beeinflusst, durch eine Ringbildung dagegen erheblich vermindert würde.

Die »Atomvolumen« müssen aber heute als unbekannto Grössen¹⁾ angesehen werden, nachdem man erfahren hat, dass nicht nur die Aenderung der chemischen Zusammensetzung, sondern auch jede Aenderung der Constitution auf die Raumerfüllung mehr oder weniger grossen Einfluss haben könne. Beide Einflüsse liessen sich bisher nicht von einander trennen.

In meiner früheren Mittheilung²⁾ habe ich auf einen Weg hingewiesen, der direct zur Ermittlung derjenigen Volumänderung zu führen schien, welche durch die Umwandlung einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome in eine einfache bewirkt wird. Es wurde nämlich das Molecularvolum der Olefine C_nH_{2n} mit dem n-fachen der Volumdifferenz für CH_2 in homologen Reihen verglichen, oder auch das Molecularvolum des Octylalkohols $C_8H_{18}O$ mit der Summe der Molecularvolumen von Amylen C_5H_{10} und Propylalkohol C_3H_8O , oder von Pentan C_5H_{12} und Allylalkohol C_3H_6O , und es fand sich nach diesen Beispielen, dass das Molecularvolum durch jene Umwandlung bei 0° um 22 bis 24 verkleinert wird. Da man nun eine Zunahme des Molecularvolums von ca. 6 bis 8 beobachtet, wenn eine Doppelbindung unter Aufnahme von Wasserstoff gelöst wird, so würde folgen, dass das Volum von H_2 an sich etwa 30 betragen müsse. — Zu demselben Ergebniss kann man auch unmittelbar gelangen, indem man die Molecularvolumen gesättigter Verbindungen in gleicher Weise zusammenstellt. Es ist z. B. die Summe der Molecularvolumen von Pentan C_5H_{12} und von Propylalkohol C_3H_8O bei 0° um 31.1 grösser, als das Molecularvolum des Octylalkohols $C_8H_{18}O$. Diese Differenz giebt die Volumverminderung an, welche durch die Vereinigung von Pentan und Propylalkohol unter Austritt von Wasserstoff bewirkt wird. Die Zahl 31.1 könnte also nach der bisherigen Uebung gleichfalls als das Volum von H_2 angesehen werden. — Annähernd denselben Werth erhält man auch, wenn man von dem Molecularvolum der Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} n-mal die Volumdifferenz für CH_2 abzieht. Diese Differenz beträgt in der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe bei 0° im Durch-

¹⁾ Vergl. Lossen, Liebig's Ann. 233, 325.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1591.

schnitt 15.8,¹⁾ und da z. B. das Molecularvolum von $C_{14}H_{30}$ gleich 254.3 ist, so bleibt für das Volum von H_2 : $254.3 - 14 \times 15.8 = 33.1$.

Diese Zahlen betragen nahezu das Doppelte von dem höchsten Werth, der in der Tabelle II für das Volum von H_2 erhalten wurde. Wollte man das Atomvolum des Wasserstoffs so gross annehmen, so würde sich ergeben, dass nicht nur die doppelte Bindung, sondern auch die Ringbildung das Molecularvolum beträchtlich vergrössert, da durch die Ringbindung bei gleichzeitigem Austritt von Wasserstoff das Volum nur um ca. 16 abnimmt.

Indessen erheben sich hinsichtlich der Bedeutung jener Zahlen gleichfalls bedenkliche Zweifel. Dieselben sind durch Vergleichung der Summe mehrerer Molecularvolumen mit einem dritten gewonnen, und sie stellen demnach wiederum nicht allein den Volumunterschied dar, welcher durch den Unterschied der Zusammensetzung bedingt ist, sondern sie enthalten möglicherweise noch diejenige Volumänderung, welche durch die Vereinigung zweier Moleküle zu einem einzigen veranlasst wird. — Auch ist zu beachten, dass durch Aenderung der Zusammensetzung um CH_2 in homologen Reihen das Molecularvolum nur um ca. 16 bei 0° vergrössert wird; solange man in dieser Volumdifferenz das Volum von CH_2 sieht, kann man das Volum von H_2 nicht ungefähr gleich 30 setzen.

Endlich kommt noch hinzu, dass die entsprechende Vergleichung der Molecularvolumen bei den Siedepunkten in dem jetzigen Falle zu ganz entgegengesetzten Resultaten führt. Bei den Siedepunkten scheint die Auflösung einer Doppelbindung keinen erheblichen Einfluss auf die Raumerfüllung auszuüben.²⁾ Das Volum von H_2 müsste daher bei den Siedepunkten gleich der Volumdifferenz gesetzt werden, welche bei der Lösung einer Doppelbindung unter Aufnahme von Wasserstoff beobachtet wird, d. h. in runder Zahl etwa gleich 8, und für die Lösung einer Ringbindung müsste eine Vergrösserung des Molecularvolums um ca. 12 angenommen werden, während sich bei 0° unter derselben Voraussetzung eine bedeutende Verminderung ergab.

Diese und andere ähnliche Widersprüche drängen offenbar zu einer veränderten Auffassung der Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Raumerfüllung. Es geht daraus nach meiner Ansicht mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Volumdifferenzen, welche wir bei verschiedener Zusammensetzung beobachten, weit mehr von der Configuration der Atome und Moleküle abhängen, als von dem ungleich grossen Volum, welches die Masse der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1589.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1591.

Moleküle selbst ausfüllt¹⁾. Bei dieser Auffassung erklärt sich alsdann auch leicht der grosse Einfluss, welchen die Ringbildung auf das Molecularvolum auszuüben vermag.

Heidelberg, März 1887.

165. **A. Hanssen: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Aethylen- und Trimethyldiphenyldiamin.**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Das Aethyldiphenyldiamin, welches für obengenanntes Studium zur Verwendung gelangte, wurde nach der Vorschrift von H. F. Morley²⁾ bereitet. Auf dieselbe Weise liess sich auch das bis jetzt noch nicht dargestellte Trimethyldiphenyldiamin leicht gewinnen, dessen Eigenschaften und Verhalten hier kurz erwähnt werden mögen.

Wurden 4 Moleküle Anilin mit 1 Molekül Trimethylenbromid auf einem Wasserbade erhitzt, so trat bald heftige Reaction ein, nach deren Beendigung der Kolbeninhalt zu einer halbfesten Masse erstarrte. Nach dem Auswaschen des bromwasserstoffsäuren Anilins mit Wasser hinterblieb das Trimethyldiphenyldiamin als ein dickes nicht erstarrendes Oel von brauner Farbe, dessen Siedepunkt über dem Quecksilberfaden hinauslag. Dasselbe durch fractionirte Destillation im Vacuum von den bei der Reaction gebildeten Nebenproducten zu befreien, gelang nicht, weil hierbei Zersetzung eintrat. Es wurde daher zur Reinigung das schwefelsaure Salz der Base dargestellt. Nach dem Abdestilliren des Benzols, welches zur Aufnahme des Trimethyldiphenyldiamins gedient hatte, versetzte man den öligen Rückstand mit etwas absolutem Alkohol und fügte darauf verdünnte Schwefelsäure hinzu. Beim Umrühren mit einem Glasstabe erstarrte die Flüssigkeit bald zu einer festen Masse. Dieselbe, mit Alkohol abgespült und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, lieferte das Sulfat in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156°, während eine braune harzige Substanz, in der Krystallisationsflüssigkeit gelöst, zurückblieb. Um durch die Analyse festzustellen, dass hier in der That

¹⁾ Vergl. auch F. Exner, diese Berichte XVIII, Ref. 355 und J. W. Brühl, diese Berichte XIX, 2557.

²⁾ Diese Berichte XII, 1793.

das Sulfat des Trimethyldiphenyldiamins vorlag, fügte man zu einer verdünnten, schwach erwärmten Lösung des Salzes eine solche von salpetrigsaurem Natrium. Das entstandene Dinitrosamin schied sich als eine ölige, gelblich grüne Masse ab, welche nach einiger Zeit erstarrte. Letztere, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellte gelbbraune, etwas grünlich schimmernde Blätter dar, welche bei 87° (uncorr.) schmolzen.

| | NO | NO |
|----------|---|----|
| Gefunden | Ber. für $C_6H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_5$ | |
| C 63.38 | 63.38 pCt. | |
| H 6.14 | 5.71 » | |
| N 20.17 | 19.72 » | |

Das Dinitrosamin gab die Liebermann'sche Reaction. Mit Säuren bildete es keine Salze, und lieferte bei einem Reductionsversuche die ursprüngliche Base als ein gelbes, dickes Oel zurück.

I. Einwirkung von Phosgen auf Trimethyldiphenyldiamin.

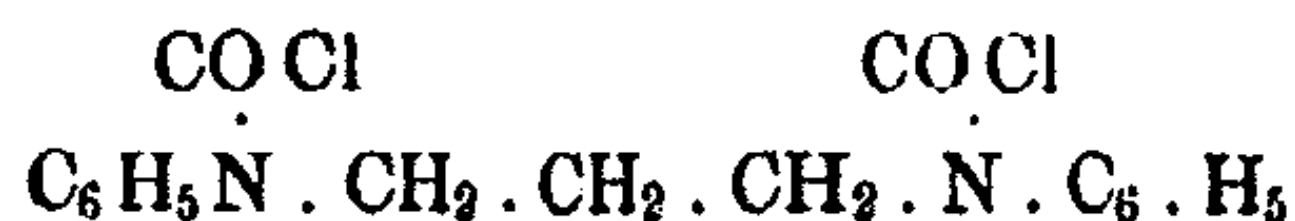
Um dieselbe zu studiren, wurde die aus dem Sulfat abgeschiedene Base in Benzol gelöst und allmählich unter Abkühlung mit ungefähr 2 Molekülen in Benzol gelösten Phosgens versetzt. Das entstandene Reaktionsgemisch löste sich mit Ausnahme des salzsauren Trimethyldiphenyldiamins, welches man durch Auswaschen mit Wasser entfernte, leicht in Benzol, nach dessen Abdestilliren der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen wurde. Beim Erkalten schieden sich zweierlei Krystalle ab, und zwar atlasglänzende Blättchen und leicht zerbrechliche Nadeln. Obgleich sich die ersteren in Alkohol leichter lösten, wie die letzteren, so gelang es dennoch nicht, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus dem erwähnten Lösungsmittel die Blättchen vollständig rein zu gewinnen. Stets waren sie noch mit einer geringen Menge des anderen Körpers behaftet. Trotz dieses Umstandes liess sich aber immerhin durch die Analyse genügend beweisen, dass der in Blättchen krystallisirende Körper nur der Trimethyldiphenylharnstoff sein konnte. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 156° (uncorr.).

| | CO |
|----------|---|
| Gefunden | Ber. für $C_6H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_5$ |
| C 75.63 | 76.19 pCt. |
| H 6.95 | 6.35 » |
| N 10.71 | 11.11 » |

Der andere in derben Nadeln krystallisirende Körper, welcher bei 102° (uncorr.) schmolz, erwies sich chlorhaltig. Durch die Analyse wurde gefunden, dass demselben die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}N_2O_2Cl_2$ zukam:

| | Gefunden | Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2Cl_2$ |
|----|----------|-----------------------------------|
| C | 58.01 | 58.12 pCt. |
| H | 5.00 | 4.57 » |
| Cl | 20.87 | 20.82 » |

Es war hier offenbar eine analoge Reaction vor sich gegangen, wie sie M. Loeb¹⁾ bei der Einwirkung von überschüssigem Phosgen auf Aethenyldiphenyldiamin beobachtete. Es war neben dem Harnstoff das Chlorid der Trimethylendicarbanilsäure²⁾ von der Formel



entstanden.

Diese Annahme konnte leicht durch die Darstellung des entsprechenden Aethylesters bewiesen werden, zu dessen Gewinnung die alkoholische Lösung des Chlorids (1 Molekül) zu einer solchen von Natrium (2 Atome) allmählich hinzugefügt wurde. Die von dem ausgeschiedenen Kochsalze abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Verdunsten einen öligen Körper ab, welcher erst nach längerer Zeit zu einer strahligen Krystallmasse erstarrte. Der vorliegende Aethylester der Trimethylendicarbanilsäure schmolz bei 56° (uncorr.) und lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

| | Gefunden | Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2Cl_2$ |
|---|----------|-----------------------------------|
| C | 67.84 | 68.10 pCt. |
| H | 7.22 | 7.03 » |

Ebenfalls gelang es hier, das Anilid durch Erhitzen einer Auflösung des Chlorids in Benzol mit der berechneten Menge Anilin darzustellen, während es nach M. Loeb nicht möglich war, das entsprechende Derivat aus dem betreffenden Chlorid des Aethenyldiphenyldiamin zu erhalten, weil es sich mit Anilin erhitzt zersetzte. Ueberhaupt zeigte das hier interessirende Chlorid eine grosse Beständigkeit und erlitt dasselbe weder durch längeres Kochen mit Natronlauge, noch mit verdünnten Säuren irgend welche Veränderung.

Das Anilid, nach geeigneter Isolirung in heissem Alkohol gelöst, schied sich beim Erkalten in harten, durchsichtigen Krystallen aus, welche bei 153° (uncorr.) schmolzen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2427; XIX, 2340.

²⁾ Die bezüglichen Körper zeigen demnach ihrer Zusammensetzung gemäss gegen Phosgen sowohl das Verhalten der fetten, wie das der aromatischen sec. Amine. Erstere bilden sofort die entsprechenden Harnstoffe, letztere dagegen Chloride von der Formel $\begin{array}{c} \text{COCl} \\ | \\ \text{NRR}_1 \end{array}$ (W. Michler, Diese Berichte IX, 396).

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{N}}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\dot{\text{N}}\text{C}_6\text{H}_5$ |
|---|----------|---|
| | | CONHC_6H_5 CONHC_6H_5 |
| C | 74.57 | 75.00 pCt. |
| H | 6.42 | 6.03 » |

Ferner wurde noch eine Oxydation des Trimethyldiphenylharnstoffes und eine Condensation von Trimethyldiphenyldiamin mit Benzaldehyd auszuführen unternommen, Versuche, welche bis jetzt ziemlich resultatlos verliefen, und deswegen eine Wiederaufnahme finden werden.

II. Einwirkung von Phosgen auf Aethyldiphenyldiamin.

Bei diesem Experiment, auf dieselbe Weise ausgeführt, wie oben beschrieben worden ist, wurden aus dem Aethyldiphenyldiamin Producte erhalten, welche den aus dem Trimethyldiphenyldiamin gewonnenen analog waren. Das entstandene Reactionsgemisch musste hier mit heissem Benzol ausgezogen und mit heissem Wasser ausgewaschen werden, weil der betreffende Harnstoff wegen seiner Schwerlöslichkeit beim Erkalten rasch in Blättern aus dem von der wässrigen Flüssigkeit getrennten Benzol theilweise ausfiel. Man konnte daher den Harnstoff sehr leicht rein gewinnen, während es dagegen mit einiger Mühe verknüpft war, das Chlorid vollständig frei von diesem Körper zu erhalten. Durch Umkrystallisiren war hier vor der Hand schwer zum Ziele zu gelangen, und musste vorläufig soviel, wie möglich, eine mechanische Trennung vorgenommen werden. Diese war insofern nicht schwierig, als das Chlorid nach theilweisem Abdestilliren des Benzols zum Unterschiede von dem in Blättern krystallisirenden Harnstoff in harten durchsichtigen Krystallen ausfiel. Nach nochmaligem Auflösen in heissem Benzol erhielt man das Chlorid der Aethyldicarbanilsäure in glänzenden Prismen.

Der Harnstoff schmolz bei 206° (uncorr.) und lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{N}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\dot{\text{N}}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ |
|---|----------|---|
| | | CO |
| C | 75.27 | 75.60 pCt. |
| H | 6.22 | 5.82 » |
| N | 12.98 | 11.76 » |

Das Chlorid schmolz bei 183° (uncorr.) und gab bei der Verbrennung folgende Werthe:

| | Gefunden | Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{N}}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\dot{\text{N}}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ |
|---|----------|---|
| | | COCl COCl |
| C | 57.21 | 57.21 pCt. |
| H | 4.51 | 4.16 » |

Fernerhin zeigte dasselbe dieselbe Beständigkeit, wie das betreffende Chlorid der Trimethyldicarbanilsäure und konnte ebenfalls auf dieselbe Weise leicht in den entsprechenden Aethylester übergeführt werden. Derselbe krystallisirte aus Alkohol in Nadeln und schmolz bei 87—88° (uncorr.). Die Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

| | Gefunden | Ber. f. $C_6H_5 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_6H_5$ |
|---|----------|---|
| C | 67.18 | 67.41 pCt. |
| H | 6.82 | 6.74 » |

Die Anilidbildung ging hier nicht so leicht von Statten. Bei der Schmelzpunktbestimmung stellte es sich heraus, dass neben einem bei 170° schmelzenden Körper noch unverändertes Chlorid vorhanden war. Es wurde daher vorläufig von einer Elementaranalyse Abstand genommen.

Zum Schlusse sei noch die Oxydation des Aethylendiphenylharnstoffes erwähnt. Zur Ausführung dieser Operation wurde die betreffende Substanz in Eisessig gelöst und allmählich während der Siedehitze mit der entsprechenden Menge Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, versetzt. Sobald die Reaktionsflüssigkeit rein grün geworden war, entfernte man den grössten Theil des Lösungsmittels durch Abdestilliren und verdünnte nach dem Erkalten mit Wasser. Hierdurch schied sich eine voluminöse Masse ab, welche leicht von Benzol aufgenommen wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser und nach dem Abdestilliren des von der wässrigen Flüssigkeit getrennten Benzols erhielt man einen Rückstand, der sich in heissem Alkohol leicht löste. Beim Erkalten krystallisirten allmählich seidenglänzende Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 198° (uncorr.) zeigten. Die Analyse ergab Werthe, welche dafür sprachen, dass hier die Diphenylparabansäure vorlag, welche A. W. Hofmann¹⁾ aus Diphenyl- und aus α -Triphenylguanidincyanür durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure erhielt.

| | Gefunden | Ber. für $C_6H_5 \cdot N \cdot \overset{CO}{\diagup} \cdot \overset{CO}{\diagdown} \cdot N \cdot C_6H_5$ |
|---|----------|--|
| C | 67.22 | 67.66 pCt. |
| H | 3.88 | 3.55 » |
| N | 10.97 | 10.52 » |

Das Studium der beschriebenen Chloride beabsichtige ich weiter fortzusetzen.

¹⁾ J. 1861, S. 529. — Dieso Berichte III, S. 764.

186. Otto Helmers: Ueber Additionsproducte der aromatischen Senföle.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXXII.]
(Eingegangen am 15. März.)

Bei der Darstellung der Isocyanchloride¹⁾, deren Verhalten gegen Ammoniak ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann studirt habe und später zu schildern gedenke, wurde wiederholt nach kurzem Einleiten des Chlors in die Chloroformlösung des Senföls das Auftreten eines krystallinischen Körpers beobachtet, der indessen bei weiterer Einwirkung des Halogens wieder verschwand. Das Studium dieser Verbindung, sowie einige sich hieran schliessende Versuche haben folgendes Resultat ergeben:

Chloradditionsproducte.

Um die erwähnten Krystalle zu gewinnen, verfährt man am vortheilhaftesten in der Weise, dass man so lange einen langsamen Strom von trockenem Chlor durch Phenylsenföl (5 g), gelöst in Chloroform (15 g), streichen lässt, bis nach etwa 10—15 Minuten die anfangs farblose Lösung eine schwach gelbe Färbung zeigt. Beim Stehen der Flüssigkeit scheidet sich dann nach kurzer Zeit ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, der am besten mit Chloroform ausgewaschen wird. Das Product ist äusserst leicht zersetzlich, stösst an der Luft saure Dämpfe aus, enthält Chlor und schmilzt nach kurzem Trocknen in vacuo zwischen 150—160° unter Zersetzung.

Die noch deutlich nach Phenylsenföl riechende Mutterlauge scheidet nach einiger Zeit weitere Mengen der nämlichen Verbindung ab, und durch erneutes Einleiten von Chlor sind weitere Krystallisationen zu erzielen, so dass die Ausbeute schliesslich fast 25 pCt. des angewandten Gewichtes Senföl erreicht.

Da der krystallinische, chlorhaltige Körper sich mit Wasser und Alkohol zersetzt und aus Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform nicht umzukrystallisiren war, so musste von einer Reinigung Abstand genommen werden. Die Verbindung wurde deshalb nach dem Trocknen im Exsiccator direct analysirt, indessen gaben die Analysen mit Material aus verschiedenen Darstellungen keine unter einander übereinstimmenden Zahlen. Trotzdem glaube ich, diesen Körper als Phenylsenfölmonechlorid C_6H_5NCSCl , oder vielmehr $(C_6H_5NCS)_2Cl_2$, ansprechen zu können auf Grund folgender Beobachtungen:

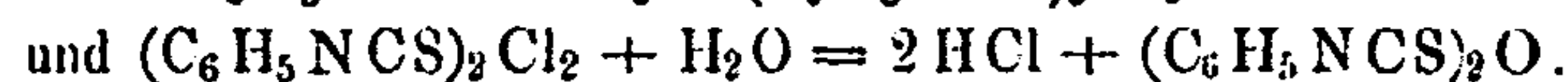
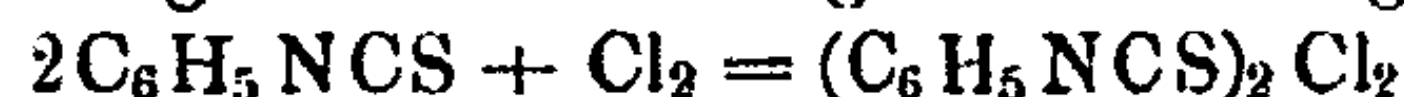
¹⁾ Sell und Zierold, diese Berichte VII, 1228; Lachmann, diese Berichte XII, 1349; sowie Inaugural-Dissertation, Göttingen 1879.

1. Einwirkung von Wasser oder Alkohol.

Löst man die Krystalle in warmem Weingeist, so scheiden sich beim Erkalten schöne gelbe Nadeln aus, die bei 118° schmelzen und chlorfrei sind. Die Mutterlauge reagirt stark sauer und giebt mit Silbernitrat eine Fällung von Chlorsilber. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man die chlorhaltigen Krystalle längere Zeit mit Wasser in der Wärme digerirt. Die Analysen der Verbindung führten zu der Formel $C_{14}H_{10}N_2S_2O$:

| Berechnet | | Gefunden | | | |
|---------------------------|-------|----------|-------|-------|-------|
| für $C_{14}H_{10}N_2S_2O$ | | L. | II. | III. | IV. |
| C | 58.74 | 58.31 | 58.61 | — | — |
| H | 3.49 | 3.75 | 3.68 | — | — |
| N | 9.80 | — | — | 10.01 | — |
| S | 22.38 | — | — | — | 22.03 |

Es ist also eine Verbindung entstanden, die sich vom Phenylsenföl dadurch ableitet, dass von 2 Molekülen Senföl 1 Sauerstoffatom fixirt worden ist. Da nun der Chlorkörper unter Abspaltung von Salzsäure in den sauerstoffhaltigen übergeht, so liegt es nahe, für die erste Verbindung die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S_2Cl_2$ anzunehmen, und die Bildung beider durch folgende Gleichungen wiederzugeben:



Auf entsprechende Weise gewann ich auch aus dem *p*-Tolylsenföl zunächst ein wenig beständiges Chloradditionsproduct und hieraus durch Einwirkung von verdünntem Alkohol einen in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 139° krystallisirenden Körper von der erwarteten Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2S_2O$:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| S | 20.38 | 20.17 pCt. |

Während also, wie Sell und Zierold¹⁾ gezeigt haben, die aromatischen Senföle bei vollständiger Sättigung mit Chlor in die Isocyanchloride übergeführt werden, entstehen nach meinen Versuchen bei der Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Senföl zunächst höchst unbeständige Chloradditionsproducte, die sich mit Wasser unter Bildung von eigenthümlichen Oxysenfölen zerlegen. Aus den fetten Senfölen sind bisher Isocyanchloride noch nicht dargestellt worden, jedoch hat Sell²⁾ aus Aethylsenföl und Chlor ein leicht zersetzliches »Chloräthylsenföl« und hieraus durch Behandeln mit Natronlauge eine Verbindung $(C_2H_5NCS)_2O$, Aethylsenföloxyd gewonnen. Meine Versuche zeigen mithin, dass auch bei den

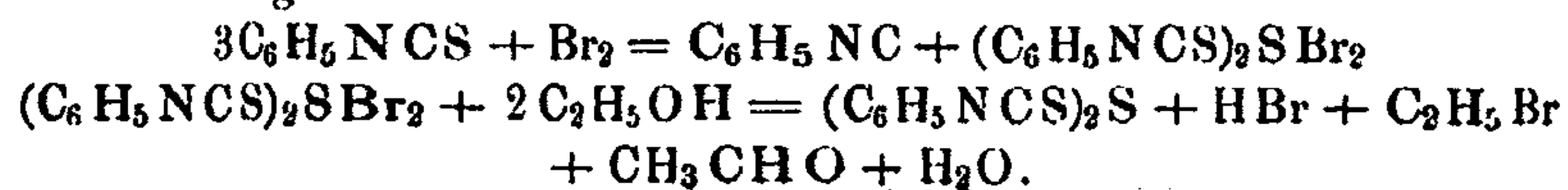
¹⁾ Diese Berichte VII, 1228.

²⁾ Diese Berichte VI, 323.

aromatischen Senfölen durch Chlor solche Additionsproducte gebildet werden können, wie sie in der aliphatischen Reihe von Sell erhalten worden sind.

2. Einwirkung von Schwefelwasserstoff.

Da das zunächst aus den Senfölen entstehende Chloradditionsproduct mit Wasser das Chlor gegen ein Sauerstoffatom austauscht, so lag die Vermuthung nahe, dass mit Schwefelwasserstoff eine Verbindung $(C_6H_5NCS)_2S$ gebildet würde. Der Versuch war um so wichtiger, da Proskauer und Sell¹⁾ einen Körper dieser Zusammensetzung (Schmelzpunkt 152^0) bereits erhalten haben, als sie das durch Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl entstandene Product mit Alkohol oder Eisessig erwärmten:



Ich erhielt indessen sowohl beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Benzollösung des Chlorkörpers, als auch beim Erhitzen desselben mit Natriumhydrosulfid eine Verbindung, die zwar im Schmelzpunkt (150^0) sehr nahe mit dem Phenylsenfölsulfid übereinstimmte, aber im Uebrigen ganz andere Eigenschaften zeigte. Die Krystallform, der bittere Geschmack und der Schmelzpunkt der von mir erhaltenen Substanz liessen mich vielmehr vermuthen, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Chloradditionsproduct der symmetrische Diphenylsulfoharnstoff entstanden sei. Eine Schwefelbestimmung ergab denn auch 13.58 pCt. Schwefel statt 13.33 pCt., wie die Theorie für $(C_6H_5NH)_2CS$ verlangt. Der Proskauer-Sell'sche Körper enthält dagegen 31.79 pCt. Schwefel.

Schwefelwasserstoff reagirt demnach tiefer gehend auf das Chloradditionsproduct des Senföls, als erwartet wurde. Nehmen wir wieder für diesen Körper die Formel $(C_6H_5NCS)_2Cl_2$ an, so erklärt sich die Umsetzung in folgender Weise:



Auch das Phenylsenföloxyd selbst habe ich in der Hoffnung, den Proskauer-Sell'schen Körper zu gewinnen, mit Schwefelwasserstoff behandelt, jedoch bildete sich auch hier, sowohl beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung des Oxyds, wie auch beim Erhitzen mit Natriumhydrosulfid der symmetrische Diphenylsulfoharnstoff.

Bromadditionsproducte.

Da es mir nicht gelungen war, das Senföloxyd in die Verbindung $(C_6H_5NCS)_2S$ überzuführen, so wollte ich versuchen, ob sich um-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1262.

gekehrt durch geeignete Behandlung aus dem Sulfid vielleicht das Oxyd darstellen liesse.

Wie schon erwähnt, hatten Proskauer und Sell aus Phenylsenfölsöl und Brom in Chloroformlösung eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_5NCS)_2SBr_2$ und hieraus durch Einwirkung von Alkohol oder Eisessig das Schwefeladditionsproduct erhalten. Ich erwartete daher, dasselbe direct aus Brom und Phenylsenfölsöl in essigsaurer Lösung zu gewinnen.

Allein trotz mehrfacher Versuche ist es mir nicht möglich gewesen, zur gewünschten Verbindung zu gelangen weder nach diesem abgekürzten Verfahren, noch dann, als ich nach den eigenen Angaben der beiden Forscher arbeitete. Ich erhielt vielmehr, gleichgültig ob Essigsäure oder Chloroform als Lösungsmittel benutzt wurde, durch Einwirkung von Brom auf Senfölsöl stets dieselben Verbindungen, auf die hier näher eingegangen werden soll, da sie in willkommener Weise die Untersuchungen über die Chloradditionsproducte vervollständigen.

Werden zu einer Lösung von 5 g Phenylsenfölsöl in 10 g Eisessig etwa 10 g Brom, gelöst in 20 g Eisessig, allmählich hinzugefügt, so tritt eine gelinde Erwärmung ein, und nach Verlauf von kaum einer Stunde ist die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle, die höchst unbeständig sind und ausserhalb der bromhaltigen Lösung sofort Brom verlieren, werden von der Flüssigkeit abgepresst und mit Chloroform ausgewaschen. Nach kurzem Trocknen im Exsiccator ergab eine Halogenbestimmung 52.78 pCt. Brom, während 54.24 pCt. Brom sich für eine Verbindung $C_6H_5NCSBr_2$ berechnen.

Die rothe Farbe dieses Körpers geht an der Luft im Laufe eines Tages allmählich in eine hellgelbe über; die resultierende Verbindung ist noch bromhaltig, jedoch ziemlich beständig bei gewöhnlicher Temperatur. Am schnellsten gewinnt man aus der rothen Substanz die gelbe durch etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 stündiges Erhitzen auf 100° . Durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig wird der gelbe Körper in schwach gefärbten glänzenden Blättchen erhalten, die nach dem Auswaschen mit Chloroform und Trocknen unter der Luftpumpe bei 190° unter Zersetzung und Aufschäumen schmelzen. Die Analysen deuten auf eine Verbindung von der einfachsten Zusammensetzung C_7H_5NSBr :

| | Berechnet | Gefunden | | | pCt. |
|----|-----------|----------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | |
| C | 39.07 | 39.46 | — | — | |
| H | 2.32 | 2.82 | — | — | › |
| N | 6.51 | — | — | — | › |
| S | 14.89 | — | 14.75 | — | › |
| Br | 37.21 | — | — | 37.14 | › |

Diese Verbindung $C_7H_5NSBr = C_6H_5NCSBr$ entspricht mithin dem oben erwähnten, allein nicht rein erhaltenen Chlorkörper, für den

ich die Formel $(C_6H_5NCS)_2Cl_2$ annahm. Hiermit steht im Einklang, dass sich ebenfalls der Körper $(C_6H_5NCS)_2Br_2$ beim Erwärmen mit Weingeist unter Bildung von Bromwasserstoffsäure in das Phenylsenfölyd umwandelt.



Die Identität der letzten Verbindung mit der aus dem Chloradditionsproduct dargestellten ergibt sich aus der Uebereinstimmung im Schmelzpunkt und wurde überdies durch eine Schwefelbestimmung bestätigt.

| Ber. für $C_{14}H_{10}N_2S_2O$ | Gefunden | |
|--------------------------------|----------|------------|
| | I. | II. |
| S 22.38 | 22.31 | 21.98 pCt. |

Die zweite Analyse wurde mit Material angestellt, welches nach Proskauer und Sell's Angaben zur Darstellung des Phenylsenfölydsulfids gewonnen war.

Es wurde auch versucht, durch Einwirkung von Brom auf das *p*-Tolylsenfölyd zu dem oben erwähnten *p*-Tolylsenfölyd zu gelangen. Wie erwartet, entsteht zunächst in reichlicher Menge eine rothe Halogenverbindung, die leicht Brom verliert und in einen gelblichen Körper übergeht; letzterer krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Blättchen, zersetzt sich gegen 210° unter Aufschäumen und liefert beim Erkalten der alkoholischen Lösung bromfreie Krystalle, welche ebenso wie das aus *p*-Tolylsenfölyd, Chlor und verdünntem Alkohol dargestellte Oxyd bei 139° schmelzen. Die Schwefelbestimmung ergab

20.71 pCt. Schwefel statt 20.38 pCt.,

wie die Theorie für $C_{16}H_{14}N_2S_2O$ fordert.

Die vorstehenden Versuche zeigen mithin, dass analog dem Chlor auch Brom von den aromatischen Senfölen addirt wird: es bildet sich aus dem Phenylsenfölyd und Brom zunächst das Phenylsenföldibromid $[(C_6H_5NCS)Br_2]_2$, jenes rothe Product; dieses verliert schon an der Luft zwei Bromatome und geht in einen schwach gelben Körper, das Phenylsenfölydmonobromid $[C_6H_5NCSBr]_2$, über, und hieraus entsteht durch Behandeln mit Wasser das Phenylsenfölyd.

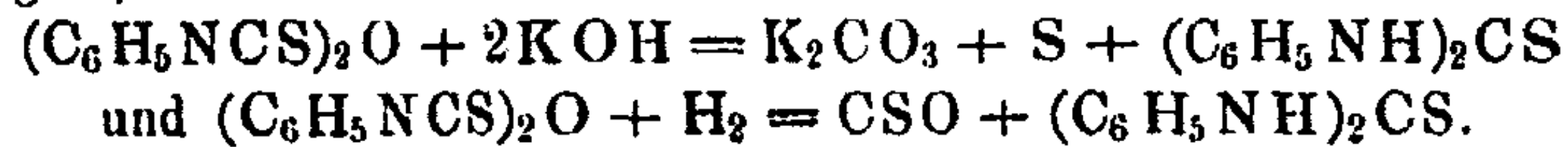
Mit Jod habe ich keine Einwirkung auf Senföle erzielen können.

An dieser Stelle sei erwähnt, das Gumpert ¹⁾ aus dem Phenylisocyanat und Chlor bezw. Brom die dem Phenylsenföldibromid entsprechenden Verbindungen $C_6H_5NCOCl_2$ und $C_6H_5NCOBr_2$ erhalten hat.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F., 32, 294.

Um Aufschluss über die Constitution dieser Additionsproducte der Senföle zu erhalten, versuchte ich das Halogen auch gegen andere Atome oder Atomcomplexe als gegen Sauerstoff auszutauschen.

Mit Schwefelwasserstoff bildete sich aus dem Phenylsenfölmönochlorid, wie schon früher erwähnt ist, der symmetrische Diphenylsulfoharnstoff; das nämliche Product wird durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd, sowie von nasirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) erzielt:



Als trockenes Ammoniak über das Phenylsenfölmönobromid geleitet wurde, entstand ein braunes Harz, das nur aus Alkohol krystallisirte, hierbei jedoch Phenylsenföloxyd ergab. Dasselbe Resultat erhielt ich bei der Einwirkung von Anilin. Ich muss daher vorläufig davon absehen, mich für irgend eine der zahlreichen, möglichen Formeln dieser Senföladitionsproducte zu entscheiden.

187. Karl Seubert: Ueber Manganbenzoat.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.
(Eingegangen am 16. März.)

Das Manganbenzoat findet sich in der chemischen Litteratur beschrieben als »wasserhelle, luftbeständige, erst süß und herb, dann bitterlich schmeckende Nadeln, in 20 Theilen kaltem Wasser, viel leichter in heissem löslich, schwerlöslich in Weingeist«. Als Formel des Salzes wird $\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angenommen, auf Grund einer älteren Analyse von John ¹⁾, von dem auch die obigen Angaben herühren.

Vor einiger Zeit erhielt ich aus einer Lösung von gleichen Molekeln Mangansulfat und Natriumbenzoat nach wochenlangem freiwilligem Abdunsten bei mittlerer Temperatur Krystalle von Manganbenzoat, die von der oben gegebenen Beschreibung in ihrer äusseren Erscheinung so erheblich abwichen, dass eine genauere Untersuchung geboten erschien.

Das Salz bildete grosse, bis zu 3 cm lange und 6 mm breite, flache (höchstens 1.5 mm dicke), zugespitzte Säulen, die zu stern-

¹⁾ Joh. Friedr. J., geb. 1782, gest. 1847; Prof. in Moskau, Frankfurt a. O. und Berlin. Die Originalmittheilung war mir nicht zugänglich.

förmigen Gruppen vereinigt waren. Sie sind stark morgenroth gefärbt, fein längsgestreift, sehr weich, etwas biegsam und zähe; in der Richtung der meist entwickelten Säulenfläche spalten sie ausserordentlich leicht und schön nach Art des Gypses und die so erhaltenen Platten sind optisch zweiachsig.

Die vorläufige Wasserbestimmung hatte einen bedeutend höheren Wassergehalt ergeben, als die oben angeführte Formel verlangt, es wurde deshalb eine vollständige Analyse des Salzes ausgeführt.

1.4860 g des fein zerriebenen Salzes verloren bei 100—105° 0.2895 g Wasser.

1.0394 g des krystallisirten Salzes lieferten 0.2427 g Mangansulfür; 0.7378 g ergaben 0.1531 g Mn_3O_4 .

0.3636 g des wasserhaltigen Salzes lieferten bei der Verbrennung nach der Kopfer'schen Methode 0.1624 g Wasser und 0.6049 Kohlensäure.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|-------------|-------------------------------|----------|------------|
| | $Mn(C_7H_5O_2)_2 \cdot 4H_2O$ | I. | II. |
| Mangan | 14.89 | 14.75 | 14.95 pCt. |
| Kohlenstoff | 45.53 | 45.37 | — „ |
| Wasserstoff | 4.89 ¹⁾ | 4.98 | — „ |
| Wasser | 19.52 | 19.48 | — „ |

Die Formel $Mn(C_7H_5O_2)_2 \cdot H_2O$ verlangt 17.44 pCt. Mangan, wofür John 18.59 pCt. gefunden hatte.

Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dass dem von mir erhaltenen Manganbenzoat die Formel $Mn(C_7H_5O_2)_2 \cdot 4H_2O$ zukommt.

Das vier Molekeln Krystallwasser enthaltende Salz ist längere Zeit luftbeständig, verwittert aber schliesslich, wobei es weisslich trübe wird; die gleiche Veränderung beobachtet man beim Erhitzen des Salzes mit Wasser oder Weingeist. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine weisse Salzmasse von der von John angegebenen Zusammensetzung, bei raschem Erhitzen namentlich alkoholhaltiger Lösungen scheiden sich Flöckchen von Manganhydroxyden aus. Die Löslichkeitsbestimmung wurde wegen dieser Neigung des Salzes zu theilweiser Zersetzung so ausgeführt, dass in dem Verdampfückstand der Mangangehalt bestimmt und von diesem auf das ursprüngliche Salz gerechnet wurde.

11.053 g bei 16° gesättigter Lösung gaben 0.6135 g Rückstand mit 0.1079 g oder 17.59 pCt. Mangangehalt. Dieser Rückstand war demnach $Mn(C_7H_5O_2)_2 \cdot H_2O$ (ber. 17.44 pCt. Mn).

100 Theile der Lösung enthielten mithin 6.556 Theile $Mn(C_7H_5O_2)_2 \cdot 4H_2O$ oder 5.50 Theile $Mn(C_7H_5O_2)_2 \cdot H_2O$, was mit John's Angabe übereinstimmt.

¹⁾ Einschliesslich des Wasserstoffs des Krystallwassers.

168. Karl Seubert: Zur Darstellung der Zinnchlorwasserstoffsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. März.)

Die Zinnchlorwasserstoffsäure wurde vor kurzer Zeit von R. Engel¹⁾ zum ersten Male dargestellt. Er erhielt durch Sättigen des krystallisirten Pentahydrates des Zinnchlorides, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mit gasförmiger Salzsäure eine in Blättern krystallisirende Verbindung der Formel $\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die demnach der Platinchlorwasserstoffsäure, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in ihrer Zusammensetzung entspricht.

Ich war, als mir die Arbeit von Engel zur Kenntniss kam, in Gemeinschaft mit Hrn. Schürmann mit Versuchen in gleicher Richtung beschäftigt. Es gelang uns, ein sehr einfaches Verfahren ausfindig zu machen, das in kürzester Zeit beliebige Mengen dieser schönen Verbindung darzustellen gestattet und deshalb hier kurz beschrieben werden mag.

Zu einer gewogenen Menge Zinnchlorid wird die nach dem Verhältnisse $\text{SnCl}_4 : 6\text{H}_2\text{O}$ berechnete Menge Wasser in Form von starker, reiner Salzsäure zugefügt. 100 Theile Zinnchlorid verlangen 41.64 Theile Wasser, entsprechend 62.15 Theilen 33procentiger Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.166. Die Vereinigung beider erfolgt unter starker Erwärmung und Entweichen eines Stromes von Salzsäure. Auf den Kolben, in welchem die Mischung vorgenommen wurde, setzt man nunmehr einen mit Zuleitungs- und Ableitungsrohr versehenen Stopfen und leitet in die Flüssigkeit einen Strom getrockneter, gasförmiger Salzsäure, wobei man durch sanftes Umschwenken des Kolbens die Absorption des Gases möglichst unterstützt. Es müssen bei Einhaltung obiger Vorschrift noch rund 8 Theile Chlorwasserstoff in dieser Form zugeführt werden. Sobald keine Aufnahme von Salzsäure mehr zu bemerken ist, unterbricht man das Einleiten und kühlt den Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation und bald ist der ganze Inhalt des Kolbens zu einer blätterigen, farblosen Krystallmasse erstarrt; namentlich an der Oberfläche ziehen sich oft breite, glänzende Flächen durch den ganzen Kolben hin. Mutterlauge wird bei dieser Art der Arbeit gar nicht erhalten; das Product kann sofort geschmolzen und in die zur Aufbewahrung bestimmten Gefässe übergefüllt werden.

Die Analyse der Zinnchlorwasserstoffsäure stösst auf Schwierigkeiten. Einerseits ist die Säure äusserst zerfliesslich, andererseits verliert sie an der Luft auch schon bei gewöhnlicher Temperatur Salz-

¹⁾ Compt. rend. 103. 213.

säure, so dass nach dem Abwägen der Substanz im verschlossenen Röhrchen beim Oeffnen desselben ein Ueberdruck wahrzunehmen ist und Nebel von Salzsäure entweichen. Die Chlorbestimmung fiel daher bei unseren Analysen stets zu niedrig aus. Die zur Analyse dienende Substanz war durch Schmelzen einer grösseren Menge der Verbindung theilweises Erstarrenlassen und Abgiessen des flüssigen Theiles erhalten worden; die ausgeschiedene Krystallmasse wurde in einem Strome trockener Luft durch Absaugen von anhängender Flüssigkeit befreit und rasch in das zum Abwägen bestimmte Rohr gebracht.

Die Abscheidung des Zinns geschah nach der Methode von Löwenthal durch Ammoniumnitrat, im Filtrate wurde das Chlor durch Silbernitrat gefällt.

| Berechnet | | Gefunden | | |
|-----------------------------|-------|----------|-------|------------|
| für $H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$ | | I. | II. | III. |
| Zinn | 26.72 | 26.77 | 26.77 | 26.73 pCt. |
| Chlor | 48.34 | 46.41 | 46.70 | — » |

Die Bestimmung des Schmelzpunktes mit controlirtem Thermometer und unter Verwendung einer grösseren Menge Substanz ergab denselben zu 19.2° , übereinstimmend mit Engel's Angabe »gegen 20° «.

Im zugeschmolzenen Rohre hält sich die Zinnchlorwasserstoffsäure unverändert. Sie besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen; unter 19° beginnt die Abscheidung der Krystalle an den Wandungen des Rohres und setzt sich schnell durch die ganze Masse fort.

169. Karl Seubert: Ueber Zinnbromwasserstoffsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)
(Eingegangen am 16. März.)

Es war zu erwarten, dass durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Zinnbromid eine der Zinnchlorwasserstoffsäure entsprechende Bromverbindung erhalten werden könne, welcher die Formel $H_2SnBr_6 \cdot 9H_2O$ zukommt, entsprechend der von Topsöe dargestellten Platinbromwasserstoffsäure, $H_2PtBr_6 \cdot 9H_2O$.

Das zur Darstellung dieser Zinnbromwasserstoffsäure eingeschlagene Verfahren war analog dem bei der Chlorverbindung angewendeten (vgl. die vorstehende Mittheilung). Geschmolzenes Zinnbromid wurde mit soviel 50 procentiger Bromwasserstoffsäure versetzt, dass auf ein $SnBr_4 \cdot 9H_2O$ kamen. Auf 100 Theile Zinnbromid sind

hierzu erforderlich 74.1 Theile Bromwasserstoffsäure von angegebener Stärke; dieselben enthalten auch fast genau die erforderlichen 37.01 Th. Bromwasserstoff.

Die Mischung beider Flüssigkeiten geht allmählich und unter mässiger Erwärmung vor sich, die Flüssigkeit nimmt eine intensiv bernsteingelbe Farbe an und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche rasch wachsen und den ganzen Inhalt des Kolbens zu einer gelben nadeligen Krystallmasse gestehen lassen, die nur wenig Flüssigkeit einschliesst. Durch wiederholtes Schmelzen und theilweises Erstarrenlassen wurde die geringe Menge der Mutterlauge entfernt.

Der zuerst auskrystallisirte Antheil zeigte den Schmelzpunkt 47° .

Die Zinnbromwasserstoffsäure stellt eine lebhaft bernsteingelbe, meist in Nadeln krystallisirende Masse dar; beim langsamen Abkühlen einer sehr concentrirten Lösung schied sie sich auch wohl in Form rhombenähnlicher, wahrscheinlich trikliner Tafeln aus. Sie ist wie die Zinnchlorwasserstoffsäure äusserst zerfliesslich und raucht stark an der Luft unter Abgabe von Bromwasserstoff. Diese Eigenschaften erschweren die genaue Ermittlung der Zusammensetzung sehr.

Während das Verhältniss des Zinns zum Brom zweifellos der Formel H_2SnBr_6 entspricht, lassen die Analysen bezüglich des Wassergehaltes einigen Zweifel. Als wahrscheinlich ist ein Gehalt von 9 Molekeln Krystallwasser voranzusehen, analog der Platinverbindung, die Analysen haben aber Werthe ergeben, die einer Säure mit 7 Mol. Wasser entsprechen. Unterstützt wird dieses Ergebniss durch die Thatsache, dass bei der Synthese der Säure unter Zugabe von 9 Mol. Wasser stets etwas Flüssigkeit übrig bleibt. Ein mehr oder weniger von einer Molekel Wasser bedingt aber im Zinngehalte nur einen Unterschied von etwa 0.4 pCt., im Bromgehalte einen solchen von etwa 1.5 pCt., während andererseits die Schwierigkeit, die Substanz trocken und dabei unzeretzt zur Wägung zu bringen, erhebliche Abweichungen in den analytischen Ergebnissen veranlassen kann.

Die Methode der Analyse war die gleiche wie bei der Chlorverbindung.

- I. 2.7270 g Substanz lieferten 0.5610 g SnO_2 und 4.1712 g AgBr.
- II. 1.0950 g Substanz gaben 0.2248 g SnO_2 und 1.6785 g AgBr.
- III. 16.23 pCt. Zinn auf 65.8 pCt. Brom.
- IV. 0.9211 g Substanz gaben 0.1880 g SnO_2 .

| | Ber. für H_2SnBr_6 | | Gefunden | | | |
|------|----------------------|----------|----------|-------|-------|------------|
| | 9 H_2O | 7 H_2O | I | II | III | IV |
| Zinn | 15.46 | 16.22 | 16.19 | 16.15 | 16.23 | 16.04 pCt. |
| Brom | 63.00 | 66.13 | 65.09 | 65.23 | 65.80 | — |

Das Material für die Analyse II wurde durch theilweises Umschmelzen der für I benutzten Substanz gewonnen. Wenn auch diese

Zahlen sehr für die Formel $\text{H}_2\text{SnBr}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sprechen, so scheint mir die Frage des Wassergehaltes doch noch nicht völlig entschieden.

Von den Salzen dieser Säure sei hier das bisher noch nicht dargestellte

Natriumzinnbromid, $\text{Na}_2\text{SnBr}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

erwähnt. Dieses Salz wurde durch Zufügen von Natriumcarbonat zu einer Lösung der Säure und freiwilliges Eindunsten in durchsichtigen gelben Nadeln erhalten. Dieselben sind in Wasser äusserst leicht löslich, aber nicht zerfliesslich, sondern verwittern an trockener Luft, wobei sie weiss und undurchsichtig werden. Sehr rasch erfolgt diese Veränderung im Trockenschranke schon bei 90° . Sie beruht nicht allein in einem Verluste von Krystallwasser, sondern es entweicht gleichzeitig alles Zinnbromid und es hinterbleibt nur Natriumbromid.

0.9987 g des Salzes verloren bei 90° 0.7378 g oder 73.88 pCt., während sich für $\text{SnBr}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 72.25 pCt. berechnen. Der Rückstand lieferte 0.4740 g Silberbromid und 0.1800 g Natriumsulfat.

| | Ber. für NaBr | Gefunden |
|----|---------------|------------|
| Na | 22.37 | 22.36 pCt. |
| Br | 77.63 | 77.31 „ |

Die Analyse des krystallisirten Salzes ergab:

0.9299 g Substanz lieferteu 0.1900 g SnO_2 und 1.3848 g AgBr.

0.9987 g Substanz gaben 0.1800 g Natriumsulfat.

| | Ber. für $\text{Na}_2\text{SnBr}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Gefunden | | pCt. |
|----|---|----------|------|------|
| | | I. | II. | |
| Sn | 15.66 | 16.0 | — | |
| Br | 63.83 | 63.40 | — | „ |
| Na | 6.14 | — | 5.84 | „ |

Dieses Salz ist mithin der Platinverbindung $\text{Na}_2\text{PtBr}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ völlig analog zusammengesetzt.

Die Neigung des Natriumsalzes zum Zerfall zeigt sich schon beim freiwilligen Eindunsten der wässerigen Lösung dieses Salzes: zunächst scheiden sich farblose Krystalle von Natriumbromid aus und erst die letzten, die löslichsten Antheile enthaltenden Laugen lassen das Natriumzinnbromid ausschliessen. Auch bei der Aufbewahrung dieses Salzes beobachtet man die gleiche Zersetzung; nach einiger Zeit sind die gelben Krystalle verschwunden und an ihrer Stelle eine farblose, halbzerflossene Salzmasse zurückgeblieben.

Ich beabsichtige, diesen Gegenstand in Gemeinschaft mit Hrn. Schürmann, der mich bei dieser Arbeit aufs eifrigste unterstützt hat, weiter zu verfolgen.

170. B. Nietzki und J. Preusser: Ueber die Constitution des Dinitrohydrochinons und über die Bildung der Nitranilsäure.

(Eingegangen am 16. März.)

Vor einiger Zeit¹⁾ stellten wir durch Oxydation des Tetracetyldiamidhydrochinons in alkalischer Lösung einen Körper dar, welchen wir für ein Diacetyldiamidochinon hielten, obwohl seine Analysen nur annähernde Resultate ergaben.

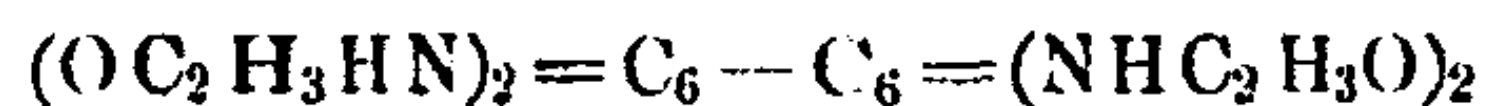
Nach sorgfältigerer Reinigung der Substanz erhielten wir schliesslich Zahlen, welche an der Formel $C_{10}H_{10}N_2O_4$ keinen Zweifel mehr liessen.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------|----------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 54.05 | 54.12 | 54.43 | — pCt. |
| H | 4.59 | 4.95 | 5.04 | — » |
| N | 12.61 | — | — | 12.88 » |

Wir hatten damals übersehen, dass Hr. Eugen Bamberger²⁾ schon einige Jahre vorher aus dem Triacetyltriamidophenol durch Oxydation eine Substanz erhalten hatte, welche sowohl in Betreff der Zusammensetzung als auch der Eigenschaften mit der unsrigen völlig übereinstimmte. Hr. Bamberger hatte die Güte durch Uebersendung eines Präparats uns eine Vergleichung beider Körper zu erleichtern. Diese, sowie eine von Hrn. Bamberger selbst vorgenommene Vergleichung hat die völlige Identität beider Substanzen ergeben.

Beide besitzen genau dieselbe Krystallform und Löslichkeit. Sie schmelzen unter Zersetzung zwischen $265-270^{\circ}$, ohne dass sich ein scharfer Schmelzpunkt beobachten lässt.

Hr. Bamberger hat sich durch die von ihm beobachtete Alkalilöslichkeit des Körpers veranlasst gesehen, die obige Formel zu verdoppeln und Hydroxylgruppen darin anzunehmen. Er betrachtete den Körper als ein dem Cediret analoges Product von der Formel:



Diese Annahme wird durch die Bildung des Körpers aus Derivaten des Hydrochinons unwahrscheinlich gemacht, denn da hier beide Hydroxyle in der Parastellung stehen, ist wohl eine einfache Chinonbildung der zunächstliegende Fall.

Dass der Körper wirklich ein einfaches Diacetyldiamidochinon von der Formel $O_2 : C_6 \begin{matrix} H_2 \\ \swarrow \\ (N H C_2 H_3 O)_2 \end{matrix}$ ist, geht aber mit Sicherheit aus der Thatsache hervor, dass es uns gelang, aus dem Reductions-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2247.

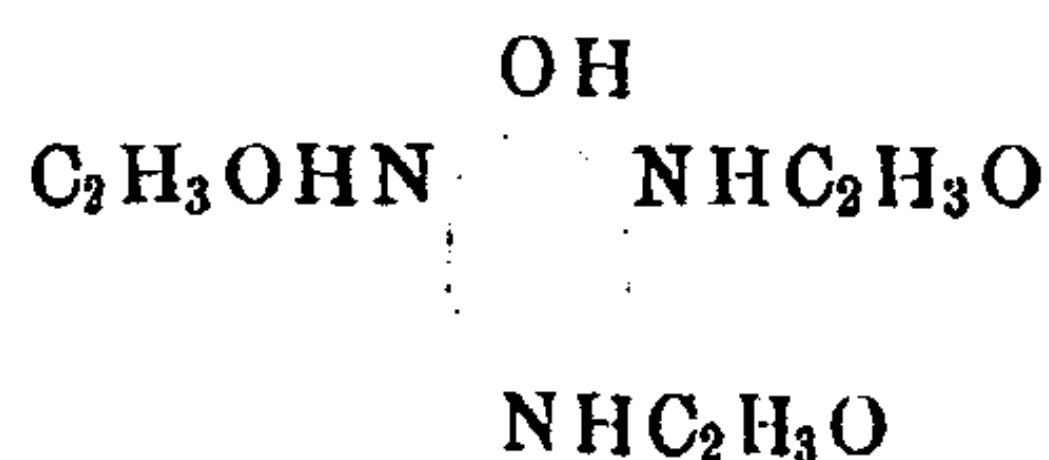
²⁾ Diese Berichte XVI, 2400.

product desselben durch Salzsäure die Acetylgruppen abzuspalten und so zu dem von uns früher beschriebenen salzsauren Diamidohydrochinon zu gelangen. Man hat nur nöthig, das Chinon mit einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure einige Zeit lang zu erwärmen. Das Chinon geht sofort farblos in Lösung und nach einigem Stehen krystallisirt salzsaures Diamidohydrochinon in farblosen Nadeln aus, dessen Eigenschaften mit den früher beschriebenen völlig übereinstimmen.

Was die von Hrn. Bamberger beobachtete und auch von uns constatirte Alkalilöslichkeit betrifft, so verhält es sich mit derselben ganz wie mit der Alkalilöslichkeit des gewöhnlichen Chinons. Die erhaltene Lösung, für welche übrigens ein ziemlicher Ueberschuss von Alkalilauge nöthig ist, färbt sich rasch braun, und man kann den Körper durch Zusatz von Säure nicht unverändert abscheiden.

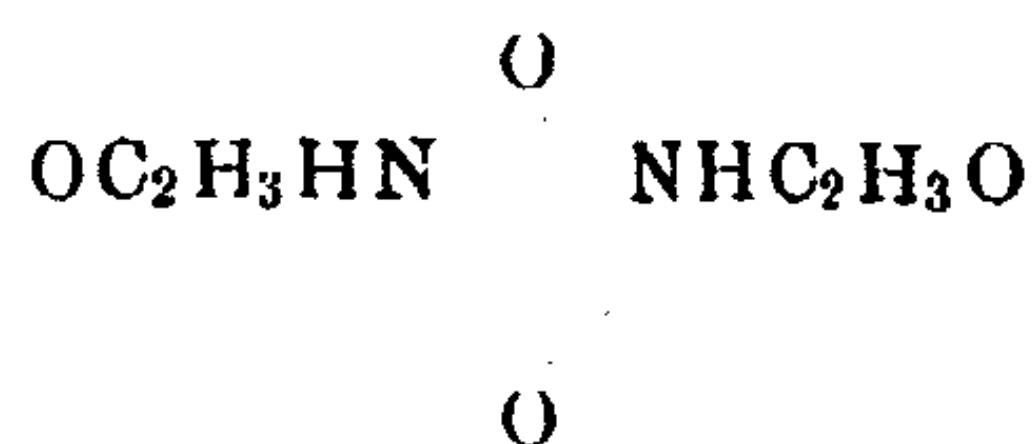
Die Bildung des Körpers aus den Reductionsproducten der Pikrinsäure einerseits, und dem Hydrochinon andererseits, ist aber dadurch interessant, dass sie genauen Aufschluss über die Constitution desselben, und auch über die Stellung der beiden Nitrogruppen im Dinitrohydrochinon giebt.

Die Bildung aus Hydrochinon zeigt vor allem, dass die Chinongruppe wie gewöhnlich die Parastellung inne hat. Das aus der Pikrinsäure dargestellte Triacetyltriamidophenol kann nur die Constitutionsformel



besitzen.

Bei der Oxydation dieses Körpers wird die Chinongruppe einerseits aus dem Hydroxyl, andererseits aus der in Para befindlichen Acetamidgruppe gebildet. Dem Diacetyldiamidochinon kommt daher die Formel



zu. Daraus folgt ferner, dass beim Nitriren des Diacetylhydrochinons die beiden Nitrogruppen in die dem einen Hydroxyl benachbarte Stellung, also zu einander in Metastellung treten.

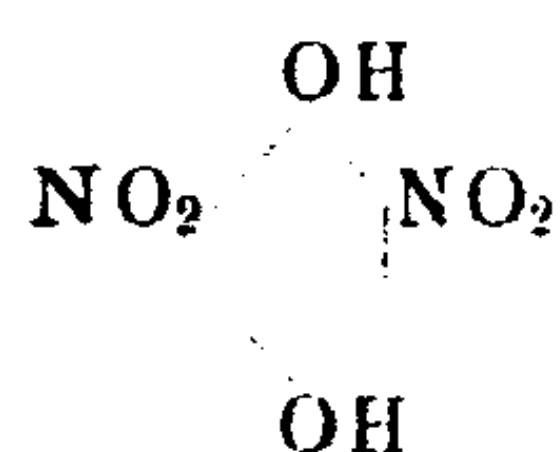
Das Dinitrohydrochinon geht nach den Beobachtungen des Einen¹⁾ von uns bei Behandlung mit Salpetersäure sehr leicht in Nitranilsäure,

¹⁾ Nietzki, Ann. Chem. Pharm. 215, 141.

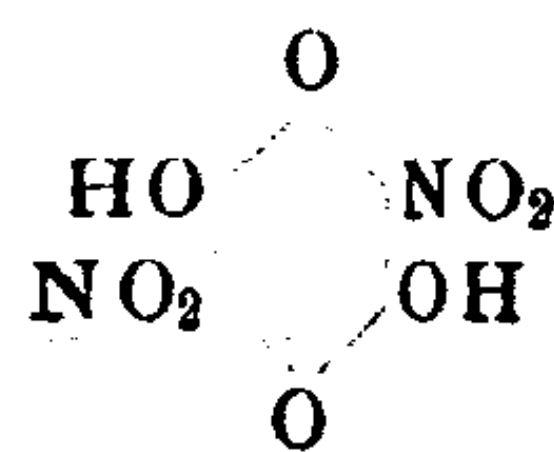
$C_6(NO_2)_2(OH)_2$, über. Die Nitranilsäure enthält aber sowohl Nitrogruppen als Hydroxyle zu einander in der Parastellung¹⁾.

Schon bei der Entdeckung der Nitranilsäure hat der Eine von uns die Vermuthung ausgesprochen, dass ihrer Bildung diejenige eines Tetranitrochinons vorangeht, und dass Letzteres, grade wie das Chloranil seine Chloratome, seine Nitrogruppen gegen Hydroxyle austauscht²⁾.

Die Thatsache, dass das Dinitrohydrochinon



in ein Paradinitrodioxychinon



übergeht, ist wohl kaum anders als durch die intermediäre Bildung eines Tetranitroderivats zu erklären, welches zwei in Parastellung befindliche Nitrogruppen gegen Hydroxyle austauscht.

Der Fall steht übrigens keineswegs vereinzelt da! Bei dem von Bantlin³⁾ beobachteten Uebergang des Metanitrophenols in Trinitroresorcin muss ebenfalls die Bildung eines Tetranitrophenols, und ein Austausch der einen Nitrogruppe gegen Hydroxyl angenommen werden.

Basel. Universitätslaboratorium.

171. Siegfried Ruhemann: Ueber die Umwandlung der Citronensäure in Pyridinderivate und über die Constitution des Pyridins.

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

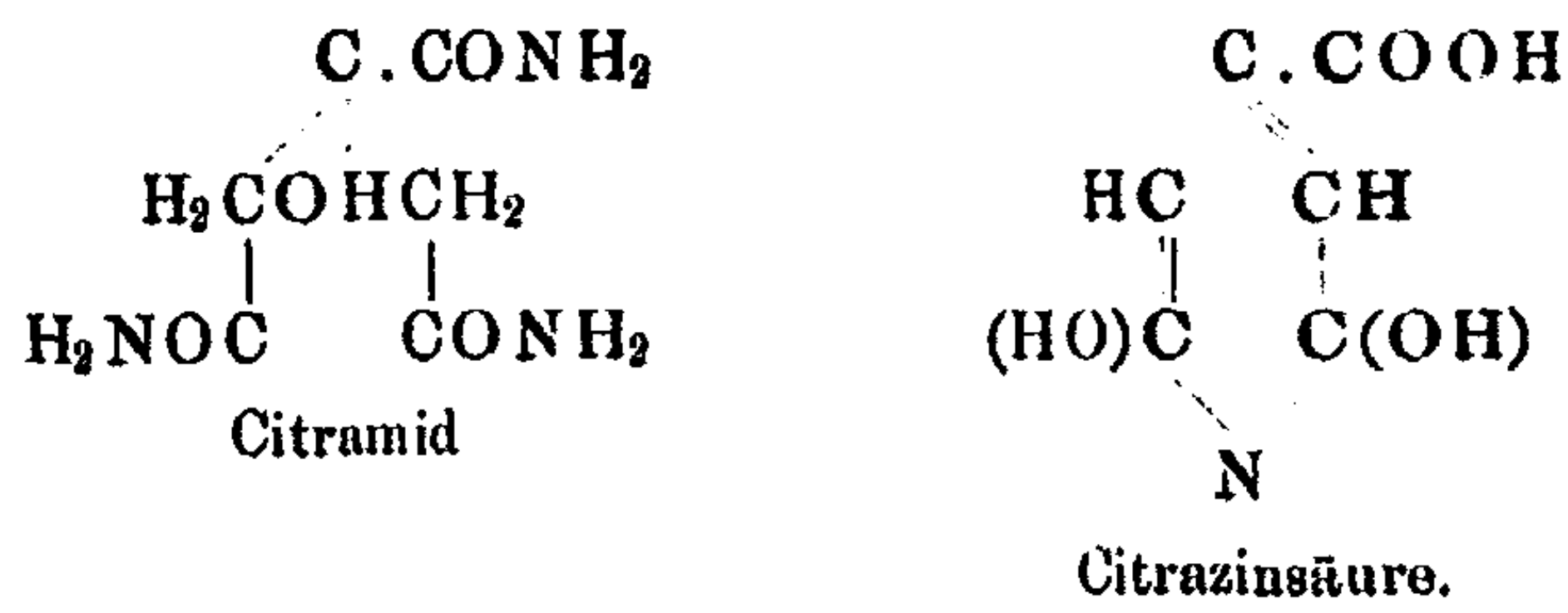
Vor einiger Zeit haben Behrmann und Hofmann⁴⁾ die Amide der Citronensäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure in ein Derivat des Pyridins, die Citrazinsäure, übergeführt, deren Bildung aus Citramid sie in folgenden Formeln Ausdruck geben:

¹⁾ Hantzsch, Diese Berichte XIX, 2338. Nietzki, ebendasselbst XIX.

²⁾ R. Nietzki, Diese Berichte X, 2147.

³⁾ Diese Berichte XI, 2099.

⁴⁾ Bohrmann und Hofmann, diese Berichte XVII, 2681.



Durch die Umwandlung dieser Dioxyimidcarbonsäure in Isonicotinsäure haben dieselben nachgewiesen, dass in jener Säure die Carboxylgruppe die Parastellung zu dem Stickstoff im Pyridinring einnimmt.

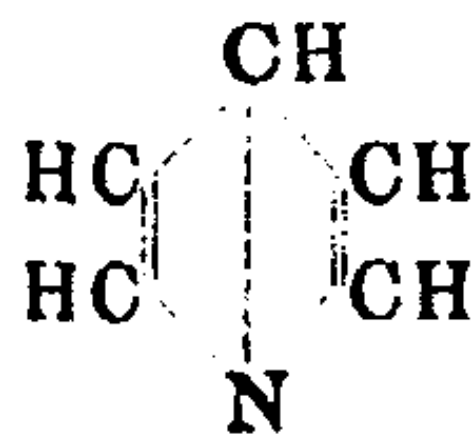
Ich habe mir nunmehr die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, in welcher Weise sich die Ringbildung beim Uebergang des Citramids in jene Säure vollzieht, ob und welchen Einfluss zumal die Hydroxylgruppe des Citramids bei dieser Transformation ausübt.

Diese Frage hängt innig zusammen mit der Frage nach der Constitution des Pyridins.

Gegen die ältere Formel für Pyridin sind bekanntlich in neuer Zeit von verschiedener Seite Bedenken geltend gemacht worden. Auf Grund der von Riedel¹⁾ und Bernthsen²⁾ aufgestellten Acridin-formel:



gelangte man zu der Vermuthung, dass dem Pyridin die Constitution



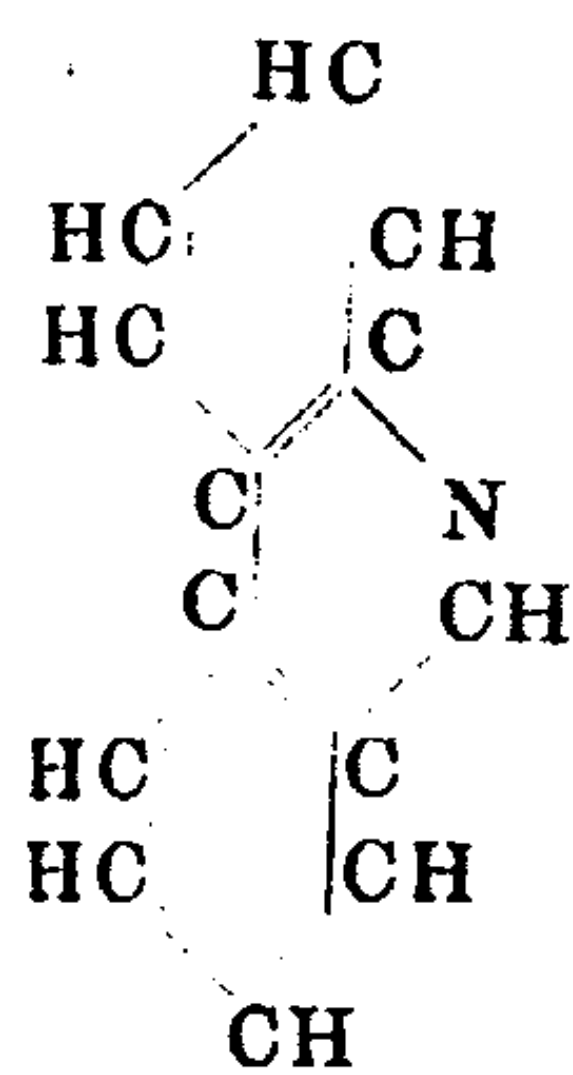
zukomme.

Gleichwohl ist die Synthese des Acridins aus Diphenylamin und Ameisensäure — wie Bernthsen und Bender selbst ausführen — kein zwingender Beweis für die neu aufgestellte Pyridin-formel; auch lässt sich nach Ladenburg's³⁾ Ansicht das Acridin in folgender Weise formuliren:

¹⁾ Riedel, diese Berichte XVI, 1609.

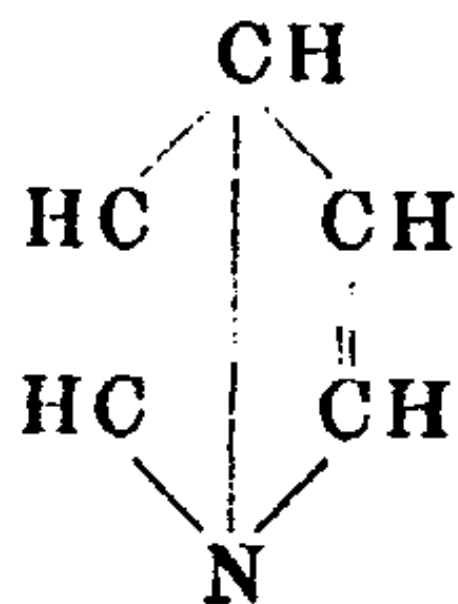
²⁾ Bernthsen und Bender, diese Berichte XVI, 1802.

³⁾ Ladenburg, diese Berichte XVI, 2063.



Eine wesentliche Stütze für die Annahme, dass im Pyridin das Stickstoffatom mit drei Kohlenstoffatomen in Verbindung stehe, verdanken wir den umfassenden Arbeiten von Hantzsch über die Synthese von Pyridinderivaten aus Acetessigäther und Aldehydammoniaken. Dieselben führten zu dem Ergebnisse¹⁾, dass das Aldehydradical in die Parastellung zum Stickstoff tritt, und dass daher dem Pyridin die modificirte Formel zukommt. Auch gegen diese Folgerung wurde eingewendet, dass sich bei der Einwirkung von Acetessigäther auf Aldehydammoniak zunächst Ammoniak loslösen könne, und dass alsdann erst unter Abspaltung von Wasser die Ringbildung vor sich gehe.

Durch die folgende Arbeit glaube ich nunmehr einen einwandfreien Beweis für die durch nachstehende Formel ausgedrückte Constitution des Pyridins:



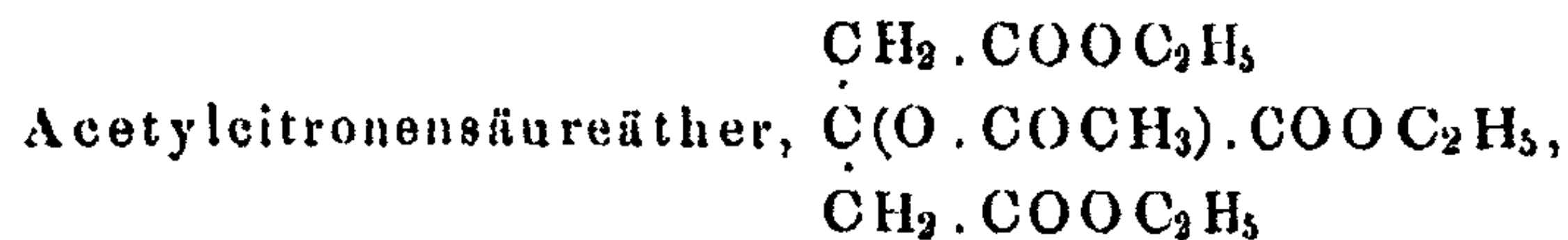
beigebracht zu haben.

Als Ausgangsproduct für meine Untersuchung wählte ich den Citronensäureäthyläther. Bei der Darstellung desselben folgte ich der von Conen²⁾ ausgearbeiteten Methode, welche eine recht gute Ausbeute liefert. Wie dieser Forscher so habe auch ich die Beobachtung gemacht, dass bei der Destillation des Aethers unter gewöhnlichem Drucke Zersetzung eintritt, welche fast vollständig vermieden wird, wenn man im luftverdünnten Raume destillirt. Bei einem Drucke von circa 60 mm ging der Aether bei 218° über.

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte XVII, 1512.

²⁾ Conen, diese Berichte XII, 1653.

Durch Erwärmen des Aethers auf dem Wasserbade und am aufsteigenden Kühler mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid wurde derselbe in den



übergeführt; dessen Siedepunkt ich übereinstimmend mit Wislicenus¹⁾ bei 228° beobachtete. Es zeigte sich jedoch auch hier, dass bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke starke Bräunung eintritt; ich hielt es in Folge dessen gerathen, die Destillation gleichfalls in vacuo vorzunehmen, da in diesem Falle eine Zersetzung kaum bemerkbar ist. Bei einem Drucke von 40 mm siedet der acetylrte Aether bei 214°, bei einem Drucke 100 mm bei 228—229°. Sein spec. Gewicht beträgt 1.1459 bei 15° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch |
|-----------------|---------|--------|------------|
| C ₁₄ | 168 | 52.83 | 53.00 pCt. |
| H ₂₂ | 22 | 6.92 | 6.91 » |
| O ₃ | 128 | 40.25 | — |
| | 318 | 100.00 | |

Beim schwachen Erwärmen des Acetylcitronensäureäthers mit Phenylhydrazin erfüllt sich die Masse mit Krystallen, welche von einem stark braun gefärbten Oele abgepresst und aus Benzol umkrystallisirt wurden. Die Verbindung erwies sich als Acetylphenylhydrazin sowohl durch den Schmelzpunkt, den ich übereinstimmend mit Fischer²⁾ bei 128° beobachtete, als auch durch die Elementaranalyse:

Der Formel C₈H₅NH.NH.(C₂H₃O) entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|---------|
| | | | I. | II. |
| C ₈ | 96 | 64.00 | 6.73 | — pCt. |
| H ₁₀ | 10 | 6.67 | 63.73 | — » |
| N ₂ | 28 | 18.67 | — | 18.70 » |
| O | 16 | 10.66 | — | — » |
| | 150 | 100.00 | | |

Aus der leichten Bildung von Acetylphenylhydrazin bei der Einwirkung von Phenylhydrazin geht hervor, dass in dem acetylrten Citronensäureäther die Acetylgruppe sehr lose gebunden ist. Dies erhellt auch aus der interessantesten Umwandlung, welche derselbe unter dem Einflusse des Ammoniaks erleidet.

¹⁾ Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 129, 192.

²⁾ Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 129.

Einwirkung von Ammoniak auf Acetylcitronensäure-
Aethyläther.

Versetzt man den Aether mit starkem wässerigen Ammoniak, so tritt alsbald Gelbfärbung der Lösung ein. Lässt man nunmehr die Flüssigkeit in einer Stöpselflasche bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Schütteln stehen, so ist nach einigen Tagen das Oel vollkommen verschwunden, und man erhält eine gelbrothe Lösung, welche nach einiger Zeit, besonders bei Berührung mit der Luft eine starke Fluorescenz annimmt. Die Flüssigkeit erscheint alsdann im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden roth gefärbt. Eine Ausscheidung von Krystallen wird selbst nach wochenlangem Stehen der Lösung nicht beobachtet, wenn man reinen Acetyläther in Anwendung bringt.

Einige Male erschien eine geringe Menge gelbbraun gefärbter Krystalle, welche von heissem Wasser aufgenommen werden und sich beim Erkalten der Lösung wieder ausscheiden. Von einer Untersuchung dieses Körpers habe ich in Folge der geringen Quantität, die sich gebildet hatte, Abstand nehmen müssen. Derselbe ist höchst wahrscheinlich Citramid, das seine Entstehung der Anwesenheit von Citronensäureäthyläther in dem acetylrten Producte verdankte.

Wird die ammoniakalische Lösung nunmehr auf dem Wasserbade verdampft, so färbt sie sich dunkler, und es scheiden sich, sobald das Ammoniak zum grössten Theile ausgetrieben ist, Krystallfitter in reichlicher Menge ab, welche abfiltrirt und mit Wasser gewaschen ein graues Pulver darstellen. Aus der Mutterlauge lässt sich beim Concentriren eine weitere Krystallisation erhalten. Das derselben entfallende Filtrat hinterlässt beim Eindampfen eine zähe schwarze Masse, der sich nichts krystallinisches mehr entziehen lässt.

Die so gewonnene Substanz hat stark saure Eigenschaften, sie ist in Ammoniak und den Alkalien äusserst leicht löslich. Gleichwohl besitzt sie auch schwach basische Eigenschaften, von concentrirter Salzsäure wird sie schon in der Kälte, leichter beim schwachen Erwärmen aufgenommen, fällt jedoch auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Dieses Verhalten lässt sich zur Reinigung der Verbindung verwerthen; man löst dieselbe in Ammoniak, filtrirt und versetzt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Gleichwohl zeigte sich, wie aus der unter III angeführten Analyse hervorgeht, dass auf diese Weise eine vollkommene Reinigung nicht erzielt wird. Eine solche lässt sich jedoch leicht bewirken, wenn man die Substanz aus heissem Wasser umkrystallisirt. Obgleich äusserst schwer darin löslich, wird sie doch von einer grösseren Menge siedenden Wassers aufgenommen, aus welchem sie sich beim Erkalten in schwach gefärbten mikroskopischen Krystallen abscheidet, während sich die Flüssigkeit, besonders bei längerem Stehen an der Luft, tief braun färbt.

Die Elementaranalyse der Verbindung sowohl als auch ihr Verhalten hat nun gezeigt, dass sie nichts anderes ist als das Amid der von Hofmann und Behrmann¹⁾ bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Citramid erhaltenen Citrazinsäure; ich bezeichne dasselbe daher als Citrazinamid.

Citrazinamid. Seine Bildung aus Acetylcitronensäureäther und Ammoniak erfolgt im Sinne der Gleichung:



Der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$ für Citrazinamid entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch | | | | pCt. |
|----------------|---------|--------|---------|-------|-------|-------|------|
| | | | I. | II. | III. | IV. | |
| C ₆ | 72 | 46.75 | 46.60 | 46.34 | 46.08 | — | » |
| H ₅ | 6 | 3.90 | 4.1 | 4.06 | 4.17 | — | » |
| N ₂ | 28 | 18.18 | — | — | — | 18.19 | » |
| O ₃ | 48 | 31.17 | — | — | — | — | » |
| | 154 | 100.00 | | | | | |

Das Citrazinamid hat, wie bereits erwähnt, stark saure Eigenschaften. Auf Zusatz von Calciumchlorid und Baryumchlorid zu der ammoniakalischen Lösung scheiden sich die entsprechenden Salze des Citrazinamids in schwach gefärbten Nadeln aus, welche sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Silbernitrat erzeugt in der Lösung des Amids in Ammoniak einen gelblich weissen Niederschlag, welcher jedoch äusserst unbeständig ist.

Analysirt wurde nur das Baryumsalz. Dasselbe nimmt beim Trocknen in vacuo über Schwefelsäure sowohl als auch bei 100° eine gelbe Farbe an und enthält, ob auf die eine oder andere Weise getrocknet, 2 Moleküle Krystallwasser.

Es besitzt die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieselbe verlangt:

| | Theorie | | Versuch | | | pCt. |
|----|---------|--|---------|-------|-------|------|
| | | | I. | II. | III. | |
| Ba | 28.60 | | 28.8 | 28.85 | — | » |
| N | 11.70 | | — | — | 11.75 | » |

Das Citrazinamid ist gleich der Citrazinsäure eine sehr stabile Verbindung. Wie in concentrirter Salzsäure, so ist sie auch in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte löslich, ohne dass sie dabei eine Veränderung erleidet. Die schwefelsaure Lösung wurde tagelang sich selbst überlassen, auf Zusatz von Wasser zu derselben schied sich das Amid wieder aus, welches durch eine Stickstoffbestimmung als solches identificirt wurde. Dieselbe ergab 18.18 pCt. Stickstoff, während die Theorie 18.19 pCt. verlangt. Auch bei der Digestion mit Methyljodid

¹⁾ loc. cit.

und Methylalkohol während 4–5 Stunden bei 100° wurde das Citrazinamid nicht verändert, wie aus einer Analyse erhellt (gefunden 18 pCt. Stickstoff).

Mit Zinkstaub destillirt lieferte das Amid ein Oel, das unverkennbar den Geruch des Pyridins zeigte. Von einer Analyse desselben musste aus Mangel an Substanz Abstand genommen werden. Allein durch das Verhalten des Citrazinamids gegen Salzsäure ist letzteres hinlänglich als ein Derivat des Pyridins gekennzeichnet.

Citrazinsäure. Beim Erhitzen des Amids mit concentrirter Salzsäure im Einschussrohre auf eine Temperatur von 200–220° tritt vollkommene Zersetzung ein. Die Röhre enthält eine humusartige Substanz und Ammoniumchlorid. Wird jedoch das Amid mit der concentrirten Säure im offenen Gefässe erhitzt, so scheiden sich unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumchlorid gelbbraune Krystalle aus. Dieselben stellen die Citrazinsäure dar. Obwohl diese Säure in heissem Wasser sehr schwer löslich ist, wird sie so doch von einer grösseren Menge desselben aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in gelbbraun gefärbten Krystallen, welche ihre Farbe selbst bei Wiederholung des Krystallisationsprocesses nicht verlieren.

Wie durch die Analyse so ist die Verbindung auch durch ihr Verhalten als Citrazinsäure charakterisirt.

Die Formel $C_6H_5NO_4$ verlangt folgende Werthe:

| | | | | | |
|----------------|-----|--------|-------|------|------|
| C ₆ | 72 | 46.45 | 46.00 | — | pCt. |
| H ₅ | 5 | 3.23 | 3.55 | — | „ |
| N | 24 | 9.03 | — | 9.26 | „ |
| O ₄ | 64 | 41.29 | — | — | „ |
| | 155 | 100.00 | | | |

Die Säure zeigt die von Hofmann und Behrmann ¹⁾ für die Citrazinsäure angegebenen Eigenschaften. Sie giebt mit einer Lösung von Kaliumnitrit erwärmt die charakteristische tiefblaue Färbung, welche auch das Wasser, aus welchem sie umkrystallisirt wurde, nach kurzer Zeit annimmt.

Diese Ueberführung des Acetylcitronensäureäthers in ein Pyridinderivat beansprucht ein besonderes Interesse. Da dieselbe wichtige Consequenzen einschliesst, so schien mir jene Transformation ein genaueres Studium zu erheischen.

Es drängt sich vor allem die Frage auf: Präexistirt das Citrazinamid in der bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf den acetylrten Aether erhaltenen Lösung, oder ist dasselbe erst beim Verdampfen der letzteren auf dem Wasserbade entstanden?

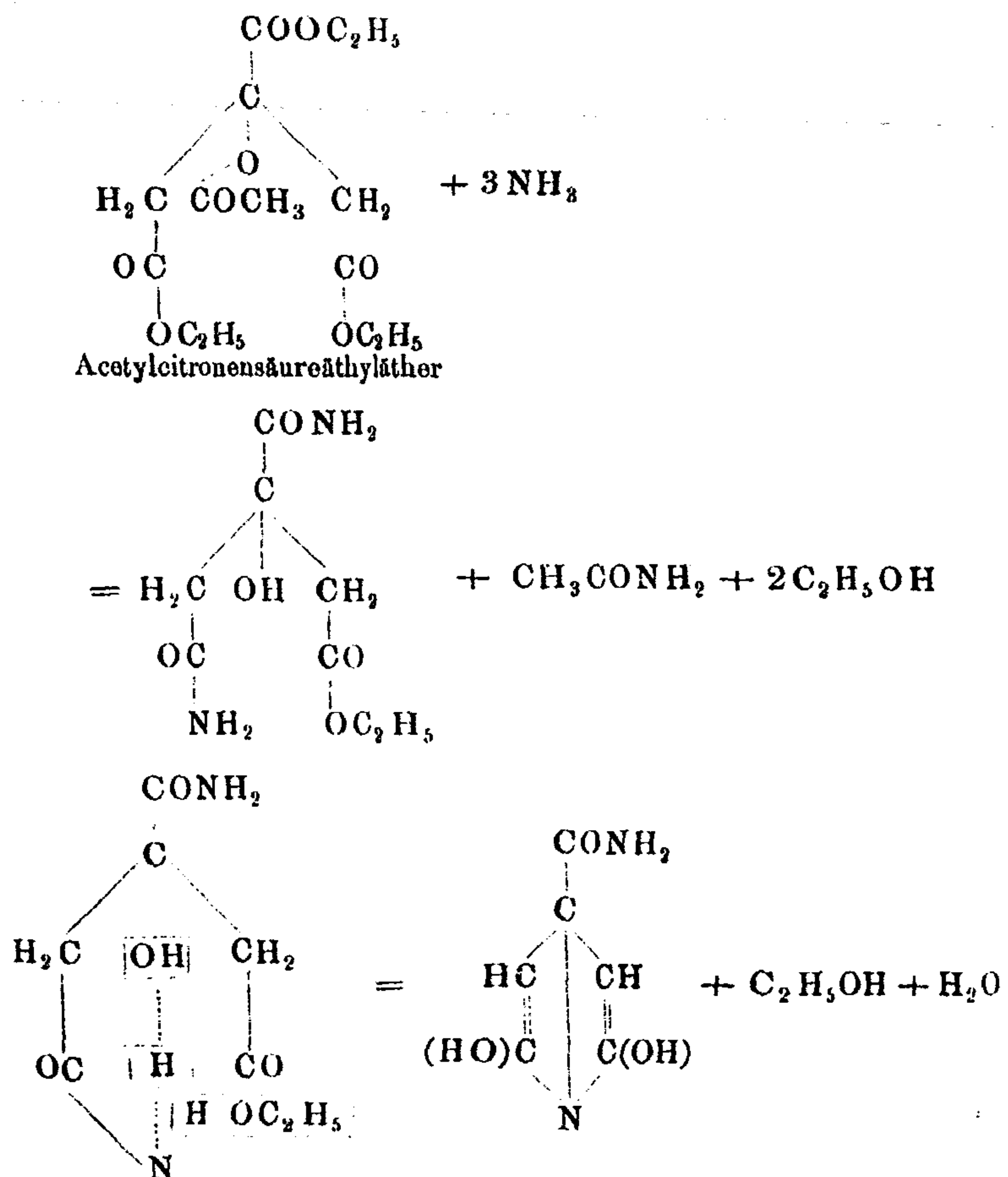
Diese Frage liess sich leicht beantworten. Es hat sich nämlich gezeigt, dass das Citrazinamid aus der ammoniakalischen Lösung auf

¹⁾ loc. cit.

Zusatz von verdünnter Salzsäure direct erhältlich ist. Die oben unter II. angeführten Zahlen sind in der That das Resultat einer Analyse der auf die angegebene Weise abgeschiedenen Verbindung.

Wir haben daher in der Bildung von Citrazinamid eine directe Transformation der Citronensäure in ein Pyridinderivat unter analogen Verhältnissen, wie sie bei dem Aufbau von Alkaloiden in dem Organismus der Pflanze obwalten, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur, bei gewöhnlichem Drucke und ohne Mitwirkung eines Condensationsmittels, wie Schwefelsäure.

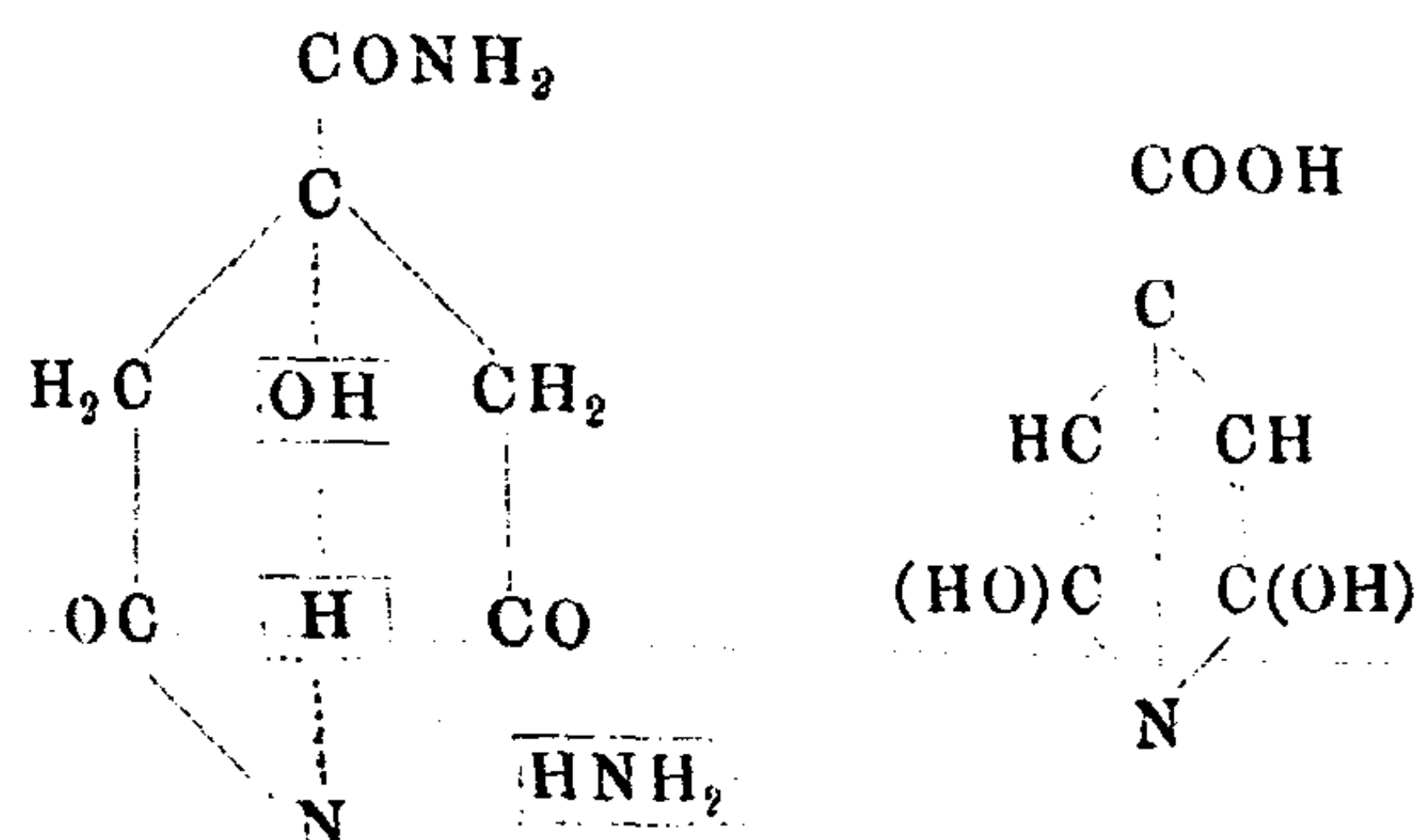
Was nunmehr den Verlauf der Reaction anbetrifft, welche sich bei der Bildung von Citrazinamid vollzieht, so lässt sich dieselbe wohl in folgender Weise graphisch veranschaulichen:



Welche Vorstellung man sich auch von dem Prozesse machen mag, der sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetylcitronen-

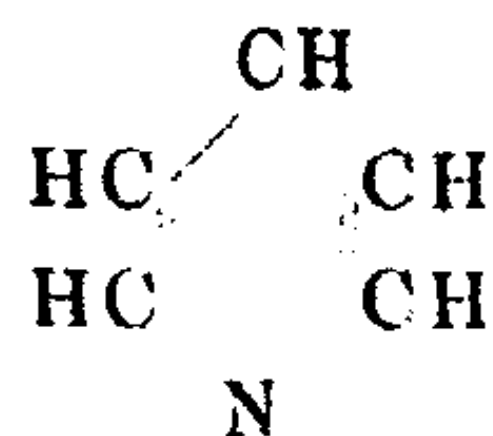
säureäther vollzieht, die Bildung von Citrazinamid unter den angegebenen Verhältnissen wird sich nur in der Weise erklären lassen, dass das in der Parastellung zum Stickstoff befindliche Kohlenstoffatom mit diesem in directe Bindung tritt.

Hiermit findet denn auch die Umwandlung von Citramid in Citrazinsäure, welche Hofmann und Behrmann kennen lehrten, eine befriedigende Deutung. Sie lässt sich durch die Formeln:



zur Anschauung bringen.

Ist nun aber für das Citrazinamid die oben angegebene Gruppierung bewiesen, so wird man wohl auch für seine Muttersubstanz, das Pyridin, eine analoge Constitution folgern dürfen; nämlich:



Nachdem ich erkannt hatte, dass durch den Eintritt von Acetyl in den Citronensäureäther die Hydroxylgruppe gelockert ist und sich bei der Einwirkung von Ammoniak als Wasser abspaltet, habe ich auch begonnen, den Acetyläpfelsäureäther und den diacetylrten Weinsäureäther einem ähnlichen Studium zu unterwerfen. Obgleich dasselbe noch nicht abgeschlossen ist, so will ich doch hier alsbald bemerken, dass in den angeführten Verbindungen die Acetylgruppen sich gleichfalls unter dem Einflusse von Phenylhydrazin lösen und letzteres in Acetylphenylhydrazin umwandeln.

Cambridge, Chemical Laboratory.

172. C. Wurster: Quantitative Bestimmung des Holzschliffes im Papier.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 14. März.)

Seitdem die Verwendung des mechanisch zerkleinerten Holzes, welches durch Schleifen von Holz auf Schleifsteinen, in Form von Fasern und Faserbündeln erhalten wird, durch Völter in die Papierfabrikation eingeführt worden ist, bemühte man sich vergeblich, den im Papier enthaltenen Holzschliff quantitativ, wenn auch nur annähernd zu bestimmen. Für den qualitativen Nachweis sind eine Menge von Reagentien bekannt und beschrieb Commerzienrath Behrend in Varzin schon vor mehr denn 25 Jahren eine Methode, den Holzschliff im Papier nachzuweisen.

Die den Holzschliff bildenden Fasern enthalten noch alle die in Wasser unlöslichen Bestandtheile des Holzes, welche sich im Papier unangenehm bemerkbar machen. Die durch chemische Aufschliessung des Holzes erhaltene Cellulose dagegen, mag die Aufschliessung mit Hilfe kaustischer Alkalien oder mit sauren schwefligsauren Alkalien oder alkalischen Erden erfolgt sein, ist nahezu frei von incrustirenden Bestandtheilen und verhält sich wie reiner Zellstoff.

Wir müssen deshalb bei Beurtheilung der Holzfaser streng unterscheiden, ob dieselbe allein auf mechanischem, oder ob sie auf chemischem Wege erhalten wurde.

Holzschliffhaltiges Papier wird im Lichte, besonders im Sonnenlicht bald gelb oder braun und nicht nur unansehnlich, sondern auch brüchig, ja es kann das Holzschliffhaltige Papier im Laufe von wenigen Jahren zerfallen.

Da das Dimethylparaphenylendiamin durch Holzschliff haltiges Papier so intensiv Fuchsinroth gefärbt wird, während Papier, welches aus reinen Leinen- oder Baumwollfasern oder aus chemisch behandeltem Holzzellstoff besteht, das Dimethylparaphenylendiamin kaum gelblich oder zart rosa färbt, drängte sich mir der Gedanke auf, meine Reagentien auf activen Sauerstoff zur quantitativen Bestimmung des Holzschliffes zu benützen.

Herr Director Sembritzki in Schlöglmühl war so freundlich, mir eine Reihe von Handpapieren mit bekanntem Gehalt an Holzschliff zur Verfügung zu stellen. Herr Dr. Schuchardt in Görlitz hat nun nach diesen Sembritzki'schen Normalpapieren eine Farbensecala anfertigen lassen, den Färbungen entsprechend, welche das Dimethylparaphenylendiamin mit den Normalpapieren giebt.

Wie schon früher bemerkt, halten sich die freie Base und die Lösungen derselben an der Luft nicht, hingegen ist das von Schuchardt

hergestellte Reagenspapier an trockener Luft ganz beständig. Es genügt nun, zur Ausführung der Bestimmung, welche den Holzschliff auf 5 bei 10 pCt. genau abschätzen lässt, einen Streifen des Reagenspapiers mit einem bis zwei Tropfen Wasser zu befeuchten und doppelt oder vierfach zusammengelegt zwischen das zu untersuchende Papier leicht zu pressen. Die Färbung entsteht zuweilen sofort, zuweilen nach einer Minute, und nachdem das Papier getrocknet ist, kann die Färbung mit der Scala verglichen werden. Da das Papier und die Scala in der Tasche getragen werden können, zur Noth auch der Speichel zum Befeuchten dienen kann, so ist dem Papierconsumenten und demjenigen welcher Holzschliff freie Bücher zu kaufen wünscht, ein Mittel an die Hand gegeben, in einer Minute das betreffende Papier auf Holzschliff qualitativ und quantitativ zu untersuchen.

Es dürfte durch die Anwendung meines Reagenspapiers die Gefahr, dass Holzschliff haltige Papier für Acten und des Aufbewahrens würdige Bücher verwendet wird, sehr vermindert werden.

Da die Oxydation des Dimethylparaphenylendiamins zu dem rothen Farbstoff quantitativ durch Einwirkung eines Sauerstoffatoms verläuft, so bestimmte ich die Sauerstoffmengen, welche nothwendig sind, um an dem Reagenspapiere dieselben Nuancen hervorzurufen, wie sie auf der Scala aufgezeichnet sind und die bedeutend tiefere, welche der trockene reine Holzschliff giebt.

Es stellte sich hierbei heraus, dass der rohe Holzschliff ebenso intensiv färbt wie ein Tropfen $\frac{1}{50}$ Normal Jodlösung.

No. X der Scala wie ein Tropfen $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung,

| | | | | | | | |
|--------|---|---|---|---|------------------|---|---|
| » VI » | » | » | » | » | $\frac{1}{500}$ | » | » |
| » II » | » | » | » | » | $\frac{1}{1000}$ | » | » |
| » I » | » | » | » | » | $\frac{1}{2000}$ | » | » |

Es wäre somit ein Mittel an die Hand gegeben, bei Benutzung der Scala und des Dimethylparaphenylendiaminpapiers mit einem Tropfen Flüssigkeit die Oxydationskraft einer Lösung von Chlorkalk, Chlor, Brom, Jod, Chromsäure, übermangansaurem Kali, salpetriger Säure und anderer oxydirenden Agentien annähernd quantitativ zu bestimmen. Da das Tetramethylparaphenylendiamin so sehr viel empfindlicher ist und einen Tropfen einer $\frac{1}{100.000}$ Normal-Jodlösung deutlich erkennen lässt, so werde ich eine Scala für das Tetrapapier anfertigen lassen und ich hoffe, damit in den Stand gesetzt zu werden, die oxydirende Kraft des Schweißes und des Speichels, sowie die reducirende des Harnes quantitativ mit einem Tropfen Flüssigkeit bestimmen zu können.

Farbenscala für Dr. C. Wurster's Reagenspapier auf Holzschliff:

| I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. | IX. | X. |
|---------------------------------|------------------|------|-----|----|-----------------|------|-------|-----|-------------------------|
| Holzschliff | | | | | | | | | |
| 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| leinene Fasern in Procenten | | | | | | | | | |
| 95 | 90 | 85 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 |
| entspricht 1 Tropfen Jodlösung. | | | | | | | | | |
| $\frac{1}{2000}$ | $\frac{1}{1000}$ | | | | $\frac{1}{500}$ | | | | $\frac{1}{100}$ Normal. |

Berlin, 15. März 1887.

Gad's Abtheilung, Physiologisches Institut.

173. C. Stoehr: Zur Kenntniss des Strychnins.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 17. März.)

Die speculativen Bemerkungen von A. Hanssen auf S. 460 im letzten Hefte dieser Berichte, es sei im Strychnin «ausser dem Chinolin aller Wahrscheinlichkeit nach ein Phenylpyridin enthalten», veranlassen mich, dem Gang meiner Untersuchungen vorgehend, schon jetzt einige scizzenhafte Mittheilungen hier zu machen über die dem Strychnin wahrscheinlich zu Grunde liegenden einfacheren Basen.

Nach einer kurzen Notiz von Gerhardt (Ann. der Chem. 44, S. 279) soll durch Destillation von Strychnin mit Kali Chinolin gebildet werden. Ich habe den Versuch der Destillation mit Aetzkali gleichfalls ausgeführt, ohne indess zur weiteren Untersuchung einladende Producte erhalten zu haben. Dagegen lieferte die Destillation mit Kalk recht gute Resultate. Es wurden je 5 g salzsaures Strychnin mit der zehnfachen Menge Kalk aus Verbrennungsröhren destillirt, wobei die Temperatur möglichst niedrig gehalten wurde. Mit den Wasserdämpfen aus dem Kalk destillirte ein braungelbes, dickes Oel, das sich am Boden der doppelt tubulirten Vorlage ansammelte. Zur Fixirung gasförmiger Producte waren noch zwei Liebig'sche Kugelapparate vorgelegt, der erste mit verdünnter Salzsäure, der zweite mit Brom. Die Salzsäure nahm neben etwas Ammoniak eine geringe Menge von pyridinartig riechender Base auf. Vom Brom wurde ein mit helleuchtender Flamme brennendes Gas absorbirt, das sich als Aethylen erwies. Das überschüssige Brom wurde nach Zusatz von Wasser mittelst eines kräftigen Luftstromes verjagt, die letzten Reste

durch Schütteln mit Soda entfernt und so ein blassgelbes Oel erhalten, specifisch schwerer als Wasser und mit dem Geruch von Aethylenbromid. Zur Identificirung des Siedepunktes war die Menge zu gering, doch konnte durch Kochen mit alkoholischem Kali Acetylen nachgewiesen werden mittelst ammoniakalischer Silberlösung.

Die flüssigen Destillationsproducte, welche sich in der tubulirten Vorlage angesammelt hatten, bestanden, wie bereits erwähnt, aus einem dickflüssigen, braungelben Oel und darüberstehender wässriger Flüssigkeit. Letztere enthielt, gleich der vorgelegten Salzsäure, Ammoniak und etwas pyridinartige Base; Methylamin konnte nicht constatirt werden.

Das dunkle Oel löste sich leicht und vollständig in Aether; die Lösung zeigte blaugrüne Fluorescenz. Um daraus die basischen Producte zu isoliren, wurde diese ätherische Lösung wiederholt mit Salzsäure ausgeschüttelt, wobei sich eine beträchtliche Menge harziger Producte abschied. Die salzsauren Auszüge wurden alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein schwach gelb gefärbtes, basisches Oel über, leichter als Wasser und vom Geruch der Pyridinbasen; indess zeigte besonders der zuerst übergehende Antheil auch deutlich den Geruch der Piperidinbasen. Um also ein etwaiges Gemenge secundärer und tertiärer Basen zu trennen, wurde die salzsaure Lösung der erhaltenen Basen — nachdem sie zuvor mittelst Thierkohle von beigemengten harzigen Producten befreit und nochmals mit Kali destillirt war — mit Natriumnitrit behandelt. In der That entstand eine Trübung und nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich beim Abkühlen eine geringe Menge eines rothgelben Oeles ab mit dem charakteristischen Geruch einer Nitrosoverbindung. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, der Aether langsam abgedunstet, zum Rückstand etwas Salzsäure gesetzt und die Nitrosoverbindung mittelst eines kräftigen Stromes gasförmiger Salzsäure zerlegt. Beim Destilliren der salzsauren Lösung mit Kali ging nun in öligen Tropfen eine geringe Menge Base über, die in ihrem Geruch sehr dem Coniin ähnlich, womit natürlich noch nicht gesagt sein soll, dass diese Base Coniin sei, denn auch manches seiner Homologen steht in dieser Hinsicht dem Coniin sehr nahe; jedenfalls aber liegt hier eine hydrirte Pyridinbase vor. Sie giebt ein luftbeständiges, in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, ein leicht lösliches Platindoppelsalz und ein ölig ausfallendes Goldsalz, das in blättrigen Nadeln erstarrt. Der weiteren Untersuchung bleibt die Charakterisirung dieses Productes vorbehalten.

Nach Isolirung dieser secundären Base mittelst ihrer Nitrosoverbindung wurde die mit Aether extrahirte salzsaure Lösung wieder mit Kali destillirt und nun ein wasserhelles, zum Theil in Wasser lösliches, basisches Oel erhalten mit dem reinen Geruch der Pyridinbasen. Zu

einem orientirenden Versuch wurde ein kleiner Theil in das salzsaure Salz verwandelt und mit Goldchlorid versetzt. Es entstand ein dicker, gelber, krystallinischer Niederschlag, der aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt sich in prachtvoll glänzenden, gelben Blättern abschied. Auch aus Alkohol, in welchem es leichter sich löste, als in Wasser, krystallisirte dieses Goldsalz in prismatischen Nadeln. Der Schmelzpunkt zeigte indess, dass das Salz keineswegs einheitlich war; es begann gegen 140° zu schmelzen und war erst bei circa 185° völlig geschmolzen. Auch die Analyse zeigte ein Gemenge an, wenn auch die Resultate darauf hinwiesen, dass zum grossen Theile Picolin vorlag. Beim Trocknen des Goldsalzes bei 100° zeigten sich Spuren von Verwitterung und wurde daher bei 115 bis 120° getrocknet, wobei 0.9256 g successive 0.0217 g an Gewicht verloren, entsprechend 2.3 pCt. Wasser.

0.2171 g gaben 0.0995 g Gold.

0.2033 g gaben 0.1295 g Kohlensäure und 0.0390 g Wasser.

| | Gefunden | Berechnet für Picolingold, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ |
|----|----------|--|
| C | 17.3 | 16.6 pCt. |
| H | 2.1 | 1.8 » |
| Au | 45.8 | 45.5 » |

Unter diesen Umständen wurde auf ein Isoliren der Base mittelst festem Kali und Destilliren derselben verzichtet und gleich eine Trennung versucht mittelst der Quecksilbersalze. In nicht zu saurer Lösung entstand mit Quecksilberchlorid sofort oder nach ganz kurzer Zeit ein in schönen breiten, glänzenden Nadeln sich abscheidendes Doppelsalz. Nach 24 stündigem Stehen hatte sich die Menge desselben noch beträchtlich vermehrt und wurde nun abfiltrirt. Beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zeigte dasselbe — auch in kleinen Quantitäten — eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit. Es schied sich in mehrere Centimeter langen, glänzend weissen, sehr spröden Nadeln ab, die bei concentrirteren Lösungen zu flachen, breiten Bündeln vereinigt erschienen. In stärkerer Salzsäure löst es sich schon in der Kälte leicht. Das Salz sinterte bei 132° und schmolz glatt bei 136 bis 137° , wie es O. Lange (Berichte 18, S. 3441) angiebt für das Quecksilberdoppelsalz des γ -Picolins.

0.2426 g über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet gaben 0.0252 g Wasser und 0.0986 g Kohlensäure.

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_7N \cdot HCl + 2HgCl_2$ |
|---|----------|--|
| C | 11.0 | 10.7 pCt. |
| H | 1.1 | 1.1 » |

Es liegt also hier das Quecksilbersalz eines Picolins vor, ob wirklich dasjenige des γ -Picolins, worauf der Schmelzpunkt hinzu-

weisen scheint, oder dasjenige des β -Picolins, was nach Sonstigem wahrscheinlicher, bleibt der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Aus den Mutterlauge dieses Quecksilbersalzes erhält man durch theilweise Neutralisation der freien Salzsäure mit kohlensaurem Natron das in säurehaltigem Wasser leichter lösliche Quecksilbersalz einer zweiten Base in weissen, amorphem Flocken und nicht unbeträchtlicher Quantität. Diese zweite Base dürfte sich wohl als ein Lutidin, oder auch als ein Collidin erweisen und steht vielleicht mit oben erwähnter secundären Base im Zusammenhang.

Ausserdem erübrigt noch die Untersuchung der nach Ausziehen mit Salzsäure im Aether verbliebenen Producte. Erwähnung möge hier vorläufig nur noch der deutlich ausgesprochene Scatolgeruch (und Fichtenspanreaction) finden, welchen die Destillationsproducte zeigen. Doch tritt dieser Geruch erst gegen Ende einer jeden Destillation und der dabei erhöhten Temperatur auf. Die seitherige Annahme eines Chinolinmoleküls in dem Atomcomplex des Strychnins scheint nach diesen Ergebnissen hinfällig; vielmehr dürfte es wahrscheinlich sein, dass die beiden Stickstoffatome des Strychnins je einem Pyridinkern angehören, von denen jedenfalls der eine ganz oder theilweise hydriert ist.

Hieran mögen sich noch in Kürze die bisherigen Ergebnisse einiger Untersuchungen anreihen, welche angestellt wurden, um die Natur der im Strychninmolekül vorhandenen beiden Sauerstoffatome festzustellen.

Die Versuche, durch Erhitzen mit Salzsäure Wasser oder Chloromethyl abzuspalten, haben bis jetzt zu keinem abschliessenden Resultat geführt. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220—230° im geschlossenen Rohr entweicht wohl beim Oeffnen eine geringe Menge eines mit grün gesäumter Flamme brennenden Gases, doch zeigt sich der grösste Theil des Röhreninhaltes verharzt oder verkohlt. Beim Destilliren desselben mit Kali wird von vorgelegter Salzsäure Ammoniak und Spuren einer pyridinartig riechenden Bahn aufgenommen. Mit verdünnter Salzsäure bleibt Strychnin bei Temperaturen bis zu 130° grösstentheils unverändert. Bei 150—160° öffnet sich die Röhre ohne Druck und aus dem dunkel gefärbten Inhalt wurde eine amorphe Bahn isolirt, die nach längerem Reinigungsprocess durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Füllen mit Wasser bei der Analyse Zahlen gab, die annähernd für unverändertes Strychnin stimmen. Gefunden: C = 76.3 pCt.; H = 6.5 pCt.; N = 8.5 pCt. Berechnet für Strychnin: C = 75.4 pCt.; H = 6.5 pCt.; N = 8.3 pCt.

Durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor bleiben die Sauerstoffatome gleichfalls intact. Salzsäures Strychnin wurde mit getrocknetem Chloroform übergossen und mit einem grossen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt,

so lange als Salzsäuredämpfe entweichen. Nach dem Eintragen in Wasser, Abdestilliren des Chloroforms und Fällen mit Ammoniak, konnte die chlorhaltige Base leicht mit Aether aufgenommen werden.

Das Chlorhydrat derselben ist in absolutem Alkohol unlöslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättern, aus Wasser in zarten, feinen Nadeln. Ammoniak scheidet daraus die Base amorph ab.

Das Sulfat ist etwas schwerer löslich in Wasser und krystallisirt in schönen, glänzenden Blättern.

Zur Analyse wurde das Chlorhydrat benutzt:

- I. 0.1386 g gaben 0.0660 g H₂O und 0.2718 g CO₂.
- II. 0.1540 g (nochmals umkrystallisirt und bei 105--110° getrocknet) gaben 0.0668 g H₂O und 0.3020 g CO₂.
- III. 0.1504 g gaben 0.0649 g H₂O und 0.2965 g CO₂.
- IV. 0.2219 g gaben 12.2 cem N bei 12° und 747 mm.
- V. 0.2040 g gaben 0.2465 g AgCl.

| | Gefunden | | | | | Berechnet für |
|----|----------|------|------|-----|------|--|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | C ₂₁ H ₁₉ N ₂ O ₂ .HCl |
| C | 53.4 | 53.4 | 53.7 | — | — | 53.2 |
| H | 5.2 | 4.8 | 4.7 | — | — | 4.2 |
| N | — | — | — | 6.4 | — | 5.9 |
| Cl | — | — | — | — | 29.8 | 29.8 |

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid werden also 3 Atome Wasserstoff im Strychnin durch Chlor substituirt. Es entsteht ein Trichlorstrychnin, das aber im Gegensatze zu dem von Richet und Boucharlat (*Jahresber.* 1880 S. 997) durch Sättigen einer gekühlten Lösung von salzsaurem Strychnin mit Chlorgas erhaltenen Trichlorstrychnin mit Mineralsäuren sehr beständige Salze bildet und auch — gleichfalls im Gegensatze zu dem eben erwähnten Trichlorproduct — noch jene Farbenreactionen des Strychnins zeigt mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat, sowie mit Salpeter-Schwefelsäure. Mit ersteren entsteht eine purpurviolette, mit letzterem eine intensiv blauviolette Färbung, welche beide ziemlich bald in Rothgelb und schliesslich in Gelb übergehen.

In Form einer Hydroxylgruppe scheint also keines der beiden Sauerstoffatome im Strychninmolekül vorhanden zu sein.

Kiel, 15. März 1887.

174. Emil Fischer und Philipp Wagner: Ueber Rosindole.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. März 1886.)

Erhitzt man Methylketol mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Chlorzink auf dem Wasserbade, so entsteht als Hauptproduct ein rother Farbstoff, der grosse Aehnlichkeit mit dem Fuchsin zeigt. Derselbe ist das salzsaure Salz einer rothgefärbten Base $C_{25}H_{20}N_2$ und entsteht nach der Gleichung:



Bei der Behandlung mit Reductionsmitteln nimmt derselbe zwei Wasserstoffatome auf und verwandelt sich in das farblose Benzylidenmethylketol, welches direct aus Methylketol und Bittermandelöl¹⁾ entsteht. Umgekehrt kann das letztere durch Oxydation leicht in den Farbstoff verwandelt werden.

Aehnlich verhalten sich die Bittermandelölderivate des Skatols und Pr-1ⁿ-Methylindols. Diese Farbstoffe stehen höchst wahrscheinlich in naher Beziehung zu den Triphenylmethanabkömmlingen; wir nennen sie Rosindole.

Der einfachste Körper dieser Art muss aus dem Indol entstehen und wird die Zusammensetzung $C_{23}H_{16}N_2$ haben. Ein Dimethylderivat desselben ist der Farbstoff aus Methylketol.

Dimethylrosindol.

Erhitzt man gleiche Theile Benzoylchlorid und Methylketol unter Zusatz von wenig Chlorzink auf dem Wasserbad, so färbt sich das Gemisch rasch dunkelviolett und nach 10—15 Minuten findet eine lebhaftere Reaction statt.

Nach zwei Stunden ist die Masse zäh und gleicht einer Fuchsin-schmelze.

Das Product wird jetzt längere Zeit mit Wasserdampf behandelt, um das überschüssige Benzoylchlorid zu zerstören, und dann wiederholt zur Lösung des Farbstoffes mit Wasser ausgekocht.

Dabei bleibt ein unlöslicher Rückstand, welcher grösstentheils aus dem später beschriebenen Benzylmethylketol besteht. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich der Farbstoff beim Erkalten in kleinen kantharidengrünen dem Fuchsin sehr ähnlichen Kryställchen ab. Der Rest lässt sich aus der Mutterlauge durch Kochsalz fällen. Versetzt man seine heisse wässrige Lösung mit Alkali oder Ammoniak, so scheidet sich die Farbbase als gelbrother flockiger Niederschlag ab, welcher beim Kochen dunkler und körnig-krySTALLINISCH wird.

¹⁾ E. Fischer, Diese Berichte XIX, 2988.

Derselbe wurde filtrirt und in heissem Alkohol gelöst; in der Kälte schieden sich gelbrothe prismatische Kryställchen ab. Denselben ist öfter eine kleine Menge von Benzoylmethylketol beigemengt, welches durch Auskochen mit kleinen Mengen Alkohol entfernt wird. Die wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirte und bei 150° C. getrocknete Base gab Zahlen, welche auf die Formel $C_{25}H_{20}N_2$ stimmen.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 86.21 | 85.94 pCt. |
| H | 5.75 | 5.77 „ |
| N | 8.04 | 8.02 „ |

Wurde das Präparat im Vacuum oder bei 100° C. getrocknet, so gab die Analyse 0.5—1 pCt. Kohlenstoff zu wenig.

Die Base scheint demnach hartnäckig Wasser oder Alkohol zurückzuhalten.

Aus den Salzen durch Alkali in der Kälte gefällt, ist die Base amorph und hellgelb gefärbt; sie löst sich in diesem Zustand sehr leicht in Aether und Alkohol. Durch längeres Kochen mit Wasser oder beim Stehen der alkoholischen Lösung geht sie in den krystallisirten Zustand über, ist dann feurigroth gefärbt und löst sich nun in Aether sehr schwer und auch viel schwerer in Alkohol. Beim Erhitzen auf 250° C. ändert sie Farbe, sintert zusammen und schmilzt vollständig gegen 270° C. zu einer dunklen Flüssigkeit.

Mit Säuren bildet sie beständige, in Wasser und Alkohol lösliche Salze, welche Seide und Wolle schön roth färben.

Das Hydrochlorat ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, sein Chlorgehalt entspricht der Formel: $C_{25}H_{20}N_2 \cdot HCl$.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cl | 9.3 | 9.0 pCt. |

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Base gegen Alkali. Von wässerigen Alkalien wird sie gar nicht gelöst; versetzt man aber ihre gelbrothe Lösung in Alkohol mit Natron oder Kali, so färbt sich dieselbe ebenso wie auf Zusatz von Säuren prächtig fuchsinroth; auf Zusatz von Wasser verschwindet diese Färbung und der Farbstoff fällt aus.

Die Base scheint demnach mit Alkali unbeständige Salze zu bilden, welche schon durch Wasser zerlegt werden.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base in der Wärme mit Zinkstaub und Ammoniak, so wird sie bald entfärbt. Beim Eindampfen des Filtrats scheiden sich farblose feine Blättchen ab, welche aus Aceton umkrystallisirt den Schmelzpunkt 247—248° und alle sonstigen Eigenschaften des früher beschriebenen Benzylidenmethylketols zeigen.

hat. Die Base würde nach dieser Auffassung das Analogon der Rosolsäure sein.

Aehnliche Farbstoffe entstehen durch Oxydation aus der Verbindung des Bittermandelöls mit Pr-1ⁿ-Methylindol und Skatol.

Die Reaction lässt sich unzweifelhaft in mannigfaltigster Weise variiren und es ist nicht unmöglich, dass auf diesem Wege technisch brauchbare Farbstoffe erhalten werden.

175. Emil Fischer und Albert Steche: Methylierung der Indole.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

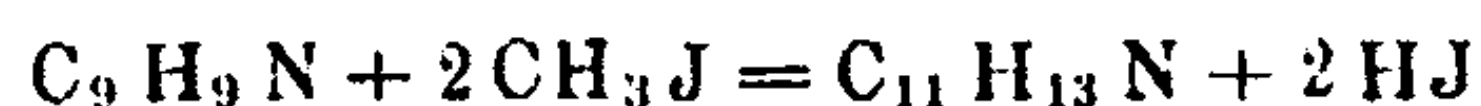
(Eingegangen am 17. März.)

Erhitzt man ein Theil Methylketol mit 2 $\frac{1}{2}$ Theilen Jodmethyl unter Zusatz von wenig Methylalkohol im geschlossenen Rohr 15 Stunden im Wasserbade, so scheidet die Lösung eine reichliche Menge von farblosen Krystallen ab, welche abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen das jodwasserstoffsäure Salz einer Basis C₁₁H₁₃N sind. Dasselbe scheidet sich aus heissem Wasser in schönen Prismen ab. Beim Uebersättigen mit Alkali entsteht daraus die freie Base, welche mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des letzteren destillirt wurde.

Die Analyse des wasserhellen Oeles ergab folgende Zahlen:

| Ber. für C ₁₁ H ₁₃ N | | Gefunden | | | |
|--|-------|----------|-------|-------|--------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 83.02 | 82.9 | 82.93 | 83.16 | — pCt. |
| H | 8.2 | 8.4 | 8.2 | 8.3 | — „ |
| N | 8.8 | — | — | — | 9.01 „ |

Die Verbindung entsteht mithin aus dem Methylketol nach folgender Gleichung:



Sie ist kein Indolderivat mehr, denn sie liefert weder die Fichtenspahnreaction, noch das charakteristische rothe Picrat. Sie ist ferner zum Unterschied von den gewöhnlichen Indolen eine starke Base, welche sich selbst in sehr verdünnten Mineralsäuren leicht und vollständig löst. Von salpetriger Säure wird sie in kalter, saurer Lösung nicht verändert, sie enthält mithin weder Imidwasserstoff, noch den so leicht substituierbaren Wasserstoff der Indolgruppe. Ihr Geruch

erinnert auffallend an das Chinolin, und alle Merkmale deuten darauf hin, dass die Verbindung in der That ein Abkömmling des Chinolins ist.

Wenn diese Ansicht richtig ist, wofür allerdings der experimentelle Beweis noch fehlt, so hat man die Basis als ein Dimethyldihydrochinolin zu betrachten, welche das eine Methyl am Stickstoff, das zweite im Chinolinkern enthält. Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das Methylketol würde einmal die Methylengruppe in den Indolring hineintreten und gleichzeitig die Methylierung der Imidgruppe erfolgen.

Dass die Reaction in diesem Sinne verläuft, wird durch folgende Beobachtungen sehr wahrscheinlich. Vermindert man die Menge des Jodmethyls bei dem oben beschriebenen Versuch und setzt keinen Methylalkohol zu, so entsteht neben der Base $C_{11}H_{13}N$ eine zweite, welche mit salpetriger Säure ein Nitrosamin liefert, und aus dem Letzteren mit Zinn und Salzsäure wieder isolirt werden kann. Wir halten dieselbe für ein Monomethyldihydrochinolin.

Die Entstehung eines Chinolinderivates aus dem Methylketol ist nicht überraschend, denn bekanntlich wird das Pyrrol nach Ciamician und Dennstedt¹⁾ durch Chloroform, Methylenjodid und Benzalchlorid bei Gegenwart von Alkali in Pyridinabkömmlinge verwandelt. In einer vorläufigen Notiz²⁾ giebt Herr Ciamician ferner an, dass das Methylketol durch Chloroform unter den gleichen Bedingungen oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Chinolinderivate übergeführt werde. Wir haben schon vor einem Jahre beobachtet, dass bei der Darstellung des Methylketols durch die Chlorzinkschmelze, wenn die Temperatur zu hoch geht, kleine Mengen von Chinolin gebildet werden. Dasselbe tritt ein, wenn man reines Methylketol mit Chlorzink einige Zeit zum Sieden erhitzt. Aber wir haben dieser Beobachtung damals keinen Werth beigelegt und sie deshalb nicht veröffentlicht, weil die Menge von Chinolin sehr klein ist und bei derartigen Bedingungen kein sicherer Schluss auf den Verlauf der Reaction gezogen werden kann.

Die Wechselwirkung zwischen Jodmethyl und Methylketol unterscheidet sich von den oben erwähnten Prozessen durch Einfachheit und glatten Verlauf.

Aus 10 g Methylketol wurden nicht weniger als 8 g reiner destillirter Base $C_{11}H_{13}N$ gewonnen. Berücksichtigt man die unvermeidlichen Verluste, so kann der Vorgang ein nahezu quantitativer genannt werden.

Die neue Base siedet unter 746 mm Druck constant bei $243-244^{\circ}$ (Quecksilberfaden ganz im Dampf), färbt sich schnell an der Luft

¹⁾ Diese Berichte.

²⁾ Ebendas. XIX, 3028.

durch Oxydation rosaroth und ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Das Sulfat krystallisirt aus Alkohol in feinen Blättchen. Charakteristisch ist das Picrat, welches aus heissem Alkohol in schönen goldgelben Blättchen ausfällt. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Verbindung gegen Eisenchlorid. Sie verbindet sich damit in salzsaurer Lösung; das Product krystallisirt in gelben Blättchen und ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in starker Salzsäure aber sehr schwer löslich.

Die merkwürdige Wirkung des Jodmethyls ist nicht auf das Methylketol beschränkt; sie verläuft eben so glatt unter den gleichen Bedingungen bei dem Pr 2, 3 Dimethylindol. Die hier entstehende Base hat die Formel: $C_{12}H_{15}N$.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 83.2 | 83.17 pCt. |
| H | 8.7 | 8.8 > |

Sie siedet constant bei derselben Temperatur 244° wie die erst erwähnte, und färbt sich ebenfalls an der Luft rosaroth.

Selbst in der Naphtalinreihe haben wir die gleichen Erscheinungen beobachtet. Das Pr 2, 3 Dimethyl- β -Naphtindol, welches später beschrieben werden soll, verbindet sich mit Jodmethyl sehr leicht, und liefert eine Base von der Formel $C_{15}H_{15}N$.

Analyse:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| C | 86.12 | 86.4 pCt. |
| H | 7.19 | 7.4 > |

Dieselbe entsteht nach der Gleichung:



Sie liefert mit Salpetriger Säure ein krystallisirtes Nitrosamin, ist daher Imidbase, und wir halten sie entsprechend den vorstehenden Erörterungen für ein Monomethyldihydronaphtochinolin. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen, welche bei 115° schmelzen. In Mineralsäuren löst sie sich leicht. Das Jodhydrat ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, und krystallisirt daraus in schwach gelblichen, schön ausgebildeten Nadeln.

Aehnlich dem Methyljodid wirkt das Aethyljodid auf die vorher besprochenen Methylindole. Anders verläuft nach den bisherigen Beobachtungen die gleiche Reaction bei dem Scatol, dem Pr 1ⁿ Methylindol und dem Pr 2 Phenylindol. Dasselbe ist der Fall bei dem Pyrrol, welches bei dem Erhitzen mit Jodmethyl zum allergrössten Theile in harzige Producte verwandelt wird. Wir vermuthen jedoch, dass es hier nur die störende Wirkung der Jodwasserstoffsäure ist, welche den anormalen Verlauf der Reaction bedingt, und welche vielleicht durch entsprechende Abänderung der Bedingungen gehoben werden kann. Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

178. **Emil Fischer: Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. II.**

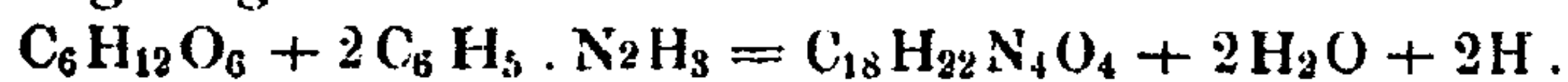
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 17. März.)

Die Zuckerarten, welche alkalische Kupferlösung reduciren, bilden, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, mit dem Phenylhydrazin krystallisirte Verbindungen, welche in Wasser schwer löslich sind und in Folge dessen leicht isolirt werden können. Ich habe auf diese Beobachtung hin die Hydrazinbase als Reagens zum Nachweis und zur Unterscheidung der Zuckerarten empfohlen. In einzelnen Fällen ist dasselbe mit Erfolg benutzt worden, z. B. von R. v. Jacksch²⁾ für den Nachweis des Traubenzuckers in diabetischem Harn und von C. Scheibler³⁾ für die Unterscheidung von Galactose und Arabinose.

Einer allgemeineren Verwendung des Reagens scheint der Umstand hinderlich gewesen zu sein, dass die Constitution der betreffenden Hydrazinkörper nicht genügend aufgeklärt war. Durch die nachfolgenden Versuche wird diese Schwierigkeit beseitigt und zugleich der Beweis geliefert, dass das Verhalten gegen Phenylhydrazin durchaus in Einklang steht mit den besten neueren Untersuchungen über die Natur der Zuckerarten. Ich werde ferner an einem Beispiel, bei den Oxydationsproducten des Mannits die Vortheile zeigen, welche die Anwendung des Phenylhydrazins für die experimentelle Behandlung dieser Körperklasse bietet.

Phenylglucosazon.

Die Verbindung entsteht aus Dextrose oder Lävulose beim Erwärmen mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin oder einem Gemisch von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade. Der Vorgang wird durch die empirische Gleichung dargestellt:



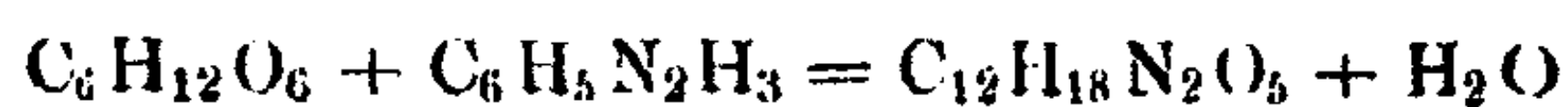
Der Wasserstoff wird nicht in Gasform frei, sondern von dem überschüssigen Phenylhydrazin aufgenommen. Dabei zerfällt dasselbe in Ammoniak und Anilin, wie folgender Versuch zeigt: 5 g Dextrose wurden mit 7 g salzsaurem Phenylhydrazin, 10 g Natriumacetat und 50 g Wasser 1½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der vom Phenylglucosazon abfiltrirten Mutterlauge wurde in bekannter Weise eine reichliche Menge von Anilin und Ammoniak gewonnen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 579.

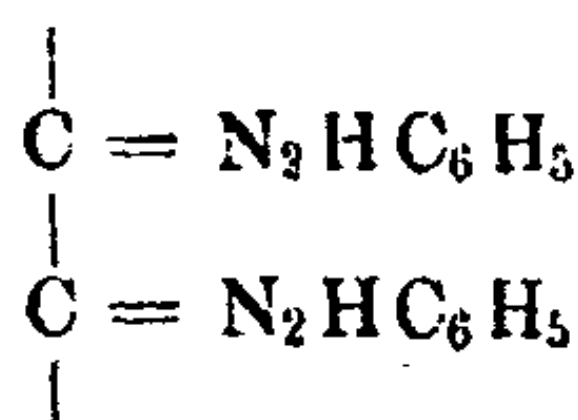
²⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 24, 478.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1731.

Das Phenylhydrazin spielt mithin bei dem Vorgange die Rolle eines Oxydationsmittels. Durch diese Beobachtung wurde es mir sehr wahrscheinlich, dass die Vereinigung des Hydrazins mit der Glucose in zwei Phasen verlaufe; das ist in der That der Fall. In der Kälte vereinigt sich die Dextrose mit dem Phenylhydrazin zu einem farblosen, leicht löslichen Product $C_{12}H_{18}N_2O_5$. Dasselbe entsteht aus gleichen Molekülen der Componenten nach der Gleichung:

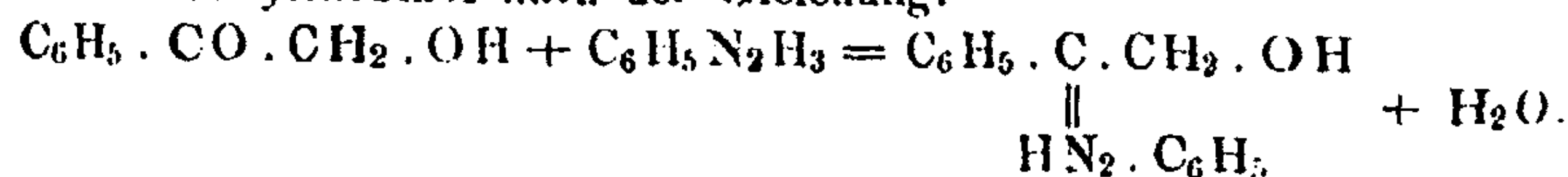


und wird später unter dem Namen Dextrosephenylhydrazin beschrieben. Es entspricht den Hydrazinderivaten der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone. Wird dieses Product mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt, so verwandelt es sich in das gelbe, unlösliche Phenylglucosazon. Das letztere zeigt nun in Zusammensetzung, Farbe und Löslichkeit mit den Hydrazinderivaten des Glyoxals und der Dioxyweinsäure so grosse Aehnlichkeit, dass die Vermuthung nahe liegt, es enthalte ebenfalls die Atomgruppe:



Dieselbe kann dadurch zu Staude kommen, dass in dem oben erwähnten Dextrosephenylhydrazin eine Alkoholgruppe zum Carbonyl oxydirt wird und das letztere mit dem Hydrazin in bekannter Weise reagirt. Dass der Vorgang wirklich in dieser Weise aufgefasst werden muss, geht aus dem Verhalten des Benzoylcarbinols hervor, dessen Aehnlichkeit mit den Zuckerarten von Hunaeus und Zincke¹⁾ schon vor längerer Zeit hervorgehoben wurde.

Versetzt man eine warme, wässrige Lösung des Benzoylcarbinols mit dem Hydrazingemisch, so scheidet sich sofort ein schwach gelbes Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Verbindung krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in farblosen, sehr feinen Nadeln, schmilzt bei 112° und hat nach der Analyse des Hrn. Laubmann die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2O$. Sie entsteht mithin aus dem Benzoylcarbinol nach der Gleichung:

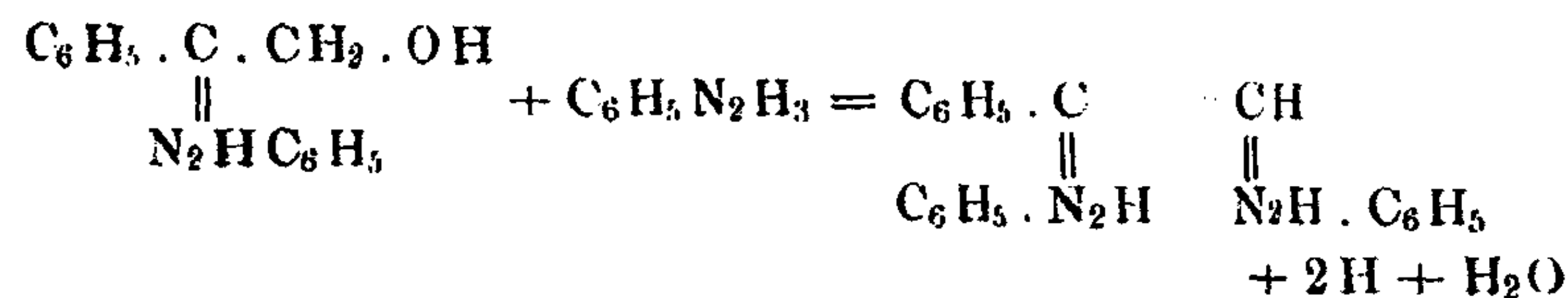


Wird dieses Product in wässrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat im verschlossenen Rohr mehrere Stunden erhitzt, so verwandelt es sich vollständig in die Verbindung $C_{20}H_{18}N_4$, welche aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln

¹⁾ Diese Berichte X, 1490 und XIII, 641.

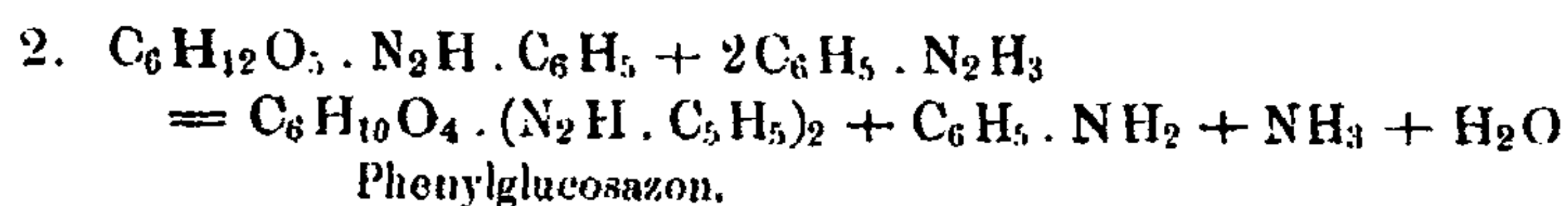
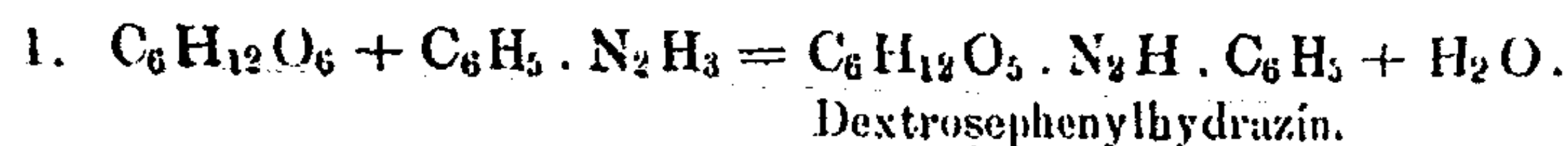
vom Schmelzpunkt 152° krystallisiert und später von Hrn. Laubmann ausführlicher beschrieben werden soll.

Ueber die Constitution dieses Körpers kann man nicht zweifelhaft sein. Es entsteht aus der oben erwähnten, farblosen Hydrazinverbindung des Benzoylcarbinols nach der Gleichung:



und ist mithin das Phenylglyoxaldiphenylhydrazin¹⁾.

Fasst man alle diese Beobachtungen zusammen, so ist die Entstehung des Phenylglucosazons aus Dextrose in folgender Weise zu formuliren.



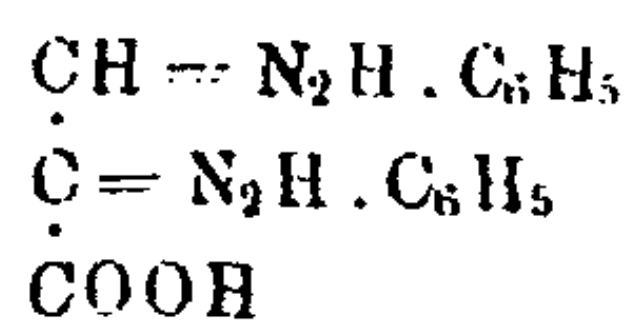
Dasselbe Phenylglucosazon entsteht bekanntlich auch aus der Lävulose und der Vorgang ist hier unzweifelhaft in derselben Weise zu deuten.

Als Zwischenproduct wird in letzterem Falle das Lävulosephenylhydrazin entstehen, welches mit der Dextroseverbindung isomer sein muss. Ich habe zwar die Verbindung noch nicht dargestellt, zweifle aber nicht an ihrer Existenz. — Diese Thatsachen genügen, um die Constitution des Phenylglucosazons zu beurtheilen. Nach den schönen Untersuchungen von Kiliani²⁾ hat die Lävulose die Formel:



während in der Dextrose der reactionsfähige Sauerstoff am Ende der

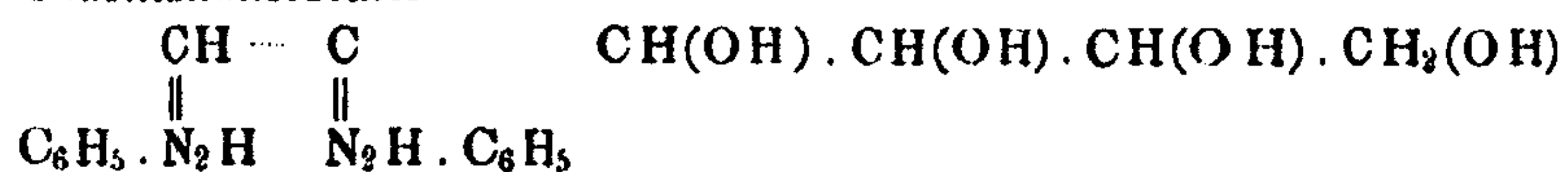
¹⁾ Verbindungen von dem Typus des Glyoxaldiphenylhydrazin bilden sich allgemein sehr leicht: so entsteht aus der Dibrombrenztraubensäure und Phenylhydrazin die Säure



welche in der Mitte zwischen dem Glyoxaldiphenylhydrazin und dem Tartrazin steht, wie das letztere ein gelber Farbstoff ist und sich von der noch unbekannteren Säure $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ ableitet. Die Verbindung wird später von Hrn. Nastvogel genauer beschrieben werden.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3066 und XIX, 221, 767, 1916.

Kohlenstoffkette steht. Daraus folgt für das Phenylglucosazon die
Constitutionsformel



In der gleichen Art ist die Bildung der früher beschriebenen
Derivate der anderen Zuckerarten aufzufassen.

Dextrosephenylhydrazin.

Eine wässrige Lösung von Dextrose löst die Hydrazinbase in
reichlicher Menge und verbindet sich damit in der Kälte langsam aber
vollständig zu Dextrosephenylhydrazin $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$. Für die Isolirung
des letzteren ist es rathsam, in sehr concentrirter Lösung zu arbeiten.
Zwei Theile reiner Dextrose werden in 1 Theil Wasser gelöst und
nach dem Erkalten 2 Theile reines Phenylhydrazin hinzugesetzt. Das
klare, schwach gelbe Gemisch erstarrt nach 1—2 Tagen krystallinisch.
Dasselbe wird zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins mit Aether
ausgelaugt, wobei es zweckmässig ist, die teigige Masse mit dem
Lösungsmittel sorgfältig zu verreiben. Der krystallinische Rückstand
wird filtrirt, in wenig warmem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen
Zusatz von Aether wieder abgeschieden. Wiederholt man diese
Operation noch einmal, so ist das Product chemisch rein. Dasselbe
wurde für die Analyse im Vacuum getrocknet.

0.1205 gaben 0.075 Wasser und 0.2365 Kohlensäure.

0.158 gaben 13.7 cem Stickstoff bei 752 mm 12° Kohlenstoff.

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ |
|---|----------|---|
| C | 53.52 | 53.33 pCt. |
| H | 6.92 | 6.67 > |
| N | 10.18 | 10.37 > |
| O | — | 29.63 > |

Die Verbindung ist in Wasser und heissem Alkohol sehr leicht,
in Aether, Chloroform und Benzol nahezu unlöslich. Aus der con-
centrirten, alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in
farblosen, sehr feinen Krystallen ab, welche bei 144—145° schmelzen
und bei höherer Temperatur verkohlen; sie besitzt einen stark bitteren
Geschmack. In kalter, concentrirter Salzsäure löst sie sich ohne
Farbe und allem Anschein nach ohne Zersetzung; erwärmt man aber
die Lösung, so bräunt sie sich und nach kurzer Zeit scheidet sich
salzsaures Phenylhydrazin ab. Die Verbindung zerfällt offenbar äh-
lich den Hydrazinderivaten der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone
unter dem Einfluss der Säuren in Hydrazin und Dextrose, welch'
letztere weiter in bekannter Weise unter Bildung von Huminsubstanzen
verändert wird.

Erwärmt man das Dextrosephenylhydrazin in wässriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium auf dem Wasserbade, so erscheinen sehr bald die feinen, gelben Nadeln des Phenylglucosazons (Schmelzpunkt gefunden 204°).

Von Zinkstaub und Essigsäure wird die Verbindung in gelinder Wärme reducirt; sie liefert dabei Anilin und eine Base, welche ebenso wie das Isoglucosamin¹⁾ isolirt wird. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich und wurde noch nicht krystallisirt erhalten. Ich werde auf dieselbe später zurückkommen.

Das Dextrose-Phenylhydrazin ist in Bildungsweise und Eigenschaften den Hydrazinderivaten der Aldehyde und Ketone so ähnlich, dass man ihm ohne Bedenken die Formel $\text{HC} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$



geben kann, und dadurch gewinnt ferner die bekannte Aldehydformel des Traubenzuckers eine neue nicht unwesentliche Stütze. Die einzige Thatsache, welche gegen diese Formel geltend gemacht wird, ist das indifferente Verhalten des Traubenzuckers gegen die farblose Lösung von Fuchsin in schwefliger Säure. Ich glaube dazu bemerken zu dürfen, dass man bisher keinen einzigen Oxyaldehyd mit der Atomgruppe $\text{COH} - \text{CH}(\text{OH}) -$ mit diesem Reagens geprüft hat und dass man ferner über den Grund der Färbung noch vollständig im Unklaren ist.

Galactose-Phenylhydrazin.

Die Galactose verbindet sich mit der Hydrazinbase in der Kälte rascher als die Dextrose.

5 g Galactose, welche nach der Methode von Soxhlet²⁾ dargestellt war, wurden in 3 g Wasser heiss gelöst und nach dem Erkalten 5 g reines Phenylhydrazin hinzugegeben. Das klare Gemisch war bereits nach 1 Stunde grösstentheils erstarrt. Nach 24 Stunden wurde die Masse mit Aether behandelt und der krystallinische Rückstand in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich die Verbindung in feinen farblosen Nadeln ab, welche im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ haben und bei 158° (uncorr.) schmelzen.

0.1742 g gaben 0.1066 g Wasser und 0.3415 g Kohlensäure.

0.2215 g gaben 19.9 cc Stickstoff bei 742 mm und 13° C.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1920.

²⁾ Journal für prakt. Chemie 21, 269.

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_5$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 53.46 | 53.33 pCt. |
| H | 6.81 | 6.67 » |
| N | 10.36 | 10.37 » |
| O | — | 29.63 » |

Die Verbindung ist in heissem Wasser sehr leicht, in Aether gar nicht löslich. Von heissem Alkohol sind ungefähr 10 Theile nöthig. Beim Erkalten fällt sie zum grössten Theil wieder aus. Mit starker Salzsäure erwärmt, regenerirt sie Phenylhydrazin. Mit dem Phenylhydrazingemisch auf dem Wasserbade erwärmt, liefert sie das

Phenylgalactosazon.

Die Verbindung ist früher kurz beschrieben. Sie entsteht direct aus der Galactose beim Erhitzen mit dem Hydrazinreagens. Ich habe die Bedingungen für die Darstellung und die Eigenschaften des Körpers von neuem untersucht.

2 g reiner Galactose vom Schmelzpunkt 162° (nach Soxhlet dargestellt) wurden mit 8 g salzsaurem Phenylhydrazin, 12 g krystallisirtem Natriumacetat und 40 g Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa 15 Minuten beginnt die Abscheidung von feinen gelben Nadeln. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden betrug das Gewicht des Niederschlages 1.4 g; nach weiterem $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen des Filtrats wurden noch 1 g desselben Productes erhalten. Die Mutterlauge lieferte kein brauchbares Product mehr. Die Gesamtausbeute beträgt mithin 120 pCt. der angewandten Galactose.

Das Galactosazon ist in heissem Alkohol und Aceton verhältnissmässig leicht, in Aether, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser fast unlöslich. Aus den concentrirten Lösungen krystallisirt es beim Erkalten in gelben Nadeln. Dieselben kommen langsamer und sind viel derber, als die feinen Nadelchen, in welchen das Phenylglucosazon unter denselben Bedingungen krystallisirt.

In heissem Wasser löst es sich sehr wenig und fällt beim Erkalten in gelben Flocken aus.

Dagegen wird es von verdünntem (60 pCt.) Alkohol in der Wärme leichter gelöst als von absolutem Alkohol. Dasselbe ist auch der Fall bei dem isomeren Phenylglucosazon.

Den Schmelzpunkt der Verbindung habe ich früher zu 182° angegeben. C. Scheibler¹⁾ hat später 171° gefunden. Diese Zahl, welche auch in Beilstein's Handbuch übergegangen, ist jedenfalls von der Wahrheit weiter entfernt als die meinige. Ein Präparat, welches aus der concentrirten Lösung von Aceton auf Zusatz von Aether in feinen, gelben, zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadeln

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1731.

krystallisirt war, färbte sich beim raschen Erhitzen erst gegen 188° dunkel und schmolz vollständig bei 193—194° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, in welcher Gasentwicklung stattfand.

Ich bemerke jedoch, dass die Bestimmung des Schmelzpunktes hier nicht so sicher ist, wie bei dem Phenylglucosazon. Die Verbindung zersetzt sich, allerdings sehr langsam, wenig über 180°, bevor sie schmilzt. Erhitzt man nun bei der Schmelzpunktsbestimmung recht vorsichtig und langsam, so findet man denselben niemals constant, sondern in Folge der theilweisen Zersetzung schwankend zwischen 188—191°, manchmal auch noch tiefer.

Die gleiche Erscheinung zeigen das Lactosazon und Maltosazon und endlich sehr viele einfachere Hydrazinderivate; z. B. die Phenylhydrazinbrenztraubensäure. In allen diesen Fällen erhält man nur beim raschen Erhitzen einen constanten Schmelzpunkt. Von Zinkstaub und Essigsäure wird das Phenylgalactosazon in wässrig-alkoholischer Lösung in eine Base verwandelt, welche wohl dem Isoglucosamin entspricht, aber bisher nicht krystallisirt erhalten wurde.

Phenylsorbinazon.

Die Verbindung ist in der ersten Mittheilung flüchtig erwähnt. Zur Darstellung derselben wird 1 Theil Sorbin¹⁾ mit 3 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin, 5 Theilen krystallisirtem Natriumacetat und 10 Theilen Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Phenylsorbinazon scheidet sich zunächst als rothes Oel ab, welches beim Abkühlen sofort krystallinisch erstarrt.

Das rothgefärbte Rohproduct wird mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether ausgelaugt, abfiltrirt und von der rothen Mutterlauge durch Pressen befreit. Das Präparat ist jetzt rein gelb; seine Menge ist gleich dem angewandten Sorbin. Löst man dasselbe in warmem Aceton und fügt zu der concentrirten Lösung Aether, so scheiden sich nach kurzer Zeit äusserst feine gelbe Nadeln ab, welche zu kugligen Aggregaten vereinigt sind. Dieselben wurden nochmals in reinem Aceton gelöst, wieder mit Aether abgeschieden und im Vacuum getrocknet. Die Analyse dieses Productes führt zu der Formel $C_{13}H_{22}N_4O_4$.

1. 0.19 g gaben 0.1105 g Wasser und 0.418 g Kohlensäure.
2. 0.203 g gaben 0.1175 g Wasser und 0.4465 g Kohlensäure.
0.2115 g gaben 28.3 cc Stickstoff bei 756.5 mm und 15° C.

¹⁾ Eine beträchtliche Menge der seltenen Zuckerart wurde mir von Hrn. Prof. Fround in Lemberg zum Geschenk gemacht. Ich benutze gerne diese Gelegenheit, demselben dafür herzlichen Dank zu sagen.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{18}H_{27}N_4O_4$ |
|---|----------|-------|-------------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 60.00 | 59.99 | 60.33 pCt. |
| H | 6.47 | 6.45 | 6.14 » |
| N | 15.59 | — | 15.65 » |
| O | — | — | 17.88 » |

Die Zusammensetzung des Sorbins war bisher keineswegs sicher festgestellt; denn die von Pelouze¹⁾ erhaltenen analytischen Zahlen lassen die Wahl zwischen allen Formeln $C_nH_{2n}O_n$. Ich habe deshalb mit besonderer Sorgfalt die Zusammensetzung des Phenylsorbinazons ermittelt, weil dasselbe das einzige krystallisirte Derivat dieser Zuckerart ist. Mehrere Analysen der Hydrazinverbindung, welche durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt war, ergaben einen Kohlenstoffgehalt, der $1-1\frac{1}{2}$ pCt. unter der oben berechneten Menge blieb, und es war deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Sorbin nicht die Formel $C_6H_{12}O_6$, sondern eine kohlenstoffärmere Verbindung sei, wie es neuerdings von Kiliari²⁾ für die Arabinose nachgewiesen wurde. Durch die Analyse des sorgfältig gereinigten Sorbinazons habe ich indessen die Ueberzeugung gewonnen, dass das Sorbin selbst die Formel $C_6H_{12}O_6$ besitzt und mithin als wahre Zuckerart der Glucose-Reihe zu betrachten ist.

Die Verbindung sintert gegen 162° und schmilzt vollständig bei 164° ohne Gasentwicklung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

In heissem Wasser ist sie nur wenig mit gelber Farbe löslich und scheidet sich beim Erkalten als gelbe Gallerte ab. In Aether, Benzol und Chloroform ist sie fast unlöslich; dagegen wird sie von heissem Alkohol und Aceton ziemlich leicht mit rein gelber Farbe gelöst. Sie ist hierdurch, sowie durch den weit niedrigeren Schmelzpunkt leicht von dem isomeren Glucosazon und Galactosazon zu unterscheiden.

Aus der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in äusserst feinen mikroskopischen Nadeln, welche zu kugligen Aggregaten vereinigt sind. In derselben Form scheidet sie sich aus der Lösung in Aceton auf Zusatz von Aether ab.

Sie reducirt ebenfalls alkalische Kupferlösung in der Hitze sehr stark.

Phenyllactosazon.

Darstellung, Analyse und Schmelzpunkt der Verbindung sind früher angegeben. Sie unterscheidet sich von den drei vorhergehenden Azonen durch die grössere Löslichkeit in heissem Wasser, woraus sie am

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 83, 47.

²⁾ Diese Berichte XX, 339.

besten umkrystallisirt wird. Sie löst sich in 80—90 Theilen kochendem Wasser; beim Erkalten scheidet sie sich daraus als gelbe körnig krystallinische Masse ab, welche unter dem Mikroskop als kugelförmige Aggregate von feinen kurzen Prismen erscheint. Von heissem Alkohol wird sie etwas leichter gelöst als von Wasser und scheidet sich aus dieser Lösung sehr langsam ab.

In Aether, Benzol, Chloroform ist sie unlöslich. Am leichtesten wird sie von heissem Eisessig aufgenommen; diese Lösung färbt sich bei bald roth bis braun.

Bei der Darstellung des Phenyllactosazons entsteht in kleiner Menge ein anderes Product, welches in heissem Wasser fast unlöslich ist und beim Umkrystallisiren des Rohproductes zurückbleibt.

Dasselbe ist das Anhydrid des Phenyllactosazons und kann aus dem letzteren leicht in folgender Weise erhalten werden:

10 g Phenyllactosazon werden in 1 Liter heissem Wasser gelöst, dann 1 g verdünnte Schwefelsäure (von 20 pCt.) hinzugesetzt und auf dem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden erhitzt. Dabei scheidet sich das Phenyllactosazonanhydrid in schönen gelben Nadeln ab. Wendet man erheblich mehr Schwefelsäure an, als oben angegeben, so entsteht das Anhydrid entweder gar nicht oder nur in verschwindend kleiner Menge. Die überflüssige Säure zerstört nämlich das Lactosazon unter Abspaltung von Phenylhydrazin; gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth. Es ist aus diesem Grunde nicht möglich, das Lactosazon durch Säuren in ähnlicher Weise zu zerlegen wie den Milchzucker selber. Ich habe den Versuch öfters wiederholt in der Erwartung, aus dem Lactosazon entweder Glucosazon oder Galactosazon zu gewinnen und dadurch Aufschluss zu erhalten, wie Dextrose und Galactose in dem Milchzucker mit einander verbunden sind. Das Anhydrid wurde aus heissem verdünnten (60 pCt.) Alkohol umkrystallisirt. Es bildet schöne gelbe Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_{24}H_{30}N_4O_8$ besitzen. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

0.164 gaben 0.092 Wasser und 0.3442 Kohlensäure.

0.1193 gaben 11.5 Ct. Stickstoff bei 755 mm und 18° C.

| | Gefunden | Ber. für $C_{24}H_{30}N_4O_8$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 57.2 | 57.37 pCt. |
| H | 6.25 | 5.98 „ |
| N | 11.06 | 11.15 „ |
| O | — | 25.5 „ |

Das Anhydrid ist in Wasser, Aether und Benzol nahezu unlöslich. In heissem, absolutem Alkohol ist es verhältnissmässig leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen, gelben, biegsamen Nadeln. Dieselben schmelzen beim raschen Erhitzen zwischen 223 — 224° (uncorr.) und zersetzen sich dabei unter lebhafter Gasentwicklung. In verdünntem Alkohol gelöst, reducirt es alkalische Kupferlösung in der Wärme

recht stark. Aus dem Phenylmaltosazon¹⁾ habe ich auf demselben Wege kein schwer lösliches Product erhalten.

Zum Schluss gebe ich eine kurze Uebersicht der 5 bekannten Azone, welche ihre Unterscheidung und ihre Benutzung für die Erkennung der betreffenden Zuckerarten erleichtern soll.

1. Azone von der Formel $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

Sie sind in heissem Wasser sehr schwer löslich, in Aether, Chloroform und Benzol fast unlöslich, am leichtesten werden sie von heissem Eisessig aufgenommen: aber diese Lösung färbt sich bald dunkel, so dass der Eisessig zum Umkrystallisiren wenig geeignet ist.

a) Phenylglucosazon. Dasselbe entsteht aus Dextrose und Lävulose, ferner aus dem Dextrose-Phenylhydrazin endlich aus dem Glucosamin²⁾ und Isoglucosamin³⁾. Es schmilzt in reinem Zustande bei $204-205^{\circ}$ (uncorr.) unter Gasentwicklung. In heissem, absolutem Alkohol ist es schwer löslich, leichter wird es von heissem, verdünntem Alkohol (60 pCt.) aufgenommen und krystallisirt daraus in feinen, gelben mit blossen Auge leicht erkenntlichen Nadelchen.

b) Phenylgalactosazon wurde bisher aus der Galactose und dem Galactose-Phenylhydrazin gewonnen. Es ist in heissem, absolutem Alkohol etwas leichter löslich als das vorhergehende und krystallisirt daraus in gelben, ziemlich kompakten Nadeln. Beim raschen Erhitzen färbt es sich gegen 188° dunkel und schmilzt vollständig bei $193-194^{\circ}$ unter Gasentwicklung.

c) Phenylsorbinazon wurde bisher nur aus Sorbin gewonnen. In heissem, absolutem Alkohol und Aceton ist es erheblich leichter löslich als die vorhergehenden. Aus der concentrirten, alkoholischen Lösung scheidet es sich in der Kälte langsam in eigenthümlichen, kugligen Aggregaten ab, welche unter dem Mikroskop als äusserst feine, biegsame Nadelchen erscheinen. Die reine Verbindung sintert gegen 162° zusammen und schmilzt vollständig bei 164° ohne Gasentwicklung.

2. Azone von der Formel $C_{24}H_{32}N_4O_9$.

Sie sind in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich, in Aether, Benzol, Chloroform fast unlöslich, in heissem Eisessig leicht löslich.

a) Phenylactosazon schmilzt bei 200° unter Gasentwicklung und löst sich vollständig in 80—90 Theilen heissem Wasser. Beim

¹⁾ a. u. O.

²⁾ Tiemann, Diese Berichte XIX, 50.

³⁾ Fischer, Diese Berichte XIX, 1923.

Erkalten scheidet es sich als gelbe, körnig-krystallinische Masse ab, welche unter dem Mikroskop als feine, kurze, zu kugligen Aggregaten vereinigte Prismen erscheint.

Durch sehr verdünnte Schwefelsäure wird es in das Anhydrid $C_{21}H_{30}N_4O_8$ verwandelt, welches auch in heissem Wasser fast unlöslich ist und bei 223—224° unter Gasentwicklung schmilzt.

b) Phenylmaltosazon löst sich in ungefähr 75 Theilen kochendem Wasser; in heissem Alkohol ist es etwas leichter löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt es leicht in schön gelben mit blossen Auge kenntlichen Nadeln, welche nicht wie bei dem Lactosazon zu Aggregaten vereinigt sind und dadurch leicht von jenem unterschieden werden können. Der früher angegebene Schmelzpunkt 190—191° ist nicht richtig. Erhitzt man die aus Wasser krystallisirte Verbindung im Capillarrohr rasch, so schmilzt sie erst bei 206° vollständig zu einer dunklen Flüssigkeit, welche sich sofort unter starker Gasentwicklung zersetzt.

Beim langsamen Erwärmen wird die Beobachtung des Schmelzpunktes sehr unsicher, schon bei 190—193° färbt sich dann die Substanz dunkel, sintert zusammen und schmilzt schliesslich unter völliger Zersetzung.

Mannitose.

Schon in der ersten Mittheilung habe ich die Absicht geäussert, die von Gorup-Besanez durch Oxydation des Mannits erhaltene Zuckerart mit Phenylhydrazin zu prüfen. Inzwischen hat F. W. Dafert¹⁾ seine schönen Versuche über die Oxydation des Mannits ausführlich beschrieben. Derselbe kommt zu dem Schluss, dass die Mannitose identisch sei mit der Lävulose. Er hat ferner unter den Oxydationsproducten des Mannits noch ein zweites Product beobachtet, welches ebenfalls Fehling'sche Lösung reducirt, dessen Isolirung ihm aber nicht gelungen ist. Ohne die Tragweite der Dafert'schen Versuche irgendwie bezweifeln zu wollen, habe ich es doch nicht für überflüssig gehalten, dieselben mit Hilfe von Phenylhydrazin zu prüfen, weil das Glucosazon das einzige gut krystallisirte Derivat der Lävulose ist. Meine Beobachtungen stehen mit den Schlussfolgerungen von Dafert in völligem Einklang.

Der Mannit liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure zwei Producte, welche mit Phenylhydrazin schwer lösliche Verbindungen bilden. Die eine derselben ist Phenylglucosazon. Seine Bildung bestätigt die Behauptung von Dafert, dass die Mannitose identisch mit Lävulose sei. Das zweite Hydrazinderivat hat die Zusammen-

¹⁾ Dafert, vorläufige Mittheilung, diese Berichte XVII, 227, und ausführlich: Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie, 1884.

setzung $C_{12}H_{18}N_2O_5$, ist mithin kein Azon, sondern wahrscheinlich das Hydrazinderivat einer neuen Verbindung $C_6H_{12}O_6$.

10 g Mannit wurden nach der Vorschrift von Dafert mit 66 ccm Wasser auf 33 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.41 8 Stunden lang auf 42° erwärmt, dann die Lösung zur Zerstörung der salpetrigen Säure mit wenig Harnstoff versetzt und unter Abkühlen mit Natronlauge genau neutralisirt. Jetzt wurde eine lauwarme Lösung von 10 g salzsaurem Phenylhydrazin und 15 g Natriumacetat in 80 g Wasser zugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich eine reichliche Menge eines schwach gelben krystallinischen Niederschlages ab. Derselbe wurde nach einer halben Stunde abfiltrirt. Er ist die oben erwähnte Verbindung $C_{12}H_{18}N_2O_5$.

Das Filtrat gab beim Erhitzen auf dem Wasserbade im Laufe von einer Stunde eine reichliche Menge von Phenylglucosazon, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 204° schmolz und folgende analytische Zahlen gab:

| | | | |
|--------------|-------------------|-----|-------------------------------|
| 0.1098 gaben | 0.243 Kohlensäure | und | 0.063 Wasser. |
| | Gefunden | | Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$ |
| | C 60.35 | | 60.33 pCt. |
| | H 6.39 | | 6.14 » |

Die Verbindung $C_{12}H_{18}N_2O_5$ wurde zunächst aus heissem Wasser, dann aus heissem verdünntem Alkohol (60 pCt.) umkrystallisirt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

| | | | |
|--------------|----------------------|-----|-------------------------------|
| 0.2395 gaben | 0.147 Wasser | und | 0.4655 Kohlensäure. |
| 0.2325 gaben | 20.18 ccm Stickstoff | bei | 14° C. und 760 mm. |
| | Gefunden | | Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_5$ |
| | C 53.00 | | 53.33 pCt. |
| | H 6.83 | | 6.67 » |
| | N 10.21 | | 10.37 » |
| | O | | 29.63 » |

Der Körper bildet feine glänzende, fast farblose, eigentümlich geformte Blättchen, welche bei 188° unter Zersetzung schmelzen. Er ist heissem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich in der Kälte grösstentheils wieder ab. In heissem absolutem Alkohol und in Aceton ist er recht schwer löslich; viel leichter wird er von verdünntem Alkohol aufgenommen. In concentrirter Salpetersäure löst er sich; beim Erwärmen bräunt sich die Flüssigkeit und beim Abkühlen krystallisirt salzsaures Phenylhydrazin. Die Verbindung ist isomer mit dem Dextrosephenylhydrazin, unterscheidet sich aber davon durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser. Sie scheint das Derivat eines Körpers $C_6H_{12}O_6$ zu sein, welcher aber kaum den gewöhnlichen Zuckerarten dieser Formel entsprechend constituirt sein wird.

Wie die vorstehenden Versuche von neuem zeigen, bildet das Phenylhydrazin ein bequemes Mittel zur Isolirung und Erkennung

von Producten, deren Abscheidung nach den älteren Methoden äusserst mühsam oder geradezu unmöglich ist. Es liegt nahe, ein solches Hilfsmittel auszubeuten für die Untersuchung der Oxydationsproducte anderer mehrwerthiger Alkohole. Ich habe mich zu dem Zwecke mit Hrn. Dr. Tafel vereinigt. Als erstes Resultat der gemeinsamen Arbeit kann ich mittheilen, dass das Glycerin, der Erythrit und Dulcit bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure stark reducirende Lösungen liefern, aus welchen mit Hülfe von Phenylhydrazin schwer lösliche, schön krystallisirende Producte isolirt werden können. Wir werden über diese Versuche in nächster Zeit weitere Mittheilung machen.

Unter dem Namen Zuckerarten stellt man noch heutzutage eine Reihe von Verbindungen der Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammen, welche süss schmecken, aber in ihrem Verhalten die grösste Verschiedenheit zeigen. In den kleineren Lehrbüchern¹⁾ findet man an der Seite des Traubenzuckers den Inosit und die Dambose aufgeführt. Das Handbuch von Beilstein bringt unter derselben Rubrik noch den Scyllit und 8 andere Verbindungen, deren Individualität zweifelhaft ist. Eine brauchbare Definition des Begriffes Zucker ist den Chemikern bisher nicht geläufig. Für den Fachmann mag das ziemlich gleichgültig sein, aber für die Zwecke des Unterrichts ist es hinderlich und für alle der organischen Chemie ferner stehenden Forscher bringt diese Zusammenstellung manchen Irrthum mit sich.

Die wahren Zuckerarten, welche mit der Dextrose in Parallele gestellt werden können, sind Aldehyd- und Ketonalkohole. Sie reduciren die Fehling'sche Lösung und liefern mit Phenylhydrazin die Azone. Ich schlage deshalb vor, zu den Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$ nur diejenigen Substanzen zu rechnen, welche die erwähnten beiden Reactionen zeigen. Es gehören dahin unzweifelhaft Dextrose, Lävulose, Galactose und Sorbin. Für die Arabinose ist vor kurzem durch Kilians nachgewiesen, dass sie nicht 6 sondern 5 Kohlenstoffatome enthält. Bezüglich des Inosits habe ich schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass er nicht zu den Zuckerarten gehöre, weil er weder alkalische Kupferlösung reducirt noch sich mit Phenylhydrazin verbindet. Durch die interessante Arbeit von Maquenne²⁾ wissen wir jetzt, dass der Inosit ein Abkömmling des Benzols ist.

Die Dambose gehört allem Anscheine nach auch in die aromatische Reihe; jedenfalls hat sie ausser der Formel mit dem Traubenzucker nichts gemein. Dasselbe gilt von dem Scyllit.

¹⁾ Vergl. Fittig, Grundriss der organischen Chemie, XI. Aufl., 1886 und V. von Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, IV. Aufl., 1885.

²⁾ Compt. rend. 1887, CIV, 297.

Die sieben anderen Verbindungen, welche im Handbuch von Beilstein aufgeführt sind, reduciren die alkalische Kupferlösung.

Die Mannitose fällt als identisch mit Lävulose in Zukunft weg.

Die übrigen sechs werden wohl mit wenigen Ausnahmen dasselbe Schicksal erfahren.

Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ verhalten sich verschieden gegen alkalische Kupferlösung und Phenylhydrazin. Rohrzucker ist indifferent. Milchzucker und Maltose reduciren und liefern Hydrazinderivate. Diese Verschiedenheit lässt auf eine wesentlich verschiedene Constitutionen schliessen. Milchzucker und Maltose enthalten offenbar noch einmal die Gruppe-CO-CHOH, während im Rohrzucker diese Atomgruppe der beiden Componenten durch die Anhydridbildung verändert ist.

In diese Klasse sind alle Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11}$ aufzunehmen, welche durch verdünnte Säuren in wahre Zuckerarten der Formel $C_6H_{12}O_6$ verwandelt werden, mithin als Anhydride der letzteren zu betrachten sind.

Bei der Ausführung dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dr. Rahnenführer auf's eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

177. J. H. Ziegler und M. Looser: Ueber die Tartrazine, eine neue Klasse von Farbstoffen.

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

Die von E. Fischer zuerst eingehend studirte Klasse der Hydrazinverbindungen hat ihre erste industrielle Bedeutung durch die technische Darstellung des Antipyrins von L. Knorr durch die Höchster Farwerke im Jahre 1883 erhalten. Für die Farbentechnik ist jene Körperklasse circa 1 Jahr später von dem einen von uns [Z] durch Darstellung ihrer Verbindungen mit der kurz vorher von Kekulé als Dioxyweinsäure näher charakterisirten Carboxytartronsäure und durch Ausarbeitung seiner Methode zu einem technischen Verfahren in den Laboratorien der Bindschedler'schen Fabrik für chemische Industrie in Basel nutzbar gemacht und in Deutschland von der badischen Anilin- und Sodafabrik (D. P. 34294) im Juni 1885 geschützt worden.

Nachdem wir in der Absicht, in diesen Berichten eine Mittheilung über diesen Gegenstand zu machen, die wissenschaftliche Bearbeitung

desselben schon vor einiger Zeit gemeinschaftlich in die Hand genommen haben, hat dieselbe leider aus verschiedenen Gründen in letzter Zeit eine Verzögerung erlitten. Die Publication von Tafel¹⁾ in dem letzten Heft dieser Berichte veranlasst uns aber, die bisherigen Beobachtungen mitzuthemen, um eine Collision zu vermeiden und uns die ungestörte Weiterarbeit auf diesem Gebiete zu sichern.

Was die Nomenclatur der zu beschreibenden Körper anbeht, so legen wir derselben die von L. Knorr²⁾ eingeführte Bezeichnung zu Grunde.

Monophenylzindioxyweinsäure.

Diese Verbindung entsteht durch Vereinigung von 1 Molekül Dioxyweinsäure mit 1 Molekül Phenylhydrazinchlorhydrat in salzsaurer Lösung. 10 g $C_6H_5N_2H_3HCl$ werden in 300 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 20 g dioxyweinsaurem Natron in 60 ccm Salzsäure (18 pCt.) bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird der gebildete hellgelbe Niederschlag, der aus kleinen federförmigen Nadeln besteht, filtrirt. Die Ausbeute an exsiccatorrockener Substanz beträgt 95 pCt. der Theorie. Bei Ausgang von reinen Rohmaterialien ist sie sofort rein, wie aus beistehender Analyse eines so dargestellten Productes hervorgeht.

I. 0.3455 g Substanz gaben 0.0116 g Wasser und 0.6440 g Kohlensäure.

II. 0.1508 g Substanz gaben 15.6 ccm Stickstoff bei 15° Temperatur und 719.5 Barometer.

| | Ber. für $C_{10}H_8N_2O_5$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 50.85 | 50.83 pCt. |
| H | 3.39 | 3.36 » |
| N | 11.87 | 11.46 » |

Die Monophenylzindioxyweinsäure schmilzt unter schon früher beginnender Zersetzung vollständig bei 218°. Sie ist in Wasser in der Kälte beinahe unlöslich, auch in der Wärme wenig löslich, ebenso sehr schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht dagegen in heissem Alkohol und Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit brauner Farbe und fällt beim Eingiessen in Wasser wieder unverändert aus.

Mit Ferrichlorid giebt sie in wässriger Lösung auch in Spuren eine charakteristische rothe Färbung, Chlorkalk erzeugt einen braunen Niederschlag.

Die Verbindung zeigt zum Unterschied von der Dioxyweinsäure, welche sich in angesäuerter wässriger Lösung schon bei circa 55°

¹⁾ Diese Berichte XX, 244.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2036.

zersetzt, eine bemerkenswerthe Beständigkeit, da sie sich erst bei längerem Kochen in wässriger oder salzsaurer Lösung verändert. Im zweiten Falle enthält die Lösung beträchtliche Mengen Phenylhydrazin. Die gleiche Spaltung erleidet die Substanz beim Kochen mit Alkalien, wobei sich auch ein Isonitrilgeruch bemerkbar macht. Da die Monophenylizindioxyweinsäure noch eine Ketongruppe hat, so lässt sie sich beim Erwärmen nach Belieben mit primären oder secundären Hydrazinen weiter condensiren, so dass man combinirte Producte erhalten kann. In der Kälte findet eine weitere Condensation nicht statt und bleibt die Verbindung der Dioxyweinsäure mit primären Hydrazinen auch bei Anwesenheit eines Ueberschusses von letzteren beim Monoproduct stehen.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam wird Anilin abgespalten und eine Amidosäure gebildet, welche eine Oxyasparapinsäure sein dürfte. Von den Salzen haben wir die Folgenden dargestellt.

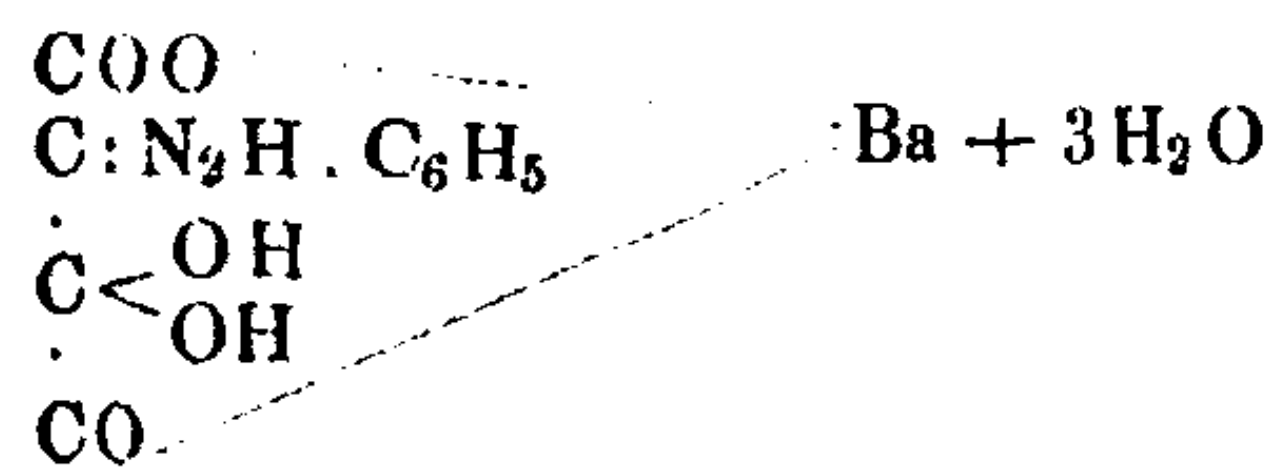
Silbersalz. Durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat orangegelber Niederschlag, am Lichte olivengrün.

0.2860 g gaben 0.1360 g Silber.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Ag | 48.00 | 47.55 pCt. |

Natriumsalz. Lösen der Substanz in Natronhydrat und Fällen mit Alkohol, gelbliche Blättchen.

Baryumsalz. Durch Fällung des Ammoniaksalzes mit BaCl_2 . Gelber Niederschlag, in kaltem Wasser wenig löslich, dagegen löslich in heissem, wobei dasselbe eine Veränderung zu erleiden scheint. Eine Probe 2 Tage im Exsiccator getrocknet gab Zahlen, welche auf die Formel:



stimmen.

0.1460 g gaben 0.04545 Baryum.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Ba | 30.93 | 31.13 pCt. |

Diphenylizindioxyweinsäure.

Dieses Product gewinnt man beim Erwärmen von 1 Molekül Monophenylizindioxyweinsäure mit 1 Molekül Phenylhydrazinchlorhydrat oder direct aus Dioxyweinsäure mit 2 Molekülen Hydrazin. 50 g dioxyweinsauren Natron werden in 100 ccm Wasser und 100 ccm Salzsäure gelöst, und eine filtrirte Lösung von 100 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 500 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zugefügt, wobei das

hellgelbe Monocondensationsproduct krystallinisch ausfällt. Beim zunehmigen Erwärmen auf dem Wasserbad gesteht die Flüssigkeit zu einem orangegelben dickflüssigen Brei des flockigen Dicondensationsproductes. Die Reaction ist nach circa $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen beendigt und die Mutterlauge fließt beim Absaugen wasserhell ab. Ausbente der bei 90° getrockneten Substanz $70 \text{ g} = 96 \text{ pCt.}$ der theoretischen.

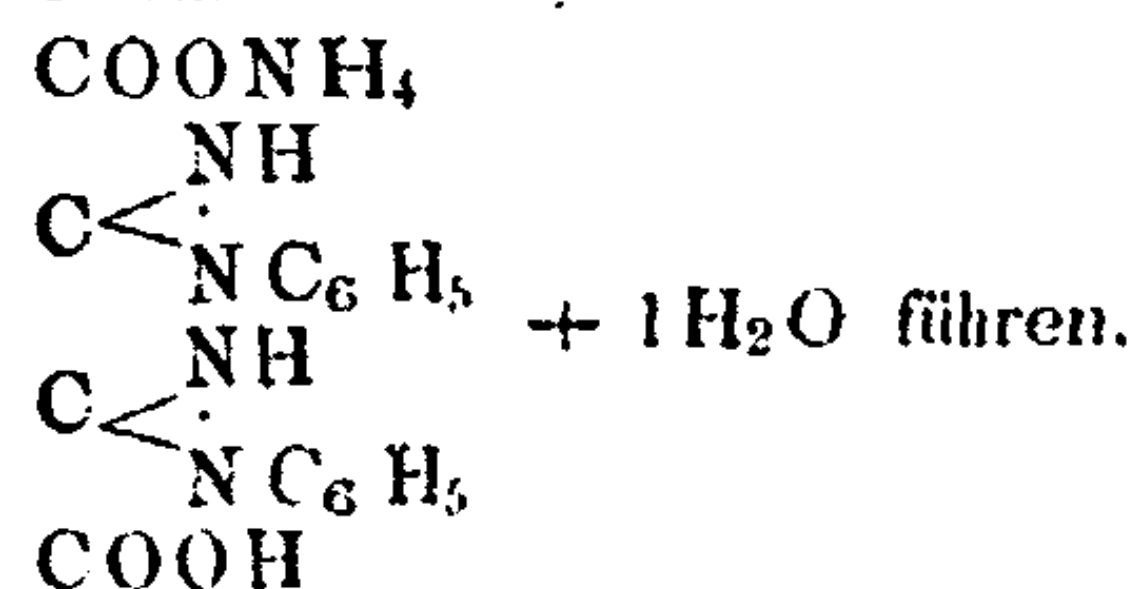
Die Substanz bildet ein orangegelbes Pulver, das in Wasser sehr schwer, in warmem Alkohol und Eisessig leicht löslich ist. Ein aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirtes Product wurde zur Analyse benutzt.

- I. 0.1893 g Substanz gaben 0.0738 g Wasser und 0.4014 g Kohlensäure.
 II. 0.2351 g Substanz gaben 0.0970 g Wasser und 0.5035 g Kohlensäure.
 III. 0.2510 g Substanz lieferten 37.2 ccm Stickstoff bei 15° Temperatur und 728 mm Barometer.

| | Berechnet | Gefunden | | | pCt. |
|---|-----------|----------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | |
| C | 58.59 | 58.22 | 58.40 | — | |
| H | 4.29 | 4.43 | 4.59 | — | ' |
| N | 17.18 | — | — | 16.65 | ' |

Beim Erhitzen schmilzt die Substanz nach vorausgehender Zersetzung über 200° . Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche neutrale und schwer lösliche saure Salze, in welchem Verhalten sie an die Bernsteinsäure erinnert¹⁾.

Ammoniaksalz. Uebergießt man die Diphenylzindioxyweinsäure mit wässrigem Ammoniak, saugt die Lösung rasch von einem allfälligen Rückstand ab und versetzt sofort mit einem Ueberschuss von Alkohol, so scheiden sich aus der beinahe farblosen Lösung hellgelbe Blättchen des neutralen Salzes aus. Dieses ist ziemlich unbeständig und geht schon beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Ammoniak theilweise in das tiefgelb gefärbte saure Salz über. Das letztere bildet sich auch leicht in Lösung, besonders beim Erwärmen und scheidet sich daraus in schwerlöslichen ziegelrothen Nadelchen ab. Ein über Chlorcalcium getrocknetes Präparat gab Zahlen, welche auf die Formel:



- I. 0.2458 g Substanz gaben 0.1061 g Wasser und 0.4779 g Kohlensäure.
 II. 0.2213 g Substanz gaben 37.6 ccm Stickstoff bei 11° Temperatur und 730 mm Barometer.

¹⁾ Rammeisberg, J. 1855, 467.

| Ber. für $C_{16}H_{19}N_5O_5$ | Gefunden | | pCt. |
|-------------------------------|----------|-------|------|
| | I. | II. | |
| C 53.19 | 53.01 | — | » |
| H 5.26 | 4.82 | — | » |
| N 19.39 | — | 19.46 | » |

Mit Zinkstaub destillirt liefert es die Pyrrolreaction.

Natronsalz. Dasselbe verhält sich dem Ammoniaksalz analog. Das leicht lösliche neutrale Salz krystallisirt in leicht citronengelben Blättchen, das schwerlösliche saure in kleinen ziegelrothen Nadeln.

Baryumsalz. Wurde durch doppelte Umsetzung des neutralen Ammoniaksalzes mit Chlorbaryumlösung dargestellt.

I. 0.2828 g gaben 0.07244 g Baryum.

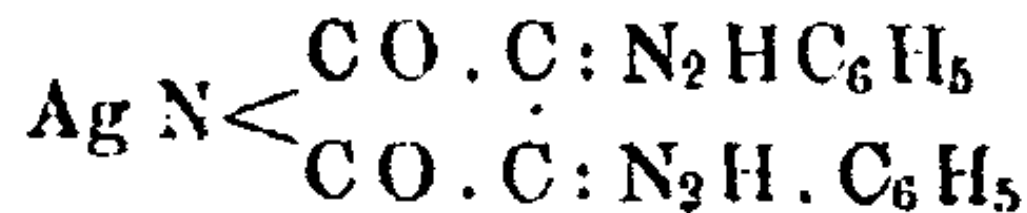
II. 0.3099 g gaben 0.07920 g Baryum.

Berechnet für

| | | | |
|--|-------------------------|----------|-------|
| COO | Ba + 4 H ₂ O | Gefunden | |
| C: N ₂ HC ₆ H ₅ | | I. | II. |
| C: N ₂ HC ₆ H ₅ | | 25.62 | 25.50 |
| COO | | | |
| Ba | 25.70 | | |

Das Bleisalz und Thonerdesalz bilden schöne gelbe Niederschläge, von denen das letztere in Essigsäure löslich ist.

Imidsilber. Wird das saure Ammoniaksalz in viel heissem Wasser gelöst und mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt, so fällt ein ziegelrothes Präcipitat, das am Lichte eine prachtvolle zinnoberothe Farbe annimmt. Bis zur Gewichtconstanz über Schwefelsäure getrocknet führte eine Silberbestimmung zu der Formel:



I. 0.1861 g Substanz gaben 0.0484 Silber.

II. 0.3957 g Substanz gaben 0.1029 Silber.

| Berechnet | Gefunden | | pCt. |
|-----------|----------|-------|------|
| | I. | II. | |
| Ag 26.08 | 26.01 | 26.00 | |

Wir sind damit beschäftigt, aus dieser Verbindung mit Jod das Imid und durch Einwirkung von Jodäthyl die Aethylbase darzustellen, über welche Versuche, sowie über die Reduction der so gewonnenen Producte wir später zu berichten gedenken.

Was die Reduction der Diphenylzindioxyweinsäure anbetrifft, so ist dieselbe von dem einen von uns schon im Juni 1885 mittelst Natriamalgam in wässriger Lösung ausgeführt worden. Dabei wurde Anilin constatirt und eine Amidosäure, welche als Diamidobernsteinsäure angesprochen wurde. Die vor Kurzem gemeinschaftlich in dieser Richtung wieder aufgenommenen Versuche haben wir eingestellt, da inzwischen Tafel hierüber berichtet hat.

Monoacetylanhydrid.

Erwärmt man die Diphenylizindioxyweinsäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, bis das gelbe Product vollständig in die rothe Lösung gegangen ist und verdünnt hierauf mit Alkohol, so krystallisiren beim Erkalten prächtige, rothe, glänzende Nadeln aus, die in kaltem Alkohol beinahe unlöslich sind und nach längerem Waschen damit im reinen Zustand gewonnen werden.

Die Analysen eines zweimal aus Essigsäure umkrystallisirten Präparates führten zu der Formel des einmal acetylrten Anhydrides.

I. 0.2792 g Substanz gaben Wasser und 0.6240 g Kohlensäure.

II. 0.3118 g Substanz gaben 47.2 ccm Stickstoff bei 15° Temperatur und 733 mm Barometer.

III. 0.2934 g Substanz gaben 43.2 ccm Stickstoff bei 14° Temperatur und 734 mm Barometer.

| Bor. für $C_{18}H_{12}N_4O_4$ | | Gefunden | | | |
|-------------------------------|-------|----------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | |
| C | 61.71 | 60.96 | — | — | pCt. |
| H | 4.00 | — | — | — | » |
| N | 16.00 | — | 16.69 | 16.48 | » |

Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, nur in Eisessig oder in Essigsäureanhydrid löst es sich leicht; ebenso in concentrirter Schwefelsäure, welche ihn auf Wasserzusatz wieder unverändert ausfallen lässt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 234°. Es wird auch bei längerem Kochen der Diphenylizindioxyweinsäure mit Eisessig erhalten. Von einem so erhaltenen Product haben wir eine Stickstoffbestimmung gemacht:

0.2568 g Substanz gaben 37.6 ccm Stickstoff bei 16° Temperatur und 717 mm Barometer.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 16.00 | 16.08 pCt. |

Bromirung.

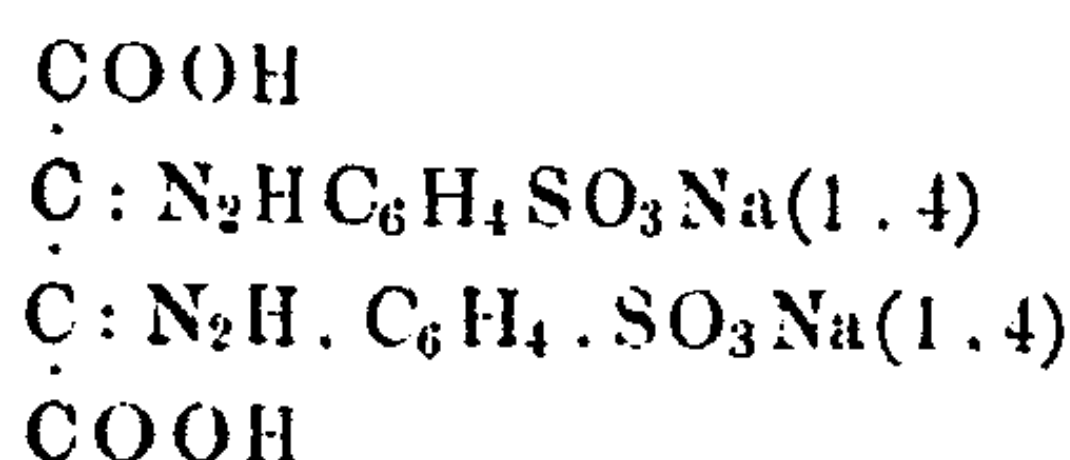
Bei der Behandlung des Condensationsproductes aus Dioxyweinsäure und Phenylhydrazin mit Brom haben wir in wässriger Lösung des Alkalisalzes und aus der alkoholischen der freien Säure schöne, rothe Körper bekommen, die noch in Untersuchung sind.

Sulfosäuren.

Taucht man das Dicondensationsproduct in rauchende Schwefelsäure ein, so löst es sich mit carminrother Farbe darin auf und es entstehen Sulfosäuren, die wir jedoch nicht besonders charakterisirt haben. Der einfachere Weg, zu denselben zu gelangen, nimmt seinen Ausgang von den Phenylhydrazinsulfosäuren. Auch hier bilden sich in der Kälte lediglich die Monocondensationsproducte, während in der Wärme sich die Condensation auch auf die zweite Ketongruppe erstreckt.

Das Monocondensationsproduct scheidet sich beim Vermengen der molecularen Mengen von phenylhydrazinsulfosaurem Natron in wässriger und von dioxyweinsaurem Natron in salzsaurer Lösung nach längerem Stehen in mikrokrySTALLINISCHEN, hellgelben Nadeln aus. Schneller lässt es sich durch Zusatz von Alkohol, in dem es sehr wenig löslich ist, abcheiden. Die Verbindung ist in reinem Wasser leicht löslich und bildet das Natronsalz der Sulfosäure. Durch Salzsäure kann die freie Säure nicht abgetrennt werden.

Zur Darstellung des Dicondensationsproductes löst man am Besten 10 g reine Phenylhydrazinsulfosäure in 40 ccm Wasser und der nöthigen Menge verdünnter Natronlauge und giesst die klare Lösung in eine solche von 5 g dioxyweinsaurem Natron in 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure. Es scheidet sich erst ein Theil des Monoproductes mit überschüssiger Hydrazinsulfosäure in feiner Vertheilung aus, welche aber beim Erwärmen wieder klar in Lösung gehen. Diese wird dabei dunkelgelb und scheidet rasch einen prächtig orange gefärbten Brei von Tartrazin aus. Nach dem Absaugen der Mutterlauge, Waschen und Trocknen auf dem Wasserbad stellt es ein schönes, orangegelbes Pulver dar, das sich in Wasser leicht löst, in Alkohol aber unlöslich ist. Die Ausbeute beträgt 11.4 g gleich 97.4 pCt. der Theorie. Es besitzt die Formel:



Dasselbe wird unter dem Namen Tartrazin seit circa 2 Jahren durch die Bindschedler'sche Fabrik in Basel und die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen in den Handel gebracht und findet als geschätzter Wollenfarbstoff Verwendung. Es färbt die Faser schön gelb und zeichnet sich durch seine Lichtbeständigkeit aus. Die Diphenylizindioxyweinsäure hat bis jetzt wegen ihrer grossen Schwerlöslichkeit in saurem Bade keine technische Verwendung gefunden. Was die Homologen betrifft, die wir vom Toly-, Xyly-, Cumidyl-, α - und β -Naphthylhydrazin, deren Sulfosäuren etc. dargestellt haben, so gilt bezüglich der Farbe hier im Allgemeinen, dass mit steigendem Moleculargewicht die Nuance einen etwas röthlicheren Stich bekommt, ohne jedoch wesentlich verändert zu werden; nur die Derivate des α -Naphthylhydrazin liefern orangerothe Farbstoffe.

Während die Dihydrazindioxyweinsäuren und unter diesen besonders auch die aus verschiedenen Hydrazinen combinirten Producte einen ausgeprägten Farbstoffcharakter besitzen, haben die Monohydrazindioxyweinsäuren nur eine geringe Affinität zur Faser.

178. J. H. Ziegler und M. Locher: Ueber die Condensationsprodukte der secundären Hydrazine mit Dioxyweinsäure.

(Eingegangen am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Bei dem Studium der Hydrazinderivate der Dioxyweinsäure haben wir unsere Arbeit auch auf diejenigen der secundären Hydrazine ausgedehnt. Obgleich auch diese Untersuchungen noch keinen vollständigen Abschluss gefunden haben, so wollen wir doch die gewonnenen Resultate hier kurz zusammenstellen.

Als Ausgangsmaterial diente uns das am bequemsten rein zu beschaffende Diphenylhydrazinchlorhydrat.

Mono condensationsproduct.

Mehrere Versuche, dasselbe darzustellen, haben bis jetzt zu keinem ganz befriedigenden Resultate geführt. 30 g dioxyweinsaures Natron wurden in 120 cc Salzsäure (18 pCt.) und 200 cc Wasser gelöst und langsam mit einer Lösung von nur 10 g salzsaurem Diphenylhydrazin in 1 L Wasser bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Nach 2tägigem Stehen wurde der gebildete bräunliche Niederschlag filtrirt. Er erwies sich als aus zwei Körpern bestehend, einem in Alkohol leicht löslichen und einem nur in der Wärme löslichen. Der letztere wurde als das Dicondensationsproduct identificirt, während der erstere wegen seiner grossen Löslichkeit in Alkohol und seiner leichten Zersetzlichkeit nicht charakterisirt werden konnte. Um ihn krystallisirt zu erhalten, lösten wir den bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Niederschlag kalt in Benzol. Durch fractionirte Fällung mit Ligroin, wobei zuerst schmutzig grünblaue Niederschläge resultirten, gelang es schliesslich, aus dieser Lösung ein gelbes mikrokrySTALLINISCHES Präcipitat zu gewinnen. Dasselbe färbt sich an der Luft bald grün bis blau. In Alkohol, in dem es leicht löslich, geht es ebenfalls bald in einen blauen Farbstoff über, besonders auf Zusatz von Chloranil. Beim Erhitzen im Capillarrohr wird die Substanz bei ca. 100° blau, sintert nach und nach zusammen und schmilzt bei 157–159° unter vollständiger Zersetzung. Wir haben noch keine genau stimmenden Zahlen erhalten. Mit Methyl- und Aethylphenylhydrazin entstehen unter ähnlichen Bedingungen roth- und blauviolette Farbstoffe. Die weitere Untersuchung bleibt vorbehalten.

Dicondensationsproduct.

Zur Darstellung dieses Körpers werden 10 g dioxyweinsaures Natron in 40 cc Salzsäure mit einer Lösung von 20 g salzsaurem Diphenylhydrazin in 500 cc Wasser vermischt und unter Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei erfüllt sich die Flüssigkeit mit

kleinen gelben Nadeln, die sich an der Luft leicht oberflächlich grünlich färben. Die Ausbeute ist eine sehr gute.

Zur Reinigung wird die Substanz in heissem Alkohol gelb und durch Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung gefällt. Sie krystallisirt dann in gelblichen Blättchen aus. Bei langsamem Umkrystallisiren aus concentrirtem Alkohol wurde sie in stark glänzenden, messbaren prismatischen Formen erhalten. In Chloroform und Eisessig ist sie leicht löslich, schwer löslich in Benzol, ganz unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 177° unter Zersetzung.

Die Analysen führen zu der Formel $C_{28}H_{22}N_4O_4$.

- I. 0.1984 g Substanz gaben 0.0967 g Wasser und 0.4925 g Kohlensäure.
 II. 0.630 » » » 0.0738 » » » 0.4192 » »
 III. 0.2432 » » » 0.1019 » » » 0.6217 » »
 IV. 0.1511 g Substanz gaben 16 cem Stickstoff bei 16° Temperatur und 737.6 mm Barometer.
 V. 0.1247 g Substanz gaben 13.4 cem Stickstoff bei 16° Temperatur und 736 mm Barometer.

| | Berechnet | Gefunden | | | | | pCt. |
|---|--------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|------|
| | für $C_{28}H_{22}N_4O_4$ | I. | II. | III. | IV. | V. | |
| C | 70.29 | 69.44 | 70.12 | 69.73 | — | — | |
| H | 4.60 | 5.52 | 5.03 | 4.64 | — | — | » |
| N | 11.72 | — | — | — | — | — | » |
| O | 13.39 | — | — | — | 11.97 | 12.12 | » |
| | 100.00 | | | | | | |

Die Alkalisalze der neuen Säure sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in rosettenförmig gruppirten Nadeln, aus verdünntem Alkohol in schönen Blättchen. Das Kupfersalz bildet einen gelbgrünen, das Bleisalz einen weissen Niederschlag.

Das Silbersalz, erhalten durch Färbung des neutralen Ammoniaksalzes mit Silbernitrat ist frisch gefällt weiss, am Lichte färbt es sich rasch gelb, dann braun. In Wasser ist es ganz unlöslich.

0.3492 g Substanz gaben 0.1064 g Silber.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Ag | 31.21 | 30.47 pCt. |

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit rother Farbe, die nach einigem Stehen in Grün umschlägt. Charakteristische Reactionen giebt dieselbe beim Schmelzen mit mehrwerthigen Phenolen. So liefert Resorcin damit unter lebhafter Reaction eine schön carmoisinrothe Schmelze, die in Wasser löslich ist und auf Zusatz von Natronlauge blau wird. Hydrochinon giebt unter den gleichen Umständen eine grüne, Pyrrogallol eine blaue, in Alkohol mit violettblauer Farbe lösliche Schmelze.

Bromirung. Die Säure kann sehr leicht bromirt werden. Giebt man in ihre Lösung in Eisessig etwas mehr als die für 4 Atome berechnete Menge Brom und erwärmt dann auf dem Wasserbade, so verschwindet die gelbe Farbe und nach Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung scheidet sich das bromirte Product nach einiger Zeit in hellen, glänzenden Blättchen aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Verbindung rein. Bei dieser Reaction tritt das Brom, wie aus der beistehenden Analyse hervorgeht, in ähnlicher Weise, wie dies bei Diphenylamin beobachtet worden ist¹⁾, in den Kern ein.

| | Berechnet für | | Gefunden |
|---|------------------------|------------------------|------------|
| | $C_{28}H_{22}N_4O_4Br$ | $C_{28}H_{13}N_4O_4Br$ | |
| C | 42.10 | 42.32 | 41.85 pCt. |
| H | 2.76 | 2.25 | 2.76 » |

Anhydrid.

Erhitzt man die Säure mit einem Ueberschuss von Acetanhydrid, so geht sie mit rother Farbe in Lösung und beim Erkalten scheiden sich prachtvolle, rubinrothe, wohlausgebildete Prismen mit grünem Flächenschimmer aus, die zerrieben ein prächtig feuerrothes Pulver darstellen. Zur Analyse wurden dieselben aus Eisessig umkrystallisirt.

I. 0.2678 g Substanz gaben 0.1104 g Wasser und 0.7143 g Kohlensäure.

II. 0.1922 g Substanz gaben 21.8 cem Stickstoff bei 16° Temperatur und 723 mm Barometer.

| Ber. für O | CO . C : N ₂ (C ₆ H ₅) ₂ CO . C : N ₂ (C ₆ H ₅) ₂ | Gefunden | |
|------------|--|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 73.04 | 72.74 | — pCt. |
| H | 4.35 | 4.58 | — » |
| N | 12.19 | — | — » |
| O | 10.43 | — | 12.56 » |
| | 100.00 | | |

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit grasgrüner Farbe, welche beim Erwärmen noch bei 100° beständig ist. Mit Phenol und salpetriger Säure giebt die schwefelsaure Lösung der Liebermann'schen Reaction ähnliche Farbenercheinungen. Während das Anhydrid durch Alkalien leicht wieder in die Säure zurückgeführt werden kann, scheidet es sich beim Eingiessen seiner Lösung in concentrirte Schwefelsäure in Wasser unverändert aus.

Bei der Schmelzpunktbestimmung beginnt der Körper sich bei circa 190° zu bräunen, sintert über 200° langsam zusammen und schmilzt genau bei 222°.

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 132, 160; Gnehm, diese Berichte VIII, 926.

Am leichtesten lüsst er sich aus Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren.

Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid.

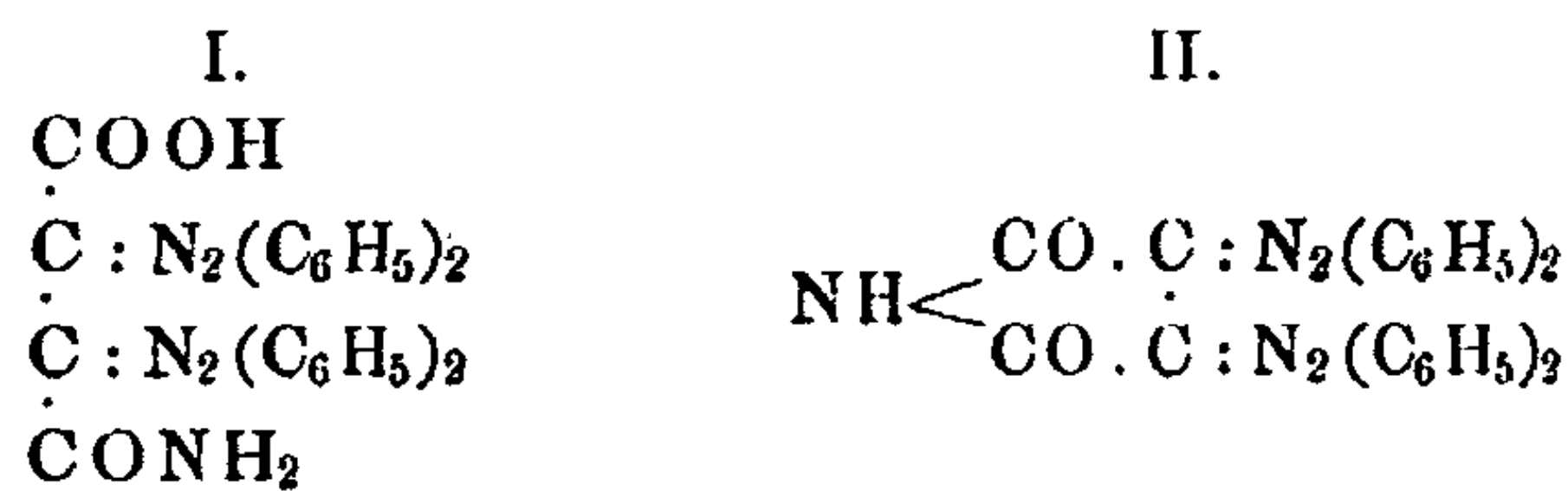
Leitet man in die Lösung von 1 g Anhydrid in 25 cem Chloroform unter Erwärmen überschüssiges, trockenes Ammoniakgas ein, so wird die Anfangs dunkelrothe Lösung nach und nach entfärbt und hinterlässt nach Abdunsten des Chloroforms die neue Verbindung in farblosen Rhomboëdern.

Eine Verbrennung lieferte folgende Werthe:

0.2329 g Substanz gaben 0.01173 g Wasser und 0.6010 g Kohlensäure.

| | Ber. für $C_{28}H_{23}N_5O_3$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|------------|
| C | 70.44 | 70.37 pCt. |
| H | 4.81 | 5.04 „ |

Darnach kommt der Substanz eine von den zwei folgenden Formeln zu:



Welche von beiden thatsächlich die richtige ist, können wir noch nicht mit voller Sicherheit entscheiden, indessen scheinen uns verschiedene Gründe zu Gunsten der Imidformel zu sprechen, wie der bei $191 - 192^\circ$ liegende Schmelzpunkt der Verbindung, der nach Analogie mit den Verbindungen der Bernsteinsäure sonst bedeutend höher liegen müsste, ferner ihre Unlöslichkeit in Kali- und Natronlauge, wogegen die Entwicklung von Ammoniak beim Erwärmen mit den genannten Reagentien eher auf die Formel I hinweist, ebenso ihre Unlöslichkeit in starkem Alkohol. Das Destillat von der Zinkstaubdestillation erzeugt auf einem Fichtenspahn die rothe Pyrrolreaction.

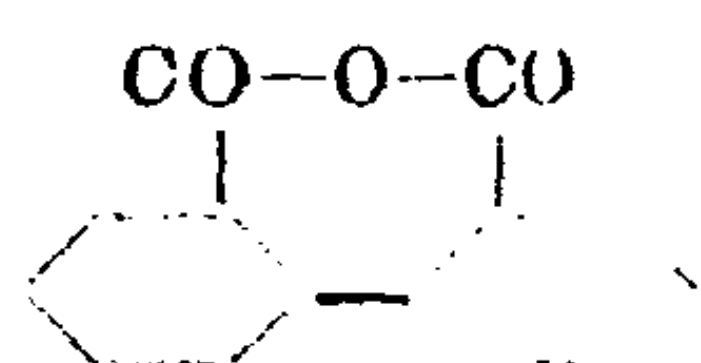
Zum Schlusse bemerken wir, dass wir auch die Sulfosäure des secundären Hydrazins dargestellt und in den Kreis unserer Untersuchung gezogen haben.

Zürich und Genf, im Februar 1887.

179. C. Graebe und Ch. Aubin: Ueber innere Condensation der Diphensäure und der Orthodiphenylcarbonsäure.

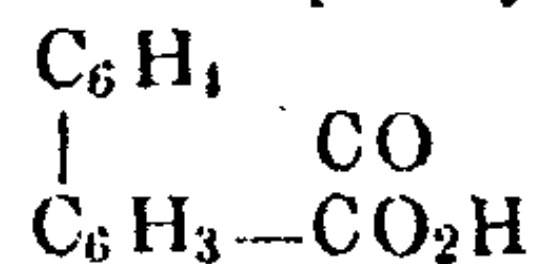
(Eingegangen am 16. März.)

Nimmt man an, dass bei der Diphensäure die Anhydridbildung wie bei der Phtalsäure stattfindet, so würde in dem Diphensäureanhydrid,



ein Ring von sieben Atomen vorliegen. Für die Erforschung der Ringbildung ist es nun gewiss von Interesse festzustellen, ob eine derartige Bindungsweise eintritt oder nicht. Deshalb haben wir anknüpfend an eine ältere, aber nicht zum Abschluss gekommene Arbeit von Graebe und Mensching, die Untersuchung des Diphensäureanhydrids wieder aufgenommen. Wir beabsichtigen gleichzeitig das Imid der Diphensäure darzustellen und zu reduciren. Obwohl wir eine Verbindung erhalten haben, deren Zusammensetzung diesem Imid entspricht, haben wir diesen Theil der Arbeit zurückgestellt, da Hr. Bamberger kürzlich angezeigt hat, dass Hr. Dr. Philip das Imid der Diphensäure erhalten habe und darüber berichten werde.

Das Diphensäureanhydrid hat zuerst Anschütz¹⁾ durch Behandeln der Diphensäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid dargestellt. Mensching und der eine von uns²⁾ haben dann durch mässiges Erwärmen (100—120°) der Diphensäure mit concentrirter Schwefelsäure einen Körper von derselben Zusammensetzung erhalten, der aber etwas höher (7°) schmolz. Bei Wiederaufnahme dieser Arbeit hat sich nun gezeigt, dass merkwürdiger Weise Diphensäure durch Schwefelsäure in ganz anderer Art verändert wird als durch Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid, obwohl in beiden Fällen die Reaction auf Entziehung von einem Molekül Wasser beruht. Durch Schwefelsäure wird Diphensäure in eine einbasische Säure übergeführt, die ihrem Verhalten nach als Diphenylketoncarbonsäure



aufzufassen ist.

Hierdurch erklärt sich auch das auffallende Verhalten, welches früher beobachtet wurde. Diphensäure wurde genau wie früher angegeben mit Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt und einige Minuten auf 120° erhitzt, wobei sie mit dunkelrother Farbe in Lösung

¹⁾ Diese Berichte X, 334 und 1884.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1302.

geht. Die mit Wasser ausgefällte Säure wurde aus Alkohol krystallisiert und gab bei der Analyse dieselben Zahlen wie früher.

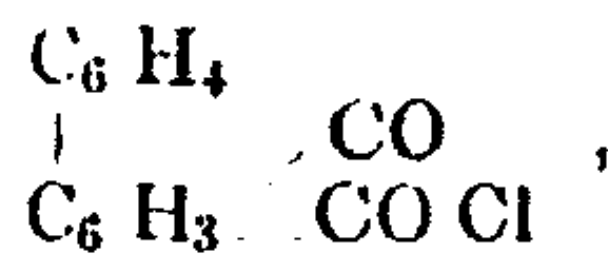
| | Ber. für $C_{14}H_8O_3$ | Gefunden |
|---|-------------------------|------------|
| C | 75.00 | 74.74 pCt. |
| H | 3.56 | 3.75 » |

Da Anschütz über das von ihm erhaltene Anhydrid nur wenig mitgeteilt hat, so haben wir nun dasselbe nach seiner Methode dargestellt und da zeigt sich dann der auffallendste Unterschied zwischen beiden gleich zusammengesetzten Verbindungen. Wir werden die Eigenschaften des Diphensäureanhydrids soweit sie hier zum Vergleich Interesse haben unten angeben.

Die Diphenylketoncarbonsäure ist wie schon früher angegeben gelb gefärbt, ist in heissem Alkohol reichlich, weniger in kaltem löslich, krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 223° uncorr. (227° Quecksilberfaden ganz im Bad). Dieselbe löst sich nicht nur in Alkalien, sondern auch in kohlen sauren Alkalien, ohne dass Erwärmen nöthig wäre. Sie liefert gut krystallisirende Salze. Wir haben das Ammonium, Natrium und Silbersalz analysirt und ist diesen Analysen nach die Säure einbasich. Ebenso entsprechen die Aether obiger Formel. Dieselben bilden sich leicht beim Erwärmen der Säure mit Alkohol und Durchleiten von Chlorwasserstoffgas.

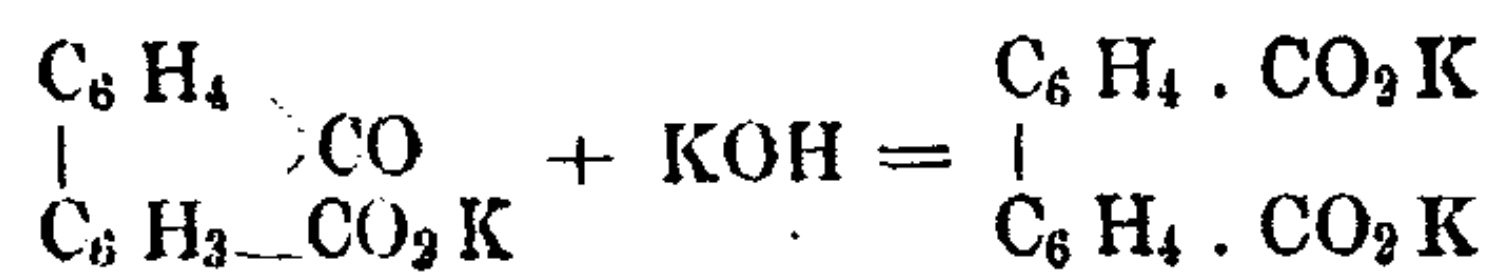
Der Aethyläther, $C_{14}H_7O_3 \cdot C_2H_5$, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 103° , während der gleichfalls gelb gefärbte Methyläther bei 132° schmilzt. Dieselben zeigen das Verhalten neutraler Aether. Die freie Säure verbindet sich leicht mit Hydroxylamin und bildet ein farbloses Acetoxim. Auch mit Phenylhydrazin wurde ein Condensationsproduct erhalten.

Das das Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Diphensäure beim Erhitzen in Diphenylketon und Kohlensäure zerfällt, ist gleichfalls schon früher angegeben worden. Das früher beschriebene Chlorid, dessen Analysen der Formel, $C_{28}H_{16}Cl_2O_3$ am Besten entsprachen, aber nicht ganz rein erhalten wurde, hat offenbar folgende Zusammensetzung:



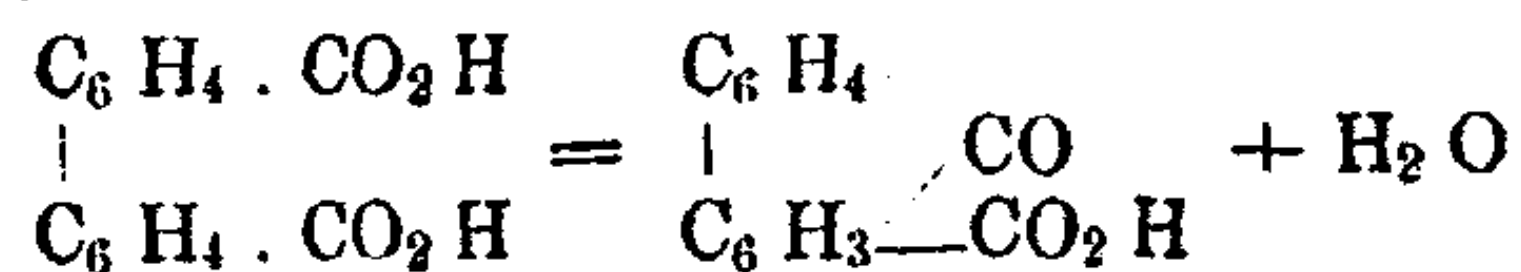
war aber mit noch etwas Säure vermenget.

In Bezug auf das Verhalten gegen Alkalien ist die frühere Angabe dahin zu berichtigen, dass auch bei längerem Kochen mit Alkalien keine Veränderung eintritt. Säuren fällen die Diphenylketoncarbonsäure wieder unverändert aus. Erwärmt man dieselbe mit Kalihydrat bis zum Schmelzen des letzteren, so wird diphensaures Kali gebildet, entsprechend der Umwandlung von Diphenylketon in Diphenylcarbonsäure.

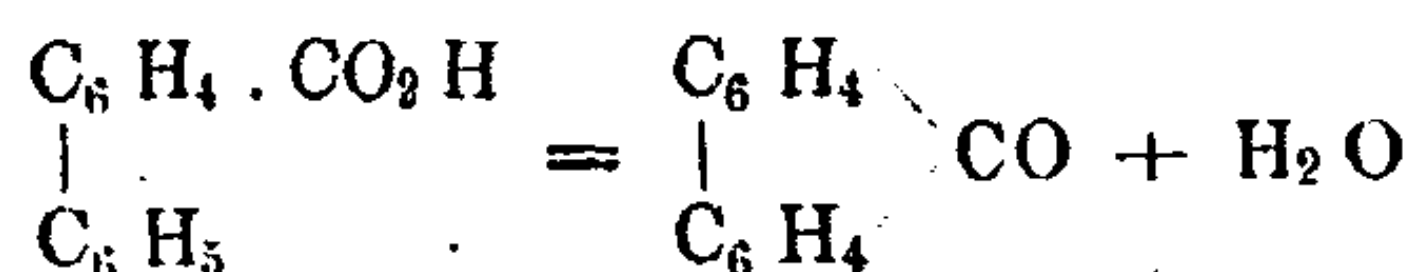


Ob vielleicht gleichzeitig eine isomere Säure entsteht, welche die beiden Carboxyle in einem Kern enthält, konnte noch nicht festgestellt werden.

Nach den angeführten Thatsachen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die Schwefelsäure in der Art auf Diphensäure einwirkt, dass keine Anhydridbildung, sondern Condensation zwischen einem Carboxyl und dem anderen Ring eintritt.



Unterwirft man die Orthodiphenylcarbonsäure der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure so beobachtet man genau dieselbe Erscheinung. In der Kälte zeigt sich keine oder eine schwach gelbe Färbung der Schwefelsäure, erwärmt man, so nimmt schon unter 100° die Schwefelsäure eine rothe Farbe an. Kurzes Erhitzen auf 100° genügt, um die Diphenylcarbonsäure vollständig in Diphenylketon zu verwandeln. Durch Wasser wird es aus der Lösung in Schwefelsäure gefällt.



Es ist dies also die umgekehrte Reaction der interessantesten von Fittig und Ostermayer aufgefundenen Bildung der Diphenylcarbonsäure aus Diphenylketon.

Die Condensation der Diphensäure und der Diphenylcarbonsäure entspricht vollkommen der Umwandlung der Benzoylbenzoësäure in Anthrachinon. Bei den zuerst genannten Säuren tritt aber die Umwandlung schon bei niedrigerer Temperatur ein und erfolgt in glatterer Weise, so dass unter ähnlichen Verhältnissen die Bildung des Rings aus fünf Atomen leichter eintritt wie die des Rings aus sechs Atomen. Es entspricht diese Beobachtung den Betrachtungen Baeyer's über Ringbildung¹⁾, der zu Folge fünfgliedrige Kohlenstoffringe sich leichter wie sechsgliedrige bilden sollen.

Ueber die Constitution des mit obiger Säure isomeren Diphenylsäureanhydrids von Anschütz können wir dagegen noch keine bestimmte Ansicht aussprechen. Da sich dasselbe bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren lässt, so war die Möglichkeit gegeben, die Dampfdichte zu bestimmen. Es zeigte sich aber, dass beim Erhitzen bis zur Temperatur des siedenden Schwefels dasselbe sich zersetzt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII. 2279.

Es wurde bei Benutzung der Methode von V. Meyer, wie bei der Diphenylenketoncarbonsäure, fast ein doppelt so grosses Luftvolum erhalten als der Formel, $(C_6H_4CO)_2O$ entspricht und in dem Apparat war neben Kohlensäure Diphenylenketon enthalten.

In Betreff der Eigenschaften des Diphensäureanhydrids ist als Unterschied von der isomeren Säure hervorzuheben, dass der Schmelzpunkt etwas niedriger liegt (213° uncor. und 217° Quecksilberfaden ganz im Bad), dass dasselbe vollkommen farblos ist, in Alkohol und Aether schwerer löslich ist. Am Besten lässt es sich aus Eisessig krystallisiren, aus dem man es in langen Nadeln und Säulen erhält.

Kohlensaure Alkalien lösen es nicht, dagegen wird es durch Alkalien beim Kochen gelöst. Säuren fällen dann Diphensäure. Beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure entsteht das schwer festwerdende diphensaure Aethyl. Bei Anwendung von Methylalkohol erhält man den charakteristischen Methyläther der Diphensäure. Es ist daher das Einwirkungsproduct von Acetylchlorid auf Diphensäuren jedenfalls ein anhydridartiges Derivat dieser Säure.

Auffallend ist das Verhalten gegen Schwefelsäure, durch welche es genau wie die Diphensäure in Diphenylketoncarbonsäure verwandelt wird. Es genügt auch hier ein Erwärmen im Wasserbade.

Das in der Arbeit von Graebe und Mensching erwähnte Phtalein, welches sie also aus der Diphenylenketoncarbonsäure mit Phenol und Zinnchlorid erhalten hatten, und welches damals in der Ansicht bestärkte, dass das Einwirkungsproduct der Schwefelsäure auf Diphensäure ein Anhydrid sei, soll eingehender studirt werden. Es tritt hier vermuthlich Condensation zwischen Phenol und dem Sauerstoff des Carbonyls ein.

Genf, Universitätslaboratorium.

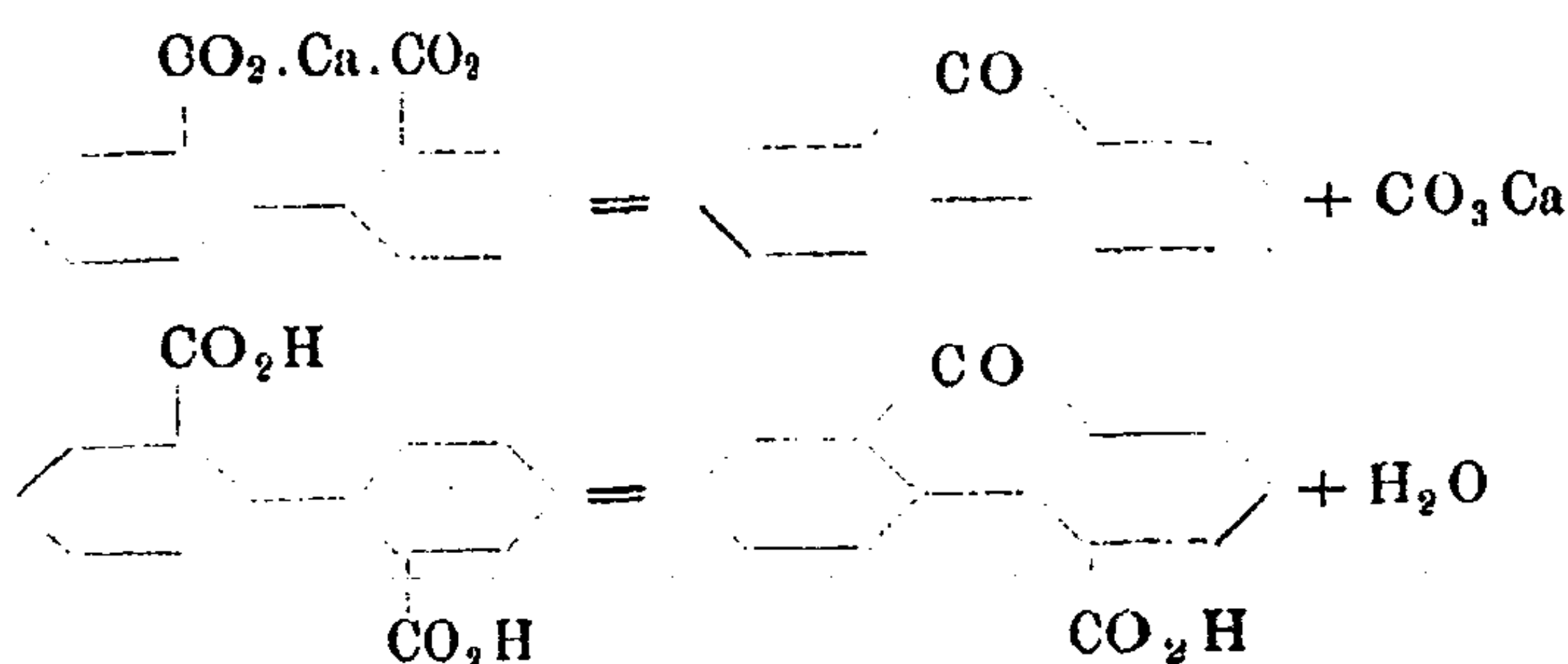
180. C. Graebe: Ueber die Formel der Diphensäure.

(Eingegangen am 16. März.)

Die in der vorhergehenden Mittheilung enthaltenen Thatsachen veranlassen mich auf die Frage einzugehen, ob die Formel (I.) der Diphensäure, wie dieselbe, entsprechend den Untersuchungen von Fittig und Ostermeyer sowie von G. Schultz gewöhnlich geschrieben wird, mit der Formel II. identisch ist.

setzt dies voraus, dass man keine molekularen Umlagerungen annehmen will.

Hiernach würde man also für die Diorthodiphenylderivate, welche in jedem Kern einen Wasserstoff ersetzt enthalten, und speciell für die Diphensäure die eine oder die andere der obigen Formeln benutzen dürfen und könnte man die Bildung des Diphenylenketone und deren Carbonsäure folgendermaassen veranschaulichen:



Ich beabsichtige die hier in Betracht kommenden Körper genau zu untersuchen, um diese Anschauungsweise, die ich vorläufig nur als wahrscheinlich hinstelle, genauer begründen zu können.

Die Folgerung, dass bei den Diorthoderivaten des Diphenyls keine Isomerie auftritt, wenn in jedem Kern ein Wasserstoff ersetzt ist, wäre auch auf die Dimetaderivate auszudehnen.

181. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol.

(Erste Mittheilung.)

(Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 17. März.)

In einer vorläufigen Mittheilung in diesen Berichten XVIII, 3319 ist von uns kurz erwähnt worden, dass Aldehyde und Ketone, namentlich auch Aceton mit dem Pyrrol in Reaction gebracht werden können. Ausführlicher haben wir in diesen Berichten XIX, 2189 die Condensation zwischen dem Paraldehyd und dem Pyrrol behandelt. Gleichzeitig mit der letzten Veröffentlichung wurde von Adolf Baeyer (diese Berichte XIX, 2184) ein schön krystallisirendes Condensationsproduct von Pyrrol mit Aceton beschrieben. Mit grosser Bereit-

willigkeit hat uns Hr. Prof. v. Baeyer auf unsere Bitte das weitere Studium dieses interessanten Körpers überlassen und wollen wir die Gelegenheit benutzen, ihm hierfür auch an dieser Stelle unsern aufrichtigen Dank auszusprechen.

In den folgenden Zeilen sollen nur diejenigen Producte beschrieben werden, die man aus Pyrrol und Aceton nach dem früher angegebenen Verfahren mittels Chlorzink erhält; wir hoffen jedoch schon in kurzer Frist über den Zusammenhang, in welchem diese mit dem von Baeyer beschriebenen krystallisirten Körper stehen, Weiteres berichten zu können.

Werden gleiche Gewichtsmengen Pyrrol und Aceton mit gekörntem Chlorzink versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit bald bis zum Sieden. Man kocht noch einige Zeit am Rückflusskühler, giesst dann vom Chlorzink in eine tubulirte Retorte ab und fractionirt. Nachdem Aceton und Pyrrol übergegangen ist, steigt das Thermometer allmählich bis über 200°. Nach öfter wiederholtem Fractioniren des über 140° Uebergehenden hat sich die Hauptmenge in der Fraction 170--180° angesammelt, ein geringerer Theil in einer zwischen 200—210° siedenden Fraction.

Aus 100 g Pyrrol werden ca. 40 g unverändert zurückgewonnen, von der Fraction 170—180° erhielten wir ca. 12 g, von der letzten nur ca. 3—4 g.

Wir haben zunächst unsere Untersuchung auf das bei 170—180° siedende Oel beschränkt.

Dasselbe zeigt alle Eigenschaften eines höhern Pyrrols. Wir haben es zur weitem Reinigung in eine Kaliumverbindung, die sowohl mit Aetzkali als auch mit metallischem Kalium erhalten werden kann, übergeführt. Am schönsten erhält man dieselbe, wenn man das Oel in der ungefähr 10 fachen Menge trockenem Toluol auflöst und mit metallischem Kalium am Rückflusskühler kocht. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich rein weisse, derbe Krystalle ab; sobald dieselben sich nicht mehr vermehren und die Wasserstoffentwicklung aufhört, lässt man erkalten, filtrirt und wäscht mit trockenem Aether nach. Durch Uebergiessen mit Wasser wird die vollkommen weisse Kaliumverbindung wieder zerlegt, das abgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, getrocknet und nach dem Absieden des Aethers destillirt. Das Oel siedet nunmehr constant zwischen 173—175°. Frisch destillirt ist es vollkommen farblos, der Luft und dem Licht ausgesetzt bräunt es sich bald. Es besitzt den eigenthümlichen, etwas beissenden Geruch der höhern Pyrrole, zeigt die Fichtenspähureaction und giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen käsigen Niederschlag.

Aus den Analysen folgt die Zusammensetzung: $C_7H_{11}N$.

| | Theorie | Gefunden | |
|---|---------|----------|---------|
| C | 77.06 | 77.53 | — pCt. |
| H | 10.09 | 10.09 | — „ |
| N | 12.84 | — | 12.40 „ |

Nach den bei der Condensation des Pyrrols mit dem Paraldehyd gemachten Erfahrungen glauben wir das Oel als ein *c*-Isopropylpyrrol auffassen zu dürfen und wollen wir es vorläufig mit diesem Namen belegen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *c*-Isopropylpyrrol.

Die Reaction wird in derselben Weise wie für das *c*-Aethylpyrrol (diese Berichte XIX, 2192) ausgeführt und verläuft ganz analog den früheren Beschreibungen.

Die mit Wasserdämpfen übertriebene *n*-Acetylverbindung $C_4H_3(C_3H_7)N(C_2H_3O)$ zeigt wie alle bisher beschriebenen derartigen Verbindungen keinen konstanten Siedepunkt; nach vielfachem Fractioniren ging sie bei 222--232° über. Selbst frisch destillirt ist es ein gelblich gefärbtes Oel, das sich an der Luft schnell dunkler färbt, es besitzt den charakteristischen Geruch der *n*-Acetylpyrrole und wird durch Kochen mit Kali in *c*-Isopropylpyrrol zurückverwandelt.

Um die *c*-Acetylverbindung aus dem harzigen Rückstand zu gewinnen, muss man denselben unter Zusatz von Thierkohle sehr häufig und mit grossen Mengen Wasser auskochen. Die ersten Filtrate, etwas gelblich gefärbt, trüben sich allerdings beim Erkalten, ohne jedoch Krystalle abzuschneiden, die spätern sind vollkommen farblos und setzen nach längerem Stehen glänzende Krystallblättchen ab. Man filtrirt diese ab, vereinigt dann die ganzen Flüssigkeiten und zieht mehrere Male mit Aether aus. Die Aetherrückstände erstarrten schon nach kurzem Stehen zu einer schönen, blättrigen Krystallmasse, die entweder durch Destillation oder durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt wird. Aus letzterm erhält man sie in weissen glänzenden Krystallblättchen, die bei 64° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 251°. Die Analyse und das Verhalten kennzeichnen dieselbe als *c*-Acetyl-*c*-isopropylpyrrol, $C_4H_3(C_3H_7)(C_2H_3O)NH$.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|--------------|
| C | 71.52 | 71.49 | 71.59 — pCt. |
| H | 8.61 | 8.62 | 8.73 — „ |
| N | 9.27 | — | — 9.41 „ |

Durch Kochen mit Alkali wird die Verbindung nicht verändert. Aus der Lösung in sehr verdünntem Alkohol fällt durch Silbernitrat nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak die Silberverbindung als weisse, krystallinische Masse. $C_4H_3(C_3H_7)(C_2H_3O)N Ag$ enthält 41.86 pCt. Ag, gefunden wurde 41.97 pCt.

Aus der höchsten Fraction der *n*-Acetylverbindung, in welcher noch gewisse Mengen der isomeren Verbindung enthalten waren, schieden sich nach längerem Stehen wenige Krystalle des *c*-Acetyl-*c*-Isopropylpyrrols aus, von denen einer, der sich unverletzt herausnehmen liess, von Hrn. Dr. Fock folgendermaassen krystallographisch bestimmt wurde:

$$\begin{aligned} \text{System: monosymmetrisch.} \\ a : b : c = 1.7304 : 1 : 0.5009. \\ \beta = 85^\circ 4'. \end{aligned}$$

Beobachtete Formen: $c = (001)$, $m = (110)$, $p = (111)$,
 $t = (221)$ und $s = (101)$.

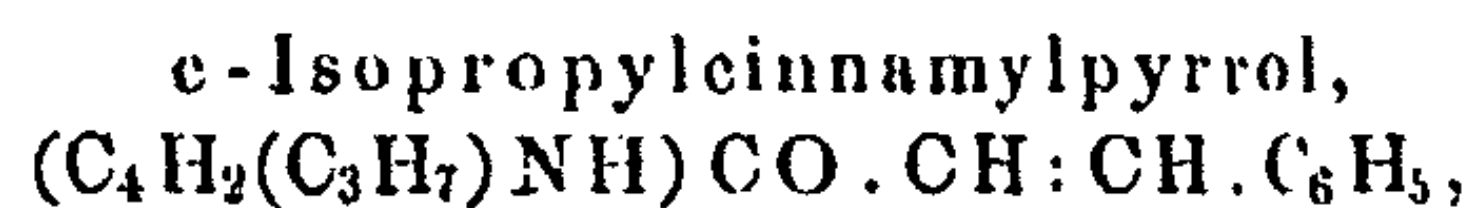
Der einzige zur Untersuchung vorgelegte Krystall war dünn tafelförmig nach der Basis; die an demselben vorhandenen Randflächen spiegelten mit Ausnahme des Hemidomas $s(101)$ verhältnissmässig gut.

| | Beobachtet | Berechnet |
|-----------------------------------|---------------------------|----------------|
| $c : m = 001 : 110 =$ | $87^\circ 34'$ | — |
| $m : m = 110 : \bar{1}\bar{1}0 =$ | $120^\circ 47'$ | — |
| $c : p = 001 : 111 =$ | $29^\circ 18'$ | — |
| $c : t = 001 : 221 =$ | $48^\circ 3'$ | $48^\circ 5'$ |
| $p : p = 111 : \bar{1}\bar{1}1 =$ | $50^\circ 25'$ | $50^\circ 24'$ |
| $t : t = 221 : 2\bar{2}\bar{1} =$ | ca. $80\frac{1}{2}^\circ$ | $80^\circ 42'$ |
| $p : m = 111 : \bar{1}\bar{1}0 =$ | ca. 78° | $77^\circ 37'$ |
| $t : m = 221 : \bar{1}\bar{1}0 =$ | ca. 69° | $69^\circ 16'$ |

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Optische Axenebene = Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen tritt eine Axe im spitzen Winkel β scheinbar ca. 12° gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt aus.



wird erhalten, wenn man *c*-Isopropyl-*c*-Acetylpyrrol mit der gleichen Menge Benzaldehyd in verdünntem Alkali ca. $\frac{1}{4}$ -Stunde kocht. Das erstarrte Reactionsproduct wird, aus Alkohol umkrystallisirt, in schön ausgebildeten, glänzenden, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 142 bis 143° erhalten.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|--------------|
| C | 80.33 | 80.72 — pCt. |
| H | 7.11 | 7.42 — > |
| N | 5.86 | — 6.19 > |

Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim langsamen Verdunsten kleine stark glänzende Krystalle aus, die Hr. Dr. Fock mit gewohnter Bereitwilligkeit der krystallographischen Untersuchung

unterwarf. Er fasst seine Bestimmungen, für welche wir ihm auch an dieser Stelle unseren freundlichsten Dank aussprechen, wie folgt zusammen:

System: rhombisch.

$$a : b : c = 0.7002 : 1 : 0.3833.$$

Beobachtete Formen: $a = (100)$, $b = (010)$, $m = (110)$ und $p = (111)$.

Es lagen 2 Präparate zur Untersuchung vor, beide von gleicher gelblicher Färbung. Die Krystalle des ersten Präparates waren tafelförmig nach dem Makropinakoïd a . An dem zweiten Präparat wurden die Pinakoïde und das Prisma nicht beobachtet, sondern nur die Pyramide und zwar waren die Flächen derselben so gekrümmt, dass nur eine ganz angenäherte Bestimmung möglich war. An der Identität der beiden Präparate ist aber in Hinsicht auf die gleiche Spaltbarkeit nicht zu zweifeln.

| | Beobachtet | Berechnet |
|------------------------------------|------------|----------------|
| $m : m = 110 : 110 = 70^\circ$ | —' | — |
| $p : m = 111 : 110 = 56^\circ 15'$ | — | — |
| $p : a = 111 : 100 = 62^\circ 43'$ | | $62^\circ 55'$ |
| $p : b = 111 : 010 = 71^\circ 30'$ | | $71^\circ 25'$ |

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoïd a und nach dem Brachypinakoïd b .

Durch die beiden Pinakoïde gesehen sind keine Axen im Gesichtsfeld eines Polarisationsinstrumentes zu erkennen.

Unsere Bemühungen, aus dem *c*-Acetyl-*c*-Isopropylpyrrol durch Oxydation mit Chamäleonlösung die entsprechende Glyoxylsäure, die aus dem *c*-Acetylpyrrol mit grosser Leichtigkeit erhalten wird (siehe diese Berichte XVI, 2350) zu gewinnen, haben zu keinem greifbaren Resultat geführt. Mag man zur Oxydation eine grössere oder geringere oder auch die berechnete Menge Permanganat zur Verwendung bringen, stets bleibt ein grosser Theil der Acetylverbindung unverändert. Verföhrt man genau in derselben Weise, wie von Ciamician und Dennstedt für die Oxydation des *c*-Acetylpyrrols angegeben ist, so erhält man aus der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch häufiges Ausziehen mit Aether eine ölige, mit Krystallen durchsetzte Masse, die mindestens zwei verschiedene Säuren enthält. Die eine, wahrscheinlich die gesuchte Glyoxylsäure, findet sich nur in geringer Menge vor; sie krystallisirt aus Aether in glänzenden farblosen Krystallen, die bei 94° schmelzen. Im Exsiccator über Schwefelsäure werden die Krystalle blind und zeigen dann den Schmelzpunkt $103 - 104^\circ$. Die Säure bildet ein sehr leicht lösliches Barytsalz. Eine zweite, wahrscheinlich durch gleichzeitige Oxydation der Isopropylgruppe entstandene Dicarboxypyrrolsäure oder Dicarboxypyrrolglyoxylsäure, ist ausserordentlich unbeständig, so dass an eine

Reinigung der freien Säure gar nicht zu denken ist. Sie bildet dagegen ein aus Wasser umkrystallisirbares Baryumsalz; man erhält es in warzenförmigen, röthlich gefärbten Krystalldrusen. Durch Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Barytsalzlösung wird ein anfangs gelblich weisses, käsiges Silbersalz gefällt, das sich am Licht sehr schnell verändert und nach dem Trocknen ein vollkommen schwarzes Pulver bildet.

Von weiteren Versuchen haben wir wegen der schlechten Ausbeute und dem schwer zu beschaffenden Ausgangsmaterial Abstand genommen.

Oxydation des *c*-Isopropylpyrrols durch schmelzendes Kali.

Wird die schon beschriebene, schön krystallisirende Kaliumverbindung des *c*-Isopropylpyrrols allmählich in schmelzendes Kali bei möglichst niedriger Temperatur eingetragen, so schmilzt sie zunächst und löst sich dann unter Gelbfärbung in derselben auf. Es ist vorthailhaft, eine nicht zu geringe Menge Kali anzuwenden, circa 100 g für 15 g der Kaliumverbindung. Sobald die Masse ruhig fliesst und beim Auflösen einer Probe in Wasser keine Oelabscheidung mehr stattfindet, lässt man erkalten, löst in Wasser auf, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt 6–8 mal mit Aether aus. Beim Absieden des Aethers bleiben gelb bis braun gefärbte Krystallkrusten, die sich an der Luft sehr bald dunkler und endlich vollkommen schwarz färben. Löst man sie von Neuem in Aether auf, schüttelt mit Thierkohle und lässt das Lösungsmittel langsam verdunsten, so scheiden sich am Rande bald schöne Krystalle ab, die aber schon vollkommen schwarz gefärbt sind, noch ehe der Aether vollständig verdunstet ist. Um die neue Säure rein zu erhalten, thut man am besten, die ätherische Lösung schnell einzudampfen, von Neuem in Aether zu lösen, mit Thierkohle zu schütteln und das Filtrat wiederum einzudampfen und diese Procedur einige Male zu wiederholen. Man erhält schliesslich fast weiss gefärbte Krystallkrusten, die unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 166° schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, die wässrige Lösung wird mit Bleiacetat gefällt. Das Barytsalz ist leicht löslich in Wasser und aus seiner Lösung fällt mit Silbernitrat das Silbersalz als weisser, flockiger Niederschlag, der sich am Lichte bald schwärzt.

Eine Silberbestimmung in diesem Salz ergab 49.47 pCt. Ag, das Silbersalz einer Monocarbopyrrolsäure verlangt 49.54 pCt. Ag.

Aus dem Silbersalz erhält man durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° den Methyläther. Derselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, etwas schwerer in Petroleumäther. Aus letzterem haben wir ihn zuerst umkrystallisirt und dann durch Sublimation gereinigt. Er

krystallisirt in langen, dünnen, seidenglänzenden, vollkommen farblosen Nadeln oder Blättchen, die bei 129° schmelzen.

Die Säure ist demnach jedenfalls nicht identisch mit der von Schwanert aus dem schleimsauren Ammoniak erhaltenen Carbopyrrolsäure, welche nach den Untersuchungen Ciamician's und Silber's sehr wahrscheinlich die Carboxylgruppe in der α -Stellung hat. Auf der anderen Seite stimmen aber auch die Eigenschaften nicht vollkommen mit der von Ciamician (diese Berichte XIII, 2235 und XIV, 1054) für die β -Carbopyrrolsäure angegebenen überein, sodass wir es für nöthig halten, die Säure in grösserer Menge darzustellen und einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Einwirkung der Salzsäure auf c-Isopropylpyrrol.

Wird auf einem Uhrglase eine kleine Menge des Oeles mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so löst sich dasselbe unter Braunfärbung auf, nach dem Erkalten scheiden sich an den Rändern Krystalle ab. Macht man alkalisch und erwärmt, so ist ein Geruch nach Pyridinbasen nur sehr schwach wahrzunehmen. Wir erhitzen in derselben Weise, wie früher angegeben, 6 g des Oeles mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 150° , konnten aber bei der weiteren Verarbeitung nur eine ganz geringe Spur eines nach Pyridin riechenden Oeles erhalten. Da bei dem Zusammenbringen des c-Isopropylpyrrols mit der concentrirten Salzsäure starke Erwärmung eingetreten war, so hielten wir es nicht für ausgeschlossen, dass dieses höhere Pyrrol schon einen basischen Charakter besitzt und dass auch die auf dem Uhrglase beobachteten Krystalle nichts anderes als das salzsaure Salz desselben sind.

Um diese Frage zu entscheiden, lösten wir 10 g Isopropylpyrrol in der circa 50fachen Menge trockenen Aethers und leiteten trockenes Salzsäuregas ein. Die Flüssigkeit trübt sich anfangs, wird dann wieder hell und lässt man sie, nachdem sie mit Salzsäuregas gesättigt ist, einige Zeit ruhig stehen, so scheiden sich prachtvolle grosse Krystallblätter aus, die, wenn sie bald abfiltrirt werden, fast farblos, nur mit einem Stich ins Röthliche erhalten werden. Diese Krystalle sind jedoch nicht das salzsaure Salz des c-Isopropylpyrrols, sondern dasjenige einer neuen Base. Wird nämlich die Krystallmasse in Wasser gelöst, die Lösung mit Alkali übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt, so geht das beim Alkalischemachen abgeschiedene Oel nur sehr schwer über, das Destillat bläut nur schwach rothes Lackmuspapier, Ammoniakgeruch wird nicht wahrgenommen. Das trübe Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel destillirt. Der Siedepunkt desselben liegt um mehr denn 100° höher als derjenige des c-Isopropylpyrrols, nämlich bei $280-290^{\circ}$, das gelb gefärbte Destillat erstarrte nach längerem

Stehen zu einer schönen blättrigen Krystallmasse. Wird das Oel mit concentrirter Salzsäure zusammengebracht, so erstarrt es sofort wieder zu dem oben beschriebenen salzsauren Salz. Obgleich dasselbe in Wasser ziemlich schwer löslich ist, lässt es sich doch nicht daraus umkrystallisiren, da die Lösung sowohl beim Erwärmen, als auch beim längeren Stehen dunkel gefärbt wird. Wird die kalte, wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt, so fällt sofort ein voluminöses, hellgelbes Platindoppelsalz, dass sich aber nach einigem Stehen dunkel färbt. Filtrirt man es möglichst schnell ab, wäscht mit Wasser sorgfältig aus, so nimmt es beim Trocknen im Exsiccator eine tiefrothe Farbe an. Wir wollen uns deshalb vorläufig enthalten, aus den gewonnenen analytischen Daten des salzsauren und des Platindoppelsalzes weitere Schlüsse zu ziehen, hoffen aber bald auf diesen Gegenstand zurückkommen zu können.

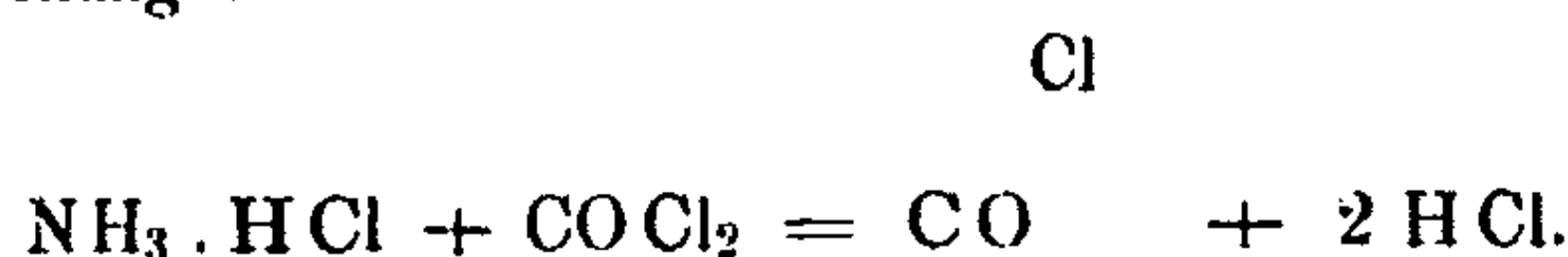
Dieses Verhalten des *c*-Isopropylpyrrols erinnerte uns alsbald an dasjenige des 1, 4-Dimethylpyrrols aus dem Thieröl, wie wir es diese Berichte XIX, 2198 beschrieben haben. Wir haben deshalb in gleicher Weise, wie oben angegeben, auch das Dimethylpyrrol in trockenem Aether gelöst und in die Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Auch hier schied sich nach längerem Stehen eine dunkel gefärbte krystallinische Masse ab, die wahrscheinlich das Salz einer neuen Base ist. Eine Reinigung gelang hier noch weniger, als bei der erst beschriebenen Base, das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz verändern sich ausserordentlich schnell. Die freie Base ist ein dickes Oel, das mit Wasserdämpfen kaum übergeht und sich bei der Destillation zersetzt. Aehnlich verhalten sich die beiden Methylpyrrole aus dem Thieröl. Wir haben endlich das Pyrrol selbst derselben Behandlung unterworfen. Aus der mit Salzsäure gesättigten ätherischen Lösung scheidet sich nach längerem Stehen eine dunkelgelbe krystallinische Masse ab, in der aber deutlich gut ausgebildete Krystalle zu bemerken sind. Auch hier hat man es mit einem salzsauren Salz zu thun, das sich in Wasser mit hellgrüner Farbe löst, und aus dieser sehr verdünnten Lösung wird die freie Base durch vorsichtigen Zusatz von verdünntem Ammoniak als weisser, flockiger Niederschlag gefällt.

Wenn gleich auch hier bis jetzt alle Bemühungen, die freie Base, das salzsaure oder Platindoppelsalz in analysenreinem Zustande zu gewinnen, gescheitert sind, so scheinen uns dieselben doch von genügendem Interesse zu sein, die besprochenen Versuche fortzusetzen und geben wir die Hoffnung nicht auf, aus der freien Base krystallisirte Verbindungen zu erhalten, die uns über ihre Zusammensetzung Aufschluss geben werden.

182. L. Gattermann und G. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Salmiak. — Eine Synthese aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 16. März.)

Im Verfolg unserer Untersuchungen über Harnstoffchloride und Isocyan säureäther (vergl. diese Berichte XX, 118) haben wir auch die Synthese der einfachsten Vertreter dieser Körperklassen, des Harnstoffchlorides, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, und der Isocyan säure, ausgeführt. Lässt man auf Salmiak Phosgen einwirken, so tritt eine Reaction nach folgender Gleichung ein:



Die praktische Ausführung dieser Reaction geschah in der Weise, dass Salmiak in einem Fractionirkolben mit recht weitem und langem Condensationsrohr auf etwa 400° im Luftbade erhitzt und ein mässig starker Strom durch Schwefelsäure getrockneten Phosgens darüber geleitet wurde. Es destillirt dann eine farblose Flüssigkeit über, die das gewünschte Harnstoffchlorid darstellt. Eine Analyse desselben ergab:

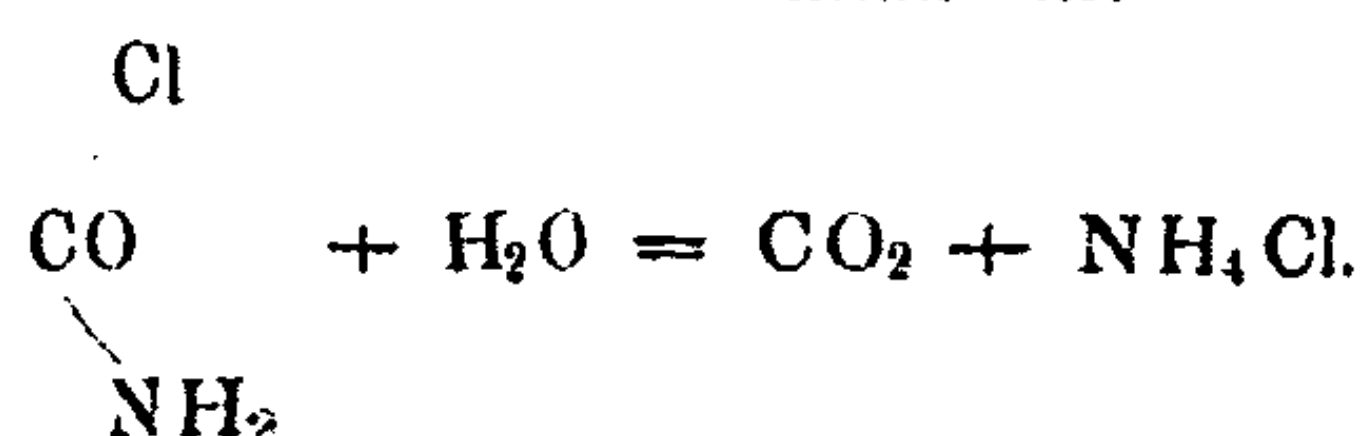
| | Gefunden | Berechnet für $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ |
|----|----------|--|
| Cl | 44.5 | 44.65 pCt. |

Zuweilen erstarrt das Destillat zu prächtigen, zolllangen, breiten Nadeln, welche die ganze Vorlage durchschliessen und das gleiche Harnstoffchlorid nur im Zustande vollkommener Reinheit darstellen. Eine Analyse dieser Krystalle, die zuvor zwischen Fliesspapier abgepresst waren und dabei an der feuchten Luft sich etwas zersetzt hatten, ergab:

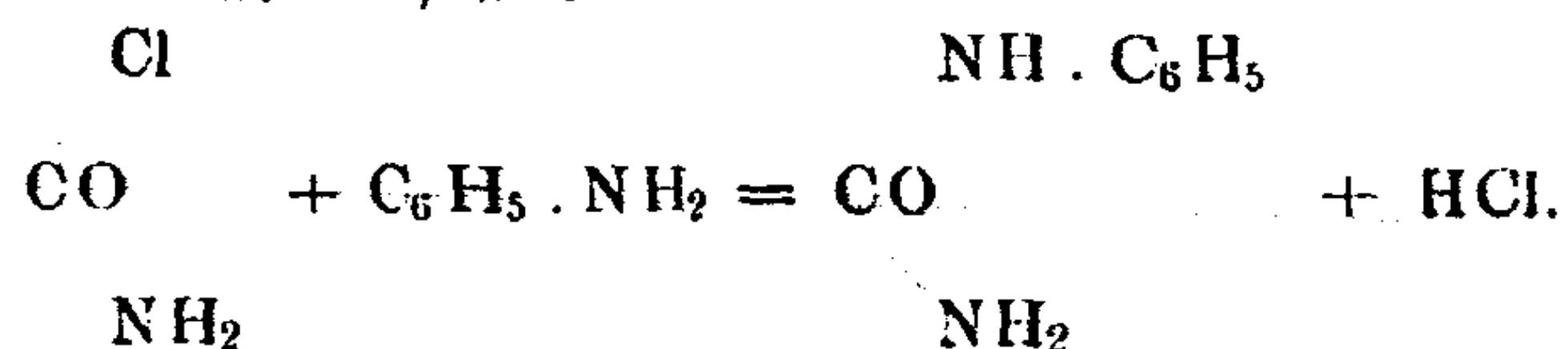
| | Gefunden | Berechnet für $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ |
|----|----------|--|
| Cl | 43.7 | 44.65 pCt. |

Das Harnstoffchlorid bildet farblose, dicke Nadeln, welche bei etwa 50° schmelzen und bei vorsichtig geleiteter Destillation bei 61—62° destilliren. Vermuthlich wird jedoch auch hier wie bei den von uns dargestellten substituirten Harnstoffchloriden eine Dissociation in Isocyan säure und Salzsäure stattfinden, die sich im Kühlrohr wieder zu dem Chloride vereinigen. Bei dieser Destillation findet jedoch stets

eine nicht unbedeutende Polymerisation der Isocyan säure zu Cyanamid statt. Das Chlorid besitzt einen sehr stechenden Geruch, der zugleich an Salzsäure und Isocyan säure erinnert. Bei längerem Stehen polymerisirt sich das Chlorid unter Abspaltung von Salzsäure zu Cyanamid, so dass es sich empfiehlt, dasselbe nach seiner Darstellung unmittelbar weiter zu verarbeiten. An feuchter Luft sowie mit Wasser setzt es sich zu Kohlensäure und Salmiak um:



Mit Aminen reagirt es äusserst heftig unter Bildung von substituirten Harnstoffen, z. B.



Mit angelöschtem Kalk zusammengebracht entwickelt sich unter heftiger Reaction Isocyan säure.

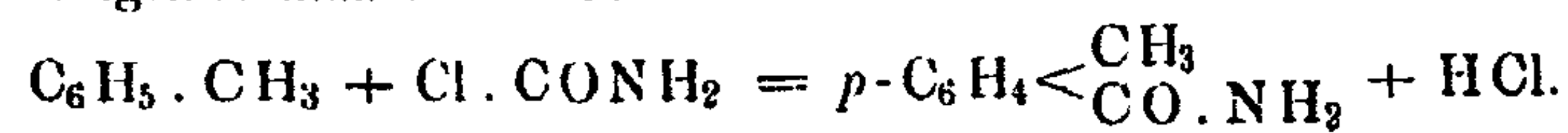
Am bemerkenswerthesten ist jedoch das Verhalten des Chlorides gegen aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei mit Leichtigkeit die Amide von Carbonsäuren entstehen, so dass das Harnstoffchlorid mit Vortheil zu einer äusserst bequemen Synthese aromatischer Carbonsäuren angewandt werden kann. Bei all den im Folgenden beschriebenen Synthesen wurde das rohe Destillat, welches leicht in grösseren Mengen darzustellen ist, angewandt.

Synthese der *p*-Toluylsäure.

Zu einem Gemisch von 10 g Toluol und 30 g Schwefelkohlenstoff wurden 10 g Harnstoffchlorid hinzugefügt, wobei sich Letzteres nicht mit dem Schwefelkohlenstoff mischt, sondern unter demselben schwimmt, und in dieses Gemisch allmählich 12 g fein zerriebenes Aluminiumchlorid eingetragen¹⁾. Nach kurzer Zeit beginnt eine starke Entwicklung von Salzsäure. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, wird die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet, die Schwefelkohlenstofflösung von dem dunklen und festen Reactionsproduct abgegossen und letzteres unter guter Kühlung vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei sich die Aluminiumverbindungen mit Heftigkeit zersetzen, während sich ein bräunlicher Krystallbrei abscheidet. Dieser

¹⁾ Die angegebenen Mengenverhältnisse sollen noch keine definitiven sein, da wir z. Z. noch mit der Verbesserung der Methode beschäftigt sind.

wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in Form blendend weisser Nadeln oder grosser Tafeln erhalten. Schon der bei 156° liegende Schmelzpunkt zeigte, dass wie bei der von Leuckart untersuchten Einwirkung des Phenyleyanates sowie bei der von uns ausgeführten Einwirkung des Methyl- und Aethylharnstoffchlorides auf Toluol auch hier die Parastellung ersetzt war. Die Reaction ist demnach folgendermaassen verlaufen:



Der endgültige Beweis für die Constitution des Amides wurde durch die Verseifung desselben erbracht. Kocht man dasselbe kurze Zeit mit concentrirter, wässriger Kalilauge, so wird es glatt verseift und man erhält in quantitativer Ausbeute *p*-Toluylsäure vom Schmelzpunkte 177°. Die beschriebene Synthese dürfte sich wohl als Darstellungsmethode der *p*-Toluylsäure eignen.

Synthese der Cuminsäure.

In der gleichen Weise liessen wir dann unser Chlorid auf Cumol einwirken und erhielten so ein Säureamid, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt in Form weisser Nadeln erhalten wurde. Für das Cuminsäureamid ist bislang in der Literatur kein Schmelzpunkt angegeben. Der des unsrigen war trotz tadelloser Krystallisation kein scharfer, sondern lag zwischen 155° und 160°. Vielleicht erklärt dieser Umstand das Fehlen der Schmelzpunktsangabe. Unser Amid verhielt sich aber wie für das Cuminsäureamid angegeben, indem es sehr schwer und zwar nur durch 2tägiges Kochen mit concentrirter, wässriger Kalilauge zu verseifen war. Die resultirende Säure krystallisirte aus wässrigem Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln, welche den Schmelzpunkt der Cuminsäure, 117°, zeigten. Also auch hier hat der eingetretene Rest die Parastellung besetzt.

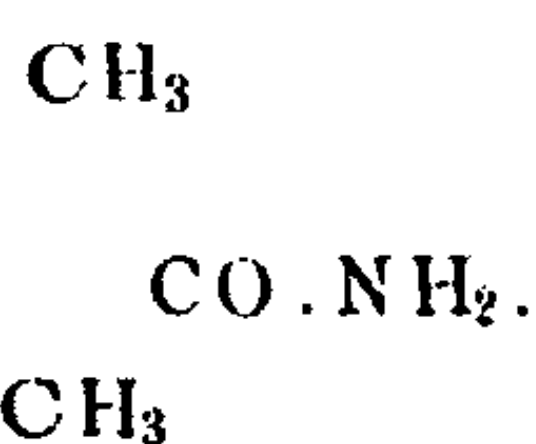
Synthese der α -Naphtoësäure.

Lässt man Harnstoffchlorid auf Naphtalin einwirken, so sind die Erscheinungen die gleichen wie vorher beschrieben. Nach der Zersetzung der Aluminiumverbindungen mit Wasser erhält man mit guter Ausbeute das Amid einer Naphtoësäure noch mit etwas Naphtalin vermisch. Die Reinigung gelingt am besten in folgender Weise: das Rohproduct wird zunächst aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, wobei man das Amid in unansehnlichen, weissen Flocken erhält. Krystallisirt man diese nochmals aus Alkohol um, so resultiren prächtige, glänzende Blätter, welche bei 201 – 202° schmelzen, also das Amid der α -Naphtoësäure darstellen. Kocht man dieses kurze Zeit mit concentrirter, wässriger Kalilauge, so wird es quantitativ verseift und man erhält eine Säure, die aus wässrigem Alkohol in Form glänzender

Nadeln krystallisirt und bei 160° schmilzt, sich also in Uebereinstimmung mit den Eigenschaften ihres Amides als α -Naphtoësäure erweist. Bei dem glatten Verlauf aller Reactionen dürfte dies wohl eine bequeme Darstellungsmethode der α -Naphtoësäure sein.

Synthese der Isoxylylsäure.

Da bei monosubstituirtten Benzolen die eintretende CO.NH_2 -Gruppe die Parastellung zum Substituenten einnahm, so war es von Interesse zu untersuchen, ob die Reaction auch bei einem in der Parastellung disubstituirtten Benzol eintreten würde. Bei der Einwirkung des Phenylcyanats auf *p*-Xylol hatte Leuckart bereits gefunden, dass auch hier die gleiche Reaction erfolgt und unsere Versuche mit *p*-Xylol führten zu demselben Resultate. Durch Einwirkung äquivalenter Mengen reinsten *p*-Xylols und Harnstoffchlorides erhält man ein Amid, welches aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 186° schmelzen. Dasselbe ist demnach, wie zu erwarten, mit dem von Jacobsen (diese Berichte XIV, 2111) aus Brom-*p*-xylol und Chlorkohlensäureäther dargestellten Amide der Isoxylylsäure identisch und ihm kommt die folgende Constitution zu:



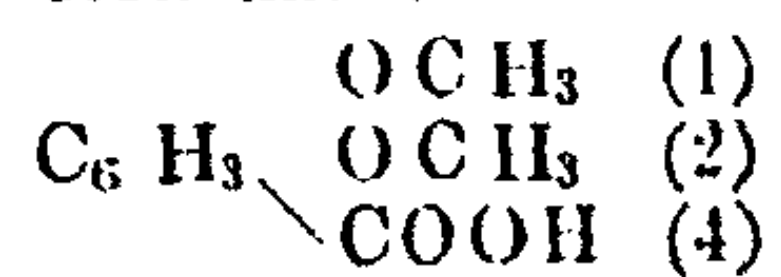
In gleicher Weise haben wir dann das Harnstoffchlorid auf andere Kohlenwasserstoffe wie Benzol, *o*-Xylol, Pseudocumol u. s. w. einwirken lassen und zwar mit gleichem Erfolge. Beim Anthracen und Phenanthren ist uns die Reaction bis jetzt noch nicht gelungen.

Synthese der Anissäure.

Auch Phenoläther reagiren in gleicher Weise mit dem Harnstoffchlorid, und zwar tritt auch hier die Substitution an der Parastellung ein. Wir erhielten so aus Anisol mit fast theoretischer Ausbeute das Amid der Anissäure, aus dem sich durch Verseifen mit wässrigem Alkali leicht die freie Säure vom Schmelzpunkte 183° darstellen lässt.

Synthese der Veratrumsäure.

Mit Brenzcatechindimethyläther resultirt bei der gleichen Synthese ein Reactionsproduct, aus dem bislang noch kein Amid isolirt werden konnte. Verseift man dasselbe jedoch, so erhält man eine Säure vom Schmelzpunkte 174°, die sich mit der Veratrumsäure



als identisch erwies.

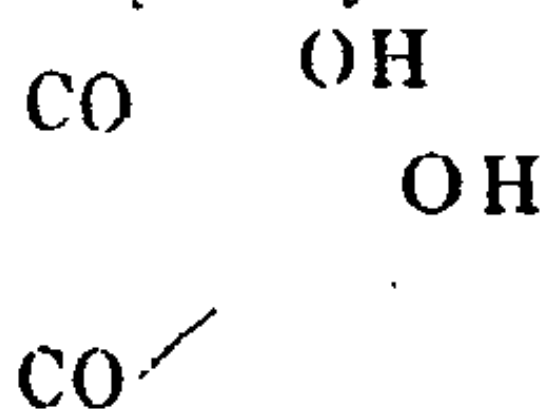
Thiophenoläther reagiren in der gleichen Weise und haben wir bereits mehrere dahingehörige Thiosäuren dargestellt. Phenole, wie Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Thiophenole, Oxyaldehyde, Alizarin reagiren sämmtlich mit dem Harnstoffchlorid und wir sind zur Zeit mit einer eingehenden Untersuchung der Reactionproducte beschäftigt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

183. C. Liebermann und W. Wense: Zur Kenntniss der färbenden Oxyanthrachinone.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Februar von Hrn. Liebermann.)

Der Eine von uns hat gemeinsam mit v. Kostanecki¹⁾ früher gezeigt, dass die Constitutionsunterschiede der färbenden Oxyanthrachinone von den nicht färbenden isomeren darin bestehen, dass die färbenden sämmtlich zwei ihrer Hydroxyle in der Alizarinstellung:

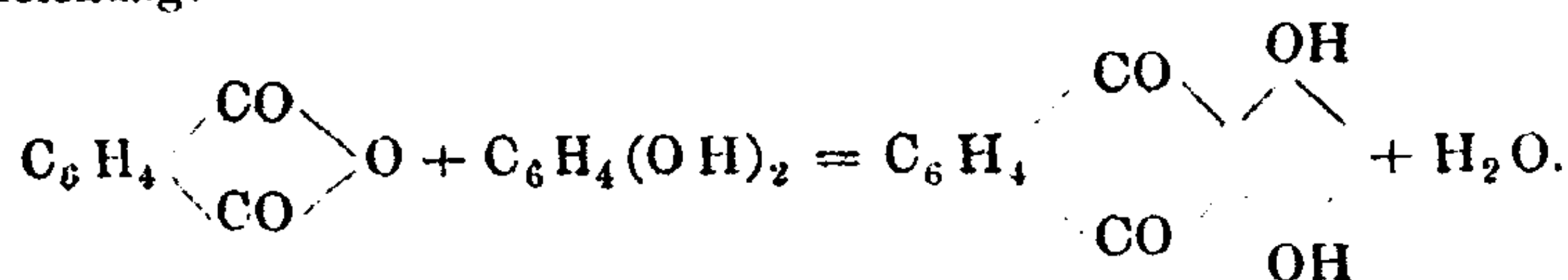


die nicht färbenden dagegen andere Hydroxylstellungen mit Ausschluss der Alizarinstellung besitzen. Eine Reihe von Versuchen, welche im Hinblick auf diese Theorie auf Veranlassung des Einen von uns von v. Kostanecki und Niementowski²⁾, Noah³⁾, Cahn⁴⁾, Birukoff⁵⁾ und Wende⁵⁾ ausgeführt wurden, haben durchweg zur Bestätigung der Theorie geführt. Da durch diese Versuche aber vornehmlich nur theils nicht färbende Oxyanthrachinone, theils Anthragallolabkömmlinge berührt wurden, so schien es von Interesse, noch einige andere Fälle herbeizuziehen, welche zu dem Alizarin selber in näherer Beziehung ständen.

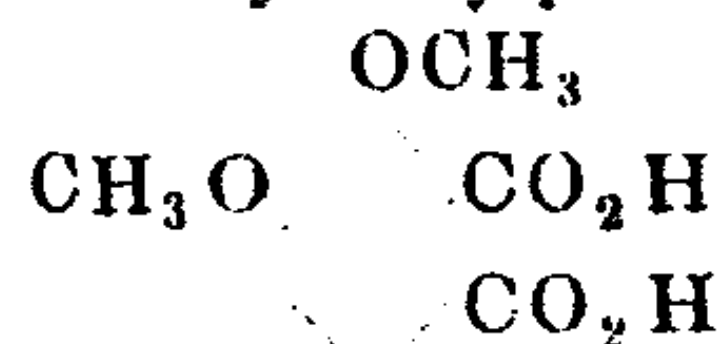
Eine solche Gelegenheit zur Prüfung der Theorie schien folgende Betrachtung darzubieten:

- ¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2145.
²⁾ Diese Berichte XVIII, 2138.
³⁾ Diese Berichte XIX, 332, 751, 2337.
⁴⁾ Diese Berichte XIX, 755, 2333.
⁵⁾ Siehe die folgenden Abhandlungen.

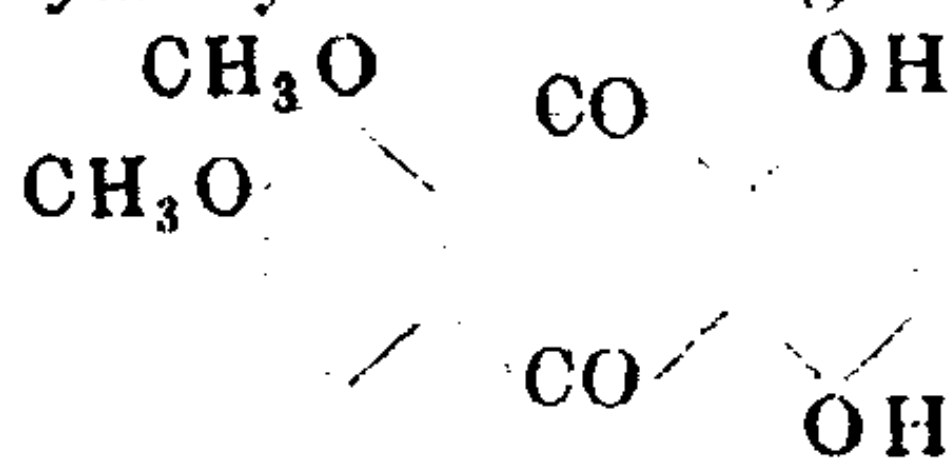
Durch Erwärmen von Phtalsäureanhydrid mit Hydrochinon und concentrirter Schwefelsäure erhielt Baeyer Chinizarin nach folgender Gleichung:



Da Hemipinsäure eine Dioxymethylphtalsäure von der Constitution



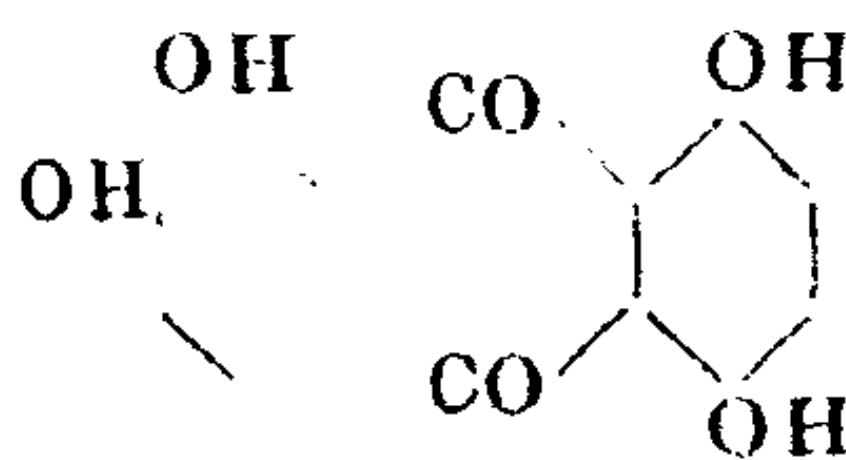
ist, so sollte dieselbe unter gleichen Bedingungen sich mit Hydrochinon zu einem Dioxymethylchinizarin folgender Constitution:



paaren lassen.

Da Chinizarin nicht oder doch nur spurenweise¹⁾ Beizen anfärbt, und ebensowenig die Aether der Oxyanthrachinone²⁾, denen das Dioxymethylchinizarin vermöge seiner beiden Oxymethyle zugehören würde, an sich eine Färbung der Beizen veranlassen, so sollte auch Dioxymethylchinizarin Beizen nicht färben.

Gelingt es aber dann, die Methylgruppen abzuspalten, so würde die neue Verbindung



gleichzeitig ein Alizarin und ein Chinizarin sein und diese müsste, wenn die erwähnte Färbetheorie richtig ist, dann die färbenden Eigenschaften des Alizarins, vielleicht etwas modificirt durch die Anwesenheit der Chinizaringruppe, zeigen.

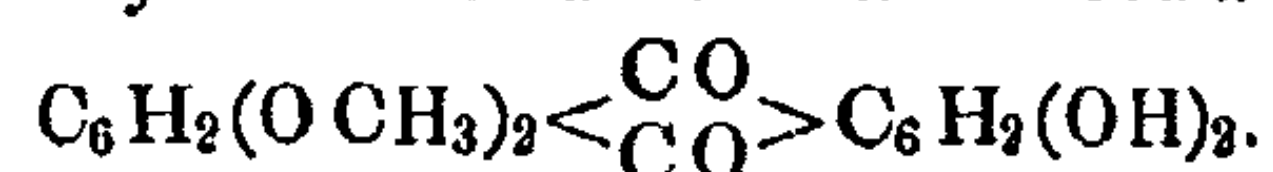
¹⁾ Wohl von einer meist vorhandenen geringen Verunreinigung mit Purpurin herrührend.

²⁾ Nicht allein Alizarindiäthyläther $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ färbt Beizen nicht, sondern ebensowenig Alizarinmonomethyläther, obwohl dieser sich in Alkalien mit schön rother Farbe löst und also Säurenatur besitzt. Die Ursache des Nichtfärbens liegt auch hier wieder darin, dass für die Salzbildung, und dem entsprechend die Beizfärberei auch im Alizarinmonomethyläther nur eins der Hydroxyle der Alizarinstellung frei ist.

Die Versuche liessen sich in der That zum Theil in der gewünschten Weise ausführen.

Die Hemipinsäure condensirt sich bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure leicht mit Hydrochinon¹⁾. Als bestes Verhältniss wendet man auf 10 g Hemipinsäure 6 g Hydrochinon und 25 g concentrirte reine Schwefelsäure an und erhitzt die Mischung 2 Stunden lang auf 130°. Bei der Reaction ist eine schwache Entwicklung von schwefliger Säure nicht zu vermeiden. Das Product wird in Wasser gegossen, die ausfallende Substanz abfiltrirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, einmal mit Eisessig und einigemal aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung erhält man so in mikroskopischen länglichen Blättchen von braunrother Farbe, bei 225—230° schmelzend. Die Ausbeute ist gering; sie beträgt nur 5 pCt. der theoretischen. Aus den angegebenen Gründen bezeichnen wir die Verbindung als

Dimethyläther des Chinalizarins:



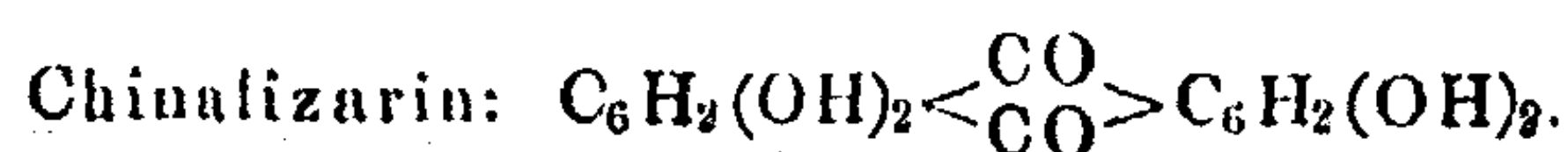
Sie ist ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, etwas weniger in heissem Alkohol oder heissem Benzol. Alkalien lösen sie mit blauvioletter Farbe, ähnlich der der Chinizarinlösung, auf. Mit Baryt- und Kalkwasser, sowie mit Bleiessig giebt die alkoholische Lösung blaue Niederschläge. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schön königsblauer Farbe und unterscheidet sich dadurch vom Chinizarin, welches eine rothe Lösung mit orangefarbiger Fluorescenz giebt. Das Spectrum dieser Lösungen weicht, in Folge der vorhandenen Oxymethylgruppen, von dem der Chinizarinlösung beträchtlich ab. Beizen färbt die Substanz nur spurenweise und zwar mit den Farben des unten beschriebenen Chinalizarins an. Diese geringe Färbung rührt offenbar von kleinen Mengen Chinalizarins her, welche bei der Bildung der Substanz durch gleichzeitige Abspaltung von Methylgruppen entstehen und welchen die oben bei der Darstellung erwähnte Gasentwicklung zuzuschreiben ist. Unsern Dimethyläther ganz vollständig von Chinalizarin zu befreien, gelang uns bei den geringen Mengen verfügbaren Materials und der Schwierigkeit der Trennung beider Verbindungen nicht vollständig; doch zeigte die geringe Färbekraft des Methyläthers gegenüber der äusserst kräftigen gleicher Mengen des Chinalizarins, dass man es in ersterem mit einer nur mit Spuren Farbstoffs verunreinigten nicht färbenden Verbindung zu thun hat.

¹⁾ Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass das Product nicht etwa ein Reactionsproduct der Hemipinsäure an sich ist, sondern nur durch Zusammenwirken von Hemipinsäure und Hydrochinon entsteht.

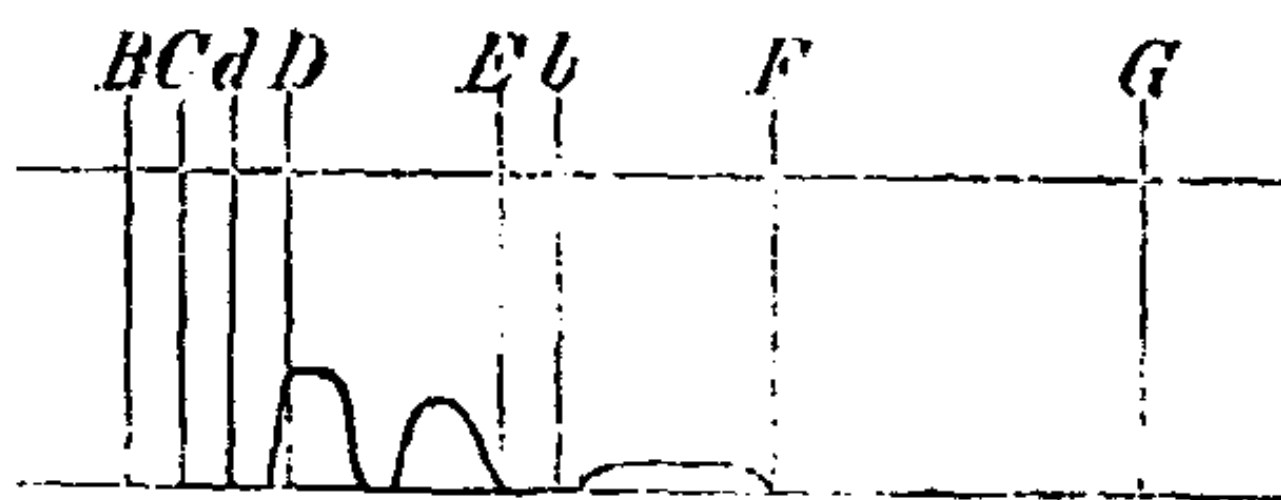
Auf eine solche Beimischung deuten auch die Analysen hin.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{16}H_{12}O_6$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
| C | 63.38 | 63.23 | 64.00 pCt. |
| H | 3.46 | 3.75 | 4.00 » |

Eine Acetylverbindung erhält man durch Behandeln der Substanz mit essigsäurem Natron und Essigsäureanhydrid in Form von kleinen Nadelchen, die durch Fällung ihrer Lösung in Chloroform mit Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt lag bei $210-211^{\circ}$. Sie löste sich kaum in kaltem Alkohol, Aceton oder Ligroin, leichter in kaltem Benzol, heissem Alkohol oder Aceton, und zerfloss mit wenig Chloroform. Aus den Analysenzahlen ergab sich, dass bei der Reaction theilweise Abspaltung von Methylgruppen stattgefunden hatte.



Zur Abspaltung der Methylgruppen wurde die heiss gesättigte Lösung des Methyläthers in Eisessig auf etwa 15° abgekühlt und mit Salzsäuregas gesättigt. Die Mischung wurde darauf im Einschlussrohr 3-4 Stunden auf 200° erhitzt. In den Röhren befindet sich dann die neue Substanz in schönen langen tiefrothen Nadeln abgeschieden. Sie ist in allen Lösungsmitteln viel weniger löslich als der Dimethyläther, sodass man sie z. B. durch Anskochen mit wenig Eisessig von ihm befreien kann. Am leichtesten löst sie sich noch in siedendem Eisessig, weniger leicht in heissem Benzol oder Alkohol. Sie krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in dünnen Nadelchen. Die Färbungen ihrer Lösungen in Alkali und in concentrirter Schwefelsäure sind denen ihres Dimethyläthers fast gleich, die Lösung in Schwefelsäure auch bei spectroskopischer Betrachtung. Das Baryt- und das Kalksalz sind in Wasser unlöslich. — Das Chinalizarin sublimirt in schön dunkelrothen Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Bei 275° ist es noch ungeschmolzen. Mit Zinkstaub destillirt gab es reichlich Anthracen, das einmal umkrystallisirt bei 210° schmolz und bei der Oxydation Anthrachinon vom richtigen Schmelzpunkte lieferte.



Bei der Analyse ergab das Chinalizarin:

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_8O_6$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 62.05 | 61.76 pCt. |
| H | 3.18 | 2.84 » |

Chinalizarin färbt die Beizen sehr schön und kräftig an. Anfangs konnten wir diese Eigenschaft nur schlecht beobachten, bis wir erkannten, dass der Farbstoff lediglich seiner grossen Schwerlöslichkeit

in Wasser¹⁾ wegen in der gewöhnlichen Weise nicht färbte. Für die Färberei muss daher Alkohol als Lösungsmittel dem Wasser zugesetzt werden. Die Färbungen der einzelnen Beizen nähern sich denen des Alizarins, sind aber sowohl im Roth als im Violett um ein beträchtliches blauer und gleichen am meisten den bei denselben Beizen mit Cochenille erzielbaren.

Tetraacetylchinalizarin, $C_{14}H_4(O C_2H_3O)_4O_2$,

krystallisirt beim Versetzen seiner Lösung in Chloroform mit Alkohol in Nadelchen, die bei ca. 201° schmelzen.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 59.48 | 60.00 pCt. |
| H | 3.74 | 3.36 |

Dieselbe Reihenfolge der Erscheinungen, welche die Reaction der Hemipinsäure gegen Hydrochinon darbietet, wurde auch bei der Einwirkung von Hemipinsäure auf *p*-Kresol unter ähnlichen Bedingungen erhalten. Die Zwischenstufe des nichtfärbenden Oxymethylalizarindimethyläthers ist hier jedoch noch schwerer festzuhalten, so dass auch das erste Reactionsproduct meist gleich ziemlich stark färbt. Nur selten gelang es, durch möglichst niedrig gehaltene Bildungstemperatur, diese Verbindung rein, d. h. ganz ohne Färbvermögen zu erhalten. Als dieselbe darauf zur Abspaltung der Methylene in Eisessiglösung mit rauchender Salzsäure auf 170° erhitzt wurde, entstand nun sogleich der erwartete, sehr intensiv färbende Farbstoff, offenbar ein Oxyalizarin, von bestimmter Constitution. Da diese Verbindungen aber bisher noch nicht analysirt worden sind, so muss die ausführlichere Mittheilung über dieselben bis auf Weiteres verschoben werden.

¹⁾ Bei der Beurtheilung der Oxyanthrachinone und ähnlicher Farbstoffe in Wasser muss man bei Verwendung der gegenwärtig meist im Handel befindlichen Reagensgläser und Glassorten sehr vorsichtig sein. Diese Gläser sind nämlich häufig so basisch, dass sie bei blossem Kochen mit vorgenannten Farbstoffen heftig angegriffen werden, wobei gefärbte Lösungen, scheinbar des Farbstoffs, in Wahrheit seiner Alkali- und Erdalkalisalze entstehen.

184. Hermann Wende: Ueber Trimethylantragallol.

(Eingegangen am 18. März.)

Als Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Verbindung diente ψ -Cumidin, welches sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als genügend rein zur Weiterverarbeitung erwies. Das ψ -Cumidin wurde zunächst nach Sandmeyer's Methode in Duronitril übergeführt. Die Ausbeute an Nitril fiel stets sehr gering aus und betrug selten mehr als 15 pCt. der theoretischen, indem sich fast gleich grosse Mengen ψ -Cumenol als Nebenproduct bildeten. Das Nitril wurde mit der 6fachen Menge Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht im Rohr 3 Stunden auf 160—170° und 1 Stunde auf 190° erhitzt und ergab dabei fast quantitative Ausbeute an Durylsäure. Bei höherer Temperatur, oder allzulänglichem Erhitzen spaltet sich leicht Kohlensäure aus der Durylsäure ab.

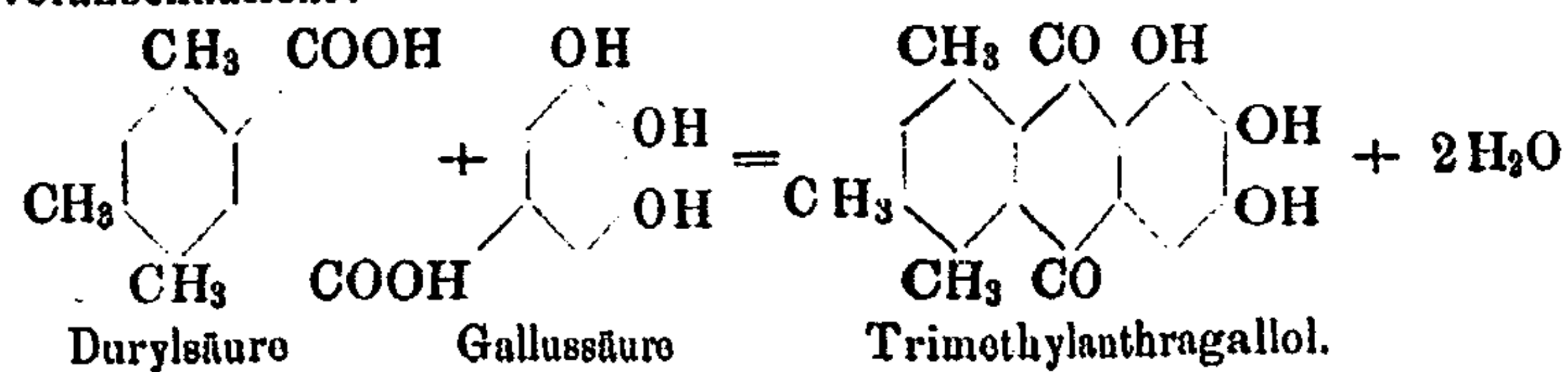
Entsprechend der Darstellung des Anthragallols nach Seuberlich¹⁾ wurde die Durylsäure mit Gallussäure und concentrirter Schwefelsäure condensirt. Zahlreiche Versuche ergaben hierbei, dass folgendes Verfahren das zweckmässigste und ergiebigste ist:

3 Theile Durylsäure, 2 Theile Gallussäure und 30 Theile conc. Schwefelsäure werden in einem Zeitraume von 8 Stunden allmählich von 70 bis auf 115° und dann bei 120° so lange erhitzt, bis eine Probe der tiefviolettrothen Lösung, mit Wasser versetzt, reichliche Mengen dunkelbrauner Flocken abscheidet, ohne dass sich nach einiger Zeit noch viel unveränderte Durylsäure in Gestalt einer weissen Haut auf der Oberfläche absetzt. Bei allzu langem Erhitzen oder Steigerung der Temperatur über 200° steigen bald Blasen von Kohlensäure aus der Flüssigkeit auf und die mit Wasser behandelte Flüssigkeit scheidet eine Masse ab, die um so mehr verkohlt ist, je höher und je länger man erhitzt hat. Das erhaltene Product wurde zur Entfernung überschüssiger Durylsäure und der Schwefelsäure wiederholt mit viel Wasser ausgekocht, alsdann mit verdünntem Alkohol und schliesslich mit Benzol extrahirt, wobei Rußgallussäure zurückbleibt und Trimethylantragallol in Lösung geht. Letzteres nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet glänzende, braune Nadeln, die leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol löslich sind und bei 244° schmelzen.

| | Gefunden | Ber. f. $C_{14}H_3(CH_3)_3 \cdot O_2 \cdot (OH)_3$ |
|---|----------|--|
| C | 68.79 | 68.46 pCt. |
| H | 5.33 | 4.70 » |

¹⁾ Diese Berichte X, 39.

Der Vorgang bei der Condensation wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Das Trimethylantragallol löst sich in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe; die Lösung zeigt das Spectrum des Anthragallols, nur bedeutend nach Roth hin verschoben¹⁾. Es färbt auch Beizen in denselben Tönen wie Anthragallol, nur mit einem stärkeren Stich in's Orange. In Kalilauge ist es mit grüner, in verdünntem Ammoniak mit violetter Farbe löslich; die Färbungen verschwinden aber beim Schütteln mit Luft wieder oder gehen in eine Missfarbe über.

Triacetyltrimethylantragallol, $\text{C}_{14}\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}_2 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_3$, erhält man beim Acetyliren des Farbstoffs mittelst Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron und Umkrystallisiren aus Eisessig in Gestalt hellgelber rhombischer Tafeln vom Schmelzpunkt 174° .

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 65.30 | 65.09 pCt. |
| H | 5.12 | 4.72 » |

Sehr interessant gestaltete sich die Untersuchung des dem Trimethylantragallol zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs. Bei der Destillation des Trimethylantragallols über Zinkstaub durfte man erwarten, zu demselben Trimethylantracen zu gelangen, welches (Gresly²⁾) auf anderem Wege erhalten, und von welchem er auch das Chinon und eine durch Oxydation sich ableitende Dimethylantrachinonkarbonsäure bereits in Händen hatte. —

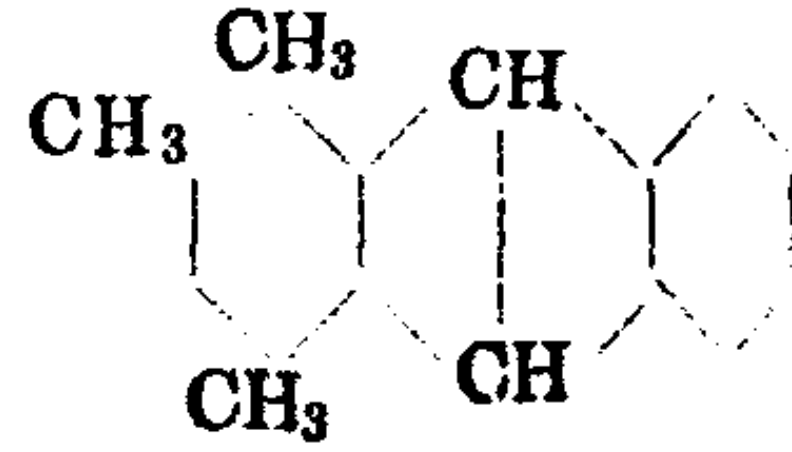
Zur Erlangung des Kohlenwasserstoffs wurden 4 gr. Farbstoff in mehreren Portionen über Zinkstaub destillirt. Dabei entstanden gleichzeitig zwei deutlich verschiedene Kohlenwasserstoffe, ein fester, anthracenähnlicher und ein flüssiger, von annähernd gleich hohem Siedepunkte, da er sich in dem liegenden Rohr, in welchem die Zinkstaubdestillation vorgenommen wurde, unmittelbar hinter dem festen Kohlenwasserstoff absetzte. Beide Kohlenwasserstoffe liessen sich übrigens leicht durch Aether trennen. Da von jedem kaum $\frac{1}{4}$ g vorlag, musste die Untersuchung mit grosser Vorsicht ausgeführt werden.

Der feste Kohlenwasserstoff schmolz bei 236° und zeigte eine schöne grüne Fluorescenz. Da er, um Verluste zu vermeiden, nicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 239.

²⁾ Siehe Liebermann und v. Kostanecki: diese Berichte XIX, 2331.

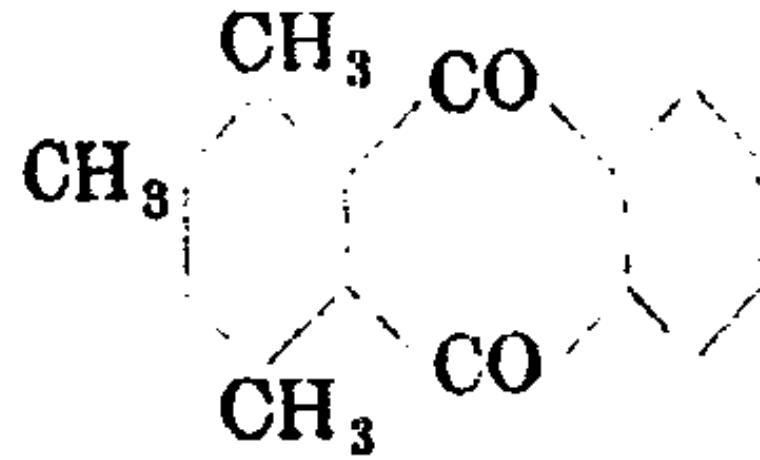
besonders weitgehend gereinigt werden konnte, dürfte er wohl mit dem Trimethylanthracen:



welches nach Gresly bei 243° schmilzt, identisch sein.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ergab er eine durch Wasser fällbare Masse, welche aus zwei Substanzen bestand, die mittelst kaltem Ammoniak getrennt werden konnten. Der in Ammoniak lösliche Theil fiel aus diesem durch Säuren in weissen Flocken aus, krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 150°, gab mit Zinkstaub und Alkali die Anthrachinonreaction und verhielt sich demnach ganz wie eine homologe Anthrachinonkarbonsäure, die auch als Oxydationsproduct aus Trimethylanthracen entstehen sollte.

Der in Ammoniak unlösliche Theil krystallisirte aus verdünntem Alkohol in langen, hellgelben Nadeln und zeigte ausgesprochenen Anthrachinoncharakter. Trotz seines einheitlichen Aussehens besass er aber keinen konstanten Schmelzpunkt, was auf ein Gemenge hindeutete. Bei näherer Untersuchung fand sich diese Vermuthung bestätigt, denn es gelang, durch fractionirte Sublimation und mehrmaliges Behandeln mit kaltem Eisessig ihn in zwei Körper zu zerlegen, von denen der eine in kaltem Eisessig leicht lösliche, bei 157—160° schmolz und somit wohl als identisch mit dem von Gresly erhaltenen Trimethylanthrachinon vom



Schmelzpunkt 161°, anzusehen ist. Der andere, in kaltem Wasser schwer lösliche Theil, schmolz weit über 200° und dürfte vielleicht ein theilweise entmethylirtes Anthrachinon gewesen sein, da es aus früheren Untersuchungen von Liebermann¹⁾ und von Wachendorff und Zincke²⁾ bekannt ist, dass sich die Methylgruppen der methylylirten Anthracene bei den hohen Temperaturen der Zinkstaubreaction zum Theil abspalten.

Der flüssige Kohlenwasserstoff aus der Zinkstaubreaction konnte möglicherweise ein Hydrür des Trimethylanthracens sein³⁾. Dies be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 168.

²⁾ Diese Berichte X, 1484.

³⁾ Die Schmelzpunkte der Hydrüre liegen beim Anthracen bekanntlich sehr niedrig. Ihre Bildung in der Zinkstaubreaction ist hier sehr wahr-

stätigte die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig. Es wurde eine aus verdünntem Alkohol in langen, gelben Nadeln krystallisierende, in Ammoniak unlösliche, anthrachinonähnliche Substanz erhalten, welche bei 155° schmolz und die Zahlen für Trimethylantrachinon lieferte. Dasselbe ist höchst wahrscheinlich mit dem oben angeführten Chinon identisch.

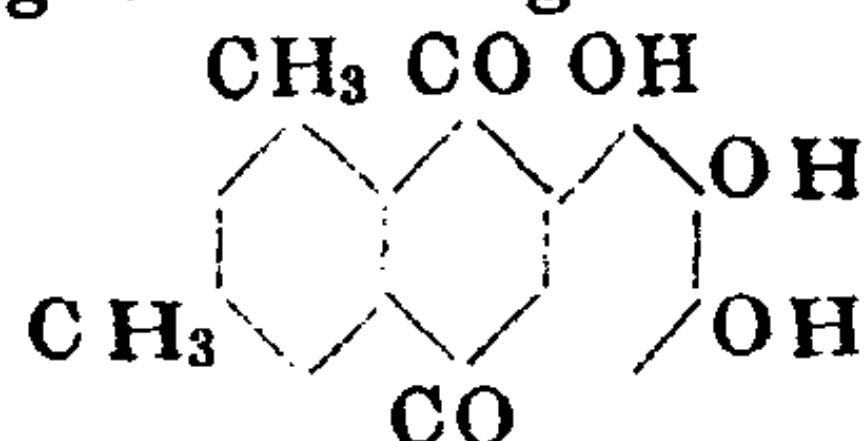
| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_5(CH_3)_3.O_2$ |
|---|----------|----------------------------------|
| C | 82.02 | 81.60 pCt. |
| H | 5.63 | 5.60 » |

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

185. W. Birukoff: Ueber Dimethylanthragallol.

(Eingegangen am 18. März.)

Bei der Condensation von *m*-Xylylsäure mit Gallussäure ist ein einziges Dimethylanthragallol von folgender Constitution zu erwarten:



Um dasselbe darzustellen kann es darauf an, leichter als es bisher der Fall war, grössere Mengen der als Ausgangsproduct benutzten *m*-Xylylsäure zu gewinnen.

Hierfür ging ich vom *m*-Xylidin $C_6H_2(CH_3)_2NH_2(CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4)$ aus. Um dasselbe aus dem etwa gleiche Mengen *m*- und *p*-Xylidin enthaltenden käuflichen Xylidin rein zu gewinnen, sind bereits verschiedene Wege (Trennung durch die Acetverbindungen, Trennung mittelst der Xylidinsulfosäuren und Rückzersetzung der letzteren im Rohr mit rauchender Salzsäure ¹⁾ angegeben worden. Sie eignen sich aber für die Trennung im grösseren Maassstabe viel

scheinlich, insofern die Hydrürung der Anthracenhomologen wahrscheinlich wie die der Benzolhomologen, um so leichter verläuft, je mehr Alkyle sich im Anthracen befinden. Bei den homologen Anthraconen ist übrigens der Schmelzpunkt der Chinone, welcher beträchtlich niedriger als der der zugehörigen Kohlenwasserstoffe liegt, sehr auffallend.

Liebermann.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2665.

weniger als eine jüngst von Limbach ¹⁾ angegebene, welche auf der Krystallisationsfähigkeit des essigsauren Salzes des *m*-Xylidins — im Gegensatz zu den Isomeren — beruht und welche im Folgenden benutzt wurde.

4 Theile käufliches Xylidin werden dabei mit 1 Theil Eisessig versetzt, 24 Stunden stehen gelassen und das dann auskrystallisirte essigsaure *m*-Xylidin von der Flüssigkeit, welche das *p*-Xylidin enthält, durch Absaugen und Abpressen getrennt.

Aus der Mutterlauge kann das *p*-Xylidin durch Zusatz äquivalenter Mengen Salzsäure nach einigen Tagen krystallisirt erhalten werden.

Das erst ausgeschiedene essigsaure *m*-Xylidin war so rein, dass seine Acetylverbindung nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt 129—130° besass. Auch lieferte das so erhaltene *m*-Xylidin ein alsbald richtig siedendes *m*-Xylonitril so wie nach dem Verseifen bei dem richtigen Schmelzpunkt (126°) schmelzende *m*-Xylylsäure.

Zur Gewinnung des Nitrils aus dem *m*-Xylidin wurde die Methode von Sandmeyer benutzt. Hierfür wurden je 12 g Xylidin in 20 g Salzsäure von 1.17 specifischem Gewicht und 80 g H₂O aufgelöst und die Lösung von 7 g Natriumnitrit in 20 g Wasser allmählich zugefügt. Diese Diazomischung lässt man in dünnem Strahl in die auf 90° erwärmte Kupfercyanidlösung einfließen. Hierauf destillirt man das Nitril mit Wasserdampf über, wäscht das übergehende Oel mit Natronlauge und extrahirt mit Aether. Letzterer hinterlässt das *m*-Xylonitril als ein bei 221—224° siedendes, gelbliches Oel. Die Ausbeute betrug circa 50—60 pCt. der theoretischen. Die Verseifung des *m*-Xylonitrils lässt sich mit alkoholischem Kali der Hauptsache nach nur bis zum Säureamid durchführen. Rauchende Salzsäure erzeugt zwar bei dreistündigem Erhitzen auf 170—180° im Rohr hauptsächlich Xylylsäure; das Verfahren erwies sich aber doch als zu unbequem.

Am zweckmässigsten erwies es sich, das Nitril zuerst durch gelindes Erwärmen mit circa 85 pCtiger Schwefelsäure fast quantitativ in das Säureamid und dieses durch zweistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° in die Säure überzuführen. Man gewinnt so leicht circa 60 pCt. des Nitrils an Säure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol richtig bei 126° schmilzt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung der Xylylsäure.

| | Gefunden | Ber. für C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ COOH |
|---|----------|---|
| C | 71.87 | 72.00 pCt. |
| H | 6.65 | 6.67 » |

Zur Gewinnung des Dimethylantragallols wurden je 5 Theile *m*-Xylylsäure mit 3 Theilen Gallussäure und 40 Theilen Schwefel-

¹⁾ Patentanmeldung.

säure circa 20 Stunden von 70—120° erhitzt. Der beim Eingiessen der Reaktionsmasse in Wasser erhaltene Niederschlag wird wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Er ist dann ein Gemisch von Dimethylantragallol und gleichzeitig entstandener Rufigallussäure. Durch Extraction mit absolutem Alkohol bleibt die Rufigallussäure grösstentheils zurück. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne verdampft und von Neuem mit Benzol extrahirt, wobei nur Dimethylantragallol in Lösung geht. Letzteres wird durch Abdampfen der Benzollösung gewonnen, dann krystallisirt man es zwei Mal aus Aceton um und erhält das

Dimethylantragallol, $C_{14}H_3(CH_3)_2(OH)_3O_2$,
in schönen, glänzenden gelbrothen Nadelchen.

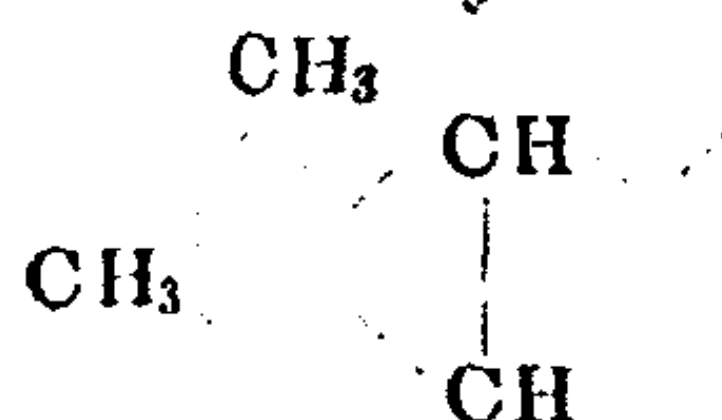
| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_3O_5$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 68.15 | 67.60 pCt |
| H | 4.45 | 4.22 » |

Die Ausbeute an Dimethylantragallol ist äusserst gering, 2 pCt. der angewandten Xylylsäure. Die Versuche mit dem Farbstoff mussten daher auf das Nothwendigste beschränkt werden. Bezüglich der Löslichkeit in Alkali verhält sich Dimethylantragallol ganz wie Anthragallol. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe. Das Absorptionspektrum dieser Lösung ist dem des Anthragallols sehr ähnlich, nur etwas verschoben ¹⁾.

Bei der Destillation über Zinkstaub wurde neben etwas flüssigem ein fester anthracenähnlicher Kohlenwasserstoff erhalten. Aus Ligroin krystallisirt er in Blättern, deren Schmelzpunkt bei 220—226° gefunden wurde. Bei der Oxydation mit Chromsäure gab er keine Säure, dagegen ein Chinon, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und daraus nach Zusatz von Wasser in weissen Nadeln krystallisirt. Mit Zinkstaub und Alkali gaben diese die rothe Anthrachinonreaction. Sie schmolzen unscharf bei 112° und ergaben bei der Analyse

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_2(CH_3)_2 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$ |
|---|----------|--|
| C | 82.05 | 81.36 pCt. |
| H | 5.28 | 5.08 » |

Das hier zu erwartende Dimethylantracen



soll nach Gresly ²⁾ den Schmelzpunkt 202—203° und sein Chinon den Schmelzpunkt 180° besitzen, welche Schmelzpunkte von den oben ge-

¹⁾ Siehe Liebermann und v. Kostanecki, diese Berichte XIX 2331.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 238.

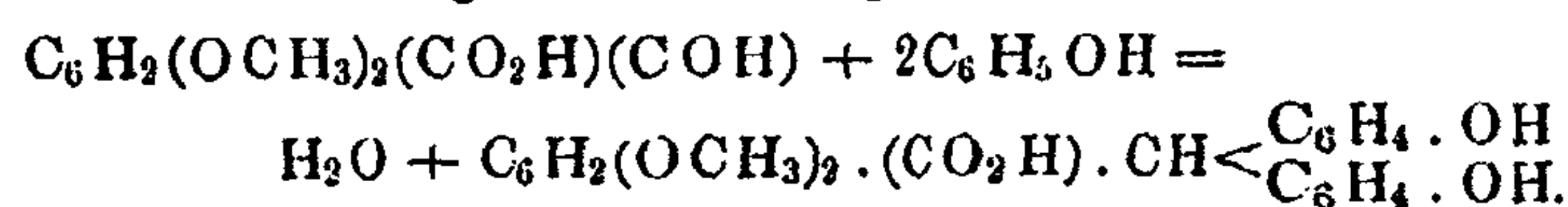
fundenen beträchtlich abweichen. Wegen der kleinen Mengen Substanz, welche von dem Kohlenwasserstoff aus Dimethylantragallol zur Verfügung standen, und die eine absolute Reindarstellung hinderten, dürften allerdings die oben angegebenen Schmelzpunkte noch um einige Grade ungenau sein; dennoch schliessen die grossen Schmelzpunktsdifferenzen die Identität meiner Verbindungen mit denen Gresly's aus. Mein Dimethylantracen scheint vielmehr mit dem gleichfalls bereits bekannten¹⁾ vom Schmelzpunkt 224 — 226° und das Chinon mit dem isomeren Dimethylanthrachinon vom Schmelzpunkt 118°, welches Gresly aus *p*-Xylolphtaloylsäure erhielt, identisch. Welcher der beiden Bildungsweisen der Dimethylanthracene man für diestellungsfrage der Methylgruppen den Vorzug geben soll, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

186. C. Liebermann und P. Seidler: Opiaurin.

(Eingegangen am 18. März.)

Bringt man Opiansäure und Phenol mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so nimmt die Mischung sofort eine schön kirschrothe Färbung an und es bildet sich schon in der Kälte ein durch Wasser fällbarer, intensiv gelbrother Farbstoff. Es war anzunehmen, dass die Opiansäure hierbei vermittelt ihrer aldehydischen Gruppe auf das Phenol unter Bildung eines Aurins einwirke. In der That verläuft die Reaction nach folgender Gleichung:



Letztere Verbindung, das Leukaurin, oxydirt sich während des Processes grossentheils zum Farbstoff, den wir Opiaurin nennen wollen.

Die Darstellung geschieht am besten, indem man ein inniges Gemenge von 1 Theil Opiansäure und 2 Theilen Phenol allmählich und unter guter Abkühlung in 5 Theile Schwefelsäure von 60° B. einrührt. Das Gemisch überlässt man ca. 12 Stunden sich selbst, trägt es dann in eine grössere Menge kalten Wassers ein, filtrirt das sich ausschei-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 238.

dende Opiaurin ab, wäscht es mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction und trocknet es. Zwecks weiterer Reinigung des so erhaltenen rohen Opiaurins zieht man es mehrere Male mit heissem Benzol aus, welches daraus harzige Verunreinigungen entfernt.

Opiaurin löst sich mit schön purpurner Farbe in Ammoniak und den Alkalien auf, Barytwasser giebt mit der alkoholischen Lösung keinen, Chlorbaryum einen orangegelben Niederschlag. Die schön purpurne ammoniakalisch-alkoholische Lösung des Opiaurins wird beim Kochen braungelb, bei Luftzutritt nimmt sie wieder ihre ursprüngliche Farbe an.

Opiaurin reducirt sich nicht durch schweflige Säure. In Alkohol, Aether, Eisessig ist es löslich, unlöslich in Benzol, Toluol und Petroleumäther. Es gelang nicht, das Opiaurin oder eine von ihm ableitbare Verbindung krystallisirt zu erhalten. Wir begnügten uns daher mit einer Analyse des Opiaurins, welches hierzu durch Auflösen in Alkali, Wiederausfällen mit Salzsäure und Auswaschen mit Wasser gereinigt wurde.

| | Gefunden | Ber. für $C_{23}H_{18}O_3$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 69.47 | 69.84 pCt. |
| H | 5.07 | 4.76 » |

In ähnlicher Weise wie mit Phenol reagirt Opiansäure gegen *p*-Kresol, Resorcin, Phloroglucin, Brenzkatechin und viele andere phenolartige Verbindungen. Man kann diese Reactionen gegen Phenole zur Erkennung der Opiansäure wie überhaupt der Anwesenheit aldehydischer Gruppen in aromatischen Verbindungen mitbenutzen. Am schönsten erscheinen die Reactionen, wenn man die hellgelbliche Lösung der Opiansäure in kalter concentrirter Schwefelsäure mit der farblosen Lösung des betreffenden Phenols in demselben Lösungsmittel mischt, durch die sofort auftretende, meist schön kirschrothe Färbung. Die Phenole verhalten sich aber auch hier nach der Stellung ihrer Hydroxyle verschieden. Hydrochinon z. B. giebt keine derartige Reaction gegen Opiansäure.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

187. S. Kleemann: Zur Reduction der Nitroopiansäure.

(Eingegangen am 18. März.)

Nachdem durch die Untersuchungen Liebermann's¹⁾ nachgewiesen und durch die Arbeiten Grüne's²⁾ bestätigt war, dass die von Prinz³⁾ aus der Nitroopiansäure durch Reduction mit Zinnchlorür erhaltene Säure nicht, wie dieser annahm, als Azopiansäure, sondern als Anhydro-*o*-Amidohemipiansäure aufzufassen sei, war es wünschenswerth, auf eine für die Darstellung von Azoverbindungen übliche Weise die wahre Azopiansäure herzustellen, um ihre Eigenschaften mit denen der Prinz'schen Säure zu vergleichen.

Ich hoffte, durch Darstellung einer Azoxyverbindung nach der von Klinger⁴⁾ angegebenen Methode und nachherige Reduction der Azoxysäure zum Ziele zu gelangen.

Einwirkung von Natriummethylalkoholat auf Nitroopiansäure.

In einer ohne jegliche Abkühlung hergestellten, daher concentrirten Lösung von 1 Theil Natrium in 12 Theilen Methylalkohol löst sich 1 Theil feingepulverter Nitroopiansäure bei einigem Schütteln leicht mit gelber Farbe auf. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen auf 50–60°, beginnt eine mit der Zeit fortschreitende Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Natriumsalzes. Nach etwa 24stündigem Stehen lassen sich mit Hilfe der prägnanten von Liebermann⁵⁾ angegebenen Phenylhydrazinreaction kaum noch Spuren von Nitroopiansäure nachweisen. Man verdünnt mit viel Wasser, wobei sich der ausgeschiedene Krystallbrei leicht löst, und erhält durch Ansäuern der gelbbraunen Lösung mit Salzsäure eine krystallinische Fällung, welche aus einer neuen, durch geringe Mengen einer neutralen Substanz verunreinigten Säure besteht. Zur Reinigung löst man in Sodalösung, filtrirt von einigen Flocken ab und fällt wiederum mit einer Mineralsäure. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erscheint die neue Säure in langen, feinen Nadeln von fahler, gelbgrüner Farbe, die sich schon durch ihre Form wesentlich von der körnig-krystallinischen Nitroopiansäure, aus welcher sie entstanden, unterscheiden.

Die Analyse der mehrmals aus Wasser umkrystallisirten und im Toluolbad getrockneten Substanz ergab C: 49.73 pCt., H: 4.16 pCt., N: 6.32 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 352 und 2920.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2299.

³⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] Bd. 24, S. 362.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 863.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 763.

Diese Zahlen stimmen am besten für eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_6$, für welche sich berechnen: C: 50.21 pCt., H: 3.76 pCt., N: 5.86 pCt. Die Säure ist demgemäss und nach der Analyse ihres weiter unten beschriebenen Silbersalzes nicht als Azoxy-, sondern als eine Nitrosoopiansäure anzusprechen.

Die Nitrosoopiansäure ist in Wasser, selbst in heissem, ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol, schmilzt bei $175-176^{\circ}$ zu einer schwach braun gefärbten Flüssigkeit, die sich gegen 250° unter Bläschenentwicklung zersetzt und löst sich in kohlensauren und ätzenden Alkalien, auch in Barytwasser mit gelber Farbe. Die Barytlösung bleibt selbst bei längerem Kochen klar. Mit Phenylhydrazin reagiert die Nitrosoopiansäure unter den Umständen, unter welchen Nitroopiansäure einwirkt, nicht. Gegen Oxydationsmittel zeigt sie sich beständig; es gelang mir nicht, sie in Nitroopiansäure überzuführen.

Die Ausbeute an reiner Säure beträgt ca. 50 pCt. der angewandten Nitrosäure.

Nitrosoopiansaures Silber, $C_{10}H_8NOO_5Ag$, wird aus der von überschüssigem Ammoniak durch vorsichtiges Erwärmen befreiten ammoniakalischen Lösung durch Fällen mit Silbernitrat in Form eines aus feinen verfilzten, nahezu farblosen Nadeln bestehenden Krystallbreies erhalten. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem schwer löslich.

| | | |
|----|----------|----------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_8NO_5Ag$ |
| Ag | 31.44 | 31.21 pCt. |

Am schärfsten charakterisirt wird die Nitrosoopiansäure durch ihr Verhalten verschiedenen Reductionsmitteln gegenüber. Während sie mit salzsaurer Zinnchlorürlösung behandelt die Amidoopiansäure, nicht, wie man erwarten könnte, die Anhydro-o-Amidohemipiansäure liefert, giebt sie unter dem reducirenden Einfluss von Zinkstaub und Ammoniak eine der wahren Azopiansäure sehr nahe verwandte Azosäure.

Amidoopiansäure, $C_{10}H_9NH_2O_5$. 1 Theil Nitrosoopiansäure wird in der Siedehitze in Wasser gelöst und zur kochenden, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit eine Lösung von 5 Theilen Zinnchlorür in 18 Theilen Salzsäure (1.19) gesetzt. Man kocht nun so lange, bis die Lösung völlig farblos wird; eine herausgenommene Probe darf nach genügend langem Kochen beim Abkühlen keinerlei Ausscheidung mehr geben. Concentrirt man die vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung, so erhält man eine hübsche Krystallisation glänzender, farbloser Nadeln, die nichts Anderes, als die chlorwasserstoffsäure Amidoopiansäure sind. Sie werden abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

In Wasser löst sich diese Verbindung leicht auf, aber schon nach kurzem Stehen oder bei Berührung mit einem Glasstab erfolgt die

Ausscheidung einer krystallinischen Substanz, die sich bei näherer Prüfung als die freie Amidoopiensäure erweist.

Die chlorwasserstoffsäure Amidoopiensäure spaltet also schon in der Kälte durch Wasser Salzsäure und zwar vollständig ab. Die Letztere wurde denn auch in der Weise bestimmt, dass eine gewogene Menge der Substanz mit Wasser geschüttelt, die ausgeschiedene Amido- säure abfiltrirt und das Filtrat durch Silbernitrat gefällt wurde.

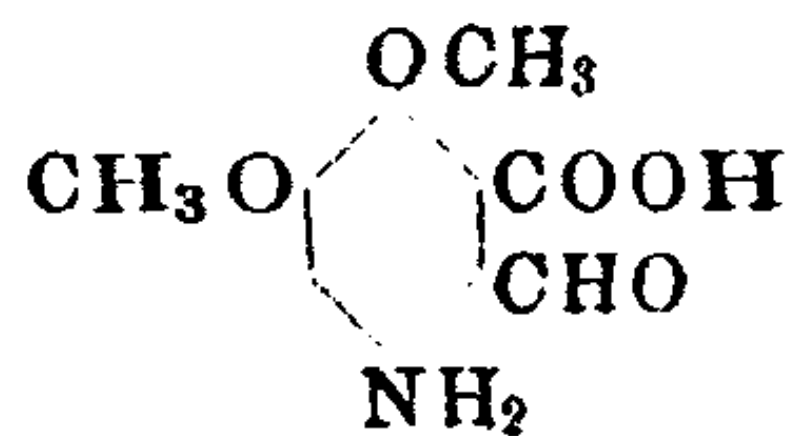
| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_9O_5NH_2 \cdot HCl$: |
|-----|----------|---|
| HCl | 13.99 | 13.96 pCt. |

Die Analyse der Amidoopiensäure führte zu folgenden Zahlen:

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_9NH_2O_5$: |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 52.83 | 53.33 pCt. |
| H | 5.14 | 4.89 » |
| N | 6.28 | 6.22 » |

Die Amidoopiensäure zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; sie beginnt bei 220° sich zu bräunen und färbt sich dann immer dunkler. In Ammoniak löst sie sich ohne Farbenercheinung, in Natron- und Kalilauge, auch in Barytwasser dagegen mit schön blauvioletter Farbe, die beim Schütteln wohl in Folge einer Oxydation intensiver wird. Die Lösung in Barytwasser setzt beim Kochen einen schmutzig graubraunen, flockigen Niederschlag ab. Aus der alkalischen Lösung wird die Säure durch Essigsäure nach längerem Stehen gefällt. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des amidoopiensauren Ammoniums eine grüne, leicht veränderliche Färbung:

Die Amidoopiensäure



müsste als Orthoamidoaldehyd, ähnlich wie der *o*-Amidobenzaldehyd, sich mit Aceton und Aldehyd condensiren lassen. In dieser Richtung angestellte Versuche haben mir indess bis jetzt noch kein befriedigendes Resultat ergeben.

Acetylverbindung. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amidoopiensäure oder auf ein Gemenge der chlorwasserstoffsäuren Amidosäure und Natriumacetat beschränkt sich nicht auf den Ersatz eines Wasserstoffatomes durch den Acetylrest, sondern es tritt, wie die Analysen zeigen, dabei gleichzeitig eine Condensation zweier Moleküle unter Abspaltung eines Moleküls Wasser ein.

| | Gefunden | | | Ber. für $C_{21}H_{21}N_2O_{11}$ |
|---|----------|-------|------|----------------------------------|
| | I. | II. | III. | |
| C | 55.93 | 55.31 | — | 55.81 pCt. |
| H | 5.31 | 5.33 | — | 4.65 » |
| N | — | — | 5.41 | 5.43 » |

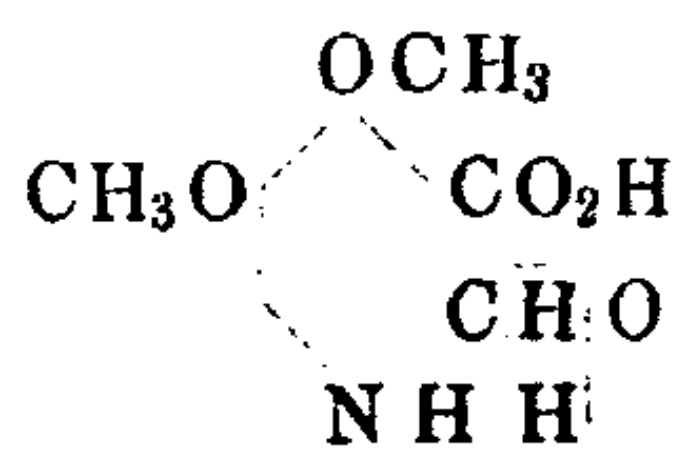
Die Verbindung ist körnig-krystallinisch, unlöslich in Wasser und Aether, schwer in Alkohol, ziemlich löslich in Eisessig und schmilzt zwischen 232 und 233° unter Gasentwicklung. Natronlauge nimmt sie ohne Farbenveränderung auf; durch Salzsäure wird sie aus dieser Lösung wieder gefällt. In abgeblasener Salpetersäure (1.48) löst sie sich mit intensiv dunkelrother Farbe. Concentrirte Schwefelsäure wirkt weiter condensirend auf die Verbindung ein; die dabei entstehenden Producte habe ich indess nicht näher verfolgt.

Es ist leicht einzusehen, warum die Nitrosoopiansäure bei der Reduction mit Zinnchlorür ein anderes Product liefert als die Nitroopiansäure.

Wenn aus Nitroopiansäure: Anhydro-*o*-Amidohemipiansäure:



entsteht, so muss man annehmen, dass als Zwischenproduct Amidoopiansäure:



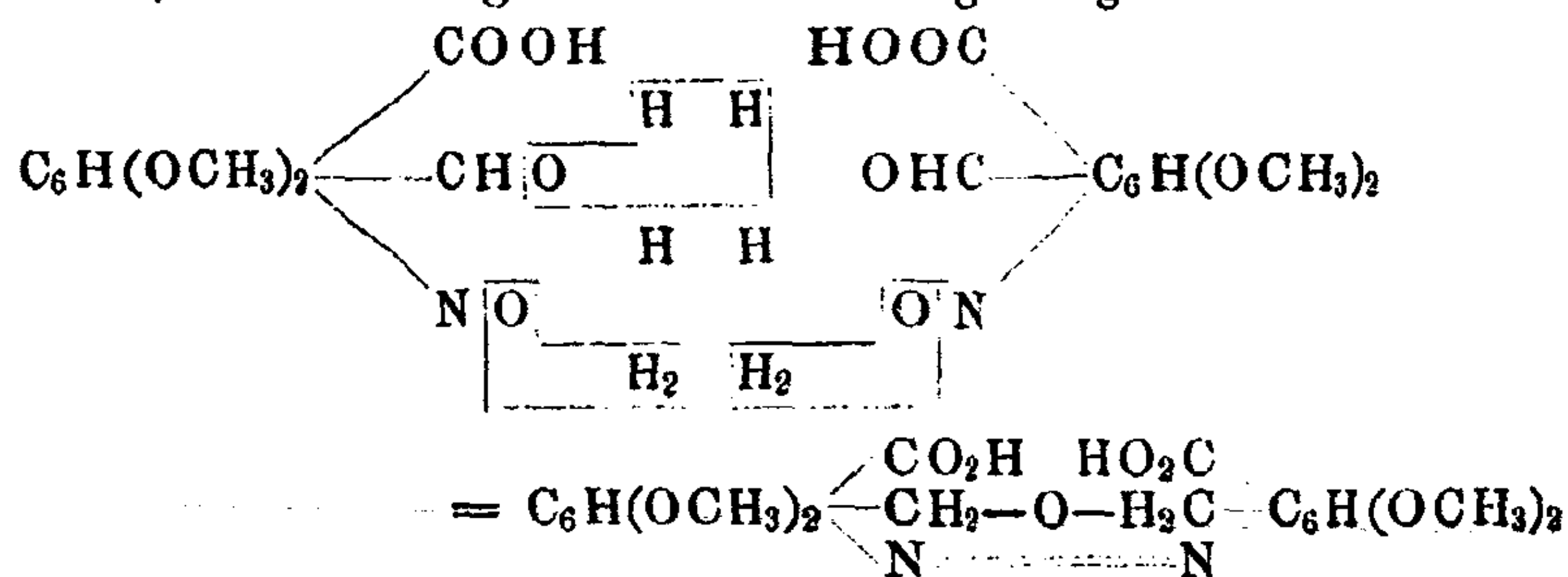
sich bildet, in welcher 2 Wasserstoffatome durch ein noch intact gebliebenes Sauerstoffatom der Nitrogruppe als Wasser weggenommen werden. Sobald aber in der Nitrososäure eine Reduction eingetreten ist, so ist kein Sauerstoffatom mehr disponibel und die Reaction muss bei dieser Phase abschliessen.

Reduction der Nitrosoopiansäure mittelst Zinkstaub und Ammoniak.

Es erfordert einige Uebung, um nach kurzem Aufkochen einer ammoniakalischen Lösung von Nitrosoopiansäure mit viel Zinkstaub in der filtrirten Lösung durch vorsichtiges Ansäuern zuerst mit Essigsäure und dann mit Salzsäure eine reingelbe krystallinische Fällung einer neuen Säure zu erhalten. Es ist nöthig, sobald die Reactionsmasse zu schäumen beginnt, möglichst rasch zu filtriren. Das Filtrat zeigt eine hellgelbe Farbe, die aber sehr rasch dunkler wird. Durch Zusatz von schwefliger Säure vor dem Füllen mit Salzsäure lässt sich dies jedoch vermeiden. Das gelbe Reactionproduct, dessen Ausbente übrigens zu wünschen übrig lässt, kann aus den üblichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisirt werden und wird daher durch öfteres Lösen in kohlensaurem Natron und Wiederfällen mit Salzsäure analysenrein erhalten.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_9$ |
|---|----------|-------|-------------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 55.73 | 55.92 | 55.56 pCt. |
| H | 4.90 | 5.20 | 4.63 » |

Die Verbindung kann nach ihrer Entstehung, ihrer Zusammensetzung und nach ihren Eigenschaften als eine Azosäure aufgefasst werden, deren Bildung nach der Gleichung erfolgt:



d. h. der Sauerstoff der Nitrosogruppe wird fortgenommen; statt dass sich aber Wasserstoff an den Stickstoff lagert, tritt eine Reduction der aldehydischen Gruppe zu Alkohol und gleichzeitig eine Wasserabspaltung ein.

Diese Azosäure schmilzt gegen 245° unter Zersetzung, löst sich in Alkalien mit gelber und in concentrirter Schwefelsäure mit schöner intensiver Purpurfarbe. Beim Verdünnen der Lösung in Schwefelsäure fällt sie unverändert aus. Mit Methyl- oder Aethylalkohol und Salzsäuregas behandelt liessen sich Ester nicht erhalten. In der Lösung des Ammonsalzes ruft Eisenchlorid einen flockigen braunen Niederschlag hervor.

Silbersalz, $C_{20}H_{18}Ag_2N_2O_9$. Die Säure wird in möglichst wenig verdünntem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak weggedunstet. Silbernitrat fällt alsdann das Silbersalz in braungelben, amorphen Flocken, die sich ohne Zersetzung zu erleiden, mit Wasser kochen lassen und aus der heissen Lösung in Form mikroskopischer Nadelchen erscheinen. Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Alkohol und der berechneten Menge Jodaethyl glatt den Ester, so dass die Darstellung des letzteren mit der quantitativen Bestimmung des Silbers zusammen ausgeführt wurde.

| | Gefunden | Ber. für $C_{20}H_{18}Ag_2N_2O_9$ |
|----|----------|-----------------------------------|
| Ag | 33.84 | 33.44 pCt. |

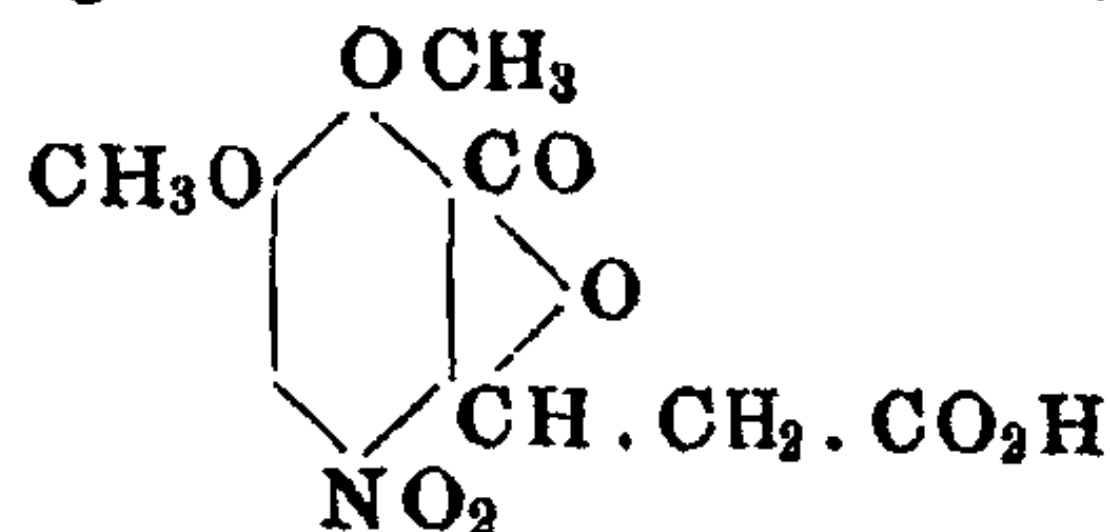
Ester, $C_{20}H_{18}(C_2H_5)_2N_2O_9$. Bildet gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 101° . In Alkohol, Benzol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich.

| | Gefunden | Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_9$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 59.48 | 59.01 pCt. |
| H | 6.36 | 5.74 » |

Es ist wahrscheinlich, dass dieselbe Azosäure zum Theil auch bei kurzem Kochen von Nitroopiansäure mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht, da die regenerirte Nitroopiansäure dann mit Schwefelsäure eine Purpurfärbung, allerdings nicht so intensiv wie die reine Azosäure, liefert.

Hat auch die Entstehung einer Azoverbindung auf die eben beschriebene Weise an sich nichts Auffälliges, so wäre es doch von Wichtigkeit, die Existenz derselben durch die Darstellung analoger Verbindungen auf demselben Wege zu bekräftigen. Die für diese Versuche geeigneteste Säure wäre allerdings eine aus der jüngst von Racine¹⁾ dargestellten Aldehydophtalsäure vielleicht erhältliche *o*-Nitroaldehydophtalsäure. Da aber die Untersuchungen des Hrn. Racine noch nicht abgeschlossen sind, habe ich vorläufig einen einfacheren Fall ins Bereich dieser Untersuchung gezogen.

Azomekoninessigsäure, $(C_{12}H_{11}NO_6)_2$. Die von Liebermann und mir²⁾ jüngst beschriebene *o*-Nitromekoninessigsäure



löst sich in Ammoniak zu einer gelben Flüssigkeit. Beim kurzen Aufkochen derselben mit Zinkstaub wird die Lösung farblos, nimmt aber während des Filtrirens wieder eine braune Farbe an. Beim Ansäuern mit Essigsäure und Salzsäure erhält man eine der aus Nitroopiansäure mittelst Zinkstaub und Ammoniak gewonnenen Azosäure sehr ähnliche, gelbe, krystallinische Fällung. Zur Reinigung löst man in Natriumcarbonat und füllt wiederum mit Essigsäure.

Die gefundenen Zahlen für C: 53.78 pCt., H: 4.27 pCt., N: 5.65 pCt. stimmen am besten für die wahre Azomekoninessigsäure $(C_{12}H_{11}NO_6)_2$, für welche sich berechnen C: 54.42 pCt., H: 4.15 pCt., N: 5.29 pCt.

Die Azomekoninessigsäure löst sich in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol beim Erwärmen, jedoch nicht ohne Zersetzung, da sie auf Zusatz von Wasser nicht mehr in gelben, sondern in braungrünen Krystallen ausfällt. Bei 250° bräunt sich dieselbe, um bei 257° unter Verkohlung zu schmelzen.

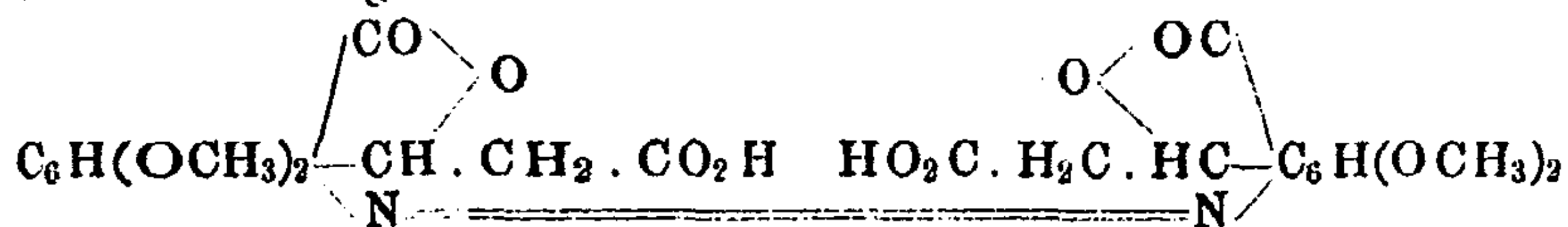
Wie die aus der Nitrosoopiansäure dargestellte Azosäure sich vor allen zur Opiansäuregruppe gehörigen Säuren durch eine auffallend schöne purpurrothe Farbenreaction mit Schwefelsäure auszeichnet, so

¹⁾ Diese Berichte XIX, 778.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2295.

giebt auch die Azomekoninessigsäure mit concentrirter Schwefelsäure eine intensive Farbenreaction, indem sie die Schwefelsäure tief blauviolett färbt. Aus der Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser die Säure unverändert zurückgewonnen.

Während also bei Behandlung der Nitrosoopiansäure mit Zinkstaub und Ammoniak neben der Reduction zu Azosäure eine Condensation unter Wasseraustritt erfolgt, wird die Nitromekoninessigsäure, offenbar weil sie der aldehydischen Gruppe entbehrt, in die wahre Azomekoninessigsäure:



übergeführt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

188. C. Liebermann und S. Kleemann: Ueber die Esterificirung der Opiansäure.

(Eingegangen am 18. März.)

Eine sehr auffallende Eigenschaft zeigt die Opiansäure in der Leichtigkeit, mit welcher sie sich esterificirt. Als wir Opiansäure mit käuflichem reinen Aceton kochten, bemerkten wir zuerst die Bildung einer im Gegensatz zur Opiansäure in kaltem Ammon unlöslichen Substanz, welche wir zunächst für eine Verbindung von Opiansäure mit Aceton anzusehen geneigt waren. Eine ganz ähnliche Verbindung bildet sich beim Kochen von Opiansäure mit Aldehyd. Die Bildung der ersteren Verbindung blieb aber aus, als ganz reines, aus der Bisulfit-Verbindung dargestelltes Aceton angewandt wurde, und konnte daher kaum von der Wirkung des letzteren auf Opiansäure herrühren. Dagegen gab reiner Methylalkohol schon bei halbstündigem Kochen mit Opiansäure genau dieselbe Verbindung wie das Aceton, während mit Aethylalkohol die nämliche Substanz wie bei Anwendung des Aldehyds entstand. Die Reaction rührt also von dem dem Rohaceton resp. Rohaldehyd bei gemischten Methyl- resp. Aethylalkohol her. Die Substanz aus Aethylalkohol und Opiansäure ist identisch mit dem schon von Wähler dargestellten Opiansäureäthyläther, wie nicht allein die Elementaranalysen:

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_9O_5(C_7H_5)$ |
|---|----------|---------------------------------|
| C | 59.75 | 60.51 pCt. |
| H | 5.89 | 5.88 » |

sondern auch die quantitative Bestimmung der in ihm enthaltenen Opiansäuremenge ergab. Für letzteren Zweck braucht man den Opiansäureäther nur in einer gewogenen Platinschale bis zu seiner bald erfolgenden völligen Auflösung mit Wasser aufzukochen, den Schalengehalt zur Trockne zu verdampfen und Alles bei 100° bis zum constanten Gewicht zu trocknen.

Gefunden wurden so 88.17 pCt. Opiansäure, während der Opiansäureäthyläther 88.23 pCt. Opiansäure enthält.

In gleicher Weise gab der obige Opiansäuremethyläther

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_9O_5(CH_3)$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 58.47 | 58.93 pCt. |
| H | 5.51 | 5.36 » |

an und Opiansäure

| Gefunden | | Berechnet |
|----------|-------|------------|
| I | II | |
| 93.73 | 93.67 | 93.74 pCt. |

Aehnlich wurde auch der Opiansäurepropylester aus Opiansäure durch Kochen mit Propylalkohol leicht erhalten.

Von etwa unangegriffener Opiansäure lassen sich diese Aether leicht durch kaltes Ammon trennen, desgleichen durch ihre Löslichkeit in kaltem Benzol. Der Methyläther schmilzt bei 102° , der Aethyläther bei 92° , der Propyläther bei 103° .

Ebenso leicht wie sich diese Aether bilden, werden sie auch wieder zersetzt z. B. durch ganz kurzes Aufkochen mit Wasser. Diese Eigenthümlichkeiten mögen vielleicht mit der besonderen Constitution der Opiansäure als *o*-Aldehydsäure zusammenhängen.

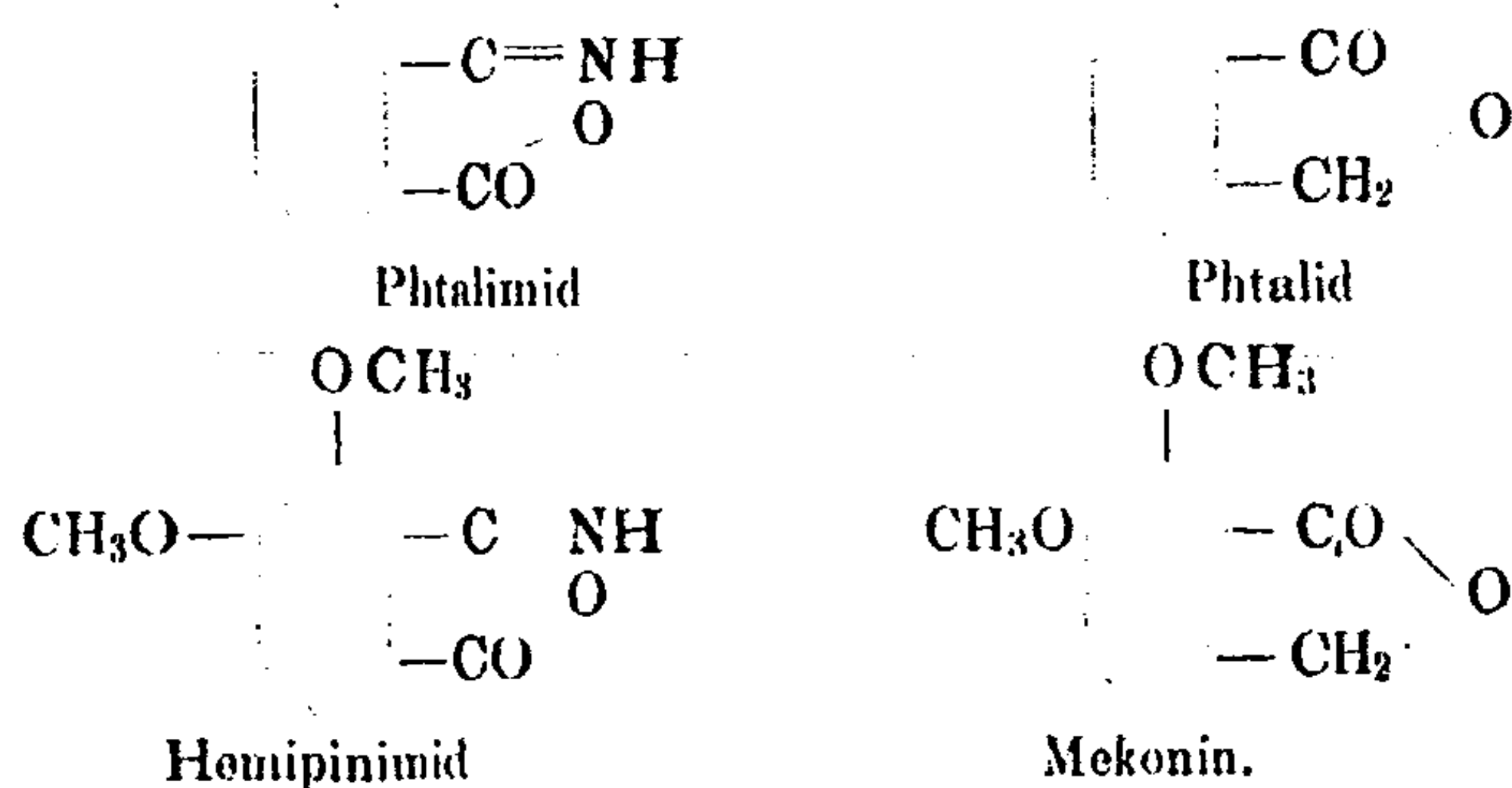
Die Darstellung und Wiederzersetzung des Methylesters giebt übrigens ein vortreffliches Mittel zur Reinigung der Opiansäure ab, welche dabei, was sonst schwer erreichbar in blendend weissen Krystallen erhalten wird.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

189. Otto Salomon: Ueber ψ -Mekonin.

(Vorgetragen in der Sitzung am 14. Februar von Hrn. Liebermann.)

Da durch die Arbeiten von Liebermann¹⁾ die Gewinnung grösserer Mengen Hemipinimids wesentlich vereinfacht ist, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann zu versuchen, ob sich das bisher ziemlich schwer zugängliche Mekonin nicht vielleicht aus Hemipinimid, zu welchem es in derselben Beziehung steht, wie Phtalid zu Phtalimid, auf demselben Wege darstellen liesse, den Graebe²⁾ zur Gewinnung des Phtalids aus Phtalimid eingeschlagen hat:



Die folgenden, zu erwähntem Zwecke angestellten Versuche haben, was die Reihenfolge und den Verlauf der Reactionen anbetrifft, diese Voraussetzung durchaus bestätigt.

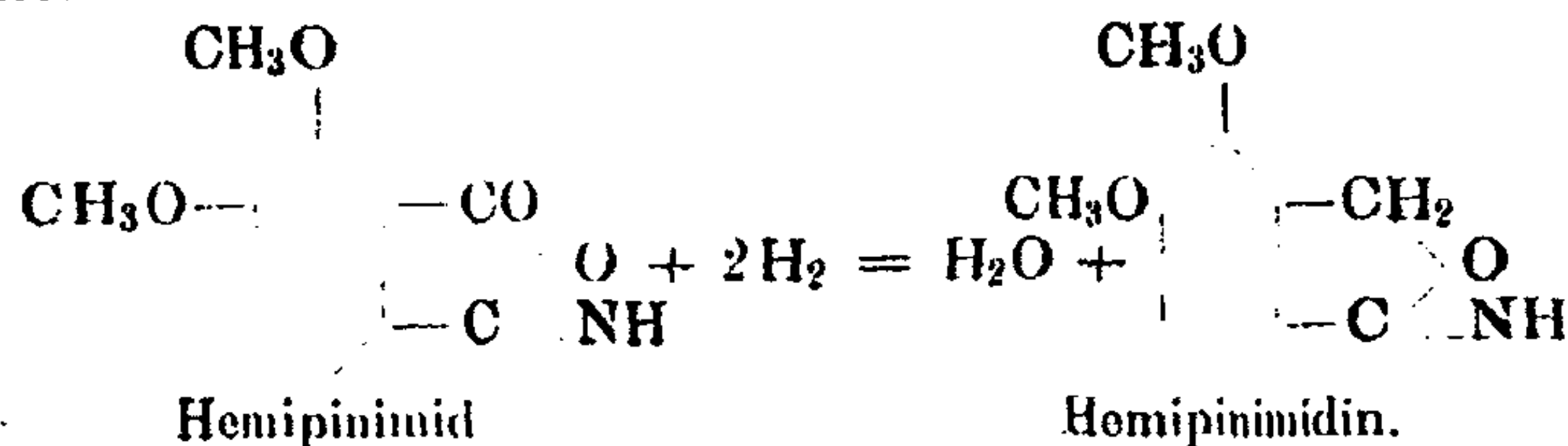
Auffallender Weise gelangt man aber dabei schliesslich nicht zum Mekonin, sondern zu einem, diesem sehr ähnlichen Isomeren, welches im Folgendem als ψ -Mekonin bezeichnet ist.

Hemipinimidin $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. 5 Theile Hemipinimid wurden mit 9 Theilen Zinn und concentrirter Salzsäure bis zu völliger Lösung gekocht, und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die klare Flüssigkeit wurde darauf in einem Kölbchen mit aufgesetztem Bunsen'schen Ventil bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Beim Uebersättigen mit Ammoniak fiel ein weisser Körper, der sich leicht in Salzsäure löst, und durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol, dem man nach dem Erkalten etwas Ligroin zusetzt, analysenrein erhalten wird. Er krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 181° . Der erhaltene Körper ist dem von Graebe gefundenen Phtalimidin analog. Die Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ |
|---|----------|--|
| N | 7.45 | 7.25 pCt. |

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2278.²⁾ Diese Berichte XVII, 2598.

Die Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Nitrosohemipinimidin $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}(\text{NO})$. Man erhält diese Verbindung, indem man in die salzsaure Lösung von 5 Theilen Hemipinimidin langsam die wässrige Lösung von 1,8 Theilen Natriumnitrit einträgt und durch Kühlung ein Steigen der Temperatur über $15-20^\circ$ vermeidet. Die Verbindung fällt dabei sofort als flockiger, gelber Niederschlag, der sich nach zweistündigem Stehen vollständig abscheidet. Sie löst sich schwer in kaltem, etwas besser in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol.

Durch Umkrystallisiren aus heissem, 90procentigem Alkohol erhält man sie in kleinen, seidenglänzenden Krystallnadeln, die bei 156° unter Zersetzung schmelzen.

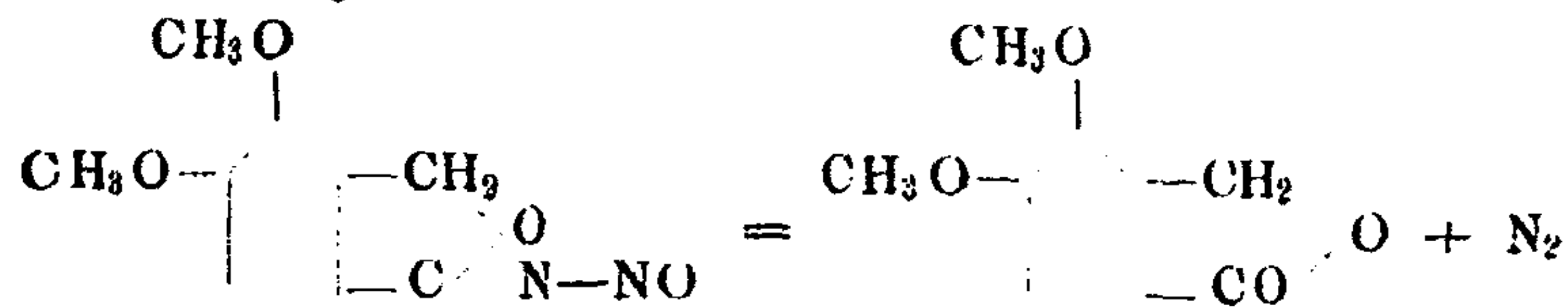
| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ |
|---|----------|---|
| N | 13.11 | 12.61 pCt. |

Dioxyethylphthalid (ψ -Mekonin) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Während eine heisse Soda-Lösung auf Nitrosohemipinimidin nicht einwirkt, reagiert sehr verdünnte Natronlauge schon bei mässiger Temperatur. Das Nitrosohemipinimidin löst sich unter Stickstoffentwicklung zu einer klaren, rothgelben Flüssigkeit, aus der beim Ansäuern mit Salzsäure ein weisser, flockiger Niederschlag ausfällt, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, bei langsamer Abkühlung der Lösung, in farblosen, zolllangen Nadeln erhalten wird. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser; auch heisse, verdünnte Aetzalkalilösungen lösen sie leicht. Gereinigt schmilzt sie bei $123-124^\circ$. Die Ausbeute beträgt 50—60 pCt. des angewandten Hemipinimids.

| | Gefunden | | | Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ |
|---|----------|-------|-------|---|
| C | 61.85 | 61.27 | 62.00 | 61.85 pCt. |
| H | 5.27 | 5.00 | 5.23 | 5.15 " |

Der Verlauf der beschriebenen Reactionen liess erwarten, dass der erhaltene Körper Mekonin sei. Dem widersprechen aber durchaus, trotz sehr grosser Aehnlichkeit, einige Eigenschaften des gefundenen Körpers, die bei den vielfach wiederholten Darstellungen immer in gleicher Weise gefunden wurden. Namentlich liegt der Schmelzpunkt des ψ -Mekonins 21° höher als der des Mekonins. — Die Bil-

dung des ψ -Mekonin aus Nitrosohemipinimidin lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

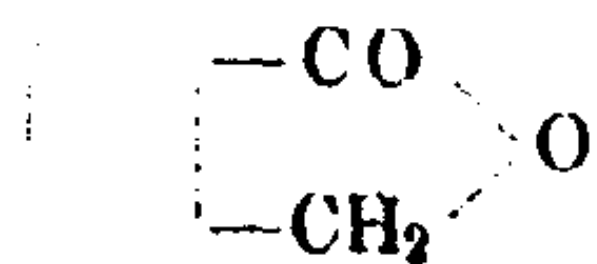


Für die Darstellung von ψ -Mekonin aus Hemipinimid bedarf es der Isolirung der obigen Zwischenproducte nicht, zweckmässig verfährt man folgendermassen:

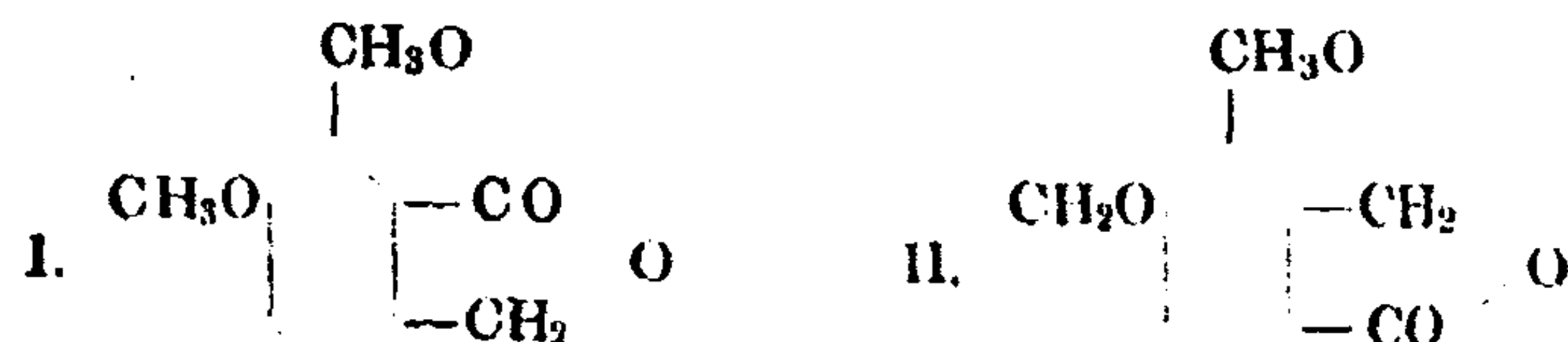
1 Theil Hemipinimid wird mit $1\frac{3}{4}$ Theilen Zinn und concentrirter Salzsäure bis zur Lösung gekocht. Aus der Lösung wird das Zinn durch eingehängte Zinkstreifen ausgefällt und die kalte Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von 0.36 Theilen Natriumnitrit versetzt. Fällt nicht sofort ein gelber Niederschlag, so ist die Lösung zu schwach sauer, und man setzt in diesem Falle Salzsäure in reichlicher Menge hinzu. Es empfiehlt sich überhaupt auch bei sofortigem Auftreten des Niederschlages ein nachträgliches Ansäuern, da die Nitrosoverbindung sich sonst oft unvollkommen abscheidet. Die Nitrosoverbindung wird abfiltrirt, ausgewaschen, und noch feucht vom Filter in ein geräumiges Becherglas gespült. Zu dem, durch Wasser aufgeschlämmten Körper setzt man etwas Natronlauge und erwärmt schwach. Der Nitrosokörper löst sich unter Aufschäumen zu einer klaren Flüssigkeit. Sobald sich keine Blasen mehr entwickeln, säuert man die Lösung an. Die rothgelbe Flüssigkeit entfärbt sich, eine Trübung tritt ein und es scheidet sich beim Erkalten ψ -Mekonin flockig aus.

Es bleibt nun zunächst die auffallende Isomerie des auf dem neuen Wege erhaltenen ψ -Mekonins mit dem länger bekannten Mekonin aufzuklären.

Während Phtalid nur die eine Constitutionsformel

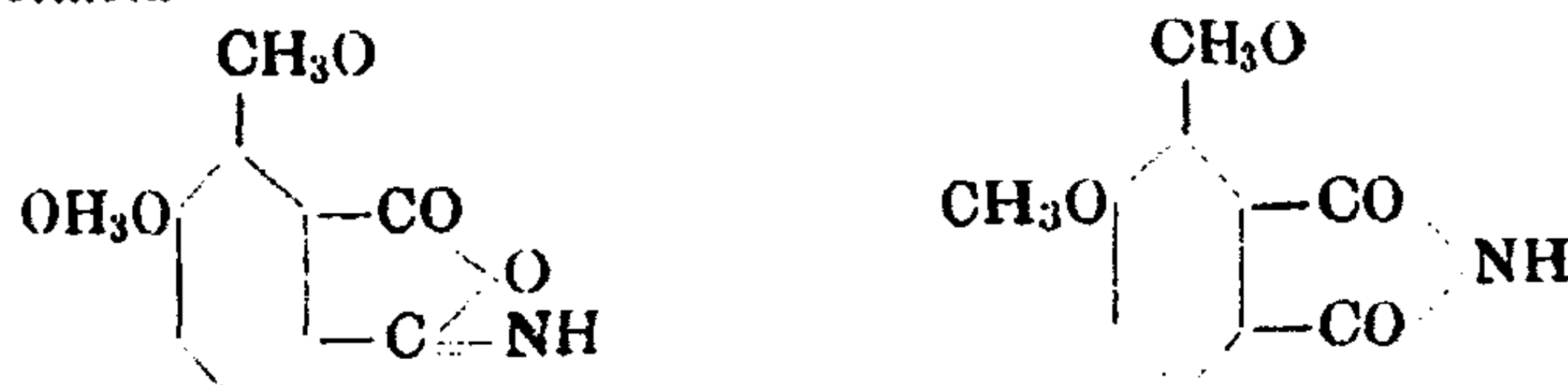


zulässt, werden beim Dioxymethylphtalid durch das Vorhandensein der beiden Oxymethylgruppen im Benzolkern folgende 2 Isomeren möglich, indem die Carboxyle der Hemipinsäure, nicht mehr wie die der Phtalsäure, genau gleichen chemischen Werth besitzen:

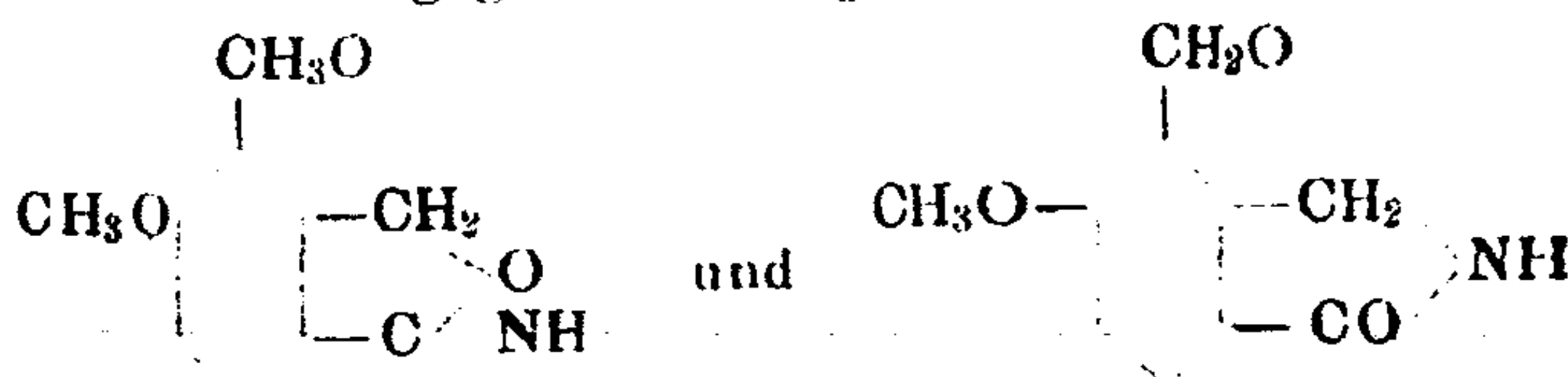


Da dem Mekonin sicher¹⁾ die Formel I zukommt, besitzt das ψ -Mekonin die Formel II.

Für das Hemipinimidium bleiben übrigens den beiden Hemipinimidformeln



gemäss zwei vorläufig gleichberechtigte übrig.



von denen oben der Kürze wegen nur die eine eingesetzt ist.

Um eine genauere Bestätigung der Isomerie des Mekonins und ψ -Mekonins zu erlangen, wurden einige Substitutionsproducte und der Oxydationsverlauf beider Verbindungen etwas eingehender untersucht.

Nitro- ψ -Mekonin, $C_{10}H_9O_4(NO_2)$. ψ -Mekonin löst sich beim Uebergiessen mit rother, rauchender Salpetersäure unter Erwärmen auf. Die Reaction wurde durch Erwärmen im siedenden Wasserbade unterstützt und war nach etwa 10 Minuten beendet. Aus der klaren rothen Lösung fällt Wasser einen gelben Niederschlag, der schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem verdünnten Alkohol löslich ist, aus dem man ihn vortheilhaft umkrystallisirt.

Das Nitro- ψ -Mekonin krystallisirt in schönen, gelblichen Nadeln, die scharf bei 166° schmelzen.

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_9O_4(NO_2)$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 50.07 | 50.2 pCt. |
| H | 4.24 | 4.12 » |
| N | 6.13 | 5.85 » |

Das bereits bekannte Nitromekonin gleicht dem Nitro- ψ -Mekonin im Aussehen, schmilzt aber schon bei $159-160^\circ$. — Die Versuche, ein Dinitro- ψ -Mekonin darzustellen, schlugen fehl, da bei längerem Erhitzen von Nitro- ψ -Mekonin mit rother, rauchender Salpetersäure ein grosser Theil der Substanz zu Oxalsäure oxydirt wurde, deren Silbersalz ergab:

| | Gefunden | Ber. für $C_2O_4Ag_2$ |
|----|----------|-----------------------|
| Ag | 70.8 | 70.9 pCt |

Das Nitromekonin zeigte ein ähnliches Verhalten.

¹⁾ Siehe die Arbeiten von Beckott und Wright, Wegscheider, Liebermann u. A.

Amido- ψ -Mekonin $C_{10}H_9O_4(NH_2)$. 1 Theil Nitro- ψ -Mekonin wurde mit 50 procentiger Essigsäure und 1.5 Theilen Eisenfeile zusammengebracht, circa 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und abfiltrirt. Beim Verdünnen des Filtrats mit wenig Wasser fiel ein gelblicher Körper in weichlicher Menge (circa 70 pCt. des Ausgangsmaterials). Der Körper, dessen Schmelzpunkt bei 165° liegt, ist leicht in kaltem Benzol, schwer in ligroinhaltigem löslich:

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_9O_4NH_2$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 57.47 | 57.41 pCt. |
| H | 5.51 | 5.26 » |

Als Base charakterisirte sich die Verbindung dadurch, dass sie sich leicht schon in verdünnter Säure löste und auf Zusatz von Ammoniak ausfiel. In weniger als 50 procentiger Essigsäure ist sie löslich, fällt aber auf Zusatz von etwas Wasser wieder aus.

Um einen Vergleich mit dem bisher noch nicht bekannten Amidomekonin zu ermöglichen, wurde dieser Körper aus Nitromekonin dargestellt.

Amidomekonin $C_{10}H_9O_4(NH_2)$. Amidomekonin wird auf dieselbe Weise aus Nitromekonin dargestellt, wie sein eben beschriebenes Isomeres aus der entsprechenden Nitroverbindung. Es ist ein schwach gelblicher Körper, der bei 171° schmilzt. Die Verbindung ist in Ammoniak unlöslich, löslich in verdünnten Säuren. Gegen 50 pCt. Essigsäure verhält sie sich wie Amido- ψ -Mekonin. Sie ist in heissem Benzol ziemlich, in kaltem sehr schwer löslich, und lässt sich daher aus Benzol leicht reinigen.

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_9O_4(NH_2)$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 57.70 | 57.41 pCt. |
| H | 5.41 | 5.26 » |

Amidomekonin zeigt in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel grosse Verschiedenheiten vom Amido- ψ -Mekonin.

Während Amido- ψ -Mekonin sich leicht in kalten Säuren löst, bedarf es bei dem Isomeren schwachen Erwärmens, um es in seine Salze überzuführen. Hierdurch ist das Amido- ψ -Mekonin als stärkere Base gekennzeichnet. Amido- ψ -Mekonin fällt aus mässig verdünnten Lösungen auf Zusatz von Ammoniak, Amidomekonin dagegen nur aus concentrirten Lösungen. Ein Hauptunterschied der beiden Verbindungen liegt in ihrer völlig verschiedenen Löslichkeit in Benzol: In kaltem Benzol ist Amido- ψ -Mekonin leicht, Amidomekonin dagegen sehr schwer löslich.

Brom- ψ -Mekonin $C_{10}H_9O_4Br$. ψ -Mekonin wurde mit Brom übergossen und circa 10 Minuten der Einwirkung desselben überlassen. Das überschüssige Brom wird durch Kochen des Reactionsproductes mit Wasser entfernt. Die erhaltene gelbliche Masse wurde eine halbe

Stunde mit Benzol, unter Zusatz von Thierkohle gekocht, und durch Ligroin gefüllt. Die rein weisse, flockige Masse schmilzt bei 141 bis 142°.

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_9O_4Br$. |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 43.82 | 43.95 pCt. |
| H | 3.11 | 3.29 " |

Brommekonin schmilzt bei 176—177°.

Es war nun von Interesse. Mekonin und ψ -Mekonin bezüglich ihres Verhaltens bei der Oxydation zu prüfen.

Werden 2 Theile Mekonin mit 3 Theilen Braunstein, 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser eine halbe Stunde gekocht, so erhält man fast quantitativ Opianensäure. Da zu hoffen war, durch Oxydation des ψ -Mekonins auf dieselbe Weise zu einer isomeren Opianensäure zu gelangen, so wurde die eben beschriebene Reaction auch auf das ψ -Mekonin angewendet. Die zu wiederholten Malen und unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuche ergaben stets ein negatives Resultat: das ψ -Mekonin wurde unverändert fast in der angewandten Menge wiedergewonnen.

Aus den für ψ -Mekonin und Mekonin angeführten Constitutionsformeln geht hervor, dass beide bei der Oxydation in die gleiche Hemipinsäure übergehen müssen. Die zahlreichen in dieser Richtung beim ψ -Mekonin angestellten Versuche ergaben anfangs kein Resultat, endlich gelang es, auf folgendem Wege, wenn auch nicht zur Hemipinsäure, so doch zu einem Derivat derselben zu kommen.

Je 1 g reines ψ -Mekonin wurde mit 10 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.14 in einer Röhre eine Stunde auf 150—155° erhitzt. Es resultirte 0.75 g Nitro- ψ -Mekonin, das von der gelbgefärbten Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Die klare Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der gelbe Rückstand mit kaltem Ammoniak aufgenommen. Hierdurch wurde die erhaltene Säure von etwa noch vorhandenem Nitro- ψ -Mekonin befreit. Das Ammoniaksalz gab mit einer Lösung von Silbersalpeter einen gelben Niederschlag, der mit nitrohemipinsäurem Silber in allen Eigenschaften und auch in der Zusammensetzung übereinstimmt.

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_7O_6(NO_2)Ag_2$ |
|----|----------|-----------------------------------|
| Ag | 44.28 | 44.45 pCt. |

Zur weiteren Identificirung der erhaltenen Säure mit der Nitrohemipinsäure wurde aus dem Silbersalz die Säure durch Chlorwasserstoff frei gemacht und mit Aether aus der Lösung ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten einen schwach gelbgefärbten Rückstand, der aus wenig Wasser umkrystallisirt, in durchsichtigen Krystallen erhalten wurde. Die Verbindung schmilzt bei 159—160° unter Zersetzung und wurde durch Vergleich mit der aus Nitroopianensäure dargestellten Nitrohemipinsäure scharf als Letztere identificirt.

Die Oxydation des Mekonins unter denselben, wie den eben angeführten Bedingungen lieferte ein gleiches Resultat, nur dass an Stelle des Nitro- ψ -Mekonins, Nitromekonin erhalten wurde.

Da sowohl Mekonin, wie ψ -Mekonin das Phtalid der Hemipinsäure darstellt, so erschien es von besonderem Interesse zu erforschen, welches von beiden entsteht, oder ob etwa beide gleichzeitig sich bilden, wenn man Hemipinsäureanhydrid in der Weise reducirt, welche Wislicenus¹⁾ vom Phtalsäureanhydrid zum Phtalid führte. Diesem Verfahren folgend wurden daher 2 Theile Hemipinsäureanhydrid in 10 Theile Eisessig gelöst, auf dem Sandbade erhitzt und in die siedende Lösung nach und nach 3 Theile Zinkstaub eingetragen.

Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wird filtrirt und von dem noch ungelösten Zinkstaub abfiltrirt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich zuerst essigsäures Zink ab.

Verdünt man dann die Eisessiglösung mit Wasser, so scheidet sich ein zweiter Körper, der den Schmelzpunkt 162° besitzt und unverändertes Hemipinsäureanhydrid zu sein scheint, ab. Uebersättigt man das Filtrat hiervon mit Ammoniak, so fällt ein Körper der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 123° schmilzt. Da das Filtrat noch beträchtliche Mengen dieses Körpers enthält, so entzieht man ihm durch Aether den noch in Lösung befindlichen Rest. Die Substanz wurde durch die Analyse, den Schmelzpunkt und ihr Brom- und Nitroderivat als ψ -Mekonin identificirt.

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 61.76 | 61.85 pCt. |
| H | 5.27 | 5.51 » |

Um etwa gleichzeitig mit dem ψ -Mekonin entstandenes Mekonin nachzuweisen, so wurde, da die Trennung der beiden Isomeren als solche nicht ausführbar erschien, die erhaltene Substanz nitriert, und durch Reduction in den Amidokörper verwandelt. Die Verbindung löste sich in warmem Benzol und fiel beim Erkalten des Lösungsmittels nicht aus. Da Amidomekonin selbst aus ziemlich verdünnter Benzollösung beim Erkalten sich auscheidet, so war das erhaltene Amidoderivat reines ψ -Mekonin. Auf Zusatz von Ligroin zur Benzollösung fiel Amido- ψ -Mekonin wieder aus. Es schmolz scharf bei 165° und stimmte in allen Eigenschaften mit dem früher erhaltenen Amido- ψ -Mekonin überein.

Die Reduction von Hemipinsäureanhydrid giebt also nur ψ -Mekonin.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2178.

190. W. Bowman: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Mekonin.

(Eingegangen am 18. März.)

Die in der vorigen Abhandlung nachgewiesene Existenz zweier eigenthümlich isomerer Mekonine, sowie der Wunsch deren Phtalidnatur noch ferner zu begründen, liess es angezeigt erscheinen, die Reaction des Cyankaliums, welche Wislicenus¹⁾ kürzlich am Phtalid studirt hat, auf das Mekonin anzuwenden. Dabei wurde die Bildung zweier isomerer Homohemipinsäuren erwartet.

Die Versuche am Mekonin zeigten indessen, dass die Reaction des Cyankaliums hier in einer ganz anderen Richtung verläuft. Der Vorschrift von Wislicenus für das Phtalid folgend wurden fünf Theile Mekonin mit drei Theilen festem Cyankalium im Porzellanmörser innig gemischt, und das Gemisch im Reagenrohr etwa drei Stunden auf 180° im Oelbade erhitzt. Die bei 135° geschmolzene Masse entwickelt von 160° ab Kohlensäure und Wasserdampf. Nach etwa drei Stunden ist die Masse bräunlich und hart geworden, und zeigt einen widrigen Geruch. Sie wird fein zerrieben, mit wenig Wasser aufgenommen, und mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte versetzt, welche Verunreinigungen fällt, die man durch Filtration beseitigt. Das schwachgelbliche Filtrat wird zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit Benzol extrahirt, dem man behufs Entfärbung zweckmässig etwas Thierkohle zusetzt. Aus der filtrirten Benzollösung erhält man die Verbindung in schwachgelblichen Krystallen. Am besten krystallisirt man aus Wasser um, wobei man die Substanz in schönen durchsichtigen scharfen Nadeln erhält. Die Ausbeute vom Mekonin aus betrug etwa 70 pCt.

Die Verbindung ist in heissem Alkohol und Benzol leicht, in heissem Wasser weniger löslich. In Aether ist sie wenig löslich. Ihre wässerige Lösung zeigt schwach saure Reaction gegen Lakmus. In Natron- und Kalilauge ist sie leicht löslich; in Ammoniak und Sodalösung nicht mehr als in Wasser. Sie schmilzt bei 126°. Ihre wässerige Lösung reducirt neutrale Silberlösung allmählich schon in der Kälte, und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Mit Kalk- und Barytwasser giebt sie weisse Niederschläge, mit Kupferacetatlösung ein gelblichweisses Kupfersalz.

Die Analysen der Verbindung ergaben:

| | Gefunden | | Ber. für C ₇ H ₈ O ₄ |
|---|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| C | 60.70 | 60.80 | 60.00 pCt. |
| H | 4.54 | 4.53 | 4.44 „ |

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 233. 101.

Für die Kalkverbindung wurde gefunden:

| | | |
|----|----------|----------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $(C_9H_7O_4)_2Ca$ |
| Ca | 9.39 | 10.05 pCt. |

Für die Barytverbindung wurde gefunden:

| | | |
|----|----------|----------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $(C_9H_7O_4)_2Ba$ |
| Ba | 27.04 | 27.69 pCt. |

Hiernach lag die Vermuthung vor, dass die aus Mekonin mit Cyankalium erhaltene Substanz Normethylmekonin sei.

Zur Identificirung und zum directen Vergleich mit Normethylmekonin, wurde Letzteres nach Matthiessen und Foster ¹⁾ dargestellt, indem man Mekonin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure einige Zeit auf 100° erhitzte. Genauere Angaben über die Darstellungsweise haben diese Chemiker nicht gemacht. Bei Anwendung einer Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 waren die Resultate sehr unbefriedigend. Die auf diese Weise in geringer Menge dargestellte Verbindung erwies sich übrigens im Schmelzpunkt, den äusseren Eigenschaften und den oben angeführten chemischen Reactionen als identisch mit der oben beschriebenen Verbindung aus Mekonin und Cyankalium.

Die Entstehung von Normethylmekonin aus Mekonin und Cyankalium erklärt sich daraus, dass die alkalische Natur des Cyankaliums durch die hohe Temperatur der Schmelze verstärkt, den Austritt der Methylgruppe aus dem Mekonin bewirkt.

ψ -Mekonin blieb unter denselben Bedingungen in der Cyankaliumschmelze unverändert.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

101. Eug. Lellmann: Ueber die Darstellung des β -Nitronaphtalins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 17. März.)

In Gemeinschaft mit Hrn. A. Remy habe ich im vorigen Jahre das β -Nitronaphtalin entdeckt und der Gesellschaft Mittheilung über die Bildung desselben gemacht. Schon aus dem Umstande, dass die das neue Nitroderivat liefernden Substanzen vorher von mehreren Seiten übersehen beziehungsweise nicht richtig erkannt waren, liess sich

¹⁾ Proceedings of the Royal Society of London XVI. 39.

entnehmen, dass das Verfahren der Gewinnung kein sehr einfaches sei. Die früher angegebene Methode, welche bei der nöthigen Sorgfalt das β -Nitronaphtalin wenn auch nicht in grosser Ausbeute, so doch sicher lieferte, habe ich neuerdings zu verbessern und zu vereinfachen gesucht.

Die Darstellung des bei 171° schmelzenden, zusammenkrystallisirenden Gemenges von *o*- und *p*-Nitroacetnaphtalid wird bequem in der früher angegebenen Weise ausgeführt. Was die Verseifung dieser Substanz anlangt, so war früher genau soviel Kaliumhydrat zu der alkoholischen Lösung der Acetverbindung hinzugegeben, dass beide Isomeren der Zersetzung hätten unterliegen können, wurde das Erhitzen des Reactionsgemisches nur kurze Zeit fortgesetzt, so erfolgte nur die Zerlegung des *p*-Nitroacetnaphtalids, während das Orthoderivat unangegriffen blieb und erst bei längerem Kochen theilweise verseift wurde ¹⁾. Die unerwünschte Zerlegung der Orthoverbindung lässt sich gänzlich vermeiden, wenn weniger Alkali hinzugegeben wird, und so erschien es um so zweckmässiger, nur 60 pCt. der früheren Quantität in Anwendung zu bringen.

Ich versetzte eine erwärmte Lösung von 10 g der bei 171° schmelzenden Verbindung in 150 ccm Alkohol langsam mit der angegebenen Menge Kaliumhydrat in vierzehnpromcentiger wässriger Lösung, erhitzte dann noch zwei Stunden am Rückflusskühler und liess langsam erkalten. Das abgeschiedene und abgesaugte Gemisch von kleinen gelben Nadelchen der Orthoacetverbindung und etwas grösseren braunen Nadeln des *p*-Nitronaphtylamins, die häufig auf die ersteren aufgewachsen sind, lässt sich entweder durch Auslesen oder durch Schlämmen mit kaltem Alkohol, da die Acetverbindung leichter ist, annähernd trennen und die letztere durch Krystallisation aus Alkohol völlig reinigen. Ein anderes Trennungsverfahren ist das folgende: man versetzt die heisse alkoholische Flüssigkeit nach beendigter Verseifung mit Wasser und saugt den abgeschiedenen voluminösen Niederschlag gut ab; derselbe wird nun mit 100 ccm Wasser und ebenso viel Alkohol übergossen und zu diesem Gemisch 10 — 20 ccm englischer Schwefelsäure langsam hinzugegeben. Digerirt man nun die schon erwärmte Masse noch eine Zeit lang bei $60-70^{\circ}$ im Wasserbade, so geht ein nicht unbedeutender Theil des *p*-Nitronaphtylamins als Sulfat in Lösung, und man gewinnt die im Rückstande verbleibende Orthoacetverbindung in der Regel durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande.

Den Vorzug vor diesen Trennungsmethoden verdient aber das folgende Verfahren: Das durch Krystallisation oder durch Wasserzu-

¹⁾ Diese sehr oft wiederholte Beobachtung steht mit der Angabe Kloe-
mann's (diese Berichte XIX, 336), dass *o*-Nitroacetverbindungen leichter
als ihre Isomeren durch alkoholisches Kali verseift würden, im Widerspruche.

satz aus der alkalisch-alkoholischen Flüssigkeit abgeschiedene Gemisch wird nach dem Absaugen in heissem Alkohol gelöst und zu der Lösung Aethylnitrit hinzugegeben. Binnen wenigen Secunden entsteht dann ein starker brauner Niederschlag — wahrscheinlich das Diazoamido-derivat des *p*-Nitronaphtylamins, welches äusserst schwer in Alkohol löslich ist und sich daher fast gänzlich abscheidet. Man saugt schnell ab und gewinnt aus dem erkaltenden Filtrat eine Krystallisation des *o*-Nitroacetnaphtalids, die wohl etwas bräunlich gefärbt ist, aber doch den richtigen Schmelzpunkt 199° besitzt. Durch Concentration erhält man eine zweite Abscheidung, welche der ersteren an Reinheit nicht nachsteht, und schliesslich eine dritte vom Schmelzpunkt 192° ; durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gelangt man zu weniger gefärbten Präparaten. Nach diesem einfachen Verfahren kann man selbst aus einem Gemische von viel *p*-Nitronaphtylamin mit wenig *o*-Nitroacetnaphtalid das letztere leicht und in befriedigender Ausbeute herausarbeiten.

Nach unserer früheren Angabe musste das *o*-Nitroacetnaphtalid im Rohre mit alkoholischem Kali verseift werden, ein zeitraubendes und umständliches Verfahren, bei welchem die gleichzeitige Bildung von Nitronaphtol nie ganz vermieden werden konnte. Zu einer sehr einfachen Operation gestaltet sich die Zersetzung der Acetverbindung durch alkoholische Salzsäure in folgender Weise: man übergiesst 4 g des reinen *o*-Nitroacetnaphtalides mit 80 ccm Alkohol und siedet, bis fast alles in Lösung gegangen ist; fügt man nun 60 ccm concentrirter Salzsäure hinzu, so tritt bei fortgesetztem Kochen bald vollständige Lösung ein. Die Flüssigkeit färbt sich roth und scheidet, nachdem sie eine halbe Stunde gekocht hat, beim Erkalten das *o*-Nitronaphtylamin in kleinen rothen Nadelchen vom Schmelzpunkt 143° ab, die sich sofort in einem für die Darstellung von β -Nitronaphtalin geeigneten Zustande befinden. Bemerket sei noch, dass die Verseifung des bei 171° schmelzenden Productes auch durch alkoholische und wässrige Salzsäure bewirkt wurde, ohne dass man indessen einen Vortheil erzielt hätte; übrigens schien auch in diesem Falle die *p*-Acetverbindung leichter als das isomere Orthoderivat angegriffen zu werden.

Die Diazotirung des *o*-Nitronaphtylamins geschieht durch langsames Hinzufügen von Aethylnitrit zu der mit concentrirter Schwefelsäure versetzten und gekühlten Lösung in Alkohol; bei schwacher Erwärmung beginnt eine reichliche Stickgasentwicklung, nach deren Beendigung Wasser das β -Nitronaphtalin in braunen Nadeln abscheidet, welche durch Destillation mit Wasserdampf hellgelb werden.

Tübingen, den 12. März 1887.

Berichtigungen:

Jahrg. XX, No. 4, S. 601, Z. 13 v. o. lies: »10.35« statt »9.37«.

» » » » » 607, » 23 v. o. lies: » $C_6H_4 = C_4H_2$ « statt » $C_6H_4 = C_6H_4$ «.

C_2H_4

C_2H_4

Nächste Sitzung: Montag, 28. März 1887, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

