

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [J]-. 1887 . Apr.-Juni.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1887

CPw3

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.



REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

20/2

ZWANZIGSTER JAHRGANG.

~~XXXXXXXXXXXX~~

BERLIN.

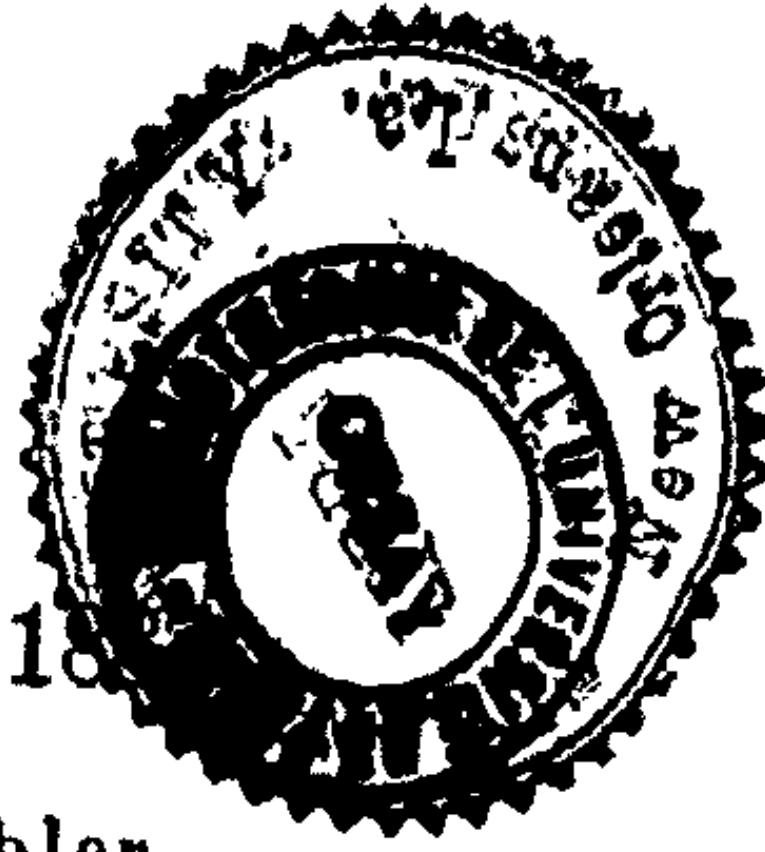
EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1887.

20/v
1777



Sitzung vom 28. März 18

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder:

Hrn. Dr. Chr. Fred. Cross aus London,
Hrn. Professor Dr. O. Döbner aus Halle,
Hrn. Professor Dr. R. Fittig aus Strassburg i./E.,
Hrn. Generaldirector R. Hasenclever aus Aachen und
Hrn. Dr. Rudolf Leuckart aus Göttingen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Heuber, Erich, Lüben i./Schlesien;
Bessel, Max, Dresden-Neustadt;
Arnold, Eduard, Würzburg;
Popp, Georg, Heidelberg;
Dawson, John, Huddersfield;
Goldmann, Friedrich, Berlin.

Zum ausserordentlichen Mitgliede wird vorgeschlagen:

Hr. Arzberger, A., chem. Institut, Marburg (durch Th. Zincke und W. Roser).

Der Vorsitzende:
C. Scheibler.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

192. Oscar Jacobsen: Ueber das Pentamethylbenzol und sein Verhalten gegen Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich früher mittheilte, wird das Durol durch concentrirte Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Hexamethylbenzol, Prehnitol und Pseudocumol übergeführt¹⁾. Schon vor dem Studium dieser Reaction hatte ich eine ähnliche bei dem Pentamethylbenzol beobachtet. Letzteres lieferte bei der Behandlung mit Schwefelsäure einen bei ungefähr 165° schmelzenden Kohlenwasserstoff, den ich für ein Anthracenderivat zu halten geneigt war, und die Sulfonsäure eines flüssigen Tetramethylbenzols, welches ich nach dem Schmelzpunkt seines Dibromderivats (209°) für Isodurolo hielt.

Für die eingehende Untersuchung dieser Producte waren indess sehr viel grössere Mengen reinen Pentamethylbenzols erforderlich, als sie mir damals zu Gebote standen.

Ich habe jetzt das folgende Verfahren benutzt, um den Kohlenwasserstoff in genügender Menge und vollständig rein darzustellen:

Auf Trimethylbenzole (theils reines Mesitylen oder reines Pseudocumol, in anderen Fällen das aus beiden bestehende, von Paraffinen befreite »Theercumol«) liess ich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in gewöhnlicher Weise bei 100—110° Methylchlorid einwirken, bis ein erheblicher Bruchtheil der Kohlenwasserstoffe erst oberhalb 220° siedete. Dieser Antheil wurde dann anhaltend stark abgekühlt, das erstarrte Product ausgepresst und wiederholt fractionirt. Das zwischen 220 und 235° übergegangene Rohmaterial wurde in heissem, starkem Alkohol gelöst.

Beim Erkalten krystallisirte Hexamethylbenzol mit wenig Pentamethylbenzol. Aus der kalten alkoholischen Mutterlauge schied sich auf allmählichen Zusatz von Wasser die Hauptmenge des Pentamethylbenzols ab.

Das letztere wurde auf porösen Thonplatten getrocknet, wieder destillirt und wiederholt derselben Behandlung mit Alkohol und Wasser unterworfen.

Auf diese Weise gelingt es ziemlich leicht, das Hexamethylbenzol bis auf einen äusserst geringen Rest zu entfernen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1209.

Dagegen haften dem Pentamethylbenzol sehr hartnäckig kleine Mengen von Durol und vielleicht von Isodurol an, welche den Siedepunkt nur wenig, aber den Schmelzpunkt in sehr erheblichem Grade beeinflussen. Die verschiedenen Antheile des soweit gereinigten Pentamethylbenzols destillirten fast vollständig zwischen 226 und 230°, aber es war auf dem angegebenen Wege nicht möglich, ihre Hauptmenge auf einen auch nur angenähert constanten Schmelzpunkt zu bringen. Innerhalb der Grenzen von etwa 46 und 54° schien bald diese, bald jene Temperatur für den Schmelzpunkt des reinen Pentamethylbenzols gelten zu müssen, bis weiteres fractionirtes Krystallisiren der einzelnen Antheile immer wieder erkennen liess, dass noch kein einziger derselben vollständig rein war.

Das nahezu reine Pentamethylbenzol wurde daher schliesslich in zwei gut krystallisirende und sehr leicht zu reinigende Derivate, nämlich theils in das Sulfon, theils in das Sulfamid übergeführt und aus diesen durch Erhitzen mit Salzsäure in völlig reinem Zustande wieder abgespalten.

Das folgende Verfahren wurde als zweckmässig befunden:

Man trägt das gepulverte Pentamethylbenzol allmählich in kalt gehaltenes Schwefelsäurechlorhydrin ein, bis sich die Lösung stark verdickt (1 Theil des Kohlenwasserstoffs auf etwa 2.5 Theile Schwefelsäurechlorhydrin).

Unter sehr schwacher Selbsterwärmung und nur mässiger Salzsäureentwicklung entsteht dabei eine klare, gelbbraune, dickliche Flüssigkeit. Diese wird in flachen Schalen der feuchten Luft ausgesetzt, so dass sich das überschüssige Chlorhydrin möglichst zersetzt und die ganze Masse zu einem steifen, krystallinischen Brei geseht. Man verdünnt diesen Brei durch Zusatz von Eisstückchen, bis er sich von der Pumpe aussaugen lässt. Die ablaufende Flüssigkeit enthält fast nur Schwefelsäure und kann beseitigt werden. Der mit etwas Eiswasser gewaschene Rückstand wird auf poröse Thonplatten gestrichen und die trocken gewordene, fast farblose Masse (Sulfon und Sulfochlorid) mit überschüssiger concentrirter weingeistiger Natronlauge digerirt, bis sich keine Einwirkung mehr zeigt.

Die erkaltete breiförmige Masse versetzt man mit etwas Wasser und saugt die weingeistige Flüssigkeit ab. (Sie enthält nur eine geringe Menge des Sulfons.)

Der feste Rückstand ist jetzt ein Gemenge des Sulfons mit pentamethylbenzolsulfonsaurem Natrium.

Letzteres ist namentlich bei Gegenwart von Natronlauge schwer löslich. Man bringt es durch viel heisses Wasser grösstentheils in Lösung und reinigt es durch Lösen in sehr verdünnter Salzsäure, Fällern durch Natronlauge und Umkrystallisiren aus Wasser. In seinen letzten Mutterlaugen bleibt eine Spur von durolsulfonsaurem Salz.

Das Sulfon des Pentamethylbenzols wird aus dem von Wasser nicht gelösten Theil des obigen Gemenges durch heissen Alkohol ausgezogen, wobei der Rest des sulfonsauren Natriumsalzes fast rein zurückbleibt.

Das alkoholische Filtrat wird auf ein kleines Volumen verdunstet, das Ausgeschiedene ausgezogen, auf Thonplatten ausgedrückt und aus wenig warmem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Sulfon ist noch stark gelb gefärbt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Petroleumäther oder besser aus grossen Mengen sehr verdünnten Weingeistes lässt es sich leicht vollständig reinigen.

Theils aus diesem Sulfon, theils aus dem reinen Sulfamid, welches aus dem pentamethylbenzolsulfonsauren Natrium auf die gewöhnliche Weise dargestellt war, wurde durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° der völlig reine Kohlenwasserstoff gewonnen, dessen Verhalten gegen Schwefelsäure untersucht werden sollte.

Zunächst möge hier das reine Pentamethylbenzol mit den schon genannten und einigen anderen Derivaten kurz beschrieben werden.

Pentamethylbenzol, $C_6H(CH_3)_5$. Den bisherigen Angaben¹⁾ ziemlich genau entsprechend schmilzt das reine Pentamethylbenzol bei 51.5° und siedet bei 231°²⁾.

Es erstarrt zu einer sehr harten, grossblättrig krystallinischen, durchscheinenden Masse. Von starkem Alkohol wird es in der Hitze äusserst leicht und selbst in der Kälte sehr reichlich gelöst. Aus warmem Weingeist krystallisirt es in grossen, flachen Prismen.

Seine Pikrinsäureverbindung krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Prismen, die bei 131° schmelzen.

Brom-Pentamethylbenzol, $C_6Br(CH_3)_5$. Der Kohlenwasserstoff wurde, in Eisessig gelöst, unter Zusatz von etwas Jod bromirt, das mit Natronlauge gewaschene Product durch Umkrystallisiren aus Eisessig und schliesslich aus Alkohol gereinigt.

Aus beiden Lösungsmitteln scheidet es sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden, stumpf rhombischen oder sechseckigen Blättchen ab. In Alkohol ist es in der Kälte schwer und auch bei Siedhitze nur mässig leicht, in Aether sehr leicht löslich.

Siedender Eisessig löst es sehr reichlich, und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei jener Blättchen.

¹⁾ Friedel und Crafts, Compt. rend. 91, p. 257. — Ann. chim. phys. (6) 1, p. 472. — Hofmann, Diese Berichte XVIII, 1825.

²⁾ Wie bei allen folgenden Siedepunktbestimmungen, Quecksilbersäule ganz im Dampf. B = 758—760 mm.

Die Verbindung schmilzt bei 163° und siedet bei $292^{\circ 1)$, sublimiert aber schon weit unterhalb des Siedepunktes in langen, flachen Nadeln.

Sehr leicht erhält man das Bromderivat auch durch Zusatz von Bromwasser zu einer warmen, verdünnten, mit Salzsäure versetzten Lösung von pentamethylbenzolsulfonsaurem Natrium, wobei es sich direct rein abscheidet.

Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird das Brom-Pentamethylbenzol nur äusserst langsam unter Bräunung und Entwicklung von schwefliger Säure angegriffen; eine Sulfonsäure entsteht dabei nicht.

Salze der Pentamethylbenzolsulfonsäure.

Natriumsalz, $C_6(CH_3)_5 \cdot SO_3Na$. In kaltem Wasser ziemlich schwer und selbst in heissem nur mässig leicht löslich. Fast unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Es krystallisirt aus neutraler wässriger Lösung in kleinen, harten, zu Krusten vereinigten Tafeln, aus heisser, verdünnter Natronlauge in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen. Das Salz ist wasserfrei.

Das Kaliumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in ziemlich grossen, perlmutterglänzenden Blättern von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen, wie das vorige Salz.

Baryumsalz, $[C_6(CH_3)_5 \cdot SO_3]_2Ba$. Durch Fällung des Natriumsalzes mit essigsäurem Baryum aus heisser, verdünnter Lösung in kleinen Blättchen zu erhalten, die selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind. Nahe über 130° zersetzt sich das Salz unter Schwärzung und Entweichen von Pentamethylbenzol.

Calciumsalz, $[C_6(CH_3)_5 \cdot SO_3]_2Ca$. Wird durch Chlorcalcium aus der heissen Lösung des Natriumsalzes in grossen, perlmutterglänzenden Blättern ausgeschieden. Auch dieses Salz ist wasserfrei. Es zersetzt sich schon unter 130° .

Silbersalz, $C_6(CH_3)_5 \cdot SO_3Ag$. Aus kleinen, glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Die Lösung wird nicht beim Kochen, wohl aber am Licht langsam zersetzt. Wasserfrei.

Kupfersalz, $[C_6(CH_3)_5 \cdot SO_3]_2Cu$. Schwer lösliche, dünne, meistens sechseckige, grünlich weisse Täfelchen. Wasserfrei. Das Salz zersetzt sich bei etwa 115° .

Das Pentamethylbenzolsulfochlorid, $C_6(CH_3)_5 \cdot SO_2Cl$, ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Die lauwarm gesättigte alkoholische Lösung erstarrt bei schnellem Abkühlen zu einem aus Blättchen

¹⁾ (Dibenzyl siedete an demselben Thermometer bei 284°) — Friedel und Crafts fanden 160.5° und $288-290^{\circ}$. Ann. chim. phys. (6) 1, p. 473.

bestehenden Krystallbrei. Aus Aether krystallisirt das Chlorid in sehr grossen, wohlausgebildeten, flachen Prismen. Schmelzpunkt: 82° .

Sulfamid, $C_6(CH_3)_5SO_2.NH_2$. Sehr leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen, glasglänzenden, flachen Prismen. Schmelzpunkt: 186° .

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Sulfamid eine bei ungefähr 265° schmelzende Sulfaminsäure.

Das Sulfon, $C_6(CH_3)_5.SO_2.C_6(CH_3)_5$, krystallisirt aus warmem Petroleumäther oder verdünntem Weingeist in sehr langen, feinen, farblosen Nadeln. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Auch von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst und daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt. Schmelzpunkt: $98,5^{\circ}$. Die Verbindung ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern liefert bei der Destillation Pentamethylbenzol. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 170° wird aus dem Sulfon, wie aus dem Sulfamid reines Pentamethylbenzol abgespalten.

Vergeblich habe ich versucht, das Phenol des Pentamethylbenzols, welches übrigens schon von Hofmann¹⁾ aus dem entsprechenden Anilin dargestellt wurde, aus der Sulfonsäure zu gewinnen. Die Salze der letzteren geben in der Kalischmelze nicht das Phenol, sondern als Oxydationsproducte desselben verschiedene Phenolsäuren. Der Grund ist augenscheinlich der, dass die Kaliumverbindung des Phenols bei der für die Operation zulässigen Temperatur nicht schmilzt, sondern in der Kalischmelze suspendirt bleibt und deshalb schnell oxydirt wird.

Ebensowenig ist mir bisher eine einfache Nitrirung des Pentamethylbenzols gelungen.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol.

Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird das Pentamethylbenzol in ähnlicher Weise und unter ähnlichen Erscheinungen wie das Durol, aber noch leichter als dieses zersetzt.

Pentamethylbenzolsulfonsäure lässt sich auf diesem Wege überhaupt nicht gewinnen.

Andrerseits wird aus fertiger Pentamethylbenzolsulfonsäure durch concentrirte Schwefelsäure, ganz wie aus der Durolsulfonsäure, zunächst der Kohlenwasserstoff frei gemacht. Vertheilt man z. B. fein gepulvertes pentamethylbenzolsulfonsaures Natrium in Petroleumäther und schüttelt bis zur Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure, welche zur Verzögerung der weitergehenden Einwirkung zweckmässig

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1826.

auf das spec. Gewicht 1.82 gebracht wurde, so hinterlässt der Petroleumäther beim Verdunsten reines Pentamethylbenzol.

Wenn gepulvertes Pentamethylbenzol mit der drei- bis vierfachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen wird, so färbt sich die Flüssigkeit schon in den ersten Stunden rothgelb und zeigt deutlichen Geruch nach schwefliger Säure. Nach 36 bis 48 Stunden ist eine dunkel rothbraune, flockig getrübe, stark nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit entstanden. Versetzt man diese vorsichtig mit einigen Eisstückchen, so entsteht ein hellbrauner, krystallinischer Brei, der aus einem festen Kohlenwasserstoff und einer in verdünnter Schwefelsäure schwer löslichen Sulfonsäure besteht.

Nach dem Absaugen der Schwefelsäure giebt die auf porösem Thon getrocknete Masse an Wasser die fast reine Sulfonsäure ab, während der feste Kohlenwasserstoff in noch gefärbtem Zustande zurückbleibt.

Die Sulfonsäure liefert ein schwer lösliches Baryumsalz. Ihr Amid krystallisirt in kleinen, glasglänzenden Prismen, die bei 187° schmelzen. Der daraus abgespaltene Kohlenwasserstoff destillirt vollständig zwischen 202 und 204° und erstarrt in Kältemischung. Er liefert mit überschüssigem Brom ein bei 209 bis 210° schmelzendes Substitutionsproduct, mit Salpeterschwefelsäure ein bei 178° schmelzendes Nitroderivat. Der Kohlenwasserstoff ist also reines Prehnitol.

Der noch gefärbte feste Kohlenwasserstoff, welcher neben der Prehnitolsulfonsäure aus Pentamethylbenzol und Schwefelsäure entsteht, und den ich nach einem früheren Vorversuch für ein Anthracenderivat hielt, ist wesentlich nur Hexamethylbenzol. Die geringen (kohlenstoffreicheren) Verunreinigungen, die ihm zunächst anhaften, liefern über 250° stark gefärbte Destillationsproducte, welche den Anschein hervorrufen, als ob der Kohlenwasserstoff ohne Druckverminderung nicht unzersetzt destillirbar wäre. Vollständig rein erhält man den Kohlenwasserstoff sehr leicht, indem man ihn zunächst im Vacuum destillirt. So gereinigt ist er dann auch unter gewöhnlichem Luftdruck ohne die geringste Zersetzung destillirbar.

Die Analyse des einmal aus Alkohol krystallisirten Körpers ergab 88.90 pCt. Kohlenstoff und 11.37 pCt. Wasserstoff (statt 88.88 und 11.12 pCt.).

Die genaue Vergleichung des Kohlenwasserstoffs mit direct gewonnenem Hexamethylbenzol liess über die Identität keinen Zweifel. Die für die Vergleichung herangezogenen Eigenschaften des Hexamethylbenzols stelle ich hier zusammen:

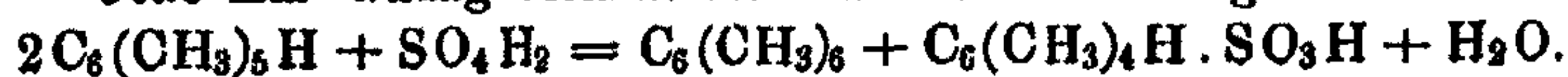
Das Hexamethylbenzol löst sich bei 0° in ungefähr 500 Theilen 95procentigen Alkohols. In der Hitze ist es viel leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, dünnen, rhombischen Blättern.

Es schmilzt bei 166° und siedet ohne Zersetzung bei 265°¹⁾, sublimirt aber schon weit unterhalb dieser Temperatur in zarten, irisirenden Blättchen. Benzol löst das Hexamethylbenzol namentlich in der Wärme sehr leicht. Aus dieser Lösung krystallisirt letzteres in derben, spitz rhombischen Tafeln oder in oft fingerlangen flachen Prismen.

Mit Pikrinsäure giebt es keine Verbindung; aus den gemischten, heiss gesättigten alkoholischen Lösungen der beiden Körper krystallisirt beim Erkalten reines Hexamethylbenzol.

Wie die hier mitgetheilten Untersuchungen ergeben, entstehen bei der Einwirkung kalter, concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol wesentlich nur Hexamethylbenzol und Prehnilol, resp. die Sulfonsäure des letzteren. Die färbenden, kohlenstoffreicheren, in Alkohol fast unlöslichen Verunreinigungen, welche dem so erhaltenen Hexamethylbenzol zunächst anhaften, sind augenscheinlich identisch mit denjenigen Substanzen, welche sich auch bei der längeren Behandlung von fertigem Hexamethylbenzol mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar ebenfalls unter Auftreten von schwefliger Säure, bilden.

Jene Einwirkung verläuft also nach der Gleichung:



Ein Versuch, bei welchem das Prehnilol in Form des schwer löslichen sulfonsauren Baryumsalzes und das Hexamethylbenzol im ungerinigten Zustande gewogen wurde, liess erkennen, dass die Reaction angenähert quantitativ verläuft.

Die hier gewonnenen Werthe lassen sich nun auch für die Deutung der Vorgänge verwerthen, welche ich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Durol beobachtete.

Während aus dem Pentamethylbenzol nur Hexamethylbenzol und Prehnilol entstehen, wird aus dem Durol ausser diesen beiden Kohlenwasserstoffen noch Pseudocumol gebildet. Es liegt nahe, bei der Umsetzung des Durols das Hexamethylbenzol und das Prehnilol nunmehr als secundäre Producte zu betrachten, nämlich anzunehmen, dass aus dem Durol zunächst Pseudocumol und Pentamethylbenzol entstehen, welches letzteres dann sofort weiter in Hexamethylbenzol und Prehnilol übergeführt werden muss.

In der ersten Phase ist dann die Umsetzung des Durols derjenigen des Pentamethylbenzols völlig analog; in beiden Fällen nämlich führt die Einwirkung der Schwefelsäure zunächst zur Bildung des nächst höher methylirten und eines nächst niedriger methylirten Kohlenwasserstoffes.

¹⁾ Reiner Benzoësäure-Amylester siedete an demselben Thermometer unter gleichen Bedingungen bei 262°. — Friedel u. Crafts fanden den Schmelzpunkt = 164°, den Siedepunkt (am Luftthermometer) = 263°. Annal. chim. phys. (6) 1, p. 467.

193. Oscar Jacobsen und W. Deike: Synthese des Hemellithols.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die beiden Bromxylole $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{Br} \cdot \overset{3}{CH_3}$ und $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{Br}$, aus denen bei der Behandlung mit Methyljodid und Natrium Hemellithol zu erwarten sein würde, sind bisher nicht bekannt. Das erstere derselben (β -Brommetaxylole) nahmen wir als das leichter zugängliche für den Versuch der Synthese in Aussicht.

Wie seit langer Zeit bekannt ist¹⁾, wird bei der Behandlung von Sulfonsäuren mit Brom häufig die Sulfogruppe durch Brom ersetzt. Kelbe²⁾ hat die Bedingungen festgestellt, unter welchen die betreffenden bromirten Verbindungen in guter Ausbeute und wesentlich ohne gleichzeitige weitere Bromirung erhalten werden.

Es erschien danach möglich, das erforderliche Bromxylole aus der β -Metaxyloleulfonsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{SO_3H} \cdot \overset{3}{CH_3}$, zu gewinnen. Die Menge freilich, in welcher diese Sulfonsäure neben der isomeren α -Säure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Metaxylole entsteht, ist viel zu gering, um an eine praktische Darstellung mittelst dieser Reaction denken zu lassen. Dagegen hat Weinberg gezeigt³⁾, dass durch Behandlung des festen Dibrommetaxylole, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{4}{Br}$, mit rauchender Schwefelsäure leicht die Dibromsulfosäure $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{SO_3H} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{5}{Br}$ und aus dieser durch Entbromung mittelst Natriumamalgam die β -Metaxyloleulfonsäure erhalten werden kann.

Diesen Weg haben wir benutzt, um, von mehreren Kilo reinen Metaxylole ausgehend, diese Sulfonsäure in genügender Menge darzustellen.

Anstatt mit rauchender Schwefelsäure haben wir übrigens das feste Dibrommetaxylole mit Schwefelsäurechlorhydrin behandelt und das Sulfochlorid durch weingeistige Natronlauge in das dibromsulfonsaure Natrium übergeführt. Ferner wurde die Entbromung dieses Salzes nicht durch Natriumamalgam, sondern durch Zinkstaub und Ammoniak bewirkt.

¹⁾ Vgl. z. B. Darmstädter und Wichelhaus, Ann. Chem. Pharm. 152, 303; Weinberg, Inaug. Dissert. (Rostock 1878) S. 8; diese Berichte XI, 1062.

²⁾ Diese Berichte XV, 39; XIX, 1730, 2137.

³⁾ A. a. O.

Aus der heissen, verdünnten Lösung des β -metaxyloisulfonsauren Natriums schied sich auf vorsichtigen Zusatz von in Salzsäure gelöstem Brom das gewünschte β -Brommetaxylole ab. Die Ausbeute war freilich wenig erfreulich. Blieb das sulfonsaure Salz nicht in sehr grossem Ueberschuss, so traten in erheblicher Menge höhere Bromderivate des Xylols auf, und in jedem Falle entstanden neben dem Monobromxylole weit grössere Mengen bromirter Sulfonsäuren, namentlich von der Säure $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot SO_3H \cdot CH_3^2 \cdot Br \cdot CH_3^3 \cdot CH_3^4$, welche an ihrem bei 161° schmelzenden, schon von Weinberg beschriebenen Amid erkannt wurde.

Das β -Brommetaxylole, $C_6H_3 \cdot CH_3^1 \cdot Br \cdot CH_3^2 \cdot CH_3^3$, siedete bei ungefähr 206° und erstarrte nicht bei -10° .

Es wurde mit absolutem Aether verdünnt und mit Methyljodid und Natrium versetzt. Die Einwirkung verlief sehr langsam, führte aber zu einer sehr befriedigenden Ausbeute an Trimethylbenzol. Der rohe, zwischen 168 und 178° siedende Kohlenwasserstoff wurde in seine leicht krystallisirende Sulfonsäure, in deren schwer lösliches Baryumsalz und endlich in das Sulfamid übergeführt. Letzteres schmolz schon nach einmaligem Umkrystallisiren constant bei 195 – 196° , zeigte auch die übrigen charakteristischen Eigenschaften des Hemellitholsulfamids. Das daraus durch Salzsäure abgesprengte Hemellithol lieferte bei längerer Behandlung mit Salpeterschwefelsäure das erst bei 209° schmelzende Trinitroderivat.

194. K. Heumann und L. Oeconomides: Eine allgemeine Reaction der Diazoamidokörper.

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an unsere frühere Mittheilung¹⁾ über die Einwirkung des Phenols auf Diazoamidobenzol geben wir im Nachfolgenden eine etwas nähere Beschreibung der zwischen verschiedenen Diazoamidoverbindungen und Phenolen eintretenden und sehr glatt verlaufenden Reactionen, welche unsere damals ausgesprochene Ansicht, dass die

¹⁾ Diese Berichte XX, S. 372. Vor einigen Tagen erhielten wir von den Herren Dr. H. Michaelis und Dr. Bornh. Fischer in Berlin die briefliche Mittheilung, dass sie am 10. November vorigen Jahres beim deutschen Patentamt eine Patentanmeldung eingereicht haben auf ein »Verfahren zur Erzeugung

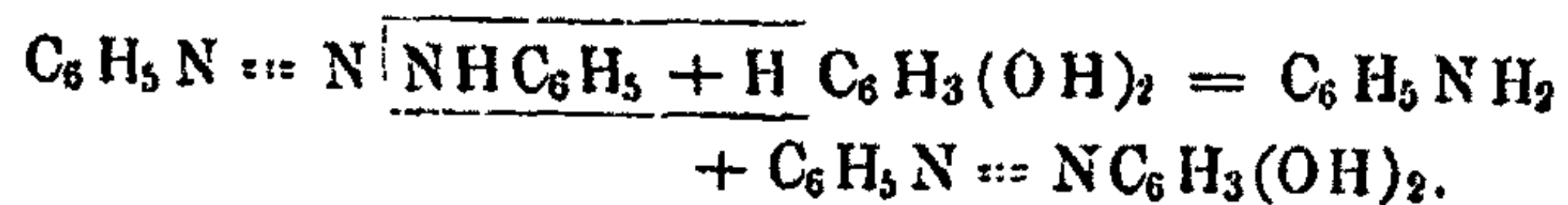
Umwandlung der Diazoamidverbindungen durch Berührung mit Phenolen in Oxyazokörper eine ganz allgemeine Reaction zu sein scheint, durchaus bestätigen.

Diazoamidobenzol und Resorcin.

Zur Ausführung der Reaction wurde das Resorcin bis zum Schmelzen erhitzt und dann das Diazoamidobenzol eingetragen. Sofort löste sich letzteres und es entstand, begleitet von sehr schwacher Gasentwicklung (Stickstoff), eine rothgelbe Flüssigkeit. Bei zu starkem Erhitzen ist die Gasentwicklung lebhafter und es tritt in Folge der Selbstersetzung des Diazoamidokörpers Schmierbildung ein.

Nach beendigter Reaction, welche durch vorsichtiges Erwärmen unterstützt wurde, löste sich das Product fast vollständig in verdünnter Natronlauge mit schön gelbrother Farbe. Durch Ausschütteln mit Aether wurde die theils in der Flüssigkeit suspendirte, theils gelöste Base isolirt und erwies sich ihren Reactionen zufolge als Anilin. Die gelbrothe alkalische Flüssigkeit schied beim Ansäuern mit Salzsäure einen orangefarbenen Niederschlag aus, welcher aus Alkohol umkrystallisirt feine rothgelbe Nadelchen lieferte, die sich durch ihre Farbe, Löslichkeit in Alkalien und durch den Schmelzpunkt 161° als das von Typke¹⁾ durch Vermischen von Diazobenzolchloridlösung mit alkalischer Resorcinlösung dargestellte Benzol-azo-Resorcin $C_6H_5N:NC_6H_4(OH)_2$ erwiesen.

Der Process wird also bei Annahme der wohl allgemein gebräuchlichen Constitutionsformel des Diazoamidobenzols durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Diazoamido-*p*-toluol und Phenol.

Diazoamido-*p*-toluol nach der von Griess angegebenen Methode durch Diazotirung von *p*-Toluidin und Zusatz von alkoholischer *p*-Toluidinlösung dargestellt, gab beim Erwärmen mit Phenol auf dem Wasserbad *p*-Toluidin und *p*-Toluol-azo-phenol $C_7H_7N = NC_6H_4(OH)$, welche in der gleichen Weise, wie bei dem vorigen Versuch angegeben, getrennt wurden. Das *p*-Toluol-azo-phenol zeigte

von Azofarbstoffen durch Combination von Diazoamidverbindungen mit Phenolen oder deren Derivaten.« Diese noch nicht veröffentlichte Patentanmeldung bezieht sich nach der Angabe der genannten Herren auf die gleiche Reaction, welche von uns im Heft 3 dieser Berichte beschrieben wurde.

¹⁾ Diese Berichte X, 1577.

den Schmelzpunkt 151° und ist also identisch mit dem aus Diazo-*p*-toluolchlorid und Phenol nach Kimich ¹⁾ entstehenden Product.

Diazoamido-*p*-toluol und Resorcin,

in analoger Weise in Reaction gebracht, wie für Diazoamidobenzol und Resorcin angegeben wurde, lieferte glatt *p*-Toluidin und einen Oxyazokörper, welcher seiner Bildung nach nichts anderes sein konnte als *p*-Toluol-azo-Resorcin $C_7H_7N = NC_6H_3(OH)_2$. Da diese Verbindung seither noch nicht dargestellt worden zu sein scheint, so wurde sie analysirt. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	68.73	68.42 pCt.
H	5.56	5.24 »

Das *p*-Toluol-azo-Resorcin bildet gelbrothe Nadelchen, welche bei 184° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht mit Orangefarbe auflösen. Von Alkalilaugen und Ammoniak wird der Körper mit gelbrother Farbe gelöst; Säuren fällen ihn aus dieser Lösung wieder aus.

Diazoamido-*p*-Chlorbenzol und Phenol.

p-Chloranilin wurde in den Diazoamidokörper übergeführt und dieser mit Phenol auf dem Wasserbad erwärmt. Nach beendigter Einwirkung wurde verdünnte Natronlauge zugefügt und die Base mit Aether ausgeschüttelt.

Sie erwies sich durch ihr Aussehen, ihren Geruch und den Schmelzpunkt 70° als *p*-Chloranilin. Aus der orangefarbenen alkalischen Flüssigkeit schied Salzsäure einen chlorhaltigen Oxyazokörper ab, welcher aus Chloroform in rothgelben Nadelchen krystallisirte. Er schmilzt bei $151 - 152^{\circ}$.

Da ein Monochloroxyazobenzol noch nicht bekannt war, so wurde in der erhaltenen Substanz der Chlorgehalt bestimmt.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4ClN = NC_6H_4.OH$
Chlor	15.35	15.27 pCt.

Der Bildungsweise dieses Chlorbenzol-azo-Phenols nach kann kein Zweifel sein, dass sowohl das Chloratom wie auch die Hydroxylgruppe sich in der Parastellung zur Azogruppe befindet.

Diazoamido-*m*-Benzoësäure und Phenol.

Die Darstellung des Diazoamidokörpers aus *m*-Amidobenzoësäure geschah nach dem von Griess ²⁾ angegebenen Verfahren. Der

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1020.

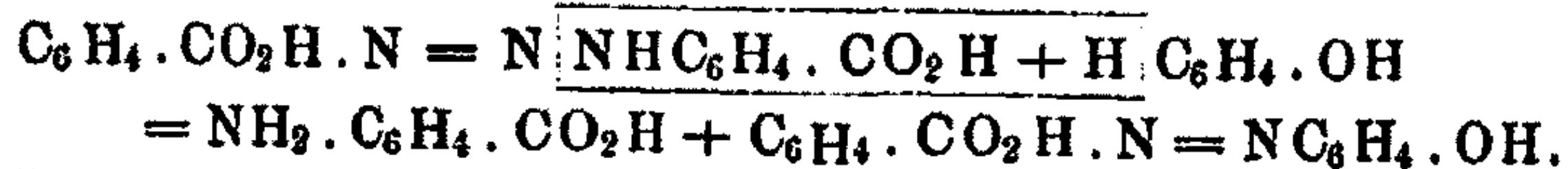
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 2.

Zersetzungspunkt der Diazoamido-*m*-benzoësäure wurde bei 180° gefunden.

Die Einwirkung des Phenols erfolgt etwas langsamer als bei den früher erwähnten Diazoamidokörpern und es tritt wohl in Folge von Selbstzersetzung des Diazoamidokörpers etwas reichlichere Bildung harziger Producte ein, indess löste sich nach beendigter Reaction die Masse doch zum grössten Theil in verdünnter Natronlauge.

Zur Nachweisung der vermuthlich gebildeten *m*-Amidobenzoësäure wurde die angesäuerte Lösung mit Aether geschüttelt, worin sich der Oxyazokörper leicht löst. Das im Wasser gelöst bleibende Product erwies sich nach dem Reinigen durch sein Aussehen und durch den Schmelzpunkt 174° in der That als *m*-Amidobenzoësäure.

Aus der ätherischen Lösung konnte nach dem Verdunsten des Aethers und Erhitzen der ammoniakalischen Lösung des Rückstandes das von Griess dargestellte Benzoësäureazophenol vom Schmelzpunkt 220° gewonnen werden. Der Process verläuft somit nach der Gleichung:



Resorcin wirkt auf Diazoamido-*m*-benzoësäure ebenfalls ein und zwar geht die Reaction glatter vor sich, wie die geringe Bildung harziger Nebenproducte bewies.

Diazoamidobenzol-*p*-toluol und Phenol.

Wie Griess schon vor Jahren gezeigt hat, ist der Diazoamidokörper, welcher durch Diazotirung von Anilin und Zusatz von *p*-Toluidin entsteht, identisch mit dem durch Diazotirung von *p*-Toluidin und Zusatz von Anilin enthaltenen. Diese Beobachtung ist seither mehrfach bestätigt worden.

Im Fall die am meisten gebräuchliche Formel der Diazoamidokörper richtig ist, muss also bei der einen oder anderen der erwähnten Bildungsweisen eine Umlagerung eintreten, d. h. der Benzolrest mit dem Toluolrest seinen Platz tauschen. Ohne für den Augenblick auf eine nähere Erörterung dieser schon von den Herren Nölting und Binder¹⁾ und erst neuerdings von den Herren Meldola und Streatfield²⁾ besprochenen Frage einzutreten, sei hier nur das thatsächliche Ergebniss einiger Versuche über die Einwirkung von Phenolen auf gemischte Diazoamidokörper mitgetheilt.

Versuch I. 5 g Diazoamidobenzol-*p*-toluol (aus Diazo-*p*-toluolchlorid und alkoholischer Anilinlösung bereitet. Schmp. 85°)

¹⁾ Bull. soc. chim. 41, 336.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3252.

wurden mit 3 g Phenol anfangs auf 70–80°, später auf 100° erwärmt. Nach Zusatz von verdünnter Natronlauge wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, welcher die Base aufnahm. Aus der alkalischen Lösung konnte der Oxyazokörper durch Salzsäure gefällt werden. Erhalten wurden 2.3 g Base, welche zwar stark nach *p*-Toluidin roch, aber trotz dem Trocknen und Abkühlen nur theilweise erstarrte. Das Gewicht des Oxyazokörpers betrug 4 g.

Versuch II. 22 g Diazoamidobenzol-*p*-toluol und Phenol in gleicher Weise behandelt lieferte 8.9 g Base und 18 g Oxyazokörper. Die Base erwies sich als ein Gemenge von Anilin mit *p*-Toluidin, welche nach der Methode von Merz und Weith mittelst Essigsäureanhydrid analysirt wurde. Erhalten wurden 5.0 g Acet-*p*-toluid (Schmelzpunkt 145°), entsprechend 3.5 g *p*-Toluidin und 5.1 g Acetanilid, entsprechend 3.4 g Anilin.

Hiernach sind also bei jener Reaction etwa gleiche Mengen *p*-Toluidin und Anilin ausgetreten.

Der Oxyazokörper erwies sich als ein Gemenge zweier Oxyazoverbindungen, welche durch Krystallisation auch nach der Ueberführung in Acetverbindungen nicht genau getrennt werden konnten. Der Schmelzpunkt des Gemenges lag bei etwa 122° (Oxyazobenzol 148°, Toluolazophenol 151°).

Versuch III. 25 g Diazoamidobenzol-*p*-toluol (diesmal aus Diazobenzolchlorid und Toluidin dargestellt, Schmelzpunkt 85°) und 20 g Phenol gaben in gleicher Weise verarbeitet 10.4 g Base, welche bei der Analyse 7 g Acet-*p*-toluid, entsprechend 4.9 g *p*-Toluidin und 6 g Acetanilid, entsprechend 4.1 g Anilin lieferte. Die Menge des Oxyazokörpers betrug 17.5 g. Wie bei dem vorigen Versuch war er kein einheitlicher Körper.

Diazoamidobenzol-*p*-toluol und Resorcin.

19.5 g des Diazoamidokörpers mit 15 g Resorcin gab beim halbstündigen Erwärmen auf dem Wasserbad 8 g feuchte Base, welche bei der Analyse 4 g *p*-Acetoluid, entsprechend 2.8 g *p*-Toluidin und 3.5 g Acetanilid, entsprechend 2.4 g Anilin lieferte. Das Gewicht des Oxyazokörpers betrug 14 g.

Diazoamido-*p*-chlorbenzolbenzol und Phenol.

Der Diazoamidokörper wurde durch Diazotirung von *p*-Chloranilin und Zusatz von alkoholischer Anilinlösung hergestellt.

18 g des Diazoamidokörpers mit 15 g Phenol $\frac{1}{4}$ Stunde auf etwa 90° erwärmt, gab nach dem Behandeln mit Natronlauge 4 g Rückstand, welcher sich als unveränderter Diazoamidokörper erwies. Ferner wurde erhalten 5.5 g fester Base, die ihrem Aussehen, Geruch und Schmelzpunkt (70°) nach *p*-Chloranilin war. Anilin wurde nicht

beobachtet. Der Oxyazokörper wog 7.9 g und bestand aus Oxyazobenzol vom Schmelzpunkt 148°.

Diazoamido-*p*-chlorbenzol-*p*-toluol und Phenol.

13 g des Diazoamidokörpers (dargestellt aus Diazoparachlorbenzolchlorid und *p*-Toluidin, Schmelzpunkt 129°) wurde mit 10 g Phenol $\frac{1}{2}$ Stunde auf 80—90° und $\frac{1}{4}$ Stunde auf 110° erhitzt. Erhalten wurden 5.5 g Base, welche sich als reiner *p*-Chloranilin erwies (Schmelzpunkt 70°). Der Oxyazokörper wog 8 g und bestand aus *p*-Toluol-azo-Phenol vom Schmelzpunkt 149°.

Vorstehende Versuche ergeben nicht nur, dass die Umwandlung der Diazoamidoverbindungen durch Phenole in Oxyazokörper eine sehr allgemeine, sondern auch eine glatt verlaufende Reaction ist. In der That kann dieselbe in kürzester Zeit sogar als Vorlesungsversuch demonstriert werden, denn man hat nur nöthig etwas Diazoamidobenzol mit ein wenig Phenol einige Augenblicke im Reagenzrohr zu erwärmen und kann sofort durch Zusatz von verdünnter Natronlauge die Bildung eines darin löslichen Oxyazokörpers darthun, welcher aus der rothgelben Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden wird.

Die Discussion der bei Einwirkung von Phenolen auf gemischte Diazoamidokörper beobachteten Reaction werden wir, sobald noch etwas mehr Material vorliegt, aufnehmen.

Wir sind damit beschäftigt weitere Phenole und deren *o*-, *m*- und *p*-Substitutionsproducte auf Diazoamidoverbindungen einwirken zu lassen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnicums.

195. K. Heumann und J. Wiernik: Ueber Derivate des Diphenyläthans.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während die Leukoverbindungen und Farbstoffe, welche sich vom Triphenylmethan ableiten, in vielen Beziehungen auf das Sorgfältigste untersucht worden sind, haben die Amido- und Oxyderivate der Phenyläthane bis jetzt die Aufmerksamkeit der Theoretiker nur sehr wenig und diejenige der Farbentechniker gar nicht zu erregen vermocht, wenigstens führten die in Fabriklaboratorien gewiss hin und

wieder ausgeführten Versuche, Phenyläthanfarbstoffe darzustellen, so viel uns bekannt, zu keiner Patentnahme.

Die Literatur über das berührte Thema ist hinsichtlich der Amidverbindungen ziemlich spärlich. Die erste hierher gehörige Verbindung haben wohl Stelling und Fittig¹⁾ durch Reduction des bei 178° schmelzenden Dinitrodibenzyls dargestellt und Leppert²⁾ bewies durch die Oxydation des Diamidodibenzyls $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{matrix}$ zu *p*-Nitrobenzoesäure, dass die Amidgruppen zur Aethangruppe die Parastellung einnehmen.

Im Jahre 1878 erhielt O. Fischer³⁾ durch Condensation von Chloral mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink ein fünffach dimethylamidirtes Pentaphenyläthan $\begin{matrix} \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5 \\ | \\ \text{HC}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \end{matrix}$, welches bei der Oxydation einen blaugrünen Farbstoff giebt, und P. Schoop⁴⁾ stellte aus Aethylenbromid und Dimethylanilin ein Tetramethyldiamidodiphenyläthan $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$, sowie aus Acetylentetrabromid und Dimethylanilin ein Octomethyltetraamidotetraphenyläthan $\begin{matrix} \text{HC}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \\ | \\ \text{HC}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \end{matrix}$ dar. Beide letztgenannten Basen sollen lebhaftere Farbstoffe bei der Oxydation liefern. Wir fanden jedoch bezüglich der ersteren, dass die betreffenden Färbungen von der Faser nicht aufgenommen werden (s. u.), die andere Base haben wir nicht geprüft.

Oxyverbindungen des phenylirten Aethans sind dagegen schon häufiger untersucht worden, so von Kade⁵⁾, ter Meer⁶⁾, Baeyer⁷⁾, Fabinyi⁸⁾, Claus und Trainer⁹⁾, Claisen¹⁰⁾ und Wislicenus¹¹⁾, doch erwähnt nur letzterer die wirkliche Farbstoffnatur der von ihm erhaltenen Producte.

Es schien uns von Interesse, zu untersuchen, wie viele Phenylreste resp. amidirte oder hydroxydirte Phenylgruppen in das Molekül

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 260.

²⁾ Diese Berichte IX, 14.

³⁾ Diese Berichte XI, 951.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 2196.

⁵⁾ Diese Berichte VII, 239.

⁶⁾ Diese Berichte VII, 1201.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 134.

⁸⁾ Diese Berichte XI, 283.

⁹⁾ Diese Berichte XIX, 3010.

¹⁰⁾ Diese Berichte XIX, 3316.

¹¹⁾ Chem. Zeit. 1887, S. 6.

des Aethans eingeführt werden müssen, damit das Product den Charakter einer Leukoverbindung erhält, also bei der Oxydation einen wirklichen Farbstoff liefert, und es ist sehr möglich, dass in dieser Beziehung sich ganz verschiedene Resultate ergeben, wenn beide Kohlenstoffatome des Aethans mit Phenylgruppen in Verbindung stehen oder wenn dieselbe Zahl der letzteren nur an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist.

Wird im Methan ein Wasserstoffatom durch die Amidophenylgruppe ersetzt, so entsteht Toluidin $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, bei Aethan Amidoäthylanilin $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; beide Körper sind nicht als Leukobasen zu betrachten. Ersetzt man im Methan zwei Wasserstoffatome durch Amidophenyl, so bildet sich Diamidodiphenylmethan $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. Die hier allein in's Auge zu fassende Paraverbindung ist von Doer¹⁾ dargestellt worden, über ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel gab er indess keine Auskunft. Dagegen ist bekannt, dass das Methylderivat derselben, das Tetramethyldiamidodiphenylmethan $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, welches zuerst von Hanhart²⁾ charakterisirt worden ist, bei der Oxydation Blaufärbung erzeugt. Döbner nennt sie vorübergehend. Fischer erhielt sie bei Anwendung von Chloranil stabiler, wie ebenfalls bei Benutzung von Essigsäure und Bleisuperoxyd. Ebenso wie Fischer konnten wir constatiren, dass in der That hierbei ein Farbstoff entsteht, welcher Seide anfärbt (grünstichiges Blau), wenn auch die Verwandtschaft zur Seide nicht gerade sehr stark ist.

Es ist also zur Erzeugung eines Farbstoffes nöthig, dass in das Methan mindestens zwei amidirte Phenylgruppen eingeführt werden.

Ueber das Verhalten der correspondirenden Aethanderivate, also des symmetrischen Diamidodiphenyläthans $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und des unsymmetrischen $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ gegen Oxydationsmittel war seither nichts bekannt.

Zunächst stellten wir uns die symmetrische Verbindung, das Diamidodibenzyl, in welchem die Amidogruppen zum Aethankohlenstoff die Parastelle einnehmen, nach den Angaben von Stelling und Fittig³⁾ dar.

¹⁾ Diese Berichte V, 795.

²⁾ Diese Berichte XII, 680.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 260.

Folgendes ist das Verhalten dieser Base zu Oxydationsmitteln:

Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure: schwach bräunlich-
rothe Färbung.

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure: schwach rothe Färbung.

Mangansuperoxyd und Essigsäure: schwach bräunlich.

Eisenchlorid in salzsaurer, essigsaurer oder alkoholischer
Lösung der Base: keine Reaction.

Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure: in der Kälte
keine Reaction.

Chloranil in alkoholischer Lösung: brauner Niederschlag.

Natriumhypochlorid und salzsaure Lösung der Base: gelblich-
weisser Niederschlag.

Natriumhypochlorid und alkoholische Lösung der Base: röth-
lichbrauner Niederschlag.

Die von Bleisuperoxyd in der essigsäuren Lösung der Base her-
vorgebrachte Färbung fixirte sich auf Seide in kaum nennenswerther
Weise. Es ergiebt sich somit aus diesen Versuchen, dass *p*-Diamido-
diphenyläthan nicht die Leukobase eines wirklichen Farb-
stoffes ist.

Dies schien uns um so auffallender, als das Methylierungsderivat
derselben, das von Schoop dargestellte Tetramethyldiamido-
diphenyläthan, bei der Oxydation »lebhaft« Farbstoffe liefern soll.
Um die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen, versuchten wir uns diese
Verbindung durch Methylierung des Diamidodibenzyls herzustellen und
erhitzten 5.5 g der Base mit 14 g Jodmethyl, etwas Kali und Methyl-
alkohol einige Stunden auf 150—180°.

Das Reactionsproduct bestand aus grossen, gelblichbraunen Nadeln,
die aus siedendem Alkohol, in welchem sie schwerlöslich waren, um-
krystallisirt wurden. Die beim Erhitzen des Körpers mit Schwefel-
säure und Braunstein auftretenden violetten Dämpfe zeigten, dass eine
Jodverbindung entstanden war. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für
		$\text{CH}_2 \cdot \text{O}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$
N	6.79	$\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3\text{J}$
		6.82 pCt.

Das Product ist demnach als das Jodmethylat des Tetra-
methyldiamidodiphenyläthans anzusehen.

Verschiedene Versuche, das Jodmethyl abzuspalten und so zu der
Methylbase zu gelangen, deren Amidogruppen zweifellos die Para-
stellung zum Aethankohlenstoff einnehmen, führten nicht zu dem ge-
wünschten Ziel, denn beim Erhitzen des Jodmethylats mit Salzsäure
auf 150° trat anfangs gar keine Einwirkung, bei vielstündigem Er-
hitzen aber Zerstörung der Substanz ein, beim Erhitzen des Jod-
methylates auf 100° veränderte sich dasselbe gar nicht, und bei
höherer Temperatur bis eben zum beginnenden Schmelzen erhitzt ent-

stand ein braungefärbtes Product, welches sich grösstentheils in verdünnter Salzsäure löste, aber nach dem Zusatz überschüssiger Natronlauge und Ausschütteln mit Aether eine Base lieferte, die schwierig in kleinen Warzen krystallisirte und durchaus keine Aehnlichkeit mit dem aus Aethylenbromid und Dimethylanilin sich bildenden Tetramethyldiamidodiphenyläthan besass.

Hiernach scheint eine tiefere Zersetzung stattgefunden zu haben. Die erhaltene Base haben wir nicht weiter untersucht.

Um die wirkliche Farbstoffnatur des aus Tetramethyldiamidodiphenyläthan zu erhaltenden Oxydationsproductes constatiren zu können, stellten wir uns diese Base hierauf genau nach den Angaben Schoop's dar. Doch fanden wir es vortheilhafter, das nach dem Abtreiben des Dimethylanilins mit Wasserdampf aus mindestens zwei Basen bestehende Reactionsproduct nicht durch Destillation bei 360° in zwei Theile zu zerlegen, sondern einfach durch Abkühlen die feste Base von dem sie begleitenden basischen Oele zu trennen.

Wir fanden den Schmelzpunkt der zu Büscheln gruppirten, farblosen Nadeln, wie Schoop angiebt, bei 50° , auch die übrigen Eigenschaften der Base stimmten mit der Beschreibung dieses Autors überein.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich die Base folgendermaassen:

Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure: blaue, dann grüne Färbung.

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure: grünlich.

Mangansuperoxyd und Essigsäure: grünlich.

Eisenchlorid und salzsaure Lösung der Base: beim Erwärmen grün.

Kaliumbichromat und schwefelsaure Lösung: brauner Niederschlag.

Natriumhypochlorit und salzsaure Lösung: weisser Niederschlag.

Chloranil und alkoholische Lösung der Base: keine Einwirkung, weder in der Kälte, noch beim Erhitzen.

Die erhaltenen Färbungen waren unter Anwendung der Vorsichtsmaassregel, dass zunächst nur eine minimale Menge des Oxydationsmittels zugeführt wurde, beobachtet und erst wenn die so erzielte Wirkung feststand, ward allmählich etwas mehr Oxydationsmittel zugefügt um den Erfolg der Ueberoxydation zu sehen. Alle Färbungen waren matt und unrein und nicht im Entferntesten mit derjenigen von wirklichen Farbstofflösungen zu vergleichen. Die mit Bleisuperoxyd und verdünnter Essigsäure erhaltene blaue Flüssigkeit färbte Seide nicht an. Hieraus ergibt sich, dass auch das Tetramethyldiamido-

diphenylmethan bei der Oxydation keinen wirklichen Farbstoff liefert¹⁾).

Die Einführung zweier symmetrisch geordneter methylamidirter Phenylgruppen in das Molekül des Aethans genügt also nicht zur Erzeugung einer bei der Oxydation Farbstoff gebenden Base, während dieselbe Anzahl jener Gruppen, in das Molekül des Methans eingeführt, eine Base liefert, deren Oxydationsproduct ein wirklicher, die Faser färbender Farbstoff ist.

Es war nun noch zu prüfen, ob vielleicht durch Einführung von zwei Phenolresten in symmetrischer Stellung das Aethan eine bei der Oxydation farbstoffliefernde Verbindung erzeugt.

Das von Kade durch Kalischmelze aus Dibenzylsulfosäure dargestellte Dioxydibenzyl besass vermuthlich die Hydroxylgruppen in der Parastellung zum Aethankohlenstoff, weil bei der Schmelze gleichzeitig Paraoxybenzoesäure entsteht, indess ist diese Schlussfolgerung doch nicht gerade beweisend. Um ganz sicher zu gehen, stellten wir uns ein Dioxydiphenyläthan aus dem *p*-Diamidodibenzyl her, dessen Constitution, wie schon erwähnt, feststeht.

p-Diamidodibenzyl $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{matrix}$ (1 Mol.) wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Abkühlen mit Natriumnitrit (2 Mol.) versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen erhitzen wir die Flüssigkeit zum Sieden, worauf sich beim nachherigen Erkalten weisse Krystallblättchen ausschieden, die in Natronlauge löslich waren. Die Reaction ging ohne Schmierbildung sehr glatt von statten. Das Product bildete, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, seidenglänzende Nadeln, welche bei 189° schmolzen. (Kade gab für sein übrigens nur durch Sublimation rein zu erhaltendes Product den Schmelzpunkt 185° an.)

Zur genaueren Feststellung wurde die Substanz analysirt.

	Gefunden	Ber. für
		$\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{matrix}$
C	78.46	78.50 pCt.
H	6.48	6.54 >

Das so erhaltene symmetrische *p*-Dioxydiphenyläthan löst sich in Alkalilauge völlig farblos. Fügt man zu dieser Lösung Ferridcyankalium oder Kaliumpermanganat, so scheiden sich bräunlichweisse

¹⁾ Das bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Dimethylanilin gebildete basische Oel ist noch nicht weiter untersucht worden. Es färbt sich an der Luft blau und erzeugt mit Chloranil eine blaue Färbung. Bleisuperoxyd und Essigsäure oder Salzsäure liefern einen braungelben bis rothgelben Farbton.

Flocken aus, es tritt aber keine Farbstoffbildung, nicht einmal eine vorübergehende Farbenreaction ein.

Hiernach genügen auch zwei symmetrisch eingeführte Phenolreste nicht, um das Aethan in einen bei der Oxydation farbstoffgebenden Körper umzuwandeln. Das von Fabinyi¹⁾ dargestellte unsymmetrische Diphenoläthan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$ scheint ebenfalls keine Leukoverbindung zu sein, wenigstens erwähnt jener Chemiker nichts von lebhaften Farbreactionen, und bemerkt nur, dass Ferrichlorid in der wässrigen Lösung des Körpers einen gelbbraunen Niederschlag hervorruft und durch Oxydation weder in saurer noch alkalischer Lösung charakteristische Producte erzielt werden konnten.

Wenn somit zwei Phenolreste nicht genügen zur Erzeugung eines Aethanfarbstoffes, so sind drei Phenolreste hierzu ausreichend, wie in neuester Zeit Hr. Wislicenus²⁾ gefunden hat. Das von ihm aus Phenol und Dichloräther $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ erhaltene harzartige

Triphenoläthan $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2 \end{array}$ giebt bei der Oxydation einen

Wolle anfärbenden Farbstoff.

Die angeregte Frage nach der zur Farbstoffherzeugung im Aethan nöthigen Anzahl amidirter Phenylgruppen werden wir auch hinsichtlich der unsymmetrischen Verbindungen zu beantworten suchen, und sind überhaupt damit beschäftigt, durch Einwirkung von Aethanderivaten zunächst auf Dimethylanilin Verbindungen herzustellen, welche als Abkömmlinge eines mehrfach phenylirten Aethans aufzufassen sind.

Zürich. Technisch-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

196. C. Schall: Ein Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 5. März.)

Der von A. W. Hofmann³⁾ mitgetheilte Vorlesungsversuch zur Illustration des Gesetzes von Dulong und Petit veranlasst mich zu einer Notiz. Ich habe gleichfalls zur Demonstration der für den Chemiker wichtigsten Anwendung der fraglichen Relation zwei Stäbe von Zink und Zinn anfertigen lassen, deren genau gleiches Gewicht

¹⁾ Diese Berichte XI, 283. Siehe übrigens die Phenolaldehydreaction Baeyer's (diese Berichte V, 25) und die Bemerkung von Claus und Trainor diese Berichte XIX, 3010.

²⁾ Chemiker-Zeitung für 1887, 6.

³⁾ Diese Berichte XV, 2672.

mittelst einer gewöhnlichen Handwaage zu Beginn gezeigt wird. Da beide Metalle sehr angenähert das gleiche specifische Gewicht besitzen, so werden gleichwiegende, übereinstimmende Formen derselben auch nahezu dieselbe Oberfläche besitzen. Die Metallstäbe (circa 10 cm Länge, Querschnitt gut Einviertelquadrat-Centimeter) sind durchlocht und werden nach Erhitzung auf 150—170° mittelst Draht-haken schnell in zwei Kästen aus Paraffin gelegt, welche man sich leicht aus einer käuflichen Tafel dieser Substanz mit dem Messer zurechtschneidet. Zink und Zinn werden so überall eng von Paraffin umschlossen und schmelzen von demselben eine ihrer Wärmecapacität proportionale Masse, welche durch ein Loch am Boden der etwas geneigt stehenden Behälter in untergestellte Bechergläser abfließt. Damit dies möglichst ungehindert vor sich geht, ruhen die Metalle nicht direct auf dem Boden der Kästen, sondern auf zwei dünnen Holzstäbchen. Da das Atomgewicht des Zinns fast das Doppelte von demjenigen des Zinks vorstellt, so liefert dieses etwa nur die Hälfte an abtropfendem Paraffin. Nach Beendigung des Versuchs, der sehr wenig Zeit erfordert, werden die Bechergläser entweder herumgegeben, oder es lässt sich das erstarrte Paraffin leicht als zusammenhängende Masse ablösen und auf die Waage bringen.

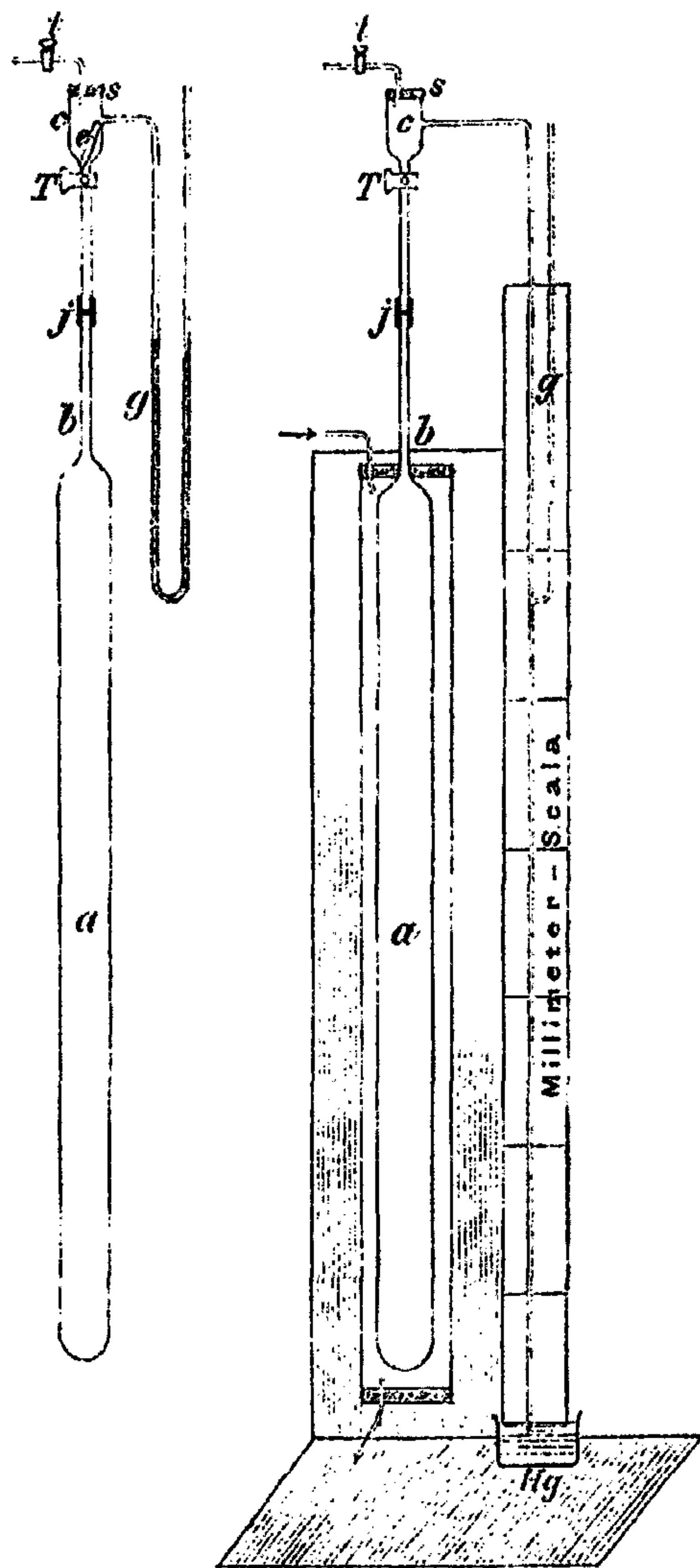
197. W. Bott und D. S. Maonair: Ein Apparat zur Bestimmung von Dampfdichten.

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinzer.)

Die »Chemical News« vom 25. Februar enthielt eine kurze Mittheilung über einen Apparat zur Ermittlung der Dampfdichte durch Bestimmung der Druckveränderung, welche durch Vergasung einer bestimmten Menge Substanz in einem Gefässe von genau bekanntem Rauminhalte bewirkt wird. Genauere Angaben und Belegzahlen fehlen ganz. Der Eine von uns (W. Bott) kündigte bereits im December letzten Jahres der Göttinger Chemischen Gesellschaft einen Vortrag über unseren Apparat an, wir haben indess mit der Publication gewartet, bis wir genügende Belegversuche aufzuweisen hätten, ohne welche eine Methode wenig praktischen Werth haben dürfte. Von einer Kritik des Dyson'schen Apparates und einem Prioritätsstreite sehen wir ab und beschränken uns auf eine Beschreibung unseres Verfahrens.

Der von uns benutzte Apparat ist beistehend abgebildet. (Siehe Seite 917.) Das Glasgefäss α , in welchem die Verdampfung der Sub-

stanz erfolgt, ist circa 50 cm lang und 3.5 cm weit, was einem Inhalte von circa 500 ccm entspricht. Auf den engen Hals *b*, der etwa 5 mm² weit ist, wird mittelst einer Gummi-Verbindung *j* ein Aufsatz befestigt, der im Wesentlichen aus dem mit weiter Durchbohrung versehenen Glashahne *T* und der erweiterten Mündung *c* besteht, welche



mit dem Quecksilbermanometer *g* communicirt und oben mit Gummistopfen und Hahnabschluss (*s* und *t*) versehen ist, um jederzeit die Communication mit der umgebenden Luft herstellen oder unterbrechen zu können. Die Länge des Halses sammt Aufsatz beträgt etwa 20 cm.

Das Erhitzen geschieht wie bei der Hofmann'schen Methode, indem man den Theil *a* des Apparates in einem Glasmantel Dämpfen von genau bekannter Temperatur aussetzt. Ein einfaches Eintauchen in ein heisses Bad oder Erhitzen in einem offenen Mantel wie bei der Victor Meyer'schen Methode ist in der Regel nicht genügend, speciell beim Arbeiten unter vermindertem Drucke, wo es wegen der raschen Diffusion der vergasten Substanz absolut nöthig ist, dass der ganze Raum *a* die gleiche Temperatur habe, um eine Condensation oder partielle Abkühlung zu verhindern. Der ganze Apparat wird am besten auf einem passenden Holzgestell befestigt, das Ablesen des Manometers geschieht mittelst einer hinter der Quecksilberröhre an dem Gestelle befestigten Spiegelglas-Millimeterscala. Genauer ist es noch, ein sorgfältig graduirtes Manometer anzuwenden und mit dem Kathetometer abzulesen; speciell bei Versuchen bei vermindertem Drucke ist die grösste Genauigkeit beim Ablesen der Quecksilbersäule nöthig, wie nachstehend noch erläutert werden soll. Das Verfahren selbst ist folgendes. Die Substanz wird in einem engen Glaseimerchen abgewogen, welches klein genug ist, um bequem durch die weite Durchbohrung des Hahnes *T* zu passiren. Man bringt dasselbe alsdann in die erweiterte Oeffnung *c* des Apparates und dreht den Hahn *T* so weit um, dass er zwar die freie Communication des oberen und unteren Raumes des Apparates zulässt, aber das Eimerchen nicht passiren kann. Man öffnet *t* und erhitzt sodann im Dampfbade. Sobald die Temperatur annähernd constant geworden ist, schliesst man *t*, erhitzt weiter, bis das Quecksilber in *g* keine weitere Ausdehnung der Luft in *a* mehr anzeigt, und öffnet alsdann den Hahn *t* für einen Moment zur Ausgleichung des Druckes ausserhalb und innerhalb des Apparats. Nachdem *t* wieder verschlossen und der Stand des Quecksilbers in *g* abgelesen ist, dreht man den Hahn *T* vollständig, so dass die Durchbohrung vertical zu stehen kommt und das Eimerchen durchfällt. Nach erfolgter Vergasung in *a* wird der Druck möglichst rasch abgelesen, um der —, bei dem grossen Rauminhalte von *a* allerdings schwachen — Möglichkeit einer Diffusion des Dampfes in den kälteren Theil *b* des Apparates vorzubugen. Man hat alsdann sämmtliche Daten zur Berechnung, nämlich:

s = Gewicht der Substanz;

C = Rauminhalt des Apparates, (vorher sorgfältig mittelst Quecksilber zu bestimmen);

P = Stand des Quecksilbers in *g* vor der Verdampfung der Substanz;

*P*₁ = do. nach der Verdampfung;

t = Temperatur der zur Erhitzung verwandten Dämpfe (= Siedepunkt der angewandten Verbindung).

Die Dampfdichte, bezogen auf Wasserstoff ist alsdann:

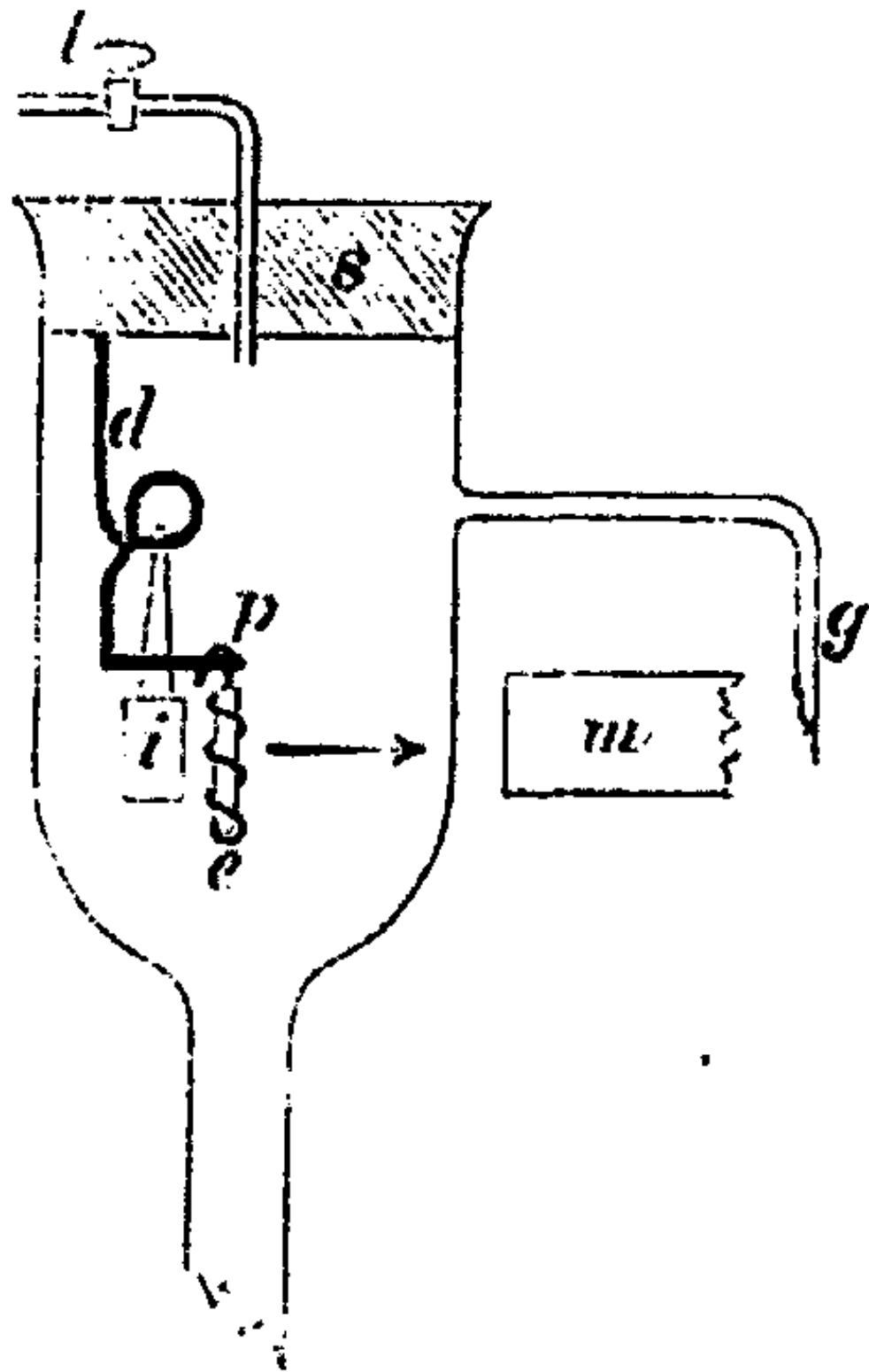
$$d = 0.0008958 \left[\left(\frac{C - \dot{C}P}{P_1} \right) \left(\frac{P_1}{760 (1 + 0.00367 t)} \right) \right]$$

oder einfacher

$$d = V \times 0.0008958$$

(V = der aus dem Drucke berechneten und auf 0° und 760 mm reducirten Volumvermehrung resp. dem Volumen des Dampfes der Substanz.)

Bei Bestimmungen unter vermindertem Drucke ersetzt man den Aufsatz des gewöhnlichen Apparates durch einen solchen, der statt der U-förmigen Quecksilbererröhre ein circa 760 mm langes gerades Rohr trägt, welches in eine Quecksilberwanne mit geraden Glaswänden eintaucht. Man pumpt die Luft mittelst einer mit t verbundenen Saugpumpe aus dem Apparate. Es ist zweckmässig alle Bestimmungen bei einem bestimmten Anfangsdrucke z. B. 100 mm vorzunehmen. Der Anfangsdruck lässt sich ja leicht genau reguliren, indem man den Apparat etwas mehr als nöthig auspumpt und dann durch t vorsichtig Luft eintreten lässt bis das Quecksilber in der Messröhre auf den bestimmten Punkt gesunken ist. Selbstverständlich kann diese Regulirung des Druckes erst stattfinden, nachdem die Temperatur des ganzen Apparates constant geworden ist. Im übrigen erleidet das Verfahren keine Aenderung. — Statt der oben erwähnten Fallvorrichtung mittelst des Glashahnes mit weiter Durchbohrung haben wir auch mit Vortheil eine einfachere und jedenfalls billigere Vorrichtung benutzt, die zu erwähnen vielleicht der Mühe werth sein dürfte. Beistehende Abbildung erläutert dieselbe. In den die obere Oeffnung des Apparates verschliessenden Stopfen s ist ein starker Eisendraht d gesteckt, dessen Form die Figur zeigt. Mittelst zweier dünnen Platindrähte ist an dem Eisenbügel ein Stückchen weiches Eisen i beweglich aufgehängt. Das Eimerchen e wird alsdann fest mit einem Platindrahte umwickelt, dessen Ende p man hakenförmig umbiegt und auf dem horizontalen Schenkel des Eisenbügels aufhängt, so dass das Eimerchen gerade vor das bewegliche Eisenstück zu hängen kommt. Nähert man nun für einen Augenblick einen Magneten m ,



so wird i in der durch den Pfeil bezeichneten Richtung angezogen und stösst das Eimerchen von dem Eisenbügel herunter, welches sodann in den unteren Raum fällt. — Diese Vorrichtung ersetzt den Hahn T vollkommen; der einzige Vorzug des Hahnes dürfte sein, dass man mittelst desselben nach erfolgter Vergasung die Communication der Quecksilber-*röhre* g mit dem unteren Theile des Apparates abstellen kann.

Der Vorzug des oben beschriebenen Verfahrens liegt in seiner Einfachheit, isofern als die ganze Operation nur aus zwei Ablesungen besteht. ferner in der leichten Verwendbarkeit bei vermindertem Drucke. Was nun die Genauigkeit der Methode betrifft, so ist es klar, dass dieselbe keine sehr grosse sein kann, da die zu messende Volumzunahme ja der Druckvermehrung direct proportional ist und das Quecksilbermanometer nicht sensitiv genug ist, um sehr geringe Differenzen deutlich anzuzeigen. Ein Wassermanometer wäre von theoretischem Standpunkte aus vorzuziehen, lässt sich aber natürlich aus anderen Rücksichten nicht verwenden. Bei Versuchen bei gewöhnlichem Anfangsdrucke, wo also die Druckdifferenz ziemlich beträchtlich ist, fällt die ungenügende Genauigkeit der Messung weniger in das Gewicht, bei vermindertem Drucke dagegen wächst der dadurch bedingte Fehler mehr und mehr, je geringer der Anfangsdruck gewählt wird. Wenden wir zum Beispiel einen Anfangsdruck von nur 50 mm an und soviel Substanz, dass ihr Dampfvolumen gleich dem halben Rauminhalte des Apparates ist, (eine Grenze, die man nicht überschreiten sollte, um die Möglichkeit einer Diffusion zu verhüten), so würde der Druck nach der Vergasung das Doppelte, d. h. 100 mm betragen. Bei einer Gesamtdifferenz von nur 50 mm ist es klar, dass geringe Ungenauigkeiten der Messung beträchtliche Fehler bedingen müssen. Man kann nun diese Fehler auf ein Minimum reduciren:

1. durch äusserst genaue Ablesung des Drucks — (innerhalb $\frac{1}{10}$ mm),
2. durch Anwendung einer nicht zu kleinen Menge Substanz.

Letzteres bedingt dann aber

3. die Verwendung eines Apparates von beträchtlichem Rauminhalte.

Ein — bei dem grossen Rauminhalte des Apparates allerdings sehr geringer — Fehler wird verursacht durch das Zurückweichen des Quecksilbers beim Verdampfen der Substanz und die dadurch entstehende, relativ sehr kleine Rauminhaltsvergrösserung. Bei dem gewöhnlichen Apparate mit U-förmiger Messröhre kann man den Fehler dadurch beseitigen, dass man in den offenen Schenkel Quecksilber eingiesst, bis dasselbe im zweiten Schenkel wieder auf die anfängliche Höhe gestiegen ist. Bei dem geraden Messrohre lässt sich der Fehler eliminiren, indem man den Rauminhalt desselben vorher durch Cali-

bration bestimmt und bei der Berechnung eine entsprechende Correction anbringt. Der vermehrte Druck nach der Vergasung sollte nie mehr als $\frac{3}{2}$ oder höchstens $\frac{4}{2}$ des ursprünglichen Druckes betragen.

Es entsprechen nämlich:

Vermehrter Druck bezogen auf ursprünglichen Druck.		Volum des Dampfes bezogen auf ganzen Rauminhalt des Apparates.
4	=	1
3	=	4
3	=	1
2	=	3
4	=	1
2	=	2

Um eine Erwärmung des Quecksilbers in den Messröhren zu verhüten, bringt man am besten eine Scheidewand an zwischen denselben und dem heissen Apparate.

Zum Schlusse geben wir noch einige Resultate, welche zeigen dürften, welcher Grad von Genauigkeit mit dem Apparate zu erreichen ist.

Bei gewöhnlichem Anfangsdruck:

	Gefunden			Berechnet
CHCl ₃	59.6	61.0	60.4	59.75 pCt.
C ₂ H ₅ .OH	22	—	—	23 »
CCl ₄	77.7	—	—	77 »

Bei vermindertem Luftdruck:

	Gefunden			Berechnet
CHCl ₃	60.28	61.2	60.35	59.75 pCt.
CCl ₄	78.7	—	—	77 »

(Bei Anwendung eines kleinen Apparates von nur 137 cem Rauminhalt bei einem unserer ersten Versuche erhielten wir 88.2 und 82.4 statt 77 für CCl₄.)

Endlich wollen wir noch die einzelnen Daten eines Experimentes anführen, welche das Verfahren gut erläutern.

Substanz (Chloroform)	0.2505	= s
Rauminhalt des Apparates	487 cc	= C
Anfangsdruck	100 mm	= P
Vermehrter Druck	189.1 mm	= P ₁
Temperatur	100°	= t

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte zu 60.28 (statt 59.75). Hätte man bei Ablesung des Druckes nur einen kleinen Fehler begangen, vielleicht sich um 2 mm geirrt und 187 statt 189 mm erhalten,

so würde dies schon einen Fehler von 5 in der Dampfdichte bedingen, das heisst dieselbe würde sich alsdann zu circa 65 (statt 59.75) berechnen. Dies beweist klar die absolute Nothwendigkeit genauester Messung.

Ueber weitere Versuche in obiger Richtung werden wir später berichten.

Göttingen, März 1887.

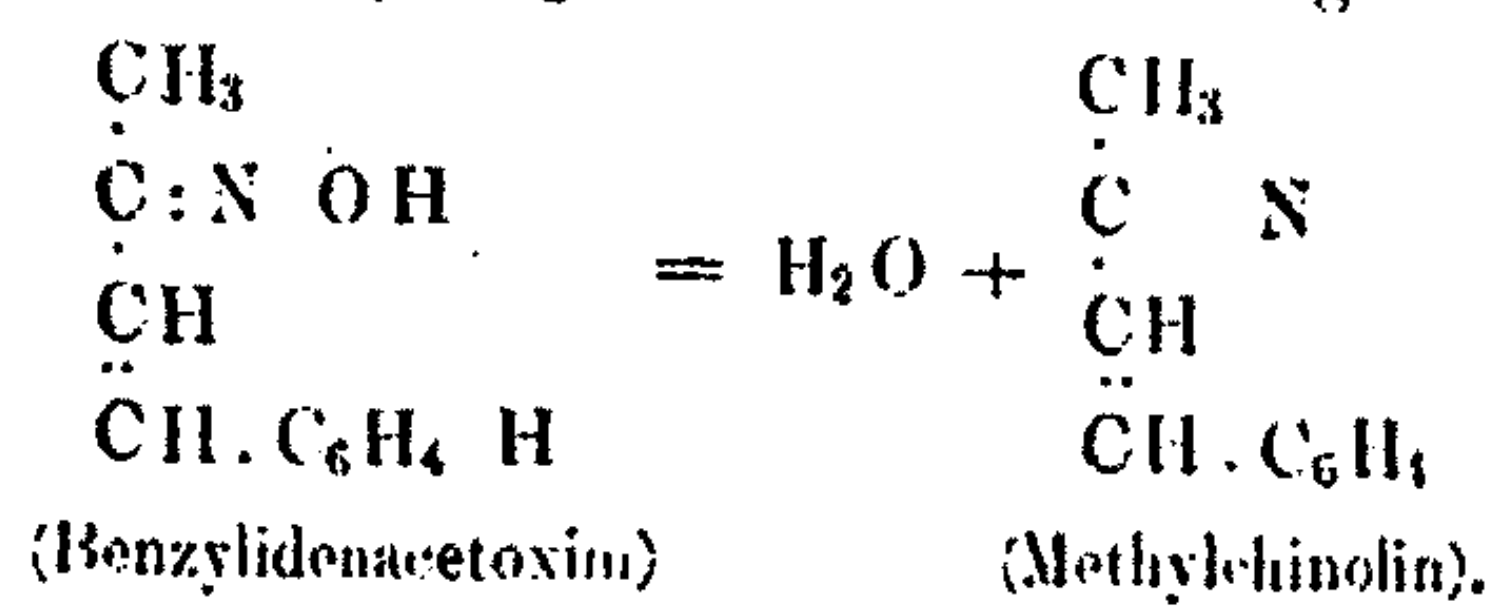
Organisches Laboratorium der Universität.

198. Nicolaus Zelinsky: Ueber Benzylidenacetoxim und die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf dasselbe.

(Eingegangen am 17. März.)

Die Einwirkung wasserentziehender Agentien auf Benzylidenacetoxim habe ich zu untersuchen begonnen in der Erwartung, zu einer Synthese des Methylchinolins zu gelangen. Ich erlaube mir über die — ganz unvollendete — Untersuchung eine kurze Mittheilung zu machen, da ich erfahren habe, dass Versuche in der gleichen Richtung auch von Hrn. Prof. Japp in London¹⁾ beabsichtigt sind.

Ich beabsichtige vom Acetoxim des Benzylidenacetons ausgehend zum Methylchinolin zu gelangen nach der Gleichung:



Darstellung des Benzylidenacetoxims.

1½ Moleküle Aetznatron, in wenig wässrigem Alkohol gelöst, wurden allmählich zu der äquivalenten Menge von ebenfalls in wässrigem Alkohol gelösten Hydroxylaminchlorhydrat zugesetzt und das in Alkohol gelöste Benzylidenacetone (1 Mol.) zugegeben. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt, alsdann schieden

¹⁾ Hr. Prof. Japp hatte die Güte auf Fortsetzung seiner Versuche nicht nur zu verzichten, sondern mir sogar seinen Vorrath an Benzylidenacetoxim zu übersenden, wofür ich ihm herzlich danke.

sich nach dem Erkalten reichlich Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem, 60procentigem Alkohol bei 115—116° schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

0.2265 g Substanz gaben 19.4 ccm feuchten Stickstoff bei 734 mm Barometerstand und 15° Temperatur.

	Berechnet
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} : \text{NOH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Gefunden	für
N 9.2	8.9 pCt.

Zur weiteren Charakterisirung des Acetoxims wurde sein Bromadditionsproduct in üblicher Weise dargestellt. Es stellt Krystalle dar, welche aus heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bei 144 bis 145° unter Zersetzung schmelzen.

Von wasserentziehenden Agentien wandte ich zuerst Acetylchlorid an und erhielt als Reactionsproduct ein Oel, welches bald krystallinisch erstarrte. Die Krystalle, welche durch Umkrystallisation aus Aether erhalten wurden, zeigten den Schmelzpunkt 90—91°. Es hatte jedoch nicht, wie ich gewünscht hatte, eine Abspaltung von Wasser stattgefunden, sondern, wie eine Analyse ergab, war eine Acetylirung des Acetoxims eingetreten.

Stickstoffbestimmung:

0.1725 g Substanz gaben 10.9 ccm feuchten Stickstoff bei 736 mm Barometerstand und 7° Temperatur.

	Berechnet
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} : \text{N}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Gefunden	für
N 6.90	6.89 pCt.

Concentrirte Schwefelsäure wirkte bei Wasserbadtemperatur nicht ein, dagegen trat beim Erhitzen im Oelbade auf 130—150° Zersetzung ein.

Phosphorsäureanhydrid wirkt beim Erhitzen im Wasserbade plötzlich und energisch auf das Acetoxim unter Verkohlung ein, doch konnte ich ein Oel von basischem Charakter extrahiren, dessen nähere Untersuchung wegen der sehr geringen Ausbeute mir vorläufig noch nicht möglich war.

Ich versuchte dann ferner eine Wasserabspaltung durch Phosphoroxchlorid zu erzielen. Zu diesem Zwecke wurde das Acetoxim in

sehr geringen Mengen zu einem Ueberschuss von gut gekühltem Phosphoroxchlorid gegeben. Es trat unter Zischen und Salzsäureentwicklung Reaction ein. Nach Hinzusetzen von Wasser wurde die Masse mit Aether extrahirt und die wässrige Lösung mit Kali versetzt. Es schied sich ein Oel aus, welches mit Aether extrahirt, nach dem Verdunsten des letzteren, im Vacuum nach einiger Zeit zu einer gummiartigen Masse erstarrte. Die Masse besitzt einen eigenthümlichen Geruch, enthält Stickstoff und reagirt basisch. Mit der näheren Untersuchung derselben bin ich jetzt beschäftigt.

Es sei hier bemerkt, dass eine Wasserabspaltung auf dem Wege der trockenen Destillation nicht gelingt, weil das Benzylidenacetoxim bei gewöhnlichem Drucke sich beim Destilliren unter Ammoniakentwicklung zersetzt, in luftverdünntem Raum aber bei etwa 100 mm Druck fast unzersetzt bei 220° siedet.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

199. August Bernthsen und Adolf Goske: Ueber Monomethyl- und Monoäthylorange und ihre Ueberführung in Dimethyl- und Diäthylthionin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg.¹⁾
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während das Lauth'sche Violett oder salzsaure Thionin, sowie das Methylenblau oder Tetramethylthioninchlorid, bereits Gegenstand eingehenderer Untersuchung waren, sind die zwischen ihnen liegenden Farbstoffe seither noch unbekannt geblieben. Es erschien wünschenswerth, unter diesen beonders das dimethylirte Thionin näher kennen zu lernen. Der Weg zur Darstellung desselben war vorgezeichnet: man hatte das Monomethyl-*p*-phenylendiamin in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid zu behandeln. Das genannte Diamin selbst aber war auch noch nicht bekannt; es war somit erst darzustellen und zu untersuchen. Zu seiner Gewinnung diente die Spaltung des entsprechenden Azofarbstoffs durch Schwefelammonium. So wie das Helianthin (Dimethylorange), $C_6H_4(SO_3H).N:N.C_6H_4N(CH_3)_2$ durch Schwefelammonium in Sulfanilsäure und Dimethyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)(N[CH_3]_2)$, zerfällt, so hatte man zur Darstellung

¹⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation von A. Goske, Zürich 1887. Die vorliegende Untersuchung war Ostern 1886 bereits abgeschlossen.

des monomethylirten Diamins von dem Monomethylorange, $C_6H_4(SO_3H) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3)$, auszugehen, welches seinerseits auch noch nicht in reiner Form (s. u.) beschrieben worden war.

Es lag nahe, in gleicher Weise auch ein diäthylirtes Thionin darzustellen, zumal auch hierbei als Zwischenproducte einige seither noch kaum bekannte Verbindungen zu erwarten waren.

Die Erreichung des Ziels ist insofern mit einigen Schwierigkeiten verbunden gewesen, als die erforderlichen Azofarben und Diamine zwar ohne grössere Schwierigkeiten darstellbar waren, indess die Farbstoffe sich daraus nach der Lauth'schen Reaction nur in relativ geringen Mengen bilden, so dass sie nicht so ausführlich untersucht werden konnten, als beabsichtigt war.

Das Studium der Einwirkung der Diazobenzolsulfosäure auf das Monomethylanilin bot Gelegenheit, auch die unter geeigneten Bedingungen zunächst entstehende Diazoamidoverbindung, die wiederum noch unbekannt war, genauer kennen zu lernen. Dieselbe zeichnet sich durch ihre fast rein weisse Farbe aus.

1. Monomethylorange, $C_6H_4(SO_3Na) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3)$.
(Methylamidoazobenzolsulfosaures Natron.)

Ueber die Einwirkung der Diazobenzolsulfosäure auf Monomethylanilin haben wir nur in Bolley's Theerfarben Seite 725 eine kurze Angabe gefunden, nach welcher ein aus beiden dargestellter Azofarbstoff von Poirrier in den Handel gebracht worden sei. Es versteht sich von selbst, dass hier kein reiner Monomethylfarbstoff vorgelegen haben kann, denn das technische Monomethylanilin wird — zumal zu jener Zeit — mindestens zur Hälfte aus Dimethylanilin bestanden haben, so dass also auch wohl mehr als die Hälfte des Products Dimethylorange (Helianthin) gewesen sein wird. Andererseits aber findet sich in der Literatur noch die Angabe, dass die secundären Basen — wie die primären — mit Diazoverbindungen zunächst Diazoamido- (nicht Amidoazo-)verbindungen geben.

Es hängt von den Bedingungen ab, welche dieser beiden Reactionen eintritt. Arbeitet man in sehr verdünnter, ziemlich neutraler Lösung und stumpft die bei der Umsetzung entstehende Säure durch langsame Zugabe von Alkali oder Alkaliacetat ab, so entsteht neben dem Azofarbstoff ziemlich viel Diazoamidoverbindung, während man in concentrirter und stärker saurer Lösung direct den Azofarbstoff ohne Beimischung seines Isomeren erhält.

Zur Darstellung des Monomethylorange wurden 220 g sulfanilsaures Natron mit 74 g Natriumnitrit und 100 g concentrirter Schwefelsäure unter Verwendung von ca. $1\frac{1}{2}$ Litern Wasser zu Diazobenzolsulfosäure umgesetzt, letztere abfiltrirt und allmählich in eine aus 80 g

chemisch reinen Monomethylanilins¹⁾, 80 g concentrirter Salzsäure und 300 g Wasser bestehende — auf vier Kolben vertheilte — Mischung eingetragen. Die alsbald durch schwache Rothfärbung sich anzeigende, aber nur langsam fortschreitende Reaction vollzog sich schneller ohne Eiskühlung und beim Erwärmen auf 30°. Die Flüssigkeit erstarrt fast zu einem Brei violettrother Nadeln, noch bevor alle Diazosäure eingetragen ist: bei weiterer Zugabe der letzteren beobachtet man dann selbst bei energischerem Kühlen und partieller Neutralisation eine Entwicklung von Stickstoff, obschon noch ein Theil des Methylanilins vorhanden ist²⁾. Die Masse wird abgesogen und durch Lösen in Natronlauge in das schön krystallisirende Natronsalz übergeführt. Die Ausbeute an letzterem betrug 60 g, also nur 30 pCt. der Theorie. Ca. 20 g Methylanilin wurden aus der ersten Lauge zurückgewonnen.

Das Monomethylorange, oder Methylamidoozobenzolsulfosaure Natron, bildet schöne grosse orangerothe Blätter, welche in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich sind und sich von dem sonst sehr ähnlichen Helianthin hauptsächlich durch ihre mehr rothe Farbe unterscheiden. Die Analyse ergab das erwartete Resultat:

0.2307 g gaben 0.4180 g Kohlensäure und 0.0860 g Wasser.		
	Ber. für $C_{13}H_{12}N_3SO_3Na$	Gefunden
C	49.84	49.41 pCt.
H	3.83	4.14 „

Die freie Methylamidoozobenzolsulfosaure, $C_6H_4(SO_3H) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3)$, bildet violettglänzende Nadelchen, die in Wasser schwer löslich sind und dem salzsauren Amidoozobenzol gleichen.

2. Diazomethylamidobenzolsulfosaures Natron, $C_6H_4(SO_3Na) \cdot N : N \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$.

Wie oben erwähnt, entsteht unter bestimmten Bedingungen neben Monomethylorange die diesem isomere Diazoamidoverbindung. Indessen wurde nie beobachtet, dass letztere ausschliesslich sich bildete; stets war sie mehr oder minder stark mit dem fertigen Azofarbstoff gemischt. Die Trennung der beiden Verbindungen durch blosse Krystallisation war nicht möglich, da ihre Löslichkeitsverhältnisse zu ähnlich sind. Das Vorhandensein der Diazoamidoverbindung war aber stets schon durch blosses Erwärmen des rohen Products mit Salzsäure an der auftretenden Stickstoffentwicklung zu erkennen.

Ihre Isolirung gelang durch Reduction des Rohproducts der Azotirung mit Schwefelammonium. Hierdurch wird der Azofarbstoff in der

¹⁾ Durch Vermittelung der Nitrosoverbindung dargestellt.

²⁾ Eine sich bekanntlich öfter zeigende Erscheinung, wenn der Einwirkung der Diazoverbindung Hindernisse entgegenstehen.

unten zu besprechenden Weise gespalten, nicht aber die Diazoamidoverbindung.

Man verfuhr folgendermaassen: 77 g sulfanilsaures Natron, in ca. 3 Litern Wasser gelöst, wurden mit 24 g Natriumnitrit und 36 g Schwefelsäure, in je $\frac{3}{4}$ Litern Wasser gelöst, unter Eiskühlung diazotirt und die Mischung nach einigem Stehen unter gutem Umrühren in eine gekühlte Auflösung von 40 g Monomethylanilin in 40 g 33 procentiger Salzsäure und $2\frac{1}{2}$ Liter Wasser eingetragen, während man die Lösung durch continuirlichen Zufluss von Natronlauge oder Natriumacetat annähernd neutral erhielt. Die — bereits gelbbraune Blättchen enthaltende — Lösung¹⁾ wird ausgesalzen, das rohe Product filtrirt und durch Kochsalzlösung gewaschen, alsdann in concentrirtes Schwefelammonium eingetragen und mit diesem auf dem Wasserbad bis zur vollendeten Spaltung der Azoverbindung erwärmt. Die concentrirte braune Lösung scheidet beim Erkalten und Stehen einen grauweissen Körper in grossen Blättern aus. Derselbe ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Umkrystallisiren aus der fast völlig farblosen Lösung in Blättchen ab, welche weiss sind oder einen nur schwach gelblichen Stich besitzen. Durch Alkali wird er aus der wässrigen Lösung in weissen verfilzten Nadelchen gefällt und ist gegen verdünntes Alkali auch in der Siedehitze beständig. In Alkohol ist er fast unlöslich.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben folgende Resultate:

1. 0.2922 g gaben 0.5393 g Kohlensäure und 0.1155 g Wasser.
2. 0.3180 g » 0.6295 g » » 0.1303 g »
3. 0.3247 g » 0.5942 g » » 0.1190 g »
4. 0.3290 g » 0.0792 g Natriumsulfat.
5. 0.2154 g » 23.6 ccm Stickstoff bei +6.8° C. und 755 mm B.
6. 0.1148 g » 13.4 » » » +9.5° C. » 750 mm »

Berechnet	Gefunden					
für $C_{13}H_{12}N_3SO_3Na$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 49.84	50.37	49.34	49.90	—	—	—
H 3.83	4.38	4.18	4.06	—	—	—
N 13.42	—	—	—	13.20	13.82	—
Na 7.35	—	—	—	—	—	7.78

Sie besitzt mithin die Zusammensetzung des Monomethylorange und ist das diesem isomere Diazomethylamidobenzolsulfosaure Natron, $C_6H_4(SO Na). N : N . N(C_6H_5)(CH_3)$.

Wegen der fast völligen Farblosigkeit dieser Verbindung und ihrer Bildung bei Gegenwart von Schwefelammonium mochte man

¹⁾ Die Ausbeute an Diazoamidoverbindung ist wechselnd und hängt offenbar sehr von Temperatur und Säuregehalt der Lösung ab.

zuerst glauben, man habe es nicht mit einem Diazoamidoprodukt, sondern vielleicht mit einem wasserstoffreicheren hydrazinartigen Derivat des Methylanilins zu thun. zumal da auch die 2 Wasserstoffatome mehr enthaltende Formel $C_{13}H_{11}N_3(SO_3Na)$ mit den Analyseergebnissen zur Noth hätte vereinbart werden können. Diese Annahme erwies sich indess nicht als begründet, die Verbindung zeigt vielmehr die normalen Reactionen der Diazoamidoverbindungen. Bei schwachem Erhitzen zersetzt sie sich und verkohlt unter verpuffungsartigen Erscheinungen. Durch verdünnte Säuren, Salzsäure, Essigsäure, auch Weinsäure, färbt sich die Lösung bald dunkelroth und scheidet allmählig freie Methylamidoazobenzolsulfosäure aus, während gleichzeitig meist — zumal bei gelindem Erwärmen — auch Stickstoffentwicklung sich bemerkbar macht. Erwärmt man die Substanz mit concentrirter Salzsäure, so entweicht gleichfalls Stickstoff, in nahezu theoretischer Menge, ohne dass mehr als Spuren Azosäure entständen, und die Flüssigkeit enthält dann Methylanilin und *p*-Phenolsulfosäure. Im ersteren Falle lagert sich also die Diazoamido — der Hauptsache nach in die Amidoazoverbindung um, in letzterem wird sie — ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der anderen Diazoamidokörper — in ihre Componenten, Methylanilin und Diazobenzolsulfosäure, resp. deren Zersetzungsproducte, zerlegt. Desgleichen zeigt sie das für Diazoamidoverbindungen charakteristische Verhalten, beim Uebergiessen mit einer Lösung von Resorcin in Eisessig und schwachem Erwärmen eine gelbbraune Färbung des Resorcin-Diazobenzolsulfosäure-Farbstoffs [$C_6H_4(SO_3H) \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$] zu liefern, welcher leicht daran kenntlich ist, dass er nach der Spaltung durch Zink und Salzsäure und Uebersättigen mit Ammoniak eine farblose Flüssigkeit liefert, die sich an der Luft schnell blau färbt (Reaction auf Amidoresorcin).

Es liegt also hier eine farblose Diazoamidoverbindung vor. Es erscheint dies in so fern auffallend, als die sonst bekannten derartigen Substanzen entschieden gelb und selbst dunkelgelb gefärbt sind. Der Gegensatz tritt indess zurück, wenn sie in reinster Form vorliegen. Digerirt man *p*-Diazoamidotoluol in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium auf dem Wasserbade oder selbst im geschlossenen Rohr auf 100^o), so krystallisirt es beim Erkalten unverändert aus — auch der Schmelzpunkt ist unverändert, 115—116^o —, aber die Farbe der erhaltenen schönen grossen durchsichtigen dünnen Prismen ist nur schwach hellgelb, sie sind fast farblos. Aehnliches ist auch beim Diazoamidobenzol zu beobachten; nur bleibt dies stets gelb gefärbt, sei es, dass die gelbe Farbe seine Eigenfarbe ist, sei es, dass sie durch geringe Spuren stets wieder entstehenden Amidoazobenzols verursacht wird.

) Beim Erhitzen auf 150^o wird es zu *p*-Toluidin gespalten.

d
E
s
w
in

in
C₆

W,
aus
zie
Me
dü
Di
Kry

3. Monoäthylorange oder Aethylamidoazobenzolsulfosaures Natron, $C_6H_4(SO_3Na) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_2H_5)$.

Die Bildung des Monoäthylorange vollzieht sich, wenn man unter den S. 925 angegebenen Bedingungen arbeitet, noch weniger glatt wie die des Monomethylorange. Es ist besser, die Diazobenzolsulfosäure in gelöster Form zu verwenden und während der Reaction durch Natronlauge die sich bildende Säure stets annähernd abzustumpfen¹⁾, so dass nicht die freie Säure, sondern das Natronsalz ausgeschieden wird. Dasselbe wird filtrirt, abgepresst, gelöst, mit Wasserdampf von etwas Monoäthylanilin befreit und dann umkrystallisirt. Man erhält es so in orangerothern Blättern, welche von denen des Methylorange kaum zu unterscheiden sind.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

0.1728 g gaben 18.9 ccm Stickstoff bei 13° und 762 mm B.	
0.2221 g gaben 24.2 ccm Stickstoff bei 10.5° und 754.4 mm B.	
Ber. für $C_{14}H_{14}N_3(NO_3Na)$	Gefunden
N 12.8	12.96 12.96 pCt.

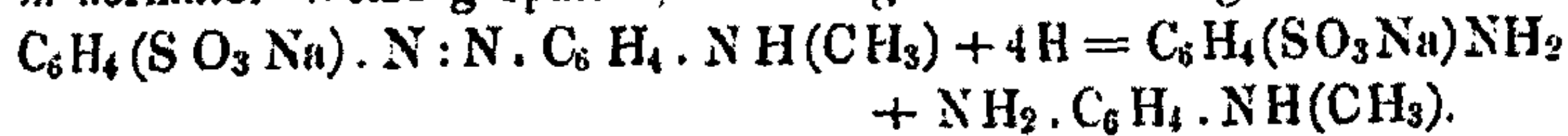
Durch Salzsäure wurde aus der einprocentigen warmen Lösung des Farbstoffes die Säure in Freiheit gesetzt. Sie krystallisirt beim Erkalten in prächtigen blauviolett glänzenden Nadeln, die unter Zersetzung und Schwärzung bei ca. 244° schmelzen. In kaltem Wasser, wie in kaltem und auch heissem Alkohol ist sie fast unlöslich, auch in heissem Wasser nur schwer — mit rothbrauner Farbe — löslich.

0.1938 g Azosäure gaben 22.5 ccm Stickstoff bei 6.5° und 755 mm B.	
Ber. für $C_{14}H_{14}N_3(SO_3H)$	Gefunden
N 13.77	14.0 pCt.

4. Monomethyl-*p*-phenylendianin (Amidomethylanilin),



Durch Erwärmen mit Schwefelammonium wird das Methylorange in normaler Weise gespalten, nach folgender Gleichung:



Aus der braunen Reductionslösung wird die Base in ganz ähnlicher Weise isolirt, wie das *p*-Amidodimethylanilin bei seiner Darstellung aus Helianthin. Man zieht sie 6 bis 12mal mit Aether aus und entzieht die freie Base dem Aether durch Schütteln mit der berechneten Menge Schwefelsäure, welche mit Wasser im Verhältniss von 1 : 4 verdünnt ist. Es scheidet sich ein Brei des Sulfats aus, welcher durch Digeriren mit warmem Alkohol sich in eine grauweisse voluminöse Krystallmasse verwandelt. Das (beim Erkalten weiterhin in blättriger

¹⁾ Bezüglich der Einzelheiten siehe A. Goske's Inaugural-Dissertation.

Form abgeschiedene) Sulfat¹⁾ wird abgesogen und mit etwas Alkohol nachgewaschen und bildet dann eine zur weiteren Verwendung schon genügend reine weisse, astbestartige Masse. Aus Wasser krystallisirt es in schönen Nadeln.

0.1582 g Substanz gaben 0.1033 g Bariumsulfat.
 Ber. für $(C_7H_{10}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$ Gefunden
 S 9.36 9.4 pCt.

Die aus dem Sulfat durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base bildet ein farbloses bei $257-259\frac{1}{2}^\circ$ (uncorr.) siedendes Oel, welches in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrte und in Wasser und besonders in Alkohol und Aether leicht löslich ist. An der Luft bräunt es sich rasch, hält sich aber unverändert in zugeschmolzenen Röhren.

Die Analysen ergaben die erwartete Zusammensetzung:

0.1990 g gaben 0.5019 g Kohlensäure und 0.1526 g Wasser.
 0.1390 g gaben 28.6 cem Stickstoff bei $+24.6^\circ$ und 757 mm B.

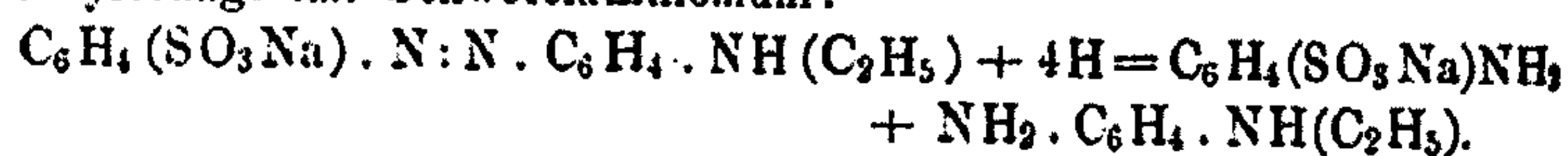
Ber. für $C_7H_{10}N_2$		Gefunden	
C	68.85	68.79	— pCt.
H	8.20	8.46	— „
N	22.95	—	22.90 „

Das Verhalten des Methyl-*p*-phenylendiamins gleicht durchaus demjenigen des *p*-Amidodimethylanilins. Die neutrale verdünnte Lösung seiner Salze wird durch Spuren Eisenchlorid oder Brom intensiv roth gefärbt, doch ist die Färbung mehr grünlich-braunroth wie bei letzterer Base. Die Lösung, in sehr dünnen Schichten schön rosafarben, entfärbt sich auf Zusatz von Salzsäure und wird dann bei sofortigem Zufügen von Schwefelwasserstoff schön blau. In essigsaurer Lösung der Base erzeugt Brom eine purpurrothe Färbung, dann Ausscheidung eines dunkelrothen Niederschlags. Rothcs Blutlaugensalz giebt mit der neutralen Sulfatlösung eine grüne Lösung, dann einen blauschwarzen, amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Platinchlorid bewirkt in der concentrirten Salzlösung eine braune Fällung.

5. Monoäthyl-*p*-phenylendiamin (Amidoäthylanilin),



Das Monoäthylphenylendiamin entsteht durch Spaltung des Monoäthylorange mit Schwefelammonium:



¹⁾ Hat man zu viel Schwefelsäure verwendet, so bleibt das gebildete »saure Sulfat«, wie man es wohl der Kürze halber bezeichnen darf, im Alkohol gelöst und ist schwieriger rein zu erhalten.

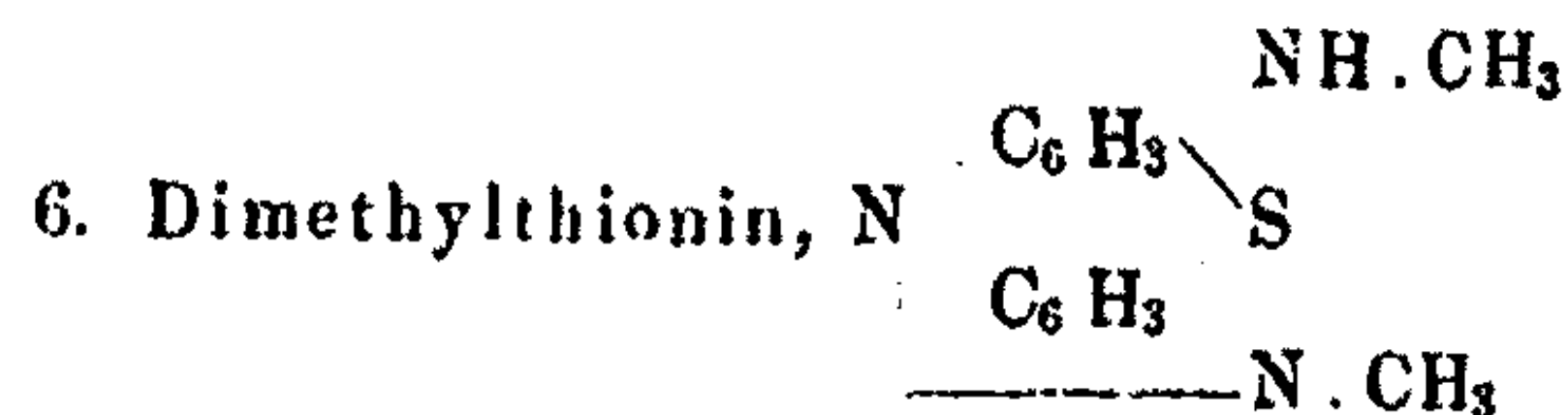
Dasselbe ist im Laufe unserer Untersuchung von anderer Seite bereits dargestellt und beschrieben worden.¹⁾ Es ist gleichfalls dem Dimethyl-*p*-phenylendiamin sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von ihm z. B. durch die Zusammensetzung seines Sulfats. Dieses Salz, in ähnlicher Weise gewonnen, wie oben beim Methylphenylendiaminsulfat beschrieben wurde, krystallisirt in prächtigen, langen, farblosen Nadeln oder dünnen Prismen und besitzt die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_2 + H_2SO_4$:

0.2785 g gaben 0.2713 g Baryumsulfat.

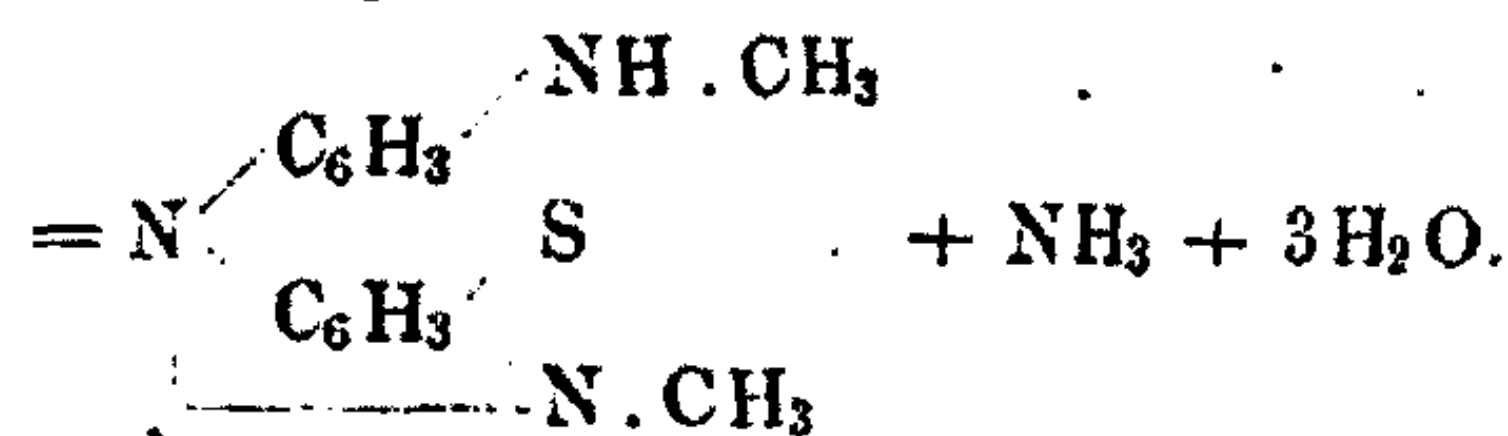
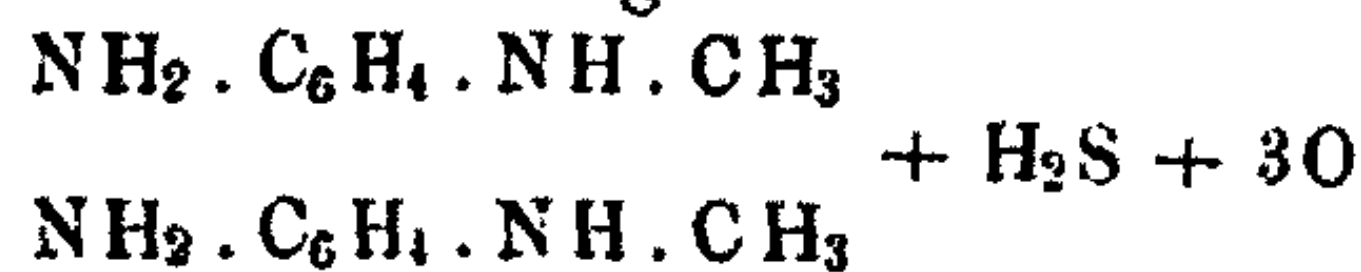
0.2192 g gaben 0.2144 g »

	Ber. für $C_8H_{14}N_2SO_4$	Gefunden
S	13.67	13.37 13.45 pCt.

Es kommt also in diesem Salz der zweiwerthige Charakter der Base zum Ausdruck, im Gegensatz zu den bei den Sulfaten des Mono- und Dimethylphenylendiamins gemachten Erfahrungen²⁾.



Wie schon eingangs erwähnt, ist die Bildung des schwefelhaltigen Farbstoffs, Dimethylthionin, aus Methyl-*p*-phenylendiamin, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in saurer Lösung keine reichliche. Sie verläuft nach der Gleichung:



Die Reaction bietet im Aeusseren keine Verschiedenheiten von der bekannten Methylenblaubildung dar. Der Farbstoff wird in der üblichen Weise durch Kochsalz und Chlorzink ausgesalzen. In der Mutterlauge ist eine rothe Verbindung, das Analogon des Methylenroths, enthalten³⁾. Das ausgesalzene Product wird mehrfach umkry-

¹⁾ W. Schweitzer, diese Berichte XIX, 149; ganz neuerdings auch von O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte XIX, 2991.

²⁾ Damit soll natürlich nicht gesagt sein, dass die Basen überhaupt in der Art ihrer Salzbildung Differenzen zeigen, was nicht näher untersucht wurde.

³⁾ Demgemäss wurde er durch Phenol aus der Lösung ausgezogen und aus dem Phenol durch Alkohol und Aether gefällt. Es theilt die charakteristische Eigenschaft des Methylenroths, bei grösserer Beständigkeit gegen Säuren schon durch geringe Mengen Alkali sofort zerstört zu werden. A: B.

stallisirt resp. umgelöst, dann durch Zusatz von Jodkalium und einigen Tropfen Jodwasserstoff (und schwefliger Säure) in das jodwasserstoffsaure Salz verwandelt. Es wurde nur undeutlich krystallinisch erhalten, was aber angesichts der geringen vorliegenden Menge kaum anders erwartet werden konnte.

Bei 100° getrocknet gab es folgendes Analysenresultat:

0.2226 g gaben 0.3556 g Kohlensäure und 0.0789 g Wasser.

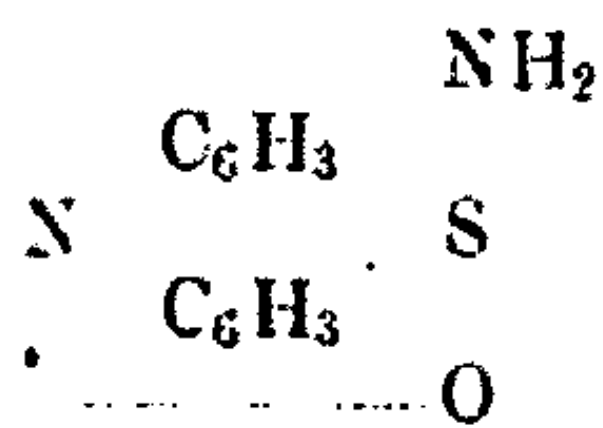
Berechnet für $C_{11}H_{14}N_3SJ$		Gefunden
C	43.86	43.55 pCt.
H	3.65	3.93 „

Das jodwasserstoffsaure Dimethylthionin bildet ein tiefdunkelblaues Pulver, welches beim Reiben Cantharidenglanz annimmt, in kaltem Wasser schwer, mit schön blauer, etwas ins Violette spielender Farbe, in verdünnter Jodkaliumlösung gar nicht löslich ist. In heissem Wasser und auch heissem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Die wässrige Lösung färbt Seide fast rein blau, mit einem Stich ins Violette.

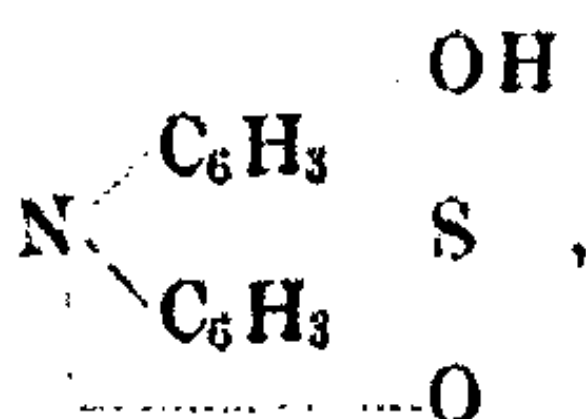
Das salzsaure Dimethylthionin ist in Wasser leicht mit prachtvoll blauer Farbe und rothbrauner Fluorescenz löslich. Die Fällungen, welche diese Lösung mit Kaliumbichromat, Quecksilberchlorid, Platinchlorid etc. giebt, entsprechen jenen des salzsauren Thionins. Die neutrale salzsaure Lösung wird auch durch verdünnte Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure völlig ausgefällt. Die durch Salzsäure bewirkte Fällung löst sich in concentrirter Salzsäure wieder mit schön blauer Farbe. Natriumacetat bewirkt zunächst keine Fällung. Die freie Base fällt aus der nicht allzu verdünnten Lösung durch Natronlauge oder Ammoniak als krystallinisches Pulver nieder und löst sich in Aether mit rothgelber Farbe. Ist die Salzlösung sehr stark verdünnt, so giebt Natronlauge keine Fällung, aber noch einen Farbumschlag aus Blau in Fuchsinroth; durch Schütteln mit Aether wird die wässrige Lösung dann farblos. Die freie Dimethylthioninbase ist in Alkohol (auch heissem) und in Aether nur schwer löslich; die tiefblaue, nur wenig ins Violette spielende alkoholische Lösung fluorescirt stark roth.

Das Leukodimethylthionin entspricht in seinen Eigenschaften im Allgemeinen dem Leukothionin selbst.

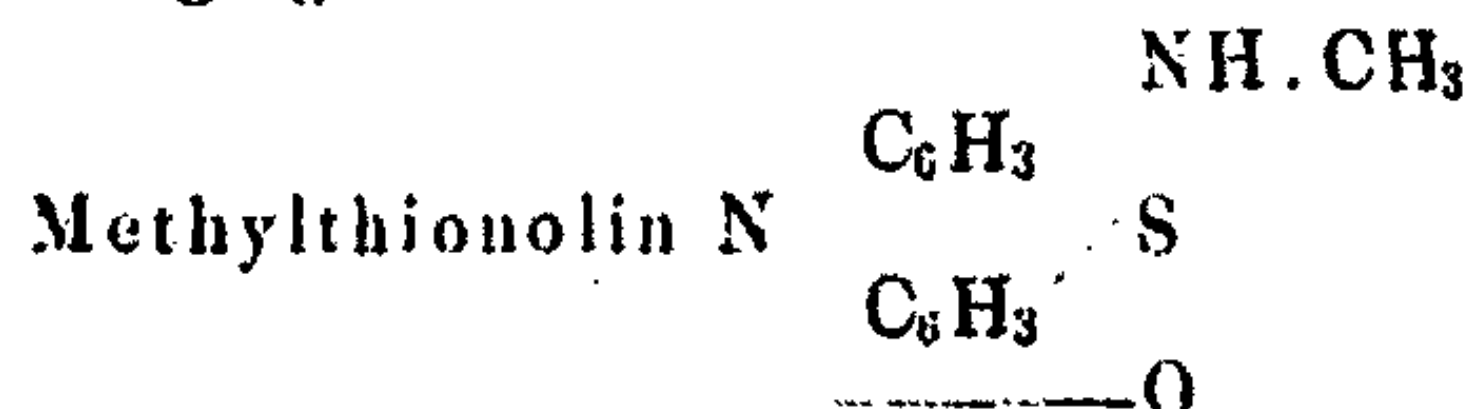
So wie das Thionin durch Austausch von Imid gegen Sauerstoff zunächst in Thionolin.



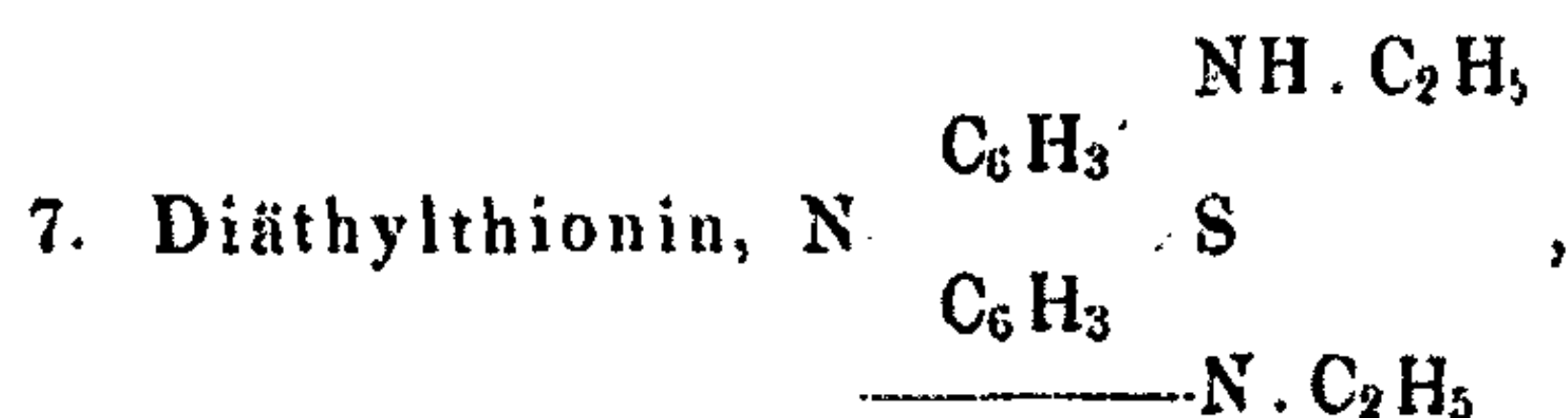
und dann durch weitere Ersetzung von Amid durch Hydroxyl in Thionol,



übergeht, so beobachtet man auch beim freien Dimethylthionin, dass es beim Kochen mit viel Wasser unter Methylaminabspaltung einen allmähigen Uebergang in



erleidet, eine als Leukoverbindung gleichzeitig Phenol- und Basencharakter besitzende Verbindung¹⁾ (über die Reactionen derartiger Substanzen vergl. A. Bernthsen, Liebigs Ann. 230, 201). Durch weitere Verseifung (mit 70 procentiger Schwefelsäure) entsteht unter nochmaliger Methylaminbildung dann das früher bereits ausführlicher beschriebene Thionol (s. o.), welches ebenfalls an seinen Reactionen ohne Schwierigkeit erkannt wird (cf. Ann. 230, 192).



Die Darstellung des Diäthylthionins erfolgte in fast gleicher Weise wie die der dimethylirten Verbindung. Es erschien zweckmässig, in sehr starker Verdünnung zu arbeiten. Die Ausbeute war wiederum durchaus ungenügend, aus 25 g Amidoäthylanilin erhielt man nur etwa 1—1½ g des jodwasserstoffsäuren Salzes des Farbstoffs. Die nähere Beschreibung des letzteren würde im Wesentlichen eine Wiederholung des beim Dimethylfarbstoff Besprochenen sein. Die Verbrennung ergab befriedigende Werthe:

0.1303 g gaben 0.2213 g Kohlensäure und 0.0502 g Wasser.	
Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ N ₃ SJ	Gefunden
C 46.72	46.32 pCt.
H 4.38	4.27 "

Dies Salz ist natürlich isomer mit jodwasserstoffsäurem Methylenblau.

Das Diäthyl- ist vom Dimethylthionin in der Farbe der Lösungen und auch in den Ausfärbungen kaum zu unterscheiden. Auch die

¹⁾ Dasselbe bildet ein schwärzliches Pulver, das sich in heissem Wasser oder Alkohol nur schwer (mit blauvioletter Farbe und [in Alkohol] rother Fluorescenz) löst und Seide violett färbt.

Lage der Absorptionsstreifen ist eine gleiche oder wenigstens nicht bemerkbar verschiedene. Das Maximum der Absorption des dunkleren Hauptstreifens liegt zwischen den Linien C und D, annähernd bei $\lambda' = 625$, und dasjenige des schwächeren Nebenstreifens bei $\lambda'' = 580$ bis 585. Vergleicht man diese Zahlen mit den früher von mir für Thionin und Methylenblau angegebenen, so sieht man, dass die Zufuhr der zwei Methylgruppen in das Thionin die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Hauptstreifens weit weniger (um ca. 20 Milliontel Millimeter) ändert als der nochmalige Eintritt von zwei Methylgruppen und die dadurch bedingte Umwandlung der Ammoniak- in eine Ammoniumbase, Methylenblau (welcher eine Zunahme von λ' um ca. 45 Milliontel Millimeter verursacht). Die Vergleichung des Thionolins, Methylthionolins und Dimethylthionolins (= Methylenviolett, cf. Ann. 230, 171) führt zu einem ähnlichen Resultat, (vergl. die Inaugural-Dissertation von A. Goske); desgleichen jene des Diäthylthionins mit Thionin und Tetraäthylthionin¹⁾. Jedoch soll vor einer Wiederholung der bezüglichen Messungen an einem feineren Instrumente darauf nicht weiter eingegangen werden.

Im Allgemeinen scheint schon jetzt der Schluss erlaubt, dass die einander so ähnlichen Farbstoffe der Methylenblaugruppe innerhalb der einzelnen gleichen Alkoholradicale in verschiedener Zahl enthaltenden Gruppen von analoger Constitution am bequemsten spectral-analytisch unterscheidbar sind.

200. August Bernthsen und August Semper: Ueber die Constitution des Juglons und seine Synthese aus Naphtalin.

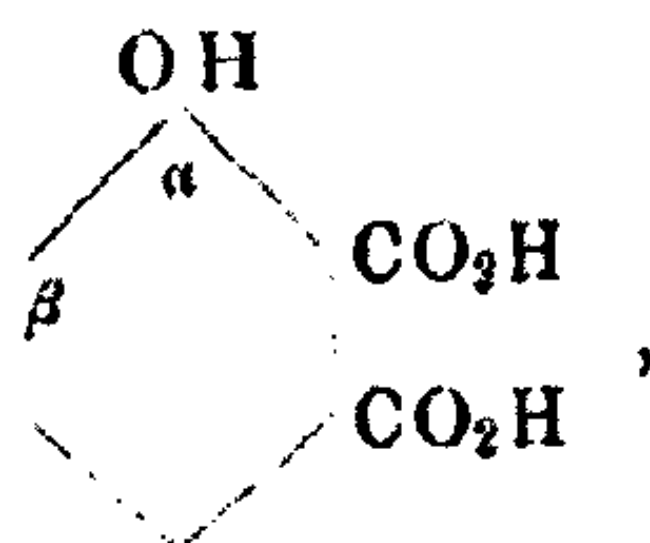
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem für das Juglon die Formel $C_{10}H_6O_3$ ermittelt, und dasselbe als ein Oxynaphtochinon, $C_{10}H_5(O_2)''OH$, erkannt worden war²⁾, das mit dem gewöhnlichen Oxynaphtochinon isomer ist, hatte sich die weitere Aufgabe ergeben, die Stellung der Sauerstoffatome am Naphtalinkern zu ermitteln, und wo möglich das Juglon auch synthetisch zu erhalten. Bezüglich des ersten Theiles dieser Aufgabe haben wir bereits früher einige Angaben machen können. Es liess

¹⁾ Eine Probe dieses seither noch nicht beschriebenen Farbstoffs verdanken wir Hrn. Prof. Dr. Ehrlich in Berlin.

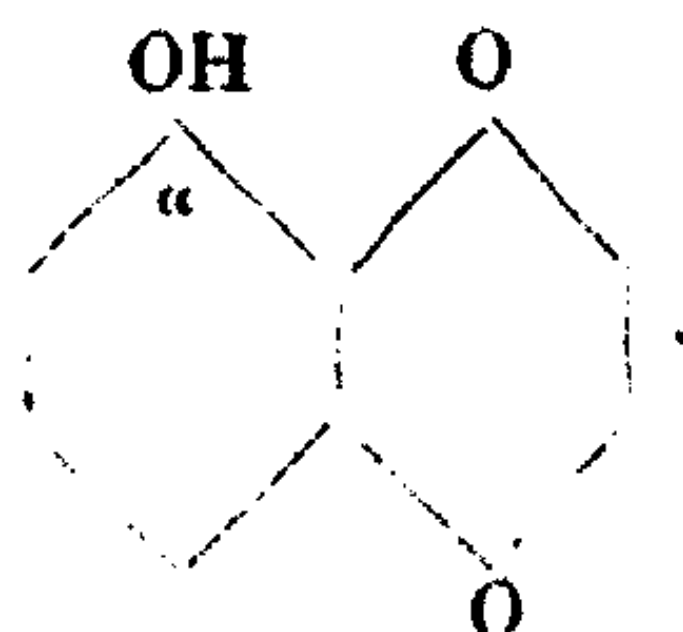
²⁾ Diese Berichte XVIII, 203; XIX, 164.

sich zeigen, dass die durch Oxydation des Juglons mit Salpetersäure entstehende »Juglonsäure« eine Dinitro- α -oxyphthalsäure ist, denn die α -Oxyphthalsäure Jacobsen's und Miller's,



lieferte bei der Nitrirung ein mit der Juglonsäure identisches Product. Es war daher durch Oxydation des Juglons in erster Linie α -Oxyphthalsäure entstanden, diese aber weiter nitriert worden.

Dadurch war unter der von uns früher ausgesprochenen und von Mylius¹⁾ ausführlich begründeten Voraussetzung, dass das Juglon ein Derivat des α -Naphtochinons sei, seine Constitutionsformel, wie folgt, ermittelt:



Immerhin war es wünschenswerth, die obige indirecte Schlussfolgerung durch eine directere Beweisführung zu ersetzen. Es ist uns nunmehr gelungen, durch Oxydation des Juglons mittelst Wasserstoffsperoxyd direct die α -Oxyphthalsäure darzustellen (s. u.).

Die weitere Bestätigung der obigen Constitutionsformel ist durch die synthetische Bildung des Juglons gegeben, welche wir vor Kurzem bewerkstelligen konnten. Wir haben bereits zum Schlusse unserer vorigen Mittheilung einige Wege angedeutet, mittelst welcher eine Synthese möglich erschien. Die dort besprochene Oxydation des Acetyl- α -Naphthols haben wir nicht weiter verfolgt.

Die Versuche, durch Einführung eines Hydroxyls in das α -Naphtochinon zum Juglon zu gelangen, boten von vornherein wenig Aussicht, da das genannte Chinon das Hydroxyl an demselben Benzolkern enthält, an dem sich schon die Chinonsauerstoffatome befinden, sodass das gewöhnliche (β -) Oxy- α -naphtochinon entsteht. Verwendet man ein α -Chinon, in welchem die beiden übrigen Wasserstoffatome des den Sauerstoff bindenden Benzolkerns gegen Halogen ersetzt sind, um von diesem ausgehend durch Nitrirung, nachherigen Austausch von NO_2 - gegen Hydroxyl und Rückwärtssubstituierung des Halogens das

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2411.

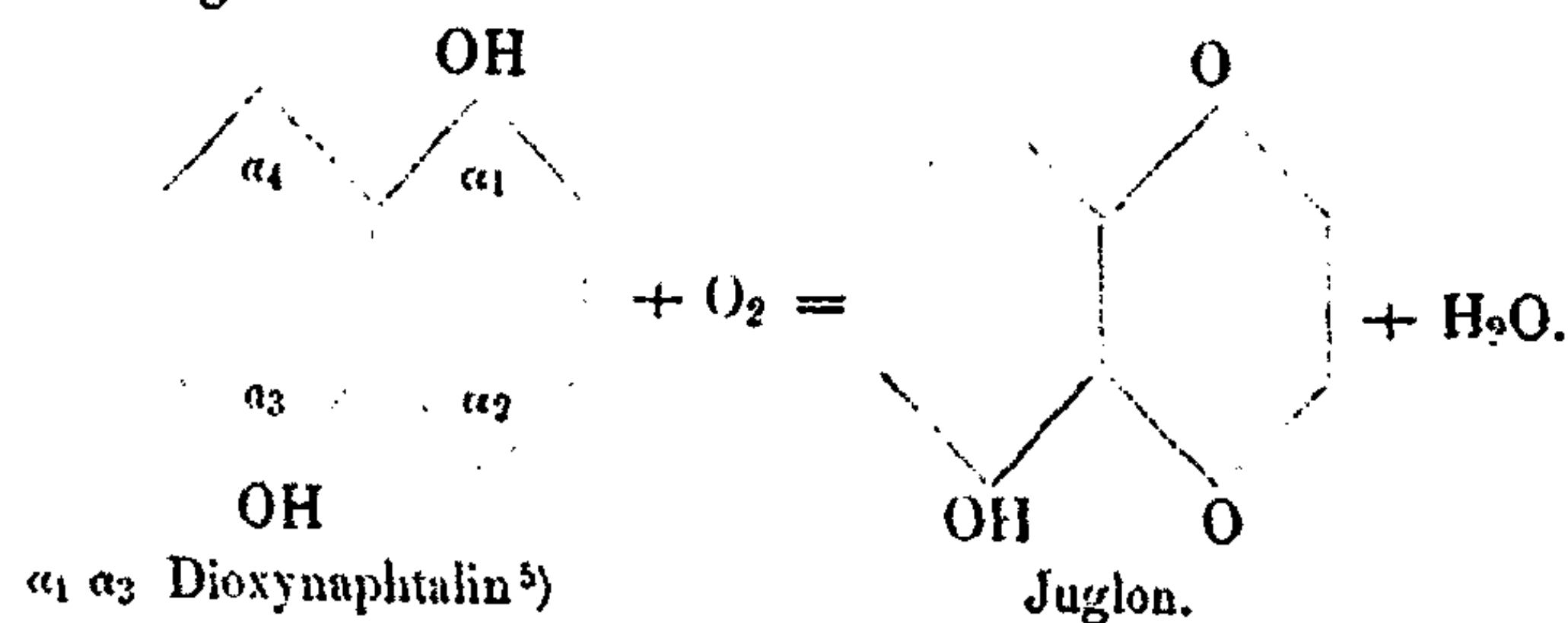
gewünschte Ziel¹⁾ zu erreichen, so zeigt sich, dass die Einführung der Nitrogruppe auf grosse Schwierigkeiten stösst. Weder das Laurent'sche Dichlor- α -naphtochinon vom Schmelzpunkt 189° noch dessen Hydroderivat, noch das Diacetyldichlornaphtohydrochinon (Schmelzpunkt 236°) haben selbst bei Einwirkung heisser rauchender Salpetersäure nitriert werden können.

Hingegen sind wir durch weitere Einführung von Sauerstoff in das α_1 - α_3 -Dioxynaphthalin zum Ziel gelangt. Wir folgten dabei der Erwägung, dass das α -Naphtochinon sich bekanntlich durch Oxydation von α -Naphtol, oder durch Einführung der Amidogruppe in letzteres und Oxydation des so gebildeten α -Amido- α -Naphtols darstellen lasse, und dass es also bei Verwendung eines α -Naphtols, welches noch ein Hydroxyl in seinem zweiten Benzolkern in α -Stellung enthalte, möglich sein werde, die entsprechende Umwandlung auszuführen, sei es durch directe Oxydation, sei es auf indirectem Wege.

Eine solche Verbindung ist nun nach P. T. Clève²⁾ das von ihm aus Nitronaphthalinsulfosäure dargestellte Dioxynaphthalin, welches die beiden Hydroxyle in den Stellungen α_1 und α_3 enthalten dürfte³⁾ und mit welchem das von Hrn. Armstrong aus der γ -Naphtaliindisulfosäure durch Schmelzen mit Alkali dargestellte γ -Dioxynaphthalin wahrscheinlich identisch ist⁴⁾.

In der That liefert das nach Armstrong dargestellte Product durch directe Oxydation mit Chromsäure eine krystallisirte Verbindung, welche mit dem Juglon in jeder Beziehung übereinstimmt und welche wie letzteres in Acetyljuglon und in Jugloxim übergeführt werden kann.

Die Synthese des Juglons erfolgt daher im Sinne der folgenden Gleichung:



Die experimentellen Details sind im Folgenden enthalten.

- ¹⁾ Resp. natürlich zunächst Hydrojuglon.
- ²⁾ Bull. soc. chim. 26, 540.
- ³⁾ Vergl. Atterberg, diese Berichte IX.
- ⁴⁾ Armstrong und Wynne, Chem. Ztg. 1887, 380; 1886, 1431.
- ⁵⁾ Sollten die beiden Hydroxyle nicht in $\alpha_1 \alpha_3$ -, sondern in $\alpha_1 \alpha_2$ -Stellung sich befinden, so bliebe doch der Grundgedanke der obigen Gleichung unverändert.

1. Ueberführung des Juglons in α -Oxyphthalsäure.

Juglon wird allmählich in fein zerriebener Form in überschüssiges mit Alkali versetztes Wasserstoffsperoxyd eingetragen. Dabei entstehen braune amorphe humusartige Massen. Nach einigem Stehen wird die dunkle Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert, filtrirt, und nach einigem Eindampfen und starkem Ansäuern mit Aether extrahirt. Der Destillationsrückstand wird in zwei gleiche Theile getheilt, deren einer mit Kali genau neutralisirt und dann mit dem anderen wieder vereinigt wird. Man dampft ein, fällt die concentrirte Lösung mit Alkohol und krystallisirt das ausgeschiedene Salz um. Man erhält es so in schönen farblosen Nadeln, welche mit dem sauren α -oxyphthalsauren Kali in jeder Hinsicht identisch sind, und die kirschrothe Eisenchloridreaction in charakteristischer Weise zeigen.

0.2738 g gaben 0.1078 Kaliumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
K	17.13	17.88 pCt.

Dieses saure α -oxyphthalsäure Kali, welches bereits früher erwähnt wurde¹⁾, haben wir zum Vergleich in etwas grösserer Menge dargestellt. Die loc. cit. beschriebene Gewinnung der α -Oxy- aus der α -Amidophthalsäure liess sich in folgender Weise vereinfachen. Die Lösung des Zinkacetat-Doppelsalzes der letzteren in verdünnter Schwefelsäure wird mit der theoretisch erforderlichen Menge Natriumnitrit diazotirt, und nach dem Aufkochen mit einer der angewandten Schwefelsäure äquivalenten Menge kohlen-sauren Kalks behandelt. Man colirt, verdampft Flüssigkeit und Waschwasser auf ein geringes Volumen, säuert an, äthert aus, theilt den Destillationsrückstand in zwei gleiche Theile und verfährt dann zur Darstellung des sauren Kalisalzes wie oben beschrieben. Der grösste Theil desselben krystallisirt sogleich fast rein weiss aus. Es enthält kein Krystallwasser. Da es seither noch nicht beschrieben worden ist, haben wir seine Zusammensetzung durch die Analyse noch besonders controllirt.

0.2737 g gaben 0.1068 g Kaliumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
K	17.73	17.69 pCt. ²⁾

2. Darstellung des $\alpha_1 \alpha_3$ -Dioxynaphthalins.

Zur Darstellung des für die Synthese des Juglons erforderlichen Dioxynaphthalins sind wir nach den freundlichen Privatmittheilungen des Hrn. Armstrong³⁾ folgendermaassen verfahren:

¹⁾ Diese Berichte XIX, 167.

²⁾ Diese beiden Analysen wurden von Hrn. Dr. Muhlert, die folgenden z. Th. von Hrn. Dr. Rosenberg ausgeführt.

³⁾ Vergl. Chem. Ztg. 1886, 1431.

Man löst Naphtalin in Schwefelkohlenstoff und lässt die Lösung langsam in die doppelte Menge Sulfuryloxychlorid SO_2HCl (von Kahlbaum bezogen) ohne Kühlung eintropfen. Dann erwärmt man bis zur Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs, nimmt den Rückstand in viel Wasser auf, behandelt mit Bleicarbonat, dampft die filtrirte Lösung ein, kocht den Abdampfungsrückstand mit Alkohol aus und zersetzt das ungelöst Bleibende mit kohlensaurem Natron. Das Filtrat liefert nach dem Eindampfen direct oder eventuell auf Alkoholzusatz reines, in Blättchen krystallisirendes naphtalindisulfosaures Natron.

Je 50 g dieses Salzes werden in 120–130 g Kalihydrat, welches in einem Nickeltiegel unter Zusatz von 10 ccm Wasser geschmolzen ist, eingetragen, gut durchgerührt und erst mässig, später stärker, bis gegen 300° erhitzt. Die rostgelbe Schmelze wird noch warm in mässig verdünnte kalte überschüssige Salzsäure eingetragen. Das Phenol scheidet sich als voluminöse krystallinische Masse ab, die nach dem Abfiltriren und Trocknen auf Ziegelsteinen ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Juglons verwandt werden kann. Aus Alkohol und Eisessig, in welcher das Dioxynaphtalin in der Hitze reichlich, in der Kälte mässig löslich ist, lässt es sich gut umkrystallisiren, jedoch hält es schwer dasselbe farblos zu erhalten. In Aether und Aceton ist Dioxynaphtalin leicht löslich, die Lösung bräunt sich aber sofort und scheidet beim Verdunsten eine unerquickliche Masse ab. Es ist schwerlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. Der Schmelzpunkt liess sich wegen starker Schwärzung nicht genau ermitteln, derselbe liegt höher als 220° . Silbernitrat wird schon in der Kälte reducirt.

Da Hr. Armstrong selbst mit der Untersuchung dieser Verbindung beschäftigt ist, so enthalten wir uns weiterer Angaben und bemerken nur noch, dass wir uns von dem thatsächlichen Vorliegen eines Dioxynaphtalins auch durch die Analyse überzeugt haben, indem wir es in sein aus Benzol schön krystallisirendes bei $159-160^\circ$ schmelzendes Diacetylderivat übergeführt haben, welches bei der Verbrennung zur Theorie stimmende Werthe geliefert hat.

0.2011 g gaben 0.5060 g Kohlensäure und 0.0921 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden für $\text{C}_{10}\text{H}_6\begin{matrix} \text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \end{matrix}$
C	68.86	68.62 pCt.
H	4.92	5.07 »

3. Oxydation der Dioxynaphtalins.

Das Dioxynaphtalin wird von Oxydationsmitteln sehr heftig angegriffen. Nach verschiedentlich variirten Versuchen sind wir zu folgendem Verfahren zur Darstellung des Juglons gelangt: Sehr fein

zerriebenes und in Wasser aufgeschlämmtes Dioxynaphtalin (1 Th.) wird mit einem grossem Ueberschuss von Chromsäure-Mischung (8 Th. $K_2Cr_2O_7$ und 10 Th. H_2SO_4 in 100 ccm Wasser) versetzt. Nach etwa 24 stündigem Stehen in der Kälte wird von dem braunen Niederschlag abfiltrirt, dieser gewaschen, getrocknet und mit Aether ausgekocht. Der Aether wird abdestillirt, und der Rückstand aus wenig Chloroform krystallisirt. Man löst zweckmässig in wenigen Cubikcentimetern Chloroform, versetzt vorsichtig mit niedrigsiedendem Petrol-Aether zur Ausfällung dunkler Beimengungen, lässt krystallisiren und wäscht zum Schluss mit etwas Petrol-Aether. Man erhält so die schönen braunrothen, das Juglon charakterisirenden Nadeln, von dem eigenthümlichen schwachen Nusschalergeruch (Chinongeruch) und der lebhaft zum Niesen reizenden Wirkung seines Staubes. Man kann auch das erhaltene Product zur völligen Reinigung sublimiren, darf aber diese Operation, wie beim Juglon, nur mit kleinen Mengen zwischen grossen Uhrgläsern vornehmen, wodurch man dann schöne gelbrothe federartige Nadeln erhält.

Die Ausbeute an Juglon ist nicht sonderlich befriedigend. Aus 5 g Dioxynaphtalin wurden 1.5—2 g krystallisirtes Juglon erhalten.

Das erhaltene Product ist mit dem aus Nusschalen dargestellten Juglon in jeder Beziehung identisch. Es löst sich in sehr verdünnter Natronlauge oder in Ammoniak mit der charakteristischen schönen purpurnen, aber bald braun werdenden Färbung, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blutrother Färbung; aus letzterer Lösung wird es beim Verdünnen wieder abgeschieden. Es zeigt wie das Juglon keinen scharfen Schmelzpunkt (vergl. diese Berichte XVIII, 204, 205). Es ist in Chloroform sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aether weniger, in Ligroin wenig löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen granatrothen Nadeln. Die concentrirte alkoholische Lösung färbt sich beim Versetzen mit Kupferacetatlösung roth und scheidet kleine Krystalle von Juglonkupfer, $(C_{10}H_5O_3)_2Cu$, ab. Die alkoholische Lösung färbt sich ferner durch alkoholisches Kali schön roth¹⁾.

Obschon diese Reactionen bereits an der Identität des synthetischen mit dem natürlichen Juglon nicht den mindesten Zweifel lassen, haben wir doch selbstverständlich für die Uebereinstimmung auch den analytischen Beweis geführt und dieselbe durch Darstellung des Acetyl-derivates und des Oxims noch weiter bestätigt.

¹⁾ Nach Armstrong und Wynne (Chem. Ztg. 1887, 380) nimmt die alkalische Lösung des γ -Dioxynaphtalins beim Erwärmen eine der Permanganatlösung ähnliche Färbung an, welche indess schnell in eine schmutziggelbbraune übergeht. Es scheint also schon an der Luftoxydation zum — unter obigen Umständen sehr vergänglichen — Juglon einzutreten.

Die Analyse des bei 80° getrockneten Products ergab:
0.2046 g Substanz gaben 0.5162 g Kohlensäure und 0.0634 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	68.96	68.80 pCt.
H	3.45	3.44 »
O	27.59	—
	<hr/> 100.00	

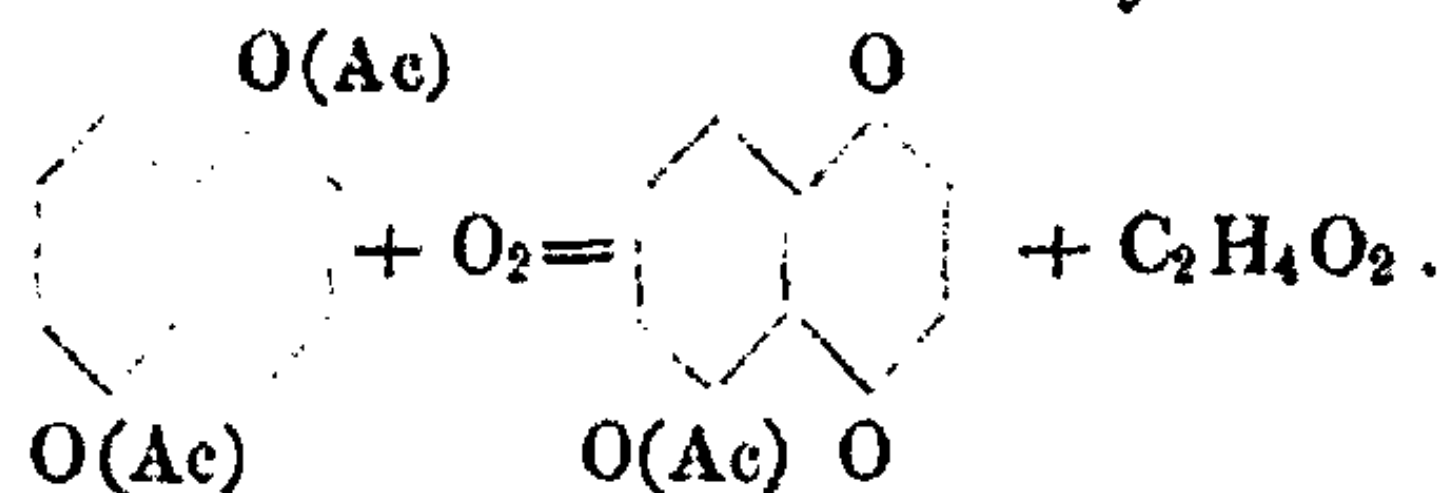
4. Synthetisches Acetyljuglon.

Unter denselben Bedingungen, wie das Juglon in Acetyljuglon, wird auch das synthetische Product in ein Acetylderivat übergeführt. Dasselbe ist wiederum mit dem Acetyljuglon in allen Punkten identisch. Es krystallisirt in gelben breiten Nadeln¹⁾, besitzt die früher beschriebenen Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen und ist insbesondere leicht daran zu erkennen, dass es sich zwar in verdünntem Alkali mit Purpurfarbe löst, dass aber seine alkoholische Lösung durch alkoholisches Kali tief und schön grün gefärbt wird, während Juglon unter denselben Bedingungen eine rothe Färbung giebt. Beim Erhitzen sintert es bei 152° und ist bei 154° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit geschmolzen. Reines Acetyljuglon schmilzt bei 154—155°, gleichfalls nach vorherigem Sintern. Die Analyse des bei 80° getrockneten Products stimmt zur erwarteten Formel $C_{10}H_5O_2(O.C_2H_3O)$.

0.1446 g gaben 0.3526 g Kohlensäure und 0.0481 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	66.67	66.52 pCt.
H	3.70	3.71 »
O	29.63	—
	<hr/> 100.00	

Acetyljuglon entsteht gleichfalls, wenn Diacetyldioxynaphthalin (s. o.) mit reichlichem Ueberschuss von Chromsäure oxydirt wird:



5. Synthetisches Jugloxim.

Eine kleine Menge synthetisches Juglon wurde genau nach der in diesen Berichten XVIII, 208 gegebenen Vorschrift mit salzsaurem Hydroxylamin einige Zeit in der Wärme behandelt. Das resultierende Oxim krystallisirte aus verdünntem Alkohol in rothen glänzenden

¹⁾ Dieselben besaßen eine etwas minder rein gelbe Farbe als das früher erhaltene Product, da ihre Quantität ein öfteres Umkrystallisiren nicht gestattete.

Nadeln, aus Eisessig in braunrothen¹⁾, fast centimeterlangen dünnen Prismen. Die Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen sind dieselben wie früher beschrieben; so löst es sich in concentrirter Schwefelsäure intensiv blutroth und wird daraus in gelben Flocken gefällt, während bei stärkerem Erhitzen die Lösung beim Verdünnen klar bleibt und durch Alkali purpurn gefärbt wird; auch in verdünnter Natronlauge löst es sich mit intensiv blutrother Farbe. Der Schmelzpunkt wurde bei 188.5—190° gefunden, [frühere Angabe 187.5—188.5°]²⁾. Auf eine Analyse durfte verzichtet werden.

Das Juglon ist somit ein α -Oxy- α -Naphtochinon, das einzige, welches die Theorie anzeigt, während das seither bekannte Oxynaphtochinon, auch Naphtalinsäure genannt, ein β -Oxy- α -Naphtochinon ist. Das Hydrojuglon³⁾, die dem Juglon entsprechende Hydroverbindung, ist also ein α_1 - α_2 - α_3 -Trioxynaphtalin. Schliesslich seien noch einige Eigenschaften des ersteren Oxynaphtochinons und des Juglons tabellarisch einander gegenüber gestellt:

	β -Oxy- α -Naphtochinon	Juglon
In Alkohol u. Aether	leicht löslich	ziemlich löslich.
Krystallform	Nadeln	Prismen oder Nadeln.
Farbe	hellgelb, nach dem Sublimiren röthlichgelb	granatroth bis gelbroth.
Schmelzpunkt	191°	schwärzt sich von 125° an und scheint bei etwa 151 bis 154° zu schmelzen.
Salze	beständig, Alkalisalze blutroth	ausser dem Kupfersalz höchst unbeständig; frische verdünnte Alkalilösung schön purpurn.

Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, dass die Synthese des Juglons einen weiteren Beweis für die Zugehörigkeit des γ -Dioxy-naphtalins zur α_1 - α_3 - (resp. α_1 - α_4 -) Reihe in sich schliesse.

Heidelberg und Altona, den 15. März 1887.

¹⁾ Die schöne alizarinartige Färbung tritt erst nach öfterem Umkrystallisiren ein.

²⁾ Dürfte wohl aufrecht zu erhalten sein, da das früher beschriebene Product öfter umkrystallisirt war.

³⁾ Sehr interessant und weiterer Aufklärung bedürftig erscheint die von Mylius beobachtete Umlagerung dieser Trioxyverbindung in ein isomeres Hydrojuglon; wir wollen indessen den weiteren Untersuchungen des genannten Forschers über diesen Gegenstand nicht vorgreifen.

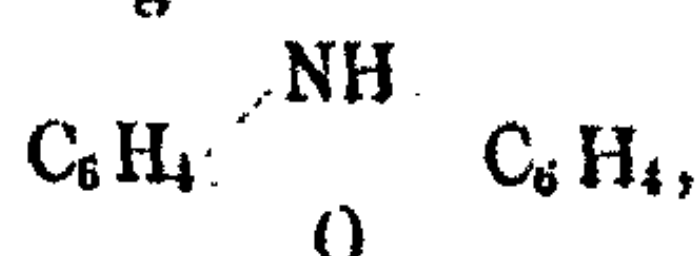
201. August Bernthsen: Ueber ein neues Chromogen,
das Phenazoxin.

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

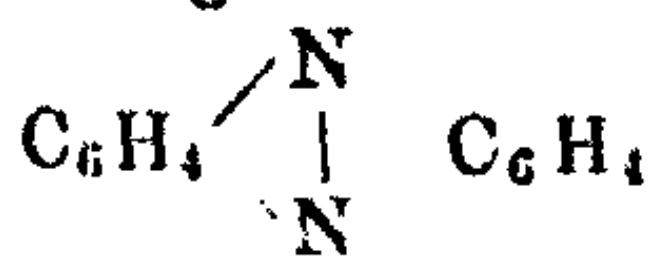
(Eingegangen am 7. April.)

Seitdem das Acridin, das Thiodiphenylamin und neuerdings das Phenazin sich dem Anthracen als Muttersubstanzen wichtiger Farbstoffklassen an die Seite gestellt haben, hat die Frage erhöhtes Interesse gewonnen, ob auch eine sauerstoffhaltige dem Thiodiphenylamin entsprechende Verbindung darstellbar, und ob sie gleich ihm chromogener Natur sei.

Eine solche Verbindung



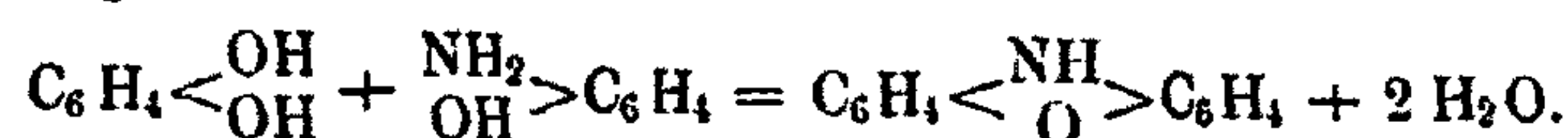
welche man zweckmässig analog dem Phenazin



als Phenazoxin bezeichnen würde (da der Name Oxydiphenylamin zweideutig und schon anderweitig vergeben ist), konnte man hoffen, aus dem Thiodiphenylamin durch Entschweflung darzustellen, um so mehr, da Herr Merz¹⁾ neuerdings über eine analoge Reaction (Ueberführung von Thiodinaphtylamin in Oxydinaphtylamin [Naphtazoxin]²⁾ mittelst theilweise oxydirten Kupferoxyds) berichtet hat. Die in analoger Weise beim Thiodiphenylamin angestellten Versuche, für welche ich Herrn Dr. H. Eckenroth in Ludwigshafen zu Dank verpflichtet bin, sind indess erfolglos geblieben.

Dafür ist es auf einem anderen Wege gelungen, dass gewünschte Ziel zu erreichen.

Angesichts der synthetischen Gewinnung des Phenazins aus *o*-Phenylendiamin und Brenzcatechin, über welche Chr. Ris³⁾ in Anlehnung an die von Merz mitgetheilte analoge, schöne Synthese des Methylphenazins kürzlich berichtet hat, war es nicht ausgeschlossen, dass Brenzcatechin auf *o*-Amidophenol im Sinne der folgenden Gleichung wirken werde:



Allerdings war hier der Eintritt der Diphenylaminbindung voraussichtlich leichter als die weitere gleichzeitige Wasserabspaltung. Die

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1570.

²⁾ Letzterer Name dürfte vorzuziehen sein; Diese Berichte XIX, 2206.

³⁾ Diese Berichte XIX, 725.

von mir unter Mitwirkung meines Assistenten Herrn Dr. Rosenberg angestellten Versuche haben Folgendes ergeben.

Es wurden gleiche Gewichtsmengen freien *o*-Amidophenols und Brenzcatechins im Rohr 40 Stunden auf 260–280° erhitzt. Der dunkle deutlich krystallinische Röhreninhalt wurde mehrfach mit Wasser, dann wiederholt mit Natronlauge ausgekocht. Der Rückstand wird mit Aether am Rückflusskühler extrahirt, die ätherische Lösung nochmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Thierkohle behandelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein fester braun-gefärbter Rückstand, der aus verdünntem Alkohol wiederholt — unter Entfernung der schwerstlöslichen Theile — umkrystallisirt wird und alsdann in hellen fast farblosen Blättchen anschiesst. Zur Analyse wurde er nochmals aus Aether umkrystallisirt. Die Verbindung bildete alsdann silberglänzende Schuppen.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0.1371 g Substanz gaben bei 752 mm Druck und + 15° C. 9.2 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. f. $C_{12}H_9NO$	Gefunden
N 7.65	7.85 pCt.

Es liegt daher das erwartete sauerstoffhaltige Analogon des Thiodiphenylamins vor. Diese Annahme wird durch die unten zu erwähnenden Reactionen weiter bestätigt.

Das Phenazoxin ist in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht, weniger in verdünntem Alkohol, desgleichen ziemlich wenig in Ligroin löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 148°. Es sublimirt und geht beim Destilliren grösstentheils unzersetzt über.

Durch starke Salpetersäure wird die Verbindung leicht nitriert. Auf Zusatz von Wasser fällt dann ein gelbes krystallinisches Nitroproduct nieder, welches mit Zinn und Salzsäure reducirt und darauf mit Eisenchlorid oxydirt einen rothvioletten Farbstoff liefert.

Diese Reaction entspricht auf vollkommenste der Bildung des Lauth'schen Violett (Thionin) aus Thiodiphenylamin, und stellt den erwarteten chromogenen Charakter des Phenazoxins ausser Zweifel. Der gebildete Farbstoff scheint nach den vorläufigen Beobachtungen aus seiner Leukoverbindung noch leichter sich durch Sauerstoffaufnahme zu bilden, als dies beim Thionin der Fall ist.

Von weiteren Reactionen seien für heute noch folgende erwähnt:

Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit violettrothlicher Farbe (man vergleiche die analoge Farbreaction des Thiodiphenylamins und Phenazins); durch Verdünnen mit Wasser fällt sie anscheinend unverändert aus, durch stärkeres Erhitzen wird die concentrirt-schwefelsaure Lösung intensiv dunkelrothviolett. Mit Eisenchlorid

entsteht in der alkoholischen Lösung eine schmutzig blaugrüne Färbung, die in der Wärme reiner dunkelgrün wird und durch Zinnchlorür verschwindet. Bromwasser verursacht unter gleichen Bedingungen eine schmutzig tiefblaue Färbung. Auch diese Reactionen erinnern sehr an das Verhalten des Thiodiphenylamins zu den genannten Reagentien.

Die Untersuchung des sich erschliessenden neuen Gebietes wird fortgesetzt; sie dürfte möglicherweise auch für die Erkenntniss der Liebermann'schen Farbstoffe u. s. w. von Bedeutung sein. Es soll auch versucht werden, durch gemeinschaftliche Oxydation von *o*-Amidophenolen und Pheuolen (Naphtol etc.) zu Azoxinen zu gelangen.

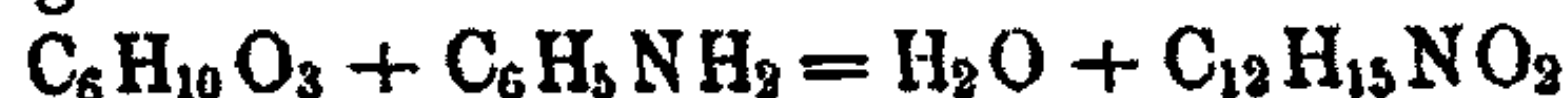
202. M. Conrad und L. Limpach: Synthesen von Chinolinderivaten mittelst Acetessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

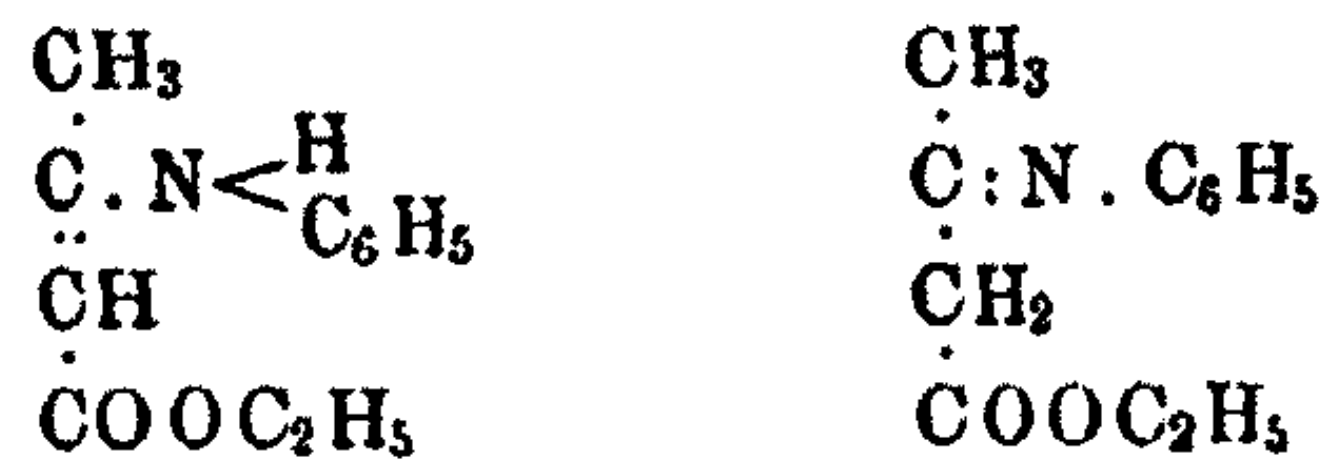
Die Synthesen von Pyridin- und Chinolinderivaten, die in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen haben und in verschiedenster Weise zur Ausführung gelangten, verdanken einen grossen Theil ihrer raschen Entwicklung der enormen Reactionsfähigkeit des Acetessigesters.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen, die uns einen neuen und mühelosen Weg zur Darstellung einer Reihe von Chinolinabkömmlingen eröffnen, bedienen wir uns ebenfalls des Acetessigesters resp. des β -Phenylamido- α -crotonsäureesters.

Ein Gemisch äquivalenter Mengen von Acetessigester und Anilin beginnt sich nach kurzer Zeit zu trüben und scheidet nach Verlauf von 24 Stunden, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade die der Gleichung:

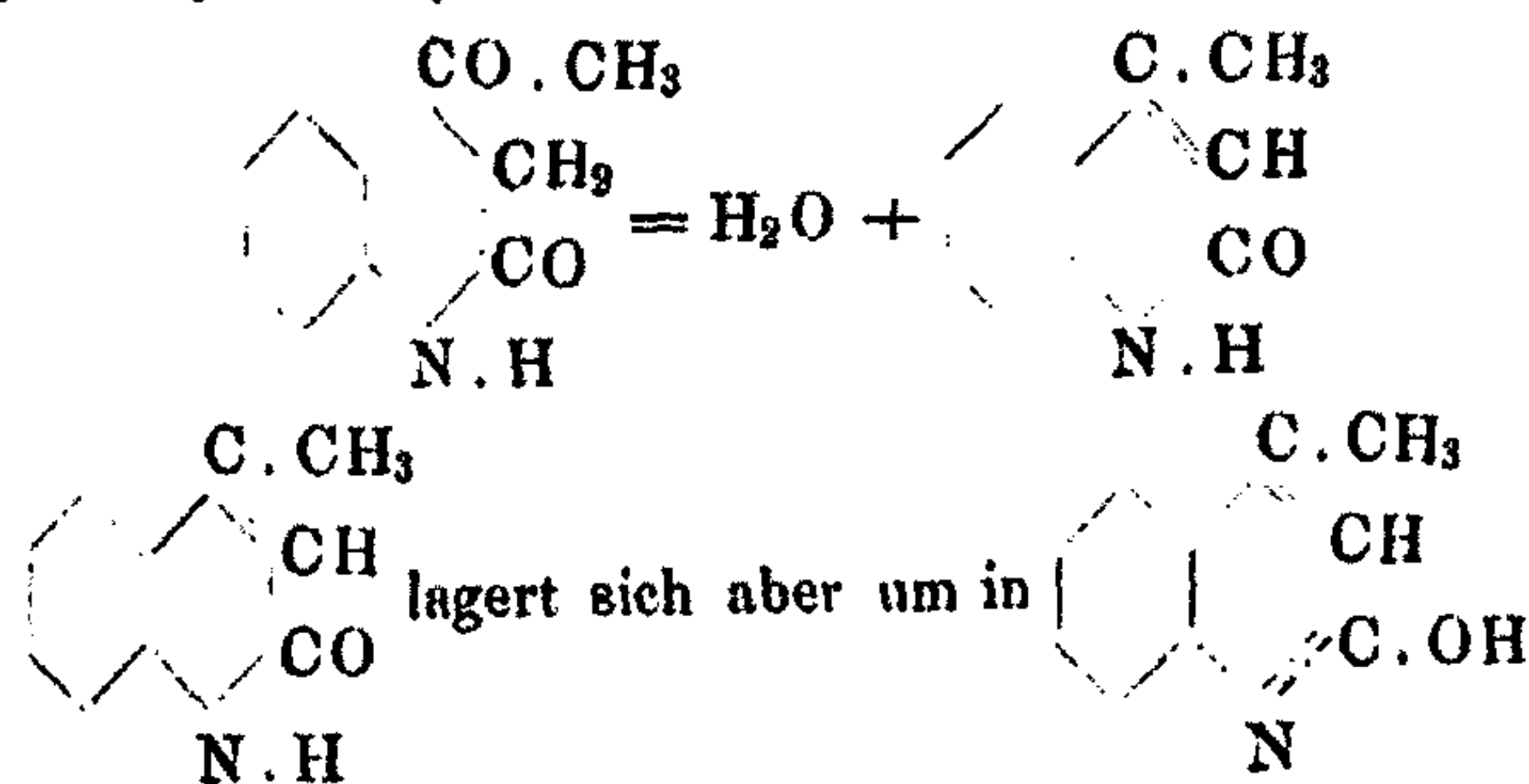


entsprechende Quantität Wasser ab. Das Reactionsproduct kann nach einer der beiden Formeln:



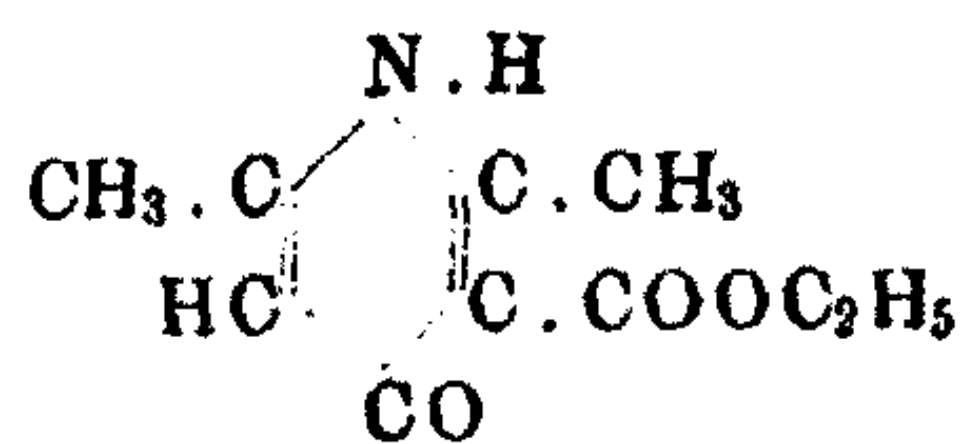
constituirt sein. Da Kukert¹⁾ nachgewiesen hat, dass auch secundäre Basen, wie z. B. Diäthylamin, sich mit Acetessigester unter Wasser-
austritt vereinigen, so dürfte der ersteren Formel der Vorzug gegeben
werden. Wir wollen daher im Folgenden diese Auffassung allein
berücksichtigen und den sogenannten Anilacetessigester als β -Phenyl-
amidocrotonsäureester bezeichnen.

Durch Einwirkung von Anilin auf Acetessigester bei Temperaturen
über 110° erhielt Knorr eine krystallinische bei 85° schmelzende
Verbindung, die er ursprünglich irrtümlicher Weise als β -Phenyl-
amido- α -crotonsäure bezeichnete²⁾, aber bei genauerer Untersuchung
als das Anilid der Acetessigsäure erkannte³⁾. Dieses diente Knorr
als Ausgangsmaterial für seine schöne Synthese des α -Oxy- γ -Lepi-
dons (γ -Methylcarbostyryl), die sich nach folgendem Schema vollzieht:



Während diese Umwandlung des Acetessigsäureanilids sehr leicht
mit Hilfe von wasserentziehenden Mitteln gelingt, ist nach Knorr
ein Uebergang des Phenylamidocrotonsäureesters in Chinolinderivate
nicht zu erzielen.

Da aber Collie⁴⁾, der auf Veranlassung von Wislicenus die
Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester studirte, aus dem Amido-
crotonsäureester durch einfaches Erhitzen einen Oxylutidincarbon-
säureester erhielt, dem nach unserer Ansicht die Formel:



zukommt, nahmen wir die Versuche einer Condensation des Phenyl-
amidocrotonsäureesters wieder auf und es gelang uns in der That,
den dem Oxylutidincarbonensäureester entsprechenden Phenyllutidon-

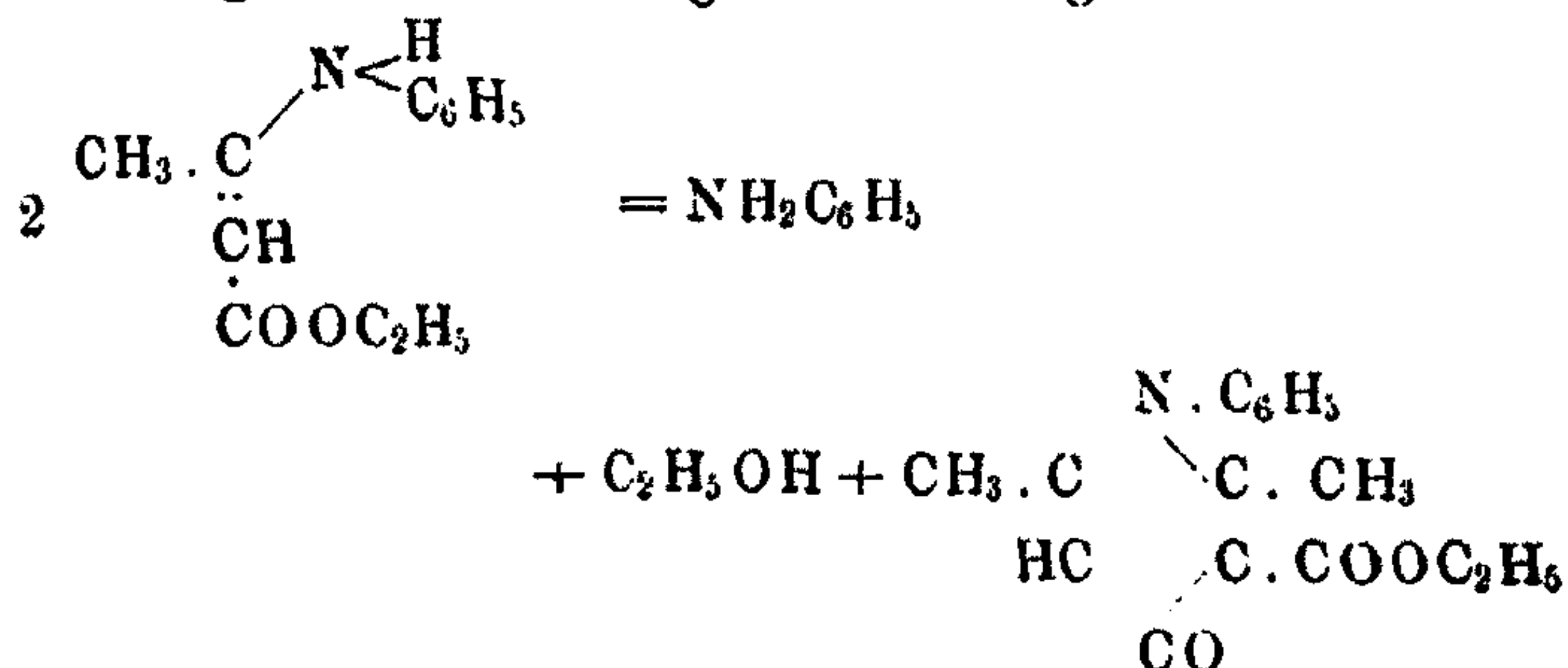
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 619.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2594; XVII, 541.

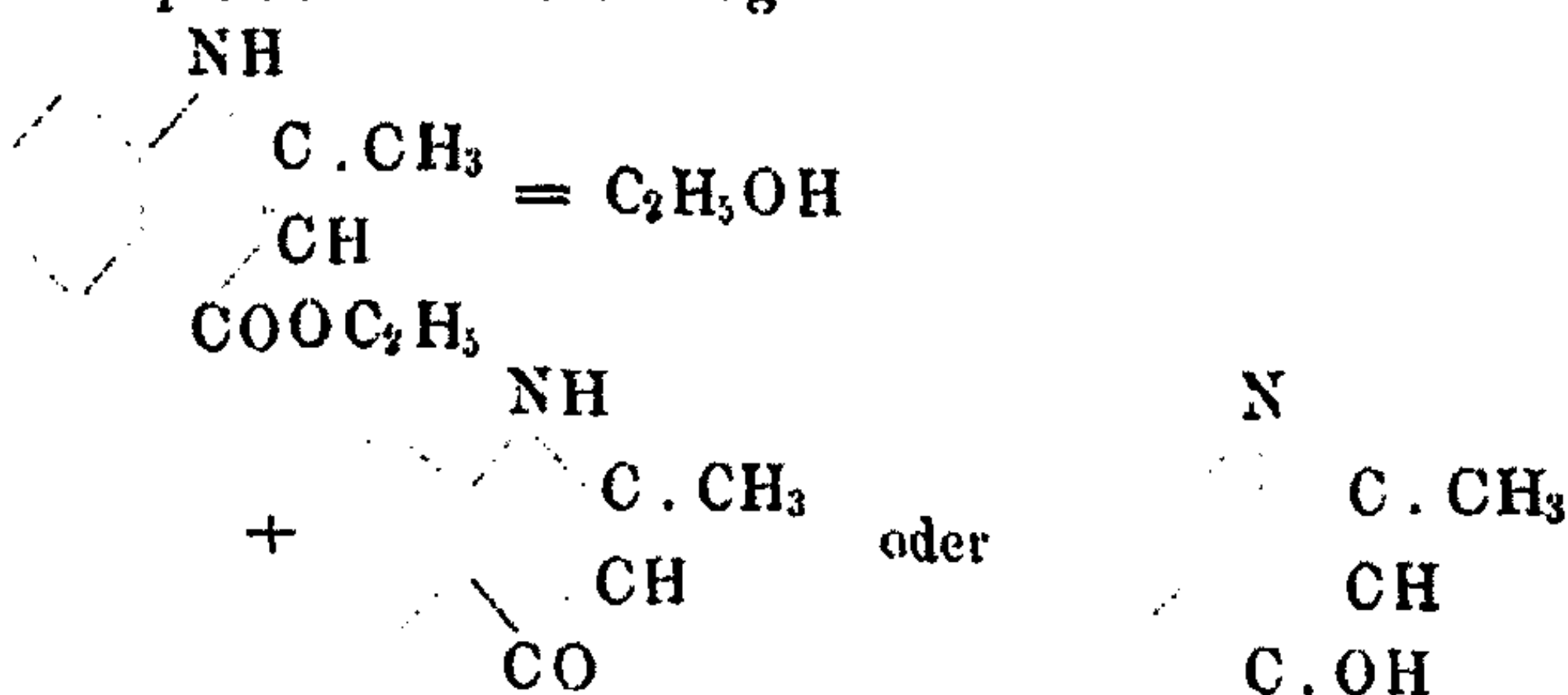
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 69.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 294.

monocarbonsäureester darzustellen. Die Reaction verlief theilweise wenigstens im Sinne folgender Gleichung:



Aber auch die Kenntniss verschiedener anderer Reactionen, die bei aromatischen Säuren zu einer Ringschliessung dadurch führen, dass das Hydroxyl der Carboxylgruppe mit einem in der Orthostellung befindlichen Wasserstoffatom des Benzols in Form von Wasseraustritt, veranlasste uns das Verhalten des Phenylamidocrotonsäureesters bei höherer Temperatur zu studiren. Fittig und Erdmann¹⁾ haben aus Phenylisocrotonsäure das α -Naphtol dargestellt, Just²⁾ erhielt aus Anilbenzenilmalonsäureester den β -Carbonsäureester des α -Phenyl- γ -Oxychinolins, Rügheimer³⁾ condensirte Malonanilidsäure mittelst Phosphorpentachlorid zu gechlorten γ -Oxychinolinen und Tiemann und Reissert⁴⁾ haben die Anilidobrenzweinsäure in Pyranilpyroinsäure übergeführt. In ähnlicher Weise hofften wir den Phenylamidocrotonsäureester entsprechend der Gleichung



zu condensiren.

Diese Synthese konnten wir neben der oben erwähnten ebenfalls zur Verwirklichung bringen. Wir bekamen auf diesem Wege ein γ -Oxychinaldin, welches isomer ist mit dem γ -Methylcarbostyryl, das Knorr aus Acetessigsäureanilid erhielt und früher fälschlich als α -Methyl- γ -oxychinolin bezeichnete.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 247. Diese Berichte XVI, 143.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2632; XIX, 1541; 1462.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2975.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 625; 1644.

Die beim Phenylamidocrotonsäureester aufgefundene Condensation haben wir weiter ausgedehnt auf die aus Acetessigester und Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin und Naphtylamin resultirenden Körper. Da nach unseren Versuchen von den verschiedenen Amidocrotonsäureestern sehr leicht ein Atom Natrium aufgenommen wird und dieser in bekannter Weise durch beliebige organische Radicale zu ersetzen ist, so dürfte die im Folgenden beschriebene Methode der Gewinnung von γ -Oxychinolinderivaten ebenso allgemeiner Anwendung fähig sein wie das für die Synthese der α -Oxychinolinabkömmlinge von Knorr angegebene Verfahren.

Condensation des β -Phenylamidocrotonsäureesters.

Die Darstellung des γ -Oxychinaldins und des nebenbei in geringer Menge entstehenden Phenyllutidonmonocarbonsäureesters ist eine höchst einfache Operation. Von grösstem Einfluss auf den Verlauf der Reaction ist die Höhe der Temperatur und die Zeitdauer des Erhitzens. Wird vollständig wasserfreier Phenylamidocrotonsäureester rasch und nur wenige Minuten lang in einer Retorte auf 240° erhitzt, so erhält man etwa 40 pCt. Destillat und 60 pCt. Rückstand. Das Destillat besteht hauptsächlich aus Aethylalkohol, Aceton und Carbanilid. Letzteres wurde durch seinen bei 235° liegenden Schmelzpunkt und durch die Analyse als solches erkannt.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden
H	5.66	5.82 pCt.
C	73.58	73.71 »

Aus der in der Retorte zurückbleibenden zähen Masse lässt sich durch siedendes Wasser das γ -Oxychinaldin extrahiren. Von diesem Producte, das sich aus der erkalteten Lösung schön krystallinisch und fast ganz rein abscheidet, erhält man durchschnittlich etwa 26 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute. — Wird der durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser von γ -Oxychinaldin befreite harzige Rückstand mehrere Stunden am Rückflusskühler mit Kalilauge im Wasserbade erhitzt, so verseift er sich theilweise. In der neutralisirten wässerigen Schicht, der die letzten Spuren von Harz durch Schütteln mit Aether entzogen werden können, entsteht auf Zusatz von Salzsäure ein schwach gelbgefärbter flockiger Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und in siedendem Weingeist gelöst. Daraufhin schieden sich beim Erkalten glänzende, weisse Krystallnadeln aus, die, je nachdem rascher oder langsamer erhitzt wurde, bei 266° oder bei 257° unter gleichzeitiger Zersetzung schmolzen. — Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_3$	Gefunden
H	5.35	5.24 pCt.
C	69.10	68.96 »
N	5.76	5.84 »

Das Präparat zeigte alle von Guthzeit und Conrad angegebenen Eigenschaften der Phenyllutidonmonocarbonsäure¹⁾. Als wir dasselbe auf 270° erhitzen, solange noch Kohlensäureentwicklung wahrnehmbar war, erhielten wir nach dem Erkalten eine krystallinische Substanz, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Kochen mit Thierkohle leicht gereinigt werden konnte. Sie schmilzt bei 197° und giebt mit Pikrinsäure ein schwer lösliches in gelben durchsichtigen Blättchen krystallisirendes, bei 197° schmelzendes Pjerat, wodurch sie hinreichend als Phenyllutidon charakterisirt ist.

203. M. Conrad und L. Limpach: Ueber das γ -Oxychinaldin und dessen Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den verschiedenen hydroxylierten Methylchinolinen sind bereits dargestellt:

1. Das α -Oxy- γ -Methylchinolin von Knorr²⁾,
2. das o -Oxychinaldin.
3. das p -Oxychinaldin. (von Döbner und Miller³⁾.
4. das β -Oxychinaldin.

Keines dieser Präparate ist identisch mit dem γ -Oxychinaldin, dessen Darstellungsweise wir in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben haben. Das γ -Oxychinaldin ist durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser sehr bequem zu reinigen. Es bildet nämlich leicht übersättigte Lösungen und kann so von einer es verunreinigenden geringen Harzmenge durch Filtration befreit werden. Durch Reiben mit dem Glasstabe scheidet sich aus dem Filtrat fast alles Oxychinaldin in glänzenden prismatischen Krystallen aus. 1 Theil Oxychinaldin löst sich in etwa 100 Theilen kaltem und 10 Theilen kochendem Wasser. Die lufttrockenen Krystalle enthalten zwei Moleküle Krystallwasser. Dasselbe entweicht beim Liegen an der Luft langsam, dagegen rasch und vollständig beim Erhitzen auf 110°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_9NO + 2H_2O$	
H ₂ O	18.46	18.49 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 161.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 83.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1705.

Das krystallwasserfreie Oxychinaldin schmilzt bei 230—231° und ist bei gewöhnlichem Luftdruck nur unter sehr starker Zersetzung bei einer über 360° liegenden Temperatur destillirbar. — Die Analyse des bei 110° getrockneten Productes ergab folgende für die Formel $C_{10}H_9NO$ stimmende Werthe:

Berechnet für $C_{10}H_9NO$		Gefunden
H	5.66	5.76 pCt.
C	75.47	75.58 »
N	8.80	8.53 »

Das Oxychinaldin besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Mit Wasserdämpfen ist es nicht destillirbar. Die concentrirte wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. In Weingeist ist das Oxychinaldin leicht löslich; von Aether, Ligroin oder Benzol wird es kaum aufgenommen. Oxychinaldin giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze, mit concentrirter Natronlauge ein öliges Product, das aber sehr bald zu langen feinen Nadeln erstarrt.

Die wässrige Lösung von Oxychinaldin giebt mit Eisenchlorid eine intensiv gelbrothe Färbung, mit Quecksilberchlorid einen aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag, mit Chromsäure ein in kaltem Wasser schwer lösliches Chromat vom Schmelzpunkt 106—108°, mit alkoholischer Picrinsäurelösung ein Picrat, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 200° erhalten wird.

Analysirt wurden das Hydrochlorat und Chloroplatinat des γ -Oxychinaldins.

Das Hydrochlorat ist eine in Wasser sehr leicht lösliche, krystallinische Substanz, die ohne jegliche Zersetzung bei 110° getrocknet werden kann.

Berechnet für $C_{10}H_9NO \cdot HCl$		Gefunden
Cl	18.11	17.72 pCt.

Das Oxychinaldinplatinodoppelsalz krystallisirt in hellgelben, verfilzten Nadelchen, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. Die exsiccator-trockene Substanz enthält kein Krystallwasser.

Berechnet für $(C_{10}H_9NO \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$		Gefunden
Pt	26.68	26.55 pCt.

Einwirkung von Brom auf Oxychinaldin von W. Epstein.

Die kalte wässrige Lösung des γ -Oxychinaldins giebt mit Bromwasser ein gelb gefärbtes Additionsproduct, das aber nach einiger Zeit sich in ein weisses Substitutionsproduct nach folgender Gleichung:



unwandelt.

0.5135 g des bei 110° getrockneten Oxychinaldins wurden in wässriger Lösung mit titrirtem Bromwasser im Ueberschuss versetzt. Es wurden 1.03 g Brom verbraucht, während nach obiger Formel 1.09 g erforderlich wären. Das Filtrat von dem weissen unlöslichen Bromoxychinaldin enthielt nach titrimetrischen Versuchen 0.48 g Bromwasserstoff, während sich 0.52 g berechnen.

Lässt man Bromwasser in starkem Ueberschuss mit Oxychinaldin einige Tage zusammenstehen, so erhält man ein weisses Tribromoxychinaldin vom Schmelzpunkt 275°. Dasselbe ist unlöslich in kochendem Weingeist, dagegen leicht löslich in Kalilauge, woraus es durch Säuren wieder unverändert abgeschieden werden kann. Es ist isomer mit dem von Comstock und Koenigs aus Cinchonin dargestellten Tribromoxylepidin¹⁾.

Ber. für $C_{10}H_6Br_3NO$	Gefunden
Br 60.67	60.80 pCt.
N 3.54	3.60 »

Nitrooxychinaldin und Amidooxychinaldin.

Behufs Darstellung des Nitro- γ -oxychinaldins wurden 10 g Oxychinaldin mit 100 ccm Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht eine Stunde zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich auf Zusatz von Wasser ein gelbes Nitroproduct ab. Dasselbe konnte durch Auskochen mit Wasser leicht rein erhalten werden. Die Ausbeute betrug 7 g.

Die Analyse ergab:

Ber. f. $C_{10}H_5(NO_2)NO$	Gefunden
H 3.92	3.93 pCt.
C 58.82	58.81 »
N 13.73	13.82 »

Das Mononitro- γ -Oxychinaldin wird selbst von siedendem Weingeist oder Benzol nur sehr wenig aufgenommen; aus heisser Eisessigsäure krystallisirt es in feinen Nadelchen. Leicht löslich ist es in concentrirten Mineralsäuren. Es schmilzt noch nicht bei 270°.

Amido- γ -Oxychinaldin. Die Reduction des Nitroproductes bewerkstelligten wir dadurch, dass wir die concentrirte salzsaure Lösung mit überschüssigem Zinn versetzten und sie bis zu dessen vollständigem Verschwinden auf dem Wasserbade erwärmten. Die stark verdünnte Lösung wurde dann mit Schwefelwasserstoff entzint und eingeengt. Wir erhielten so das Chlorhydrat des Amido- γ -oxychinaldins in weissen büschelförmig gruppirten Krystallen, die sich schon beim Erhitzen auf 100° etwas zersetzen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1991.

Die Analyse ergab:

Berechnet für		Gefunden
$C_{10}H_8NONH_2HCl + H_2O$		
H	5.69	5.85 pCt.
C	52.54	52.43 »
N	12.26	12.81 »
Cl	15.51	15.51 »

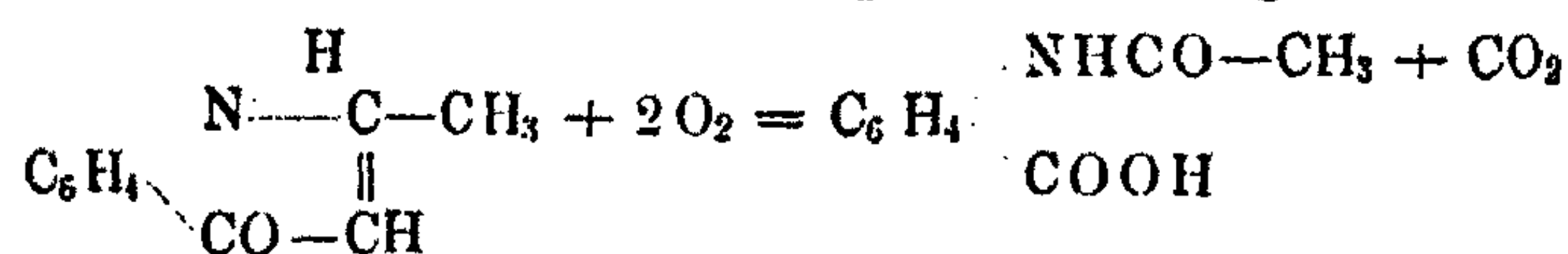
Das Amido- γ -Oxychinaldin wird durch Soda aus seiner salzsauren Lösung gefällt. Die freie Base bildet weisse prismatische Krystalle, die bei 225° sich zersetzen ohne vorher zu schmelzen. Sie ist leicht löslich in Weingeist und kochendem Wasser, von Aether wird sie kaum aufgenommen. — Die verdünnte wässrige Lösung zeigt starke bläuliche Fluorescenz.

Ber. für $C_{10}H_8(NH_2)NO$		Gefunden
H	5.74	
C	68.96	68.91 »

Eigenthümlich ist es, dass das Hydrochlorat der Base mit salpetriger Säure keine zu einem Azofarbstoffe combinirbare Diazoverbindung giebt.

Oxydation des γ -Oxychinaldins mittelst Kaliumpermanganat von W. Epstein.

Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat zeigen nach den Untersuchungen von Miller und Döbner¹⁾ die α -Alkylchinoline insofern ein eigenthümliches Verhalten, als sie Abkömmlinge der Anthranilsäure und nicht wie die übrigen Chinolinbasen Pyridincarbonsäuren liefern. Danach war zu erwarten, dass aus dem Condensationsproducte des Phenylamidocrotonsäureesters, wenn es wirklich als γ -Oxychinaldin aufzufassen ist, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Acetylanthranilsäure im Sinne folgender Gleichung:



entsteht.

Die Oxydation geschah in der Weise, dass zu einer Lösung von 2 g Oxychinaldin in 500 ccm Wasser allmählich 6 g Kaliumpermanganat zugegeben wurden. Die Entfärbung der Chamaeleonlösung ging schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das Filtrat vom Manganniederschlag wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahirt. Ein Theil blieb ungelöst und bestand hauptsächlich aus kohlen-saurem und oxal-saurem

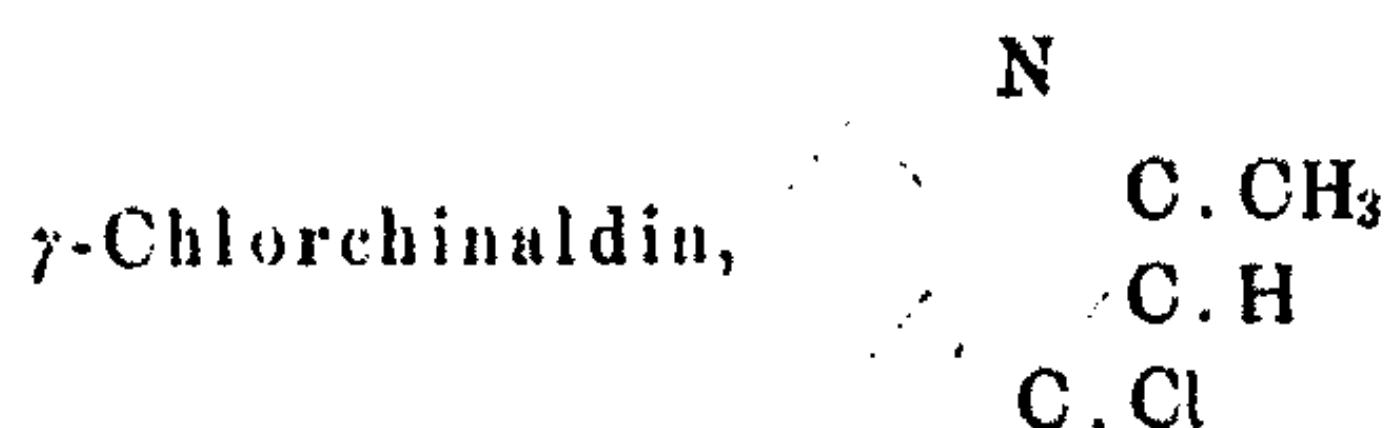
¹⁾ Diese Berichte XIX, 1196.

Kalium. Die wässrige Lösung des durch Alkohol extrahirten Salzes gab beim schwachen Ansäuern eine harzartige Ausscheidung, bei weiterem Zusatz von Salzsäure dagegen einen hellgelben, körnigen Niederschlag, der durch Kochen mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden konnte. Die weissen glänzenden Krystalle erwiesen sich als eine bei 180° schmelzende Säure, welche der Analyse zufolge die Formel $C_9H_9NO_3$ besitzt.

	Ber. für $C_9H_9NO_3$	Gefunden
H	5.03	5.14 pCt.
C	60.33	60.41 „
N	7.81	8.42 „

Die Säure löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in siedendem, sowie in Alkohol, Aether und Benzol. Es liegt hier jedenfalls die Acetylanthranilsäure vor, die von Döbner und Miller¹⁾ auch als Oxydationsproduct des Chinaldins nachgewiesen werden konnte.

Aus 2 g Oxychinaldin wurde 1 g dieser Säure gewonnen.



In ähnlicher Weise wie von Lieben und Haitinger²⁾ aus γ -Oxyppyridin das Chlorpyridin und von Conrad und Epstein³⁾ aus γ -Lutidon Chlorlutidin dargestellt werden konnte, gelang auch die Ueberführung des γ -Oxychinaldins in Chlorchinaldin. Zur Ausführung dieser Reaction wurde das bei 110° getrocknete Oxychinaldin mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid gemengt und unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid im Oelbade solange auf 130—140° erhitzt, als noch Salzsäureentwicklung wahrnehmbar war. Nach dem Erkalten wurde die entstandene braune, halb feste Masse mit Wasser versetzt und aus der wässrigen Lösung durch Soda ein farbloses, bald erstarrendes Oel gefällt. — Dasselbe kann durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht gereinigt werden. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen Menge. Das sorgfältig getrocknete γ -Chlorchinaldin lässt sich unverändert destilliren. Es siedet zwischen 269 bis 270°. Etwas feuchtes oder unreines Präparat wird bei dieser Temperatur ähnlich wie Chlorpyridin⁴⁾ plötzlich und vollständig zersetzt. Dabei entsteht ein blauer Farbstoff, welcher das salzsaure Salz eines Condensationsproductes repräsentirt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 3077.

²⁾ Monatshefte 6, 315.

³⁾ Diese Berichte XX, 164.

⁴⁾ Monatshefte 6, 315.

Das Chlorchinaldin ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es schmilzt bei 42–43° und siedet bei 270°.

Es ist isomer, aber nicht identisch mit dem von Knorr¹⁾ aus γ -Methylcarbostyryl dargestellten Chlorlepidin.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

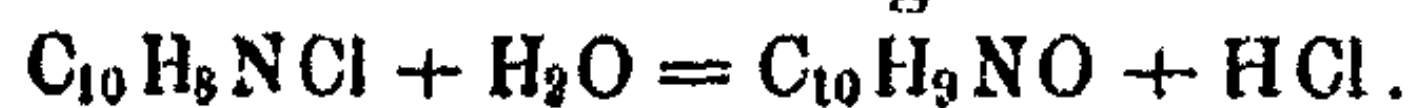
Ber. für $C_{10}H_9NCl$	Gefunden
H 4.51	4.71 pCt.
C 67.64	67.60 "

Die alkoholische Lösung von Chlorchinaldin giebt mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist erhält man das Pierat in büschelförmig vereinigten, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

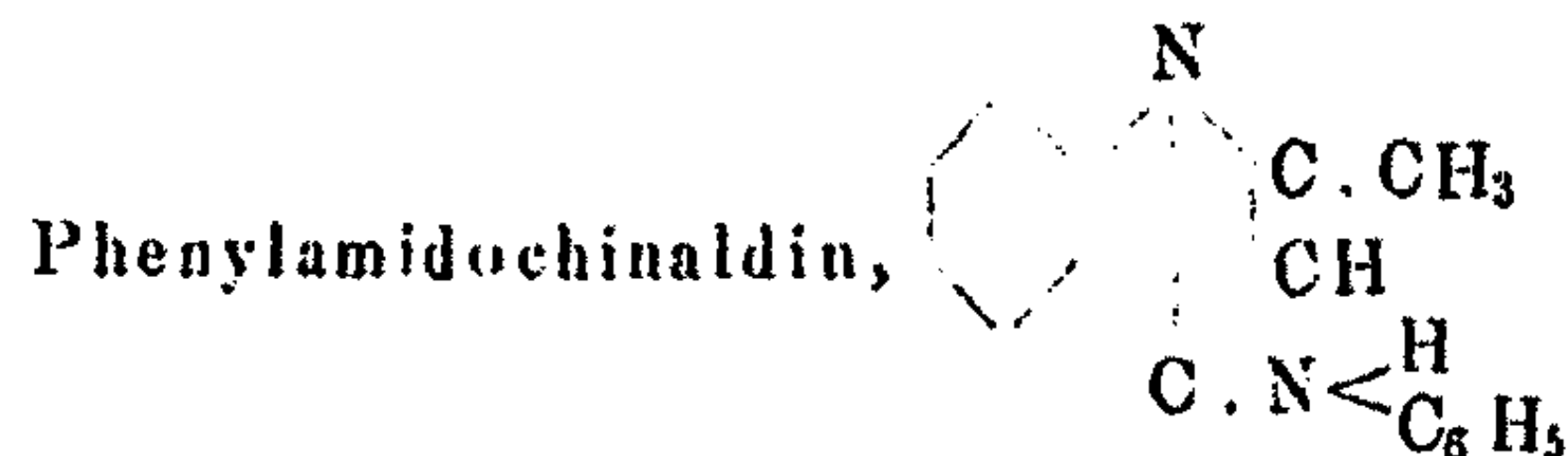
Chlorchinaldinchloroplatinat fällt beim Vermischen der salzsauren Lösung des Chlorchinaldins mit Platinchlorid als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert beim Erhitzen auf 110° nichts von seinem Gewichte.

Berechnet für $(C_{10}H_9ClNHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.46	25.44 pCt.

Durch zweistündiges Erhitzen auf 220° zersetzt sich das Chlorchinaldin mit Wasser nach der Gleichung:



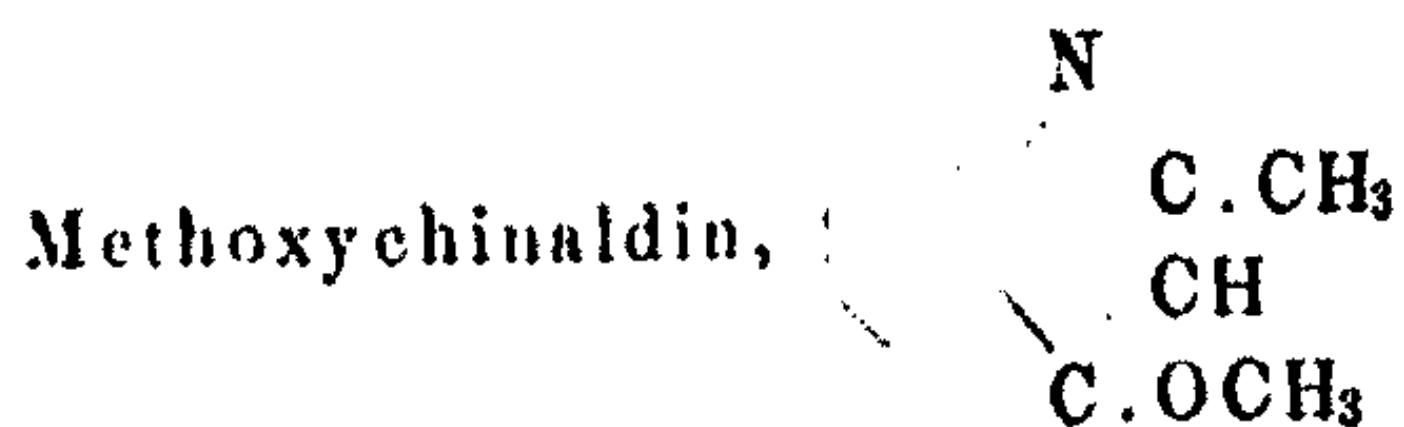
Die salzsaure Lösung des Reactionsproductes giebt mit Soda einen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich als γ -Oxychinaldin vom Schmelzpunkt 231° erwies.



Erhitzt man moleculare Mengen von Chlorchinaldin und Anilin im zugeschmolzenen Rohre auf 190°, so erhält man eine krystallinische Masse, die in Aether unlöslich, in heissem Wasser aber leicht löslich ist und das salzsaure Salz des Phenylamidochinaldins darstellt. Mittelst Natronlauge kann daraus die freie Base gewonnen werden. Dieselbe krystallisirt in Prismen, die bei 150–151° schmelzen. Das Phenylamidochinaldin löst sich wenig in Aether, leicht in Alkohol und siedendem Benzol.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden
H 5.98	6.31 pCt.
C 82.05	82.12 "

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 97.



Wird Chlorchinaldin mit Methylalkohol und der berechneten Quantität Natriummethylat im Rohre zwei Stunden lang auf 130—140° erhitzt, so entsteht Chlornatrium und eine neue Base $C_{10}H_9NOCH_3$, die als Methoxychinaldin aufzufassen ist. Dieselbe ist in heissem Wasser nur wenig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen, feinen Nadeln ab.

Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO$	Gefunden
H 6.35	6.26 pCt.
C 76.30	76.23 »

Das Methoxychinaldin schmilzt bei 82° und destillirt vollständig unzersetzt zwischen 294—298°. Mit Wasserdämpfen lässt es sich nur langsam übertreiben. Es besitzt eine deutlich alkalische Reaction und einen dem Pfefferminzöl ähnlichen, stark kühlenden Geschmack. Methoxychinaldin löst sich leicht in verdünnten Säuren. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Die salzsaure Lösung giebt mit Zinnchlorür, Quecksilberchlorid und Platinchlorid krystallinische Niederschläge.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° spaltet sich das Methoxychinaldin in Chlormethyl und γ -Oxychinaldin.

Verhalten des Chlorchinaldins gegen Brom von W. Epstein.

0.5893 g Chlorchinaldin wurden in Wasser suspendirt und mit titrirtem Bromwasser bis zum Auftreten der Gelbfärbung versetzt. Es waren bei nachheriger Bestimmung verbraucht 1.1 g Brom, während sich für eine Addition von vier Bromatomen 1.07 g Brom berechnen.

Das orangegefärbte, in Wasser unlösliche Bromadditionsproduct riecht nach dem Abpressen deutlich nach Brom, mit Wasser gekocht schmilzt es unter Abgabe von Brom und Bildung eines flüchtigen die Augen zu Thränen reizenden Körpers. Erhitzt man es dagegen einige Zeit mit Weingeist, so wird es unter Entwicklung von Bromäthyl farblos und giebt dann weisse, nadelförmige, in kaltem Weingeist schwer lösliche Krystalle, die nach der Analyse nichts anderes als bromwasserstoffsäures Chlorchinaldin sein können.

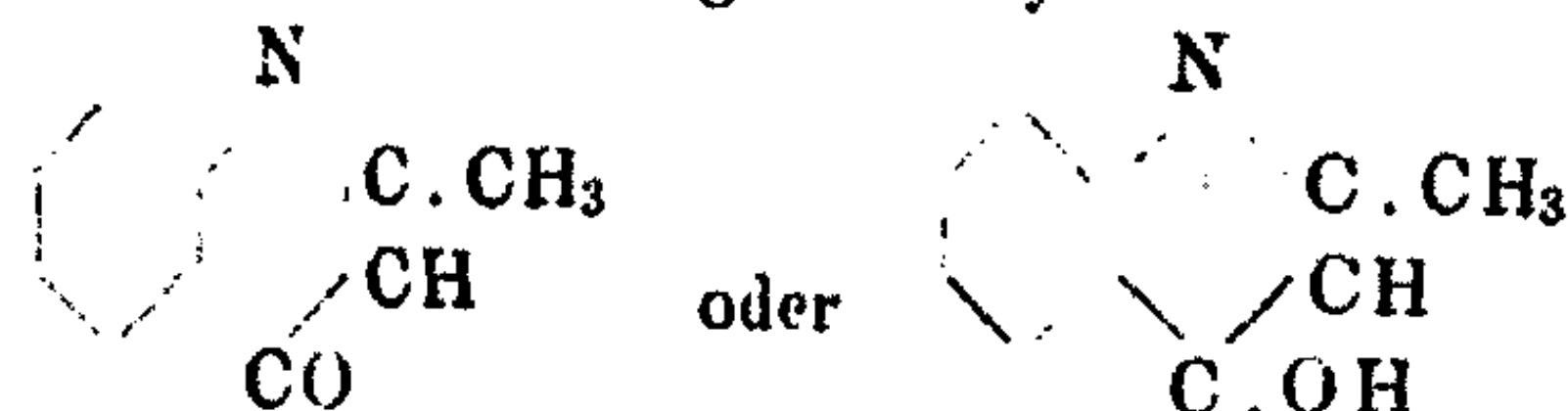
Berechnet für $C_{10}H_9ClNHBr$	Gefunden
Cl 13.71	14.4 pCt.
Br 30.95	31.4 »

In der That giebt die wässerige Lösung mit Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus

Aether und Weingeist den bei 42° liegenden Schmelzpunkt des Chlorchinaldins zeigt.

Chinaldin aus Chlorchinaldin.

Nach den bisher beschriebenen Versuchen ist eine Beziehung des Oxychinaldins zum Chinaldin nur daraus abzuleiten, dass beide Substanzen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Acetylanthranilsäure liefern. Es war uns daran gelegen, einen weiteren Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung des Oxychinaldins als



beizubringen. Eine bestimmte Entscheidung über die Constitution des Oxychinaldins und seiner Derivate konnte getroffen werden, wenn es gelang, daraus durch Reduction zum Chinaldin selbst zu gelangen. Zu diesem Behufe bedienen wir uns der Methode, die Baeyer¹⁾ zur Ueberführung des Dichlorchinolins in Chinolin mit Erfolg benutzt hatte.

3 g Chlorchinaldin wurden mit 70 g Eisessig, der mit Jodwasserstoff gesättigt war, im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden lang auf 250–270° erhitzt. Die erhaltene braune Flüssigkeit wurde zur Entfernung des freien Jods mit schwefliger Säure behandelt und dann mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das hierdurch ausgeschiedene Oel konnte durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht gereinigt werden. Nachdem es mit Aether ausgeschüttelt und über Kali getrocknet worden war, ging es zwischen 239–241° vollständig unzersetzt über. Die Identität der so erhaltenen, farblosen, chinolinähnlich riechenden Base mit Chinaldin wurde durch die Untersuchung der daraus darstellbaren Platin- und Jodmethylverbindung constatirt.

Das Chloroplatinat scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zu dem in Wasser leicht löslichen Chlorhydrat der Base in orangefarbenen Nadeln ab. Es krystallisirt aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung beim Erkalten in langen, orangerothern Prismen. Das im Vacuum getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser.

Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$	
Pt 28.33	28.27 pCt.

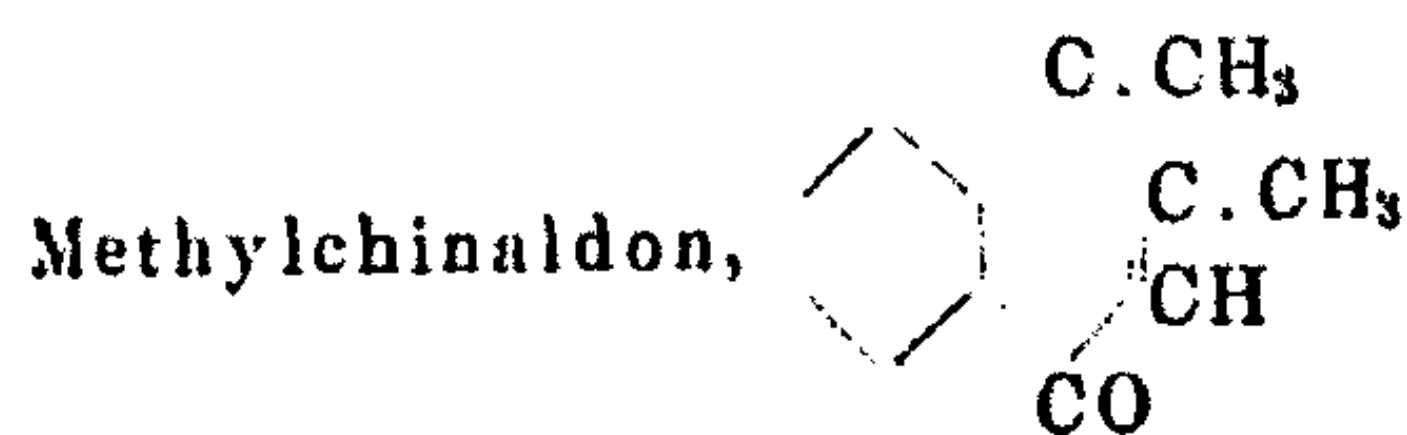
Das Jodmethylat des Chinaldins zeichnet sich nach Döbner und Miller²⁾ durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Das aus unserer Base durch Erhitzen mit Jodmethyl gewonnene Präparat zeigte alle Eigenschaften von Chinaldinjodmethylat. Es ist in Wasser

¹⁾ Diese Berichte XII, 1320.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2468.

auch in der Kälte leicht löslich, unlöslich in Aether und krystallisiert aus heissem Alkohol beim Erkalten in citronengelben, langen Nadeln, die bei 195° ohne Zersetzung schmelzen.

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_9NCH_3J$		
H	4.21	4.47 pCt.
C	46.31	46.22 »



Lieben und Haitinger haben constatirt, dass das von ihnen aus γ -Chlorpyridin und Natriummethylat erhaltene Methoxypyridin durch blosses Erhitzen sich in das isomere Methylpyridon umwandelt, welches sie auch aus Jodmethyl und Pyridon darstellen konnten.

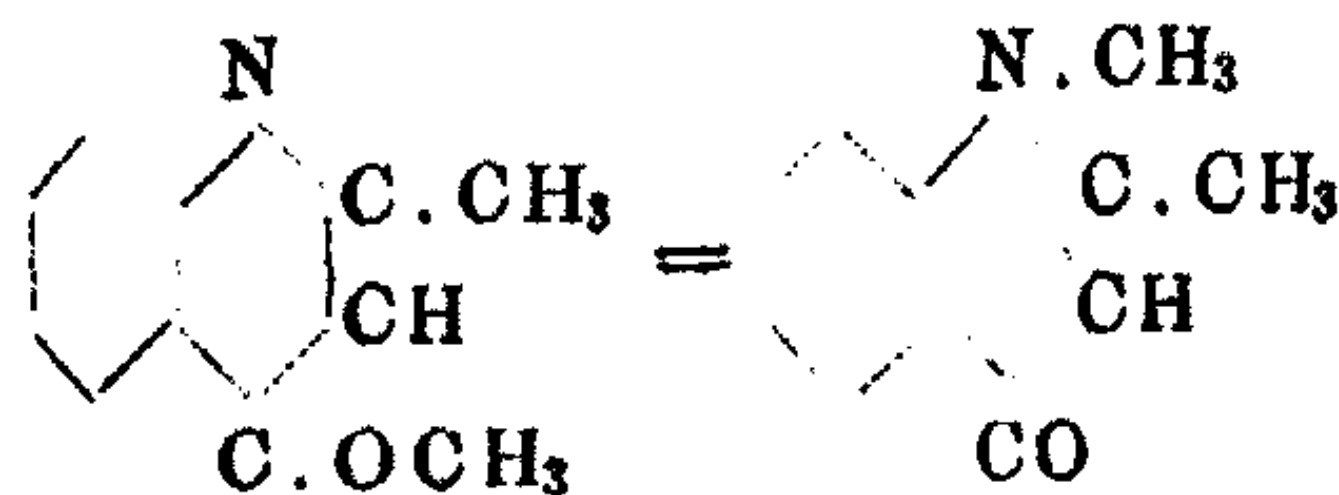
Ein dem Methylpyridon entsprechendes Methyllepido wurde von Knorr auf drei verschiedenen Wegen gewonnen:

1. Durch Umlagerung des isomeren aus Kaliummethylat und Chlorlepidin erhaltenen Methoxylepidins.
2. Durch Behandlung des Oxylepidins mit Jodmethyl und Kali.
3. Durch Condensation von Methylanilin und Acetessigester.

Aus der letzten Bildungsweise ergibt sich unzweifelhaft, dass in dem Methyllepido eine Methylgruppe am Stickstoff gebunden ist. Ein analog constituirtes Methyloxychinaldin, das wir als Methyl- γ -Chinaldon bezeichnen wollen, suchten wir auf ähnlichen Wegen zu bekommen.

a) Darstellung von Methyl- γ -Chinaldon aus Methoxychinaldin.

Nach den eben erwähnten Thatsachen war zu erwarten, dass das γ -Methoxychinaldin im Sinne folgender Gleichung:



umgewandelt werden dürfte.

Diese Reaction verläuft äusserst glatt, wenn Methoxychinaldin im zugeschmolzenen Rohre nur kurze Zeit auf 315° erhitzt wird. Das erhaltene Product ist in Aether schwer löslich und kann dadurch von Spuren noch unveränderten Methoxychinaldins leicht befreit werden. Aus siedendem Benzol scheidet sich das Methylchinaldon in weissen

nadelförmigen Krystallen ab, die bei 156° erweichen und bei 160° schmelzen.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO$		Gefunden
H	6.35	6.28 pCt.
C	76.30	76.17 >

Das Methylchinaldon schmeckt nicht kühlend, sondern rein bitter. — In Wasser ist es leicht löslich, ebenso in Alkohol und siedendem Benzol.

Die wässrige Lösung reagirt neutral und färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv rothgelb. Die wässrige Lösung des gut krystallisirenden Chlorhydrates giebt mit Quecksilberchlorid einen dicken, flockigen Niederschlag. Dieser löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen verfilzten Nadelchen, die bei 187° schmelzen. Die in gleicher Weise dargestellte Quecksilberverbindung des Methoxychinaldins schmilzt bei 232°.

Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung des Methylchinaldons auf Zusatz von Platinchlorid als blassgelber Niederschlag aus. Derselbe lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 240°.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.76	25.74 pCt.

b) Darstellung von Methylchinaldon aus Oxychinaldin.

Erhitzt man Oxychinaldin mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenem Rohre 2—3 Stunden auf 120°, so erhält man aus der Reaktionsmasse ein krystallinisches Jodmethyladditionsproduct. Dieses liefert nach der Behandlung mit Wasser und Silberoxyd das Methylchinaldon mit allen seinen oben erwähnten charakteristischen Eigenschaften.

Condensation des Chlorchinaldins.

Während reines und vollkommen getrocknetes Chlorchinaldin bei 269—270° unverändert destillirt, erleidet es im feuchten oder etwas unreinen Zustande beim Erhitzen eine eigenthümliche Veränderung. Beim Versuche dasselbe im feuchten Zustande zu destilliren, tritt eine heftige Reaction ein und die vorher farblose Flüssigkeit verwandelt sich plötzlich in eine blauviolette Masse, die keine Spur Chlorchinaldin mehr enthält. Ihre Zusammensetzung entspricht scheinbar der des Chlorchinaldins.

Ber. für $C_{10}H_8NCl$		Gefunden
H	4.51	4.86 pCt.
C	67.65	67.26 >
N	7.90	8.07 >

Dieses violettblaue glänzende Umwandlungsproduct löst sich nicht in Aether, dagegen leicht in Weingeist und Wasser mit intensiv violett-blauer Farbe, deren Nuance durch Zusatz von Salzsäure etwas blauer wird. Wir konnten uns leicht überzeugen, dass wir es mit dem Chlorhydrat einer Farbbase zu thun hatten. Die wässrige Lösung einer genau abgewogenen Quantität des reinen Productes versetzten wir mit chlorfreier Natronlauge und erhielten dadurch einen schwach röthlich gefärbten Niederschlag. In der hiervon abfiltrirten, farblosen Lösung ermittelten wir nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Zusatz von Silbernitrat den Chlorgehalt.

Wir fanden 13.63 pCt. Chlor, während sich für die Formel $C_{10}H_8NCl$ 19.94 pCt. Chlor berechnen.

Danach schien es uns wahrscheinlich, dass bei der Condensation des Chlorchinaldins drei Moleküle derselben unter Bildung des salzsauren Salzes einer chlorhaltigen Base zusammentreten.

Bei der Annahme der Formel $C_{30}H_{22}N_3Cl \cdot 2HCl$ mussten nach obigem Verfahren 13.30 pCt. Chlor gefunden werden, womit unsere Analyse hinreichend genau übereinstimmt.

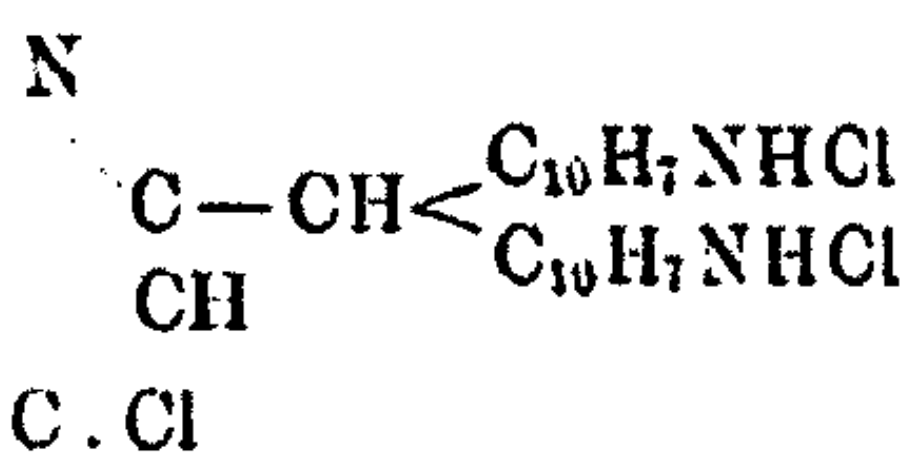
Die aus der salzsauren Lösung durch Natronlauge abgeschiedene chlorhaltige Farbbase ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt ist nicht ganz scharf. Die Substanz bräunt sich bei 210° und ist bei 220° vollständig geschmolzen.

Die Analyse stimmte zur erwarteten Formel:

	Ber. für $C_{30}H_{22}N_3Cl$	Gefunden
H	4.79	4.87 pCt.
C	78.37	78.49 »
N	9.14	9.23 »
Cl	7.70	7.39 »

Verdünnte Säuren lösen die Base leicht auf und geben damit intensiv blaugefärbte Salze.

Hinsichtlich der Constitution dieses Körpers konnten wir bisher keine sichere Entscheidung treffen. Die Thatsache, dass in dem Chinaldin die Wasserstoffatome der Methylgruppe leicht substituirt werden können, spricht einigermaassen für die Formel:



Dagegen aber lässt sich der Einwand erheben, dass nach den Untersuchungen von Haitinger und Lieben das γ -Chlorpyridin beim Erhitzen eine ähnliche Condensation erleidet. Das aus Chlorpyridin erhaltene Product ist allerdings bisher keinem genaueren Studium unterzogen worden.

Weitere Untersuchungen über Oxychinaldine und deren Derivate sind im Gange und wird in Bälde Bericht hierüber erstattet werden.

Zum Schlusse dieser Abhandlung wollen wir noch der Uebersichtlichkeit halber die von Knorr und von uns aus Acetessigester und Anilin auf verschiedenem Wege dargestellten isomeren Verbindungen in nachfolgender Tabelle zusammenfassen.

1.	Oxylepidin. Schmp. 222°.	Oxychinaldin. Schmp. 231°.
	Das Hydrochlorat desselben zersetzt sich mit Wasser und beim Erhitzen auf 100°.	Das Hydrochlorat desselben ist in Wasser löslich und verändert sich nicht beim Erhitzen auf 100°.
	Das Chloroplatinat enthält ein Molekül Krystallwasser.	Das Chloroplatinat ist krystallwasserfrei.
2.	Chlorlepidin, Schmp. 59°, Sdp. 296°.	Chlorchinaldin, Schmp. 43°, Sdp. 271°.
3.	Methoxylepidin flüssig, Sdp. 275°.	Methoxychinaldin, Schmp. 82°, Siedepunkt 296°.
4.	Phenylamidolepidin, Schmp. 130°.	Phenylamidochinaldin, Schmp. 150°.
5.	Methylepidin, Schmp. 130°.	Methylehinaldon, Schmp. 160°.
6.	Durch Reduction entsteht aus Oxylepidin Cincholepidin.	Durch Reduction von Chlorchinaldin entsteht Chinaldin.

204. C. Liebermann und O. Bergami: Ueber Coccerylalkohol und Coccerinsäure.

(Eingegangen am 29. März.)

Unter dem Namen Coccerin hat der Eine¹⁾ von uns vor etwa zwei Jahren eine hübsch krystallisirende Wachsart beschrieben, welche ein constantes und charakteristisches Ausschwitzungsproduct der Cochenillethierchen darstellt. Dieses Wachs war damals auch in seine beiden Bestandtheile, Coccerylalkohol $C_{30}H_{62}O_2$, und Coccerinsäure $C_{31}H_{62}O_3$, deren esterartige Verbindung dasselbe darstellt, zerlegt worden. Die eigenthümlichen Formeln, welche den Analysen nach letzteren beiden Verbindungen zuertheilt werden mussten, und welche sie von den meisten sonstigen Wachsbestandtheilen abweichend constituirt erscheinen lassen, machten die weitere Untersuchung dieser Verbindungen trotz der Schwierigkeiten, welche die Beschaffung grösserer Mengen Ausgangsmaterials bietet, wünschenswerth.

¹⁾ Diese Berichte XVIII. 1975.

Für die vorliegenden Versuche standen etwa 500 g reinen Coccerins zur Verfügung, welche wir uns durch mehrmalige Extraction von circa 1 Ctr. Cochenille mit siedendem Benzol und unter Anwendung eines grösseren kupfernen continuirlichen Extractionsapparates dargestellt hatten.

Die mit auf's Sorgfältigste gereinigten Proben der Verbindungen wiederholten Analysen stimmten scharf, sogar besser als die früheren, mit den früher berechneten Formeln überein.

Vor allen Dingen kam es uns darauf an, den Coccerylalkohol näher zu charakterisiren. Namentlich suchten wir ihn in Säureester überzuführen. Mit den Säurechloriden oder Bromiden gelangten wir jedoch nicht zum Ziel, weil dieselben immer neben Säureestern des Coccerylalkohols äusserst schwer entfernbare chlor- oder bromhaltige Beimischungen lieferten; doch gelang die Esterificirung und Reindarstellung schliesslich bei Anwendung der Säureanhydride.

Essigsäurecoccerylester, $C_{30}H_{60}(O.C_2H_3O)_2$.

2 Theile Coccerylalkohol wurden mit 1 Theil Essigsäureanhydrid auf 170° 2 Stunden lang im Rohr erhitzt. Nach dem Oeffnen wurde der Rohrinhalt mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, um überschüssiges Essigsäureanhydrid zu entfernen.

Die alkalische Lösung, in der die Acetylverbindung des Coccerylalkohols ungelöst und fein vertheilt war, wurde nach völligem Erkalten ein bis zweimal mit Aether ausgeschüttelt, wobei sämmtlicher Essigsäureester, meist schon beim ersten Ausschütteln, leicht in den Aether überging. Etwa noch vorhandener Coccerylalkohol bleibt, da er im Aether sehr schwer löslich ist, bei der wässrigen Flüssigkeit zurück. Die gut abgehobene und durch ein trockenes Filter filtrirte ätherische Lösung lieferte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine bei gelinder Wärme geschmolzene, beim Erkalten fest werdende farblose Masse. Die weitere Reinigung beruht darauf, dass der Essigsäurecoccerylester in Aether sehr leicht, in Aceton dagegen sehr schwer löslich ist, und eine concentrirte ätherische Lösung des Esters diesen daher auf Acetonzusatz krystallisirt und fast vollständig abscheidet.

Zweckmässig wird diese Operation mehrmals wiederholt. Man erhält den Essigsäurecoccerylester alsdann in Form schneeweisser, bei $48-50^{\circ}$ constant schmelzender Krystallflocken, welche bei 115° getrocknet ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{34}H_{60}O_4$
C	75.67	75.84 pCt.
H	12.49	12.27 „

In Folge der Schwerlöslichkeit des Coccerylalkohols lässt sich eine quantitative Bestimmung des im Essigsäurecoccerylester enthaltenen Coccerylalkohols leicht durch Verseifen ausführen.

Zur Verseifung wurde eine genau gewogene Menge des Esters mit mässig starkem überschüssigem alkoholischem Kali im Kölbchen am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Das Product wurde quantitativ in eine Schale gespült und unter öfterem Wasserzusatz der Alkohol auf dem Wasserbade vollkommen verjagt. Der ausgeschiedene Coccerylalkohol wurde auf ein gewogenes Filter filtrirt, bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und anfänglich bei 80° , schliesslich bei 120° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Es wurden

	Gefunden	Berechnet
Coccerylalkohol	78	83 pCt.

Im alkalischen Filtrat wurde durch Eindampfen zur Trockne und Erhitzen des trockenen Rückstandes mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure die Essigsäure qualitativ nachgewiesen.

In absolutem Aether ist der Essigsäurecoccerylester zerfliesslich, in warmem Alkohol oder Eisessig löst er sich leicht, krystallisirt aber beim Erkalten grösstentheils wieder aus. In Aceton ist er sehr wenig löslich.

Gegen verdünntes wässriges Alkali ist er auch beim Kochen vollkommen beständig, während alkoholisches Kali ihn beim Erwärmen sehr leicht verseift.

Benzoësäurecoccerylester, $C_{30}H_{60}(O.C_7H_5O)_2$.

Eine noch bessere Controlle und Bestätigung der Formel des Coccerylalkohols bot der Benzoësäurecoccerylester dar. Derselbe wurde durch zwei bis dreistündiges Erhitzen von 1 Theil Coccerylalkohol mit 2 Theilen Benzoësäureanhydrid im Rohr auf $210-220^{\circ}$ erhalten. Man kann ihn auch durch Erhitzen von Coccerylalkohol mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid bis zum Siedepunkt des letzteren darstellen. Für die Reindarstellung wurde durch Kochen des Rohrinhaltes mit verdünnter Natronlauge das überschüssige Benzoësäureanhydrid zerstört, nach dem Erkalten die alkalische Flüssigkeit sammt dem in ihr suspendirten Ester mit Aether ausgeschüttelt, letzterer gut abgehoben und verdunstet. Auch dieser Ester ist in Aether sehr leicht löslich und durch Aceton fällbar. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation wurde er in zur Analyse tauglichen, weissen Flocken erhalten, die bei $115-120^{\circ}$ getrocknet wurden:

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{60}(O.C_7H_5O)_2$
C	79.76	79.76 pCt.
H	10.94	10.57 „

Für die Zerlegung und quantitative Bestimmung der Spaltungsproducte mittelst alkoholischen Kalis wurde wie bei der Acetylverbindung verfahren, nur dass hier auch noch die Benzoësäure quantitativ bestimmt wurde.

Es wurden	Gefunden		Ber. für $C_{44}H_{70}O_4$
	I.	II.	
Coccerylalkohol	68.45	69.17	68.58 pCt.
Benzoësäure	36.45	37.62	37.46 „

Der Benzoësäurecoccerylester bleibt nach dem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt längere Zeit butterweich und wird erst nach mehrtägigem Stehen wieder vollkommen fest. Er schmilzt dann bei $60-62^\circ$. Er zeigt, obwohl im Allgemeinen schwerer löslich, ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Essigsäureester und dasselbe Verhalten gegen wässriges und gegen alkoholisches Kali, wie jener.

Das an den Estern des Coccerylalkohols erlangte Resultat ist als Stütze für die dem Coccerylalkohol beigelegte Formel nicht ohne Bedeutung. Einmal wird dadurch das Molecularverhältniss des Coccerylalkohols $C_{30}H_{52}O_2$ zu einbasischen Säureradikalen wie 1 : 2 fixirt. Dann aber sprechen auch die relativ hohen Schmelzpunkte der Acetylverbindung ($48-50^\circ$) und der Benzoylverbindung ($60-62^\circ$) des Coccerylalkohols gegen eine eventuelle Halbiring seiner Formel, da die Schmelzpunkte der entsprechenden Ester des Cetylalkohols, dessen Formel der halbirtten des Coccerylalkohols am nächsten kommt, weitaus niedriger, nämlich bei 22° resp. 30° , liegen.

Oxydation des Coccerylalkohols.

Ein besonders geeigneter Aufschluss über den Coccerylalkohol schien in der Durchführung der Oxydation desselben, namentlich durch Umwandlung in die zugehörige Säure zu liegen. Die zu dem Zweck von Hell¹⁾ in vielen Fällen bewährt gefundene und als allgemein anwendbar empfohlene Methode des Erhitzens mit Natronkalk auf 300° versagte aber in diesem Falle den Dienst gänzlich. Unter den dort vorgeschriebenen Bedingungen wurde nur eine relativ sehr kleine Menge Wasserstoff ($0.5-0.6$ pCt.) erhalten; auch war das im Natronkalk verbliebene feste Product ganz uneinheitlich und schwer zu reinigen, so dass der Versuch als aussichtslos aufgegeben werden musste.

Dagegen schien die Oxydation durch Chromsäure in Eisessig anfänglich recht gute Resultate zu liefern. Dies bestätigte sich auch schliesslich, nachdem man durch mehrfache verlustreiche Versuche erkannt hatte, dass dabei bestimmte und welche Mengen des Oxydationsmittels und der Concentration angewendet werden müssen.

Folgendes Verfahren bewährte sich am besten:

Je 5 g Coccerylalkohol wurden in 75 g Eisessig gelöst und der nahe bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit durch mässig schnelles Eintropfen eine Chromsäurelösung zugefügt, welche aus 5 g Chromsäure, in ganz wenig Wasser gelöst und mit 10 g Eisessig versetzt, bestand.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 223, 269.

Die Mischung wurde 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei nur eine ganz untergeordnete Entwicklung von Kohlensäure auftritt. Durch Eingiessen der Lösung in etwa ihr 10faches Volumen kalten Wassers wurden hierauf die wasserunlöslichen Reactionsproducte ausgefällt. Neben sehr wenig unverändertem Coccerylalkohol schied sich hierbei die gebildete Fettsäure in von Chromoxyd noch grünlich gefärbten krystallinischen Flocken aus. Nachdem durch Auswaschen die Hauptmenge der Essigsäure und des Chromoxydsalzes beseitigt war, wurde der grünliche Niederschlag in heisser verdünnter Kalilauge gelöst und der kochenden Lösung etwas Chromchloridlösung zugefügt, wodurch die vollständige Abscheidung des Chromoxyds ausserordentlich begünstigt wird. Beim Chromoxyd bleibt nur wenig unveränderter Coccerylalkohol zurück. Das alkalische Filtrat wird nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt, wobei die Säure in schneeweissen Flocken ausfällt.

Die Art der weiteren Reinigung der Säure ist nun zur Gewinnung richtiger Analysenzahlen von grösstem Belang. Ihre alkalische Lösung besitzt nämlich offenbar ein beträchtliches Vermögen, Coccerylalkohol und ähnliche Substanzen zu lösen oder so fein zu suspendiren, dass sie mit der Lösung durch das Filter gehen, so dass diese nun trübe erscheint. Die Säure wird daher zunächst in das unlösliche Kalksalz übergeführt, indem man sie in verdünntem, wässrigem Ammoniak löst, den Ammoniaküberschuss verjagt, filtrirt und das Filtrat mit Chlorcalciumlösung füllt. Das so gefüllte Kalksalz wird auf dem Wasserbade gut getrocknet und mit Ligroïn im Extractionsapparate kochend ausgezogen. Bei mangelhafter Oxydation geht in das Ligroïn mehr, bei gut geleiteter nur wenig über. Aus dem extrahirten Kalksalz wird durch kochende Salzsäure die Fettsäure frei gemacht.

Löst man letztere, nachdem sie gut ausgewaschen und getrocknet worden, in heissem Eisessig, so scheidet sich beim Erkalten eine hochschmelzende Säure in schneeweissen Krystallflocken aus, welche nicht völlig klar in Ammoniak oder Alkali löslich ist und also jedenfalls noch irgend eine indifferente Verunreinigung enthält. Letztere haftete der Säure so hartnäckig an, dass selbst die Ueberführung in das Kalksalz und dessen erneute Extraction mit Ligroïn, sowie weiteres Umkrystallisiren der Säure aus Eisessig sie nicht ganz beseitigten, die Lösung in Alkalien vielmehr auch dann noch schwach trübe blieb. Hinter die Natur dieser Substanz sind wir nicht ganz gekommen. Aus einigen Orientirungsanalysen, die von der Säure sowie ihrem Kalk- und Barytsalz ausgeführt wurden, glauben wir jedoch schliessen zu dürfen, dass dieser erste Anschuss ausser einer höheren, vielleicht der Coccerinsäure näher stehenden Säure und einem indifferenten Product, hauptsächlich die im Folgenden beschriebene Säure enthielt.

Pentadecylsäure, $C_{15}H_{30}O_2$.

Aus dem Filtrat dieses circa 30 pCt. vom angewendeten Coccerylalkohol betragenden schwer löslichen Anschusses wurde, nachdem der Eisessig auf dem Wasserbade verjagt war, eine zweite leichter lösliche und viel niedriger schmelzende Verbindung erhalten, die sich gleichfalls als eine Säure erwies. Sie wurde durch Ueberführen in ihr Kalksalz gereinigt. Beim Extrahiren des letzteren mit Ligroin ging in dieses Nichts über. Durch Salzsäure frei gemacht, löst sie sich völlig klar in Ammoniak und Alkalien auf. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin und Trocknen bei 115° ergab die Säure bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{30}O_2$
C	74.24	74.38 pCt.
H	12.34	12.39 "

Das Kalk- und Baryumsalz wurden aus der reinen Säure in der schon oben bei der Reinigung angegebenen Weise dargestellt. Die anfänglich schleimigen, beim Aufkochen körnig werdenden Niederschläge wurden abfiltrirt und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Kalk- und Barytreaction im Waschwasser ausgewaschen. Die Niederschläge wurden zuerst auf dem Wasserbade und dann bis zum constanten Gewicht bei 115° getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ca$
Ca	8.05	7.66 pCt.
		Ber. für $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ba$
Ba	22.07	22.13 pCt.

Der Schmelzpunkt dieser Pentadecylsäure liegt bei $59-60^\circ$. Sie ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol sehr leicht, schwerer in Ligroin löslich. Die Ausbeute an dieser Säure betrug ca. 40 pCt. des angewendeten Coccerylalkohols.

Oxydation der Coccerinsäure.

Die Oxydation der Coccerinsäure wurde unter denselben Verhältnissen wie beim Coccerylalkohol ausgeführt. Hierbei bleibt ein beträchtlicher Theil, etwa 40 pCt. der Coccerinsäure unverändert und wird bei der fraktionirten Krystallisation des Oxydationsproductes aus Eisessig als schwerstlöslicher und höchstschmelzender Theil alsbald fast rein gewonnen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man diese unveränderte Coccerinsäure vollkommen rein. Sie schmilzt bei $93-94^\circ$ und besitzt die früher angegebenen Eigenschaften.

Eine Analyse der bei 115° getrockneten Säure ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{31}H_{62}O_2$
C	77.06	77.18 pCt.
H	12.82	12.86 "

Die Kalkbestimmung im Kalksalz lieferte:

	Gefunden	Ber. für $(C_{31}H_{61}O_3)_2Ca$
Ca	4.36	3.99 pCt.

Der von der Coccerinsäure abfiltrirte Eisessig enthält eine leichter lösliche Säure in beträchtlicher Menge, ca. 40 pCt. der angewendeten Coccerinsäure, welche genau so gewonnen und gereinigt wurde, wie dies oben für die Pentadecylsäure angegeben ist. Sie zeigte auch alle Eigenschaften der aus Coccerylalkohol gewonnenen Pentadecylsäure bis auf eine geringe Erhöhung des Schmelzpunktes, der bei 62° gefunden wurde.

Eine Analyse der aus Ligroin umkrystallisirten und bei 115° getrockneten Säure ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{31}O_2$
C	74.24	74.38 pCt.
H	12.39	12.39 »

Das Kalksalz der Säure lieferte:

	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ca$
Ca	7.95	7.66 pCt.

Pentadecylsaures Baryum ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ba$
Ba	22.44	22.13 pCt.

Pentadecylsäuremethylester, $C_{15}H_{29}O_2 \cdot CH_3$, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Pentadecylsäure gewonnen. Das nach 24 stündigem Stehen ausgeschiedene Product wurde zuerst mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, das übrigens so gut wie Nichts aufnahm, dann 4 Mal aus Methylalkohol umkrystallisirt, da der hohe Schmelzpunkt 66—68° sehr auffallend war. Die Verbindung war stickstoff- und chlorfrei und ergab bei der Analyse die erwarteten Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{31}O_2$
C	74.95	75.00
H	12.60	12.50

Durch Alkalien wurde die Verbindung anscheinend glatt in Methylalkohol und Pentadecylsäure, welche beide qualitativ bestätigt wurden, zerlegt.

Wesshalb dieser Methylester gegen jede Regel sogar noch einige Grade höher als die zugehörige Säure schmilzt, haben wir bisher nicht festzustellen vermocht.

Die Gewinnung des gleichen Oxydationsproducts aus dem Coccerylalkohol und der Coccerinsäure ist jedenfalls ein insofern interessantes Ergebniss, als sich daraus ein sehr naher Zusammenhang der beiden Verbindungen, welche im Coccerin esterartig vereinigt sind, in ähnlicher Weise ergibt, wie wir dies für den Wallrath und viele wachsartige Substanzen gewöhnt sind.

Von den bereits bekannten Pentadecylsäuren von Bouis, Krafft und Thörner ist, unter der allerdings noch unerwiesenen Voraussetzung, dass alle diese Säuren rein waren und die Schmelzpunkte, welche bei resp. 51°, 55° und 69—70° angegeben werden, richtig sind, die unsrige verschieden. Bei einer Druckverminderung auf 100 mm begann unsere Säure zwar wie die von Krafft bei 257° zu sieden, doch stieg der Siedepunkt während der Destillation nicht unbedeutend, so dass wir den genauen Siedepunkt noch nicht anzugeben vermögen.

Durch erneute Oxydation mit Chromsäure lässt sich unsere Pentadecylsäure noch weiter spalten, und beabsichtigen wir daher gelegentlich, diese Versuche fortzusetzen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

205. Friedrich Mayer: Ueber die Reductionsproducte des Trinitro- ψ -cumols.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Februar von Hrn. Liebermann.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich in diesen Berichten mitgeteilt, dass bei der Reduction von Trinitro- ψ -cumol durch Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung bei Siedetemperatur an Stelle des von Fittig und Laubinger²⁾ beobachteten Nitro- ψ -cumidins eine wohlcharakterisirte schwefelhaltige Säure entsteht, welcher (die Zusammensetzung $C_9H_{12}N_2SO_5$ zukommt, deren Constitution jedoch noch zu ermitteln blieb. Diese Untersuchung habe ich fortgeführt und erlaube mir, in Folgendem über dieselbe zu berichten.

Die Hoffnung, durch das Studium der Salze zu einem genügenden Aufschluss über die Natur der Säure zu gelangen schlug insofern fehl, als die sehr leichtlöslichen, gelb gefärbten Salze der Alkalien und alkalischen Erden nur durch Eindampfen und dann als krümelige oder undeutlich krystallinische Massen erhalten werden konnten, die daher keine besondere Garantie für ihre Reinheit boten. Das Natriumsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_2SO_5 \cdot Na$
Na	7.10	8.15 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2312.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 157.

Das Baryumsalz:

	Gefunden		Ber. für $(C_9H_{11}N_2SO_5)_2Ba$
	I.	II.	
Ba	21.23	21.91	20.80 pCt.
	Gefunden		Ber. für $(C_9H_{11}N_2SO_5)_2Ca$
Ca	6.76		

Auch die Metallsalzniederschläge, welche aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes mit Lösungen von Blei, Kupfer, Eisen u. s. w. gefällt wurden, verriethen sich schon durch ihr Aussehen als nicht einheitliche Körper. Ein Aether der Säure konnte nicht erhalten werden.

Eine Charakterisirung der Säure $C_9H_{12}N_2SO_5$ als Carbonsäure oder Mercaptan gelang nicht, z. B. lieferte sie weder mit Bleisalzen noch mit Quecksilberoxyd die für die Mercaptane charakteristischen Verbindungen oder zeigte irgend welche Analogie mit dem von Willgerodt¹⁾ beschriebenen Dinitrothiophenol.

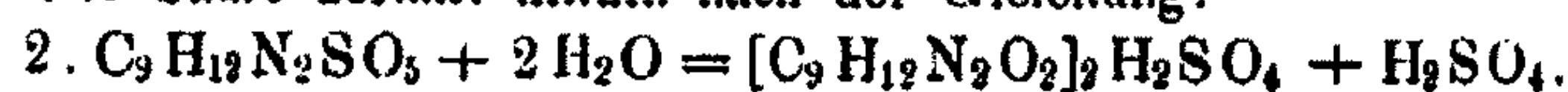
Die Natur der Säure gelang es indessen vermittelst ihrer Spaltungen festzustellen.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure unverändert auf, erwärmt man aber diese Lösung einige Zeit auf $140 - 150^\circ$, so wird die organische Säure zerlegt und liefert neben geringen Mengen harziger Producte in beträchtlicher Menge das Sulfat einer Base, welche sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem von Fittig und Laubinger beschriebenen Nitro- ψ -cumidin erwies. Nitro- ψ -cumidin bildet also eins der Spaltungsproducte der Säure $C_9H_{12}N_2SO_5$. Um zu entscheiden, in welcher Form sich der Schwefel aus der Säure $C_9H_{12}N_2SO_5$ abspaltete, wurde die Zerlegung darauf mit concentrirter Salzsäure vorgenommen. Bei Siedetemperatur im offenen Gefäß fand keine Einwirkung statt, aber nach zweistündigem Erhitzen im Rohr auf 180° war die Säure quantitativ in das schwerlösliche Nitro- ψ -cumidinsulfat und Schwefelsäure gespalten. Bei Anwendung sehr verdünnter Salzsäure fand schon bei mehrstündigem Kochen im offenen Gefäß eine allerdings weit langsamere und unvollständige Zersetzung in demselben Sinne statt. Bemerkenswerth ist, dass dieselbe Spaltung auch schon durch reines Wasser bei 180° und zwar vollständig stattfindet. Immer scheidet sich der gesammte Schwefel der Säure in Form von Schwefelsäure ab. Das erhaltene Nitro- ψ -cumidinsulfat sowie das durch Versetzen desselben mit Ammoniak gewonnene Nitro- ψ -cumidin wurden analysirt. Letzteres ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$
C	60.50	60.00 pCt.
H	6.82	6.67 >

¹⁾ Berichte der Freiburger Naturforscher-Gesellschaft VIII, 285 oder auch diese Berichte XVIII, 352.

Die Säure zerfällt mithin nach der Gleichung:

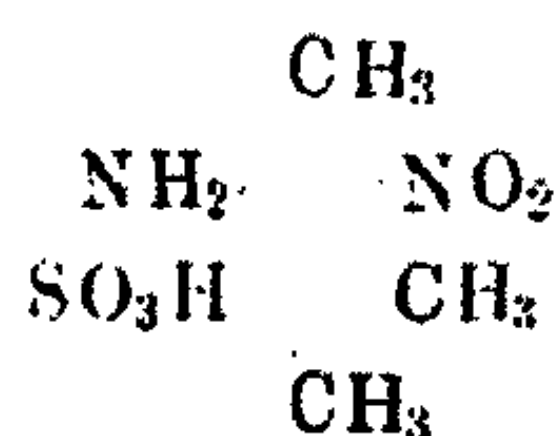


Die Reaction verläuft so glatt, dass der beste Weg für die Gewinnung des Nitro- ψ -cumidins der Durchgang durch die schwefelhaltige Säure ist. Es ist selbstredend, dass man zu letzterem Zweck sogleich das bei der Reduction des Trinitro- ψ -cumidins entstehende Ammoniumsalz verwendet.

Aus diesen Reactionen ergibt sich, dass die Säure $C_9H_{12}N_2SO_3$ als Nitro- ψ -Cumidinsulfonsäure zu bezeichnen ist. Um diese Natur der Säure weiter zu beweisen, erschien es wichtig, sie synthetisch aus Nitro- ψ -Cumidin und Schwefelsäure zu erzeugen. Die Behandlung dieser Base mit rauchender Schwefelsäure ergab ein negatives Resultat. Dagegen gelang es, nach dem von Limpricht ¹⁾ angegebenen Verfahren durch vierstündiges Erhitzen des Nitro- ψ -Cumidinsulfats mit Schwefelsäuremonochlorhydrin auf 165° eine Sulfonsäure zu erhalten. Diese erwies sich mit der in Rede stehenden Säure in jeder Hinsicht als identisch. Die Identität beider Säuren wurde durch ihr sehr charakteristisches Aufser, ihre geringe Löslichkeit in siedendem Wasser, die Fällung durch Salzsäure aus dieser Lösung in farblosen Krystallblättchen, die Fällbarkeit aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser, die Spaltung durch Wasser bei 180°, endlich den Zersetzungspunkt (240--260°) beim trocknen Erhitzen erwiesen. Die Analyse der synthetisch dargestellten Verbindung ergab die geforderten Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2SO_3$
C	41.96	41.54 pCt.
H	4.94	4.61 "

Die leichte Abspaltung des Schwefels in Form von Schwefelsäure aus der Nitro- ψ -Cumidinsulfonsäure schon durch längeres Kochen mit ganz verdünnter Salzsäure oder durch Erhitzen mit Wasser auf 180° lässt es nun zweifelhaft erscheinen, ob diese Verbindung als eigentliche Sulfonsäure angesehen werden kann. Allerdings ist es ja möglich, dass in dem bezüglich aller Wasserstoffe substituirten Benzolkerne



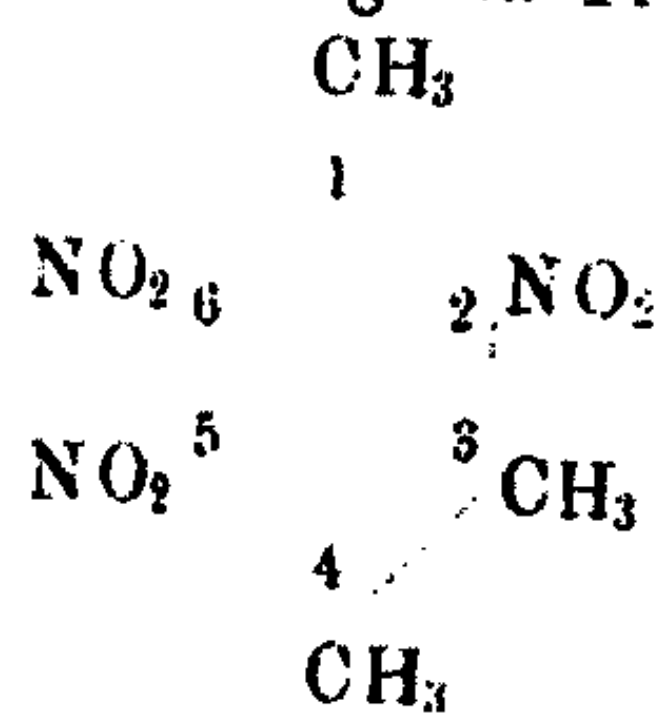
die Sulfurylgruppe wesentlich lockerer als gewöhnlich gebunden ist; immerhin ist es aber auch denkbar, dass die Sulfurylgruppe gar nicht im Benzolkerne, sondern in der Amidogruppe steht, sodass hier eine Nitro- ψ -Cumidinsulfaminsäure, $C_9H(CH_3)_3(NO_2)(NH.SO_3H)$, oder ein Glied jener eigenthümlichen Gruppe von Verbindungen vor-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2172.

läge, welche vor längerer Zeit zuerst von Piria¹⁾ und Hilkenkamp²⁾ und neuerdings von Spiegel³⁾ und Forsberg⁴⁾ aufgedeckt worden ist und auf deren anorganische Analoge die schönen Untersuchungen von Raschig⁵⁾ kürzlich von Neum die Aufmerksamkeit gelenkt haben. Die Synthese aus Nitro- ψ -Cumidin und Schwefelsäuremonochlorhydrin gestattet beide Formulierungen. Die Versuche, diese Frage zu entscheiden, habe ich bisher nicht beendet. In dieser Hinsicht wurde zunächst die Kalischmelze zu verwerthen gesucht, und es ist bemerkenswerth, dass hierbei der Schwefel wie bei den übrigen Sulfonsäuren sich als schweflige Säure abspaltete; ausschlaggebend gestaltete sich dieser Versuch jedoch deshalb nicht, weil die Schmelze unter Abspaltung von Ammoniak ein zur Zeit nicht fassbares Product lieferte. — Ebenso resultatlos verlief ein Versuch, welcher darauf ausging, durch Entfernung der Amidogruppe mittelst Diazotirung zu entscheiden, ob mit der Amidogruppe zugleich auch der Schwefelsäurerest abgespalten würde, wie es für eine Sulfaminsäure der Fall sein müsste, oder der Sulfurylrest in der Verbindung erhalten bliebe, wie es einer eigentlichen Sulfonsäure entsprechen würde. Auch hier konnte das Reactionsproduct bisher nicht in brauchbarer Form erlangt werden; doch werde ich die Versuche demnächst weiter fortsetzen.

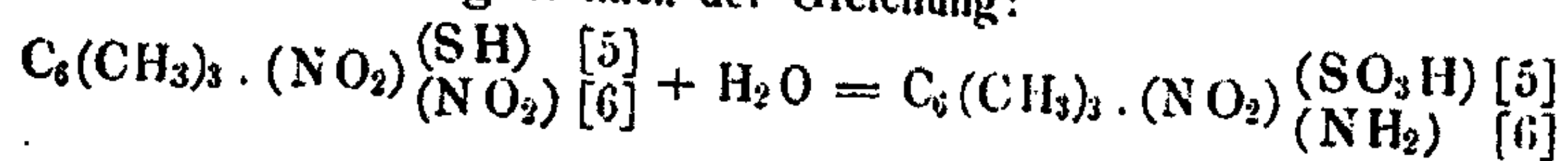
Dieser Punkt muss also weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Es bleibt nun noch übrig, die Entstehungsweise einer Nitro- ψ -Cumidinsulfonsäure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Trinitro- ψ -Cumol



zu erklären.

Höchst wahrscheinlich beruht der Vorgang darauf, dass zuerst die Nitrogruppe in 5 reducirt und durch den Schwefelwasserstoffrest SH ersetzt wird, dieser aber sofort von der zu ihm in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe (in 6) zu Sulfuryl oxydirt wird, während sie selbst in Amid übergeht nach der Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 78, 31.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 95, 86.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1479.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 107.

⁵⁾ Diese Berichte XX, 584.

Auch bei der Auffassung der Verbindung als Sulfaminsäure würde sich die Bildung in ganz ähnlicher Weise erklären lassen. Eine von der Nitrogruppe bei deren Reduction durch Schwefelwasserstoff bewirkte weitergehende Oxydation des Schwefels ist übrigens schon mehrfach beobachtet worden. So haben Arppe¹⁾ bei der Behandlung von Dinitrobenzol, Beilstein und Kuhlberg²⁾ bei der von Dinitrotoluol mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung die Entstehung von Ammoniumhyposulfit nachgewiesen.

Zur weiteren Kenntniss der Nitro- ψ -Cumidinsulfonsäure wurde noch eine Acetylverbindung derselben dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit ihrem 10—15fachen Gewicht Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht. Nach dem Verjagen des überschüssigen Essigsäureanhydrids wurde der Rückstand mit Wasser ausgezogen, mit Thierkohle gekocht und das Filtrat zur Trockne verdampft. Die so erhaltene

Acet-Nitro- ψ -Cumidinsulfonsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Durch Versetzen einer concentrirten alkoholischen Lösung mit absolutem Aether erhält man den Körper als weissen amorphen Niederschlag, der bis ca. 230° unter Zersetzung schmilzt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_2SO_5 \cdot C_2H_5O$
C	44.01	43.71 pCt.
H	5.33	4.63 „

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100—110° spaltet sich die Acetylgruppe ab, und auf Zusatz von Wasser fällt die Nitro- ψ -Cumidinsulfonsäure in ihren charakteristischen weissen Krystallblättchen aus. Bei stärkerem Erhitzen auf 140—150° geht die Zersetzung bis zur Bildung von Nitro- ψ -Cumidin.

Die oben in der Nitro- ψ -Cumidinsulfonsäure und dem Nitro- ψ -Cumidin angenommenen Stellungen der Nitro- zur Amidgruppe wie 2:6 sind bisher nicht mit Sicherheit bekannt gewesen. Die Ermittlung derselben ist mir dadurch geglückt, dass es mir gelang, erstlich in dem aus dem Nitro- ψ -Cumidin durch Reduction entstehenden ψ -Cumylendiamin $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$ die Stellung der beiden Amidogruppen zu einander festzustellen und ferner das durch Eliminirung der Amidogruppe aus dem Nitro- ψ -Cumidin entstehende Nitro- ψ -Cumol bezüglich seiner Stellung aufzuklären.



Zur Darstellung des Diamins wurde Nitro- ψ -Cumidin mit Zinn und Salzsäure reducirt. Beim Eindampfen der mit Schwefelwasser-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 96, 113.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 14.

stoff entzintten Lösung schied sich das salzsaure Salz in weissen Krystallblättchen ab. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wurde die Base durch starke Kalilauge krystallinisch gefällt. Sie löst sich mit Leichtigkeit in Benzol und scheidet sich daraus auf Zusatz von Ligoïn in derben, centimeterlangen Nadeln ab. Sie schmilzt bei 84° (das von Edler¹⁾ erhaltene *o-ψ*-Cumylendiamin bei 90°) und ergab

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₄ N ₂
N	18.28	18.67 pCt.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Diamins sofort, in der des salzsauren Salzes nach einiger Zeit eine intensiv dunkelrothe Färbung. Die Meta-Stellung der beiden Amidogruppen ergab sich mittelst der bekannten Farbenreactionen. Schon in äusserst verdünnter Lösung von Natriumnitrit erzeugt das salzsaure Salz dieser Base eine tiefe Gelbfärbung, durch Vermischen der concentrirten Lösungen entsteht ein brauner Niederschlag. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des *ψ*-Cumylendiamins gegen Diazoverbindungen, worin es vollkommen den bekannten *m*-Diaminen entspricht. In einer Lösung des salzsauren Salzes fällt nämlich Diazobenzolsulfosäure sofort das zugehörige Chrysoïdin. Ebenso verhält sich das Diamin dem salzsauren Nitrosodimethylanilin gegenüber als *m*-Diamin. Mit diesem giebt das essigsäure Salz der Base beim Erwärmen einen prachtvollen, dem Witt'schen Toluylenroth in seinen so charakteristischen Eigenschaften vollständig analogen Farbstoff.

Dasselbe *m-ψ*-Cumylendiamin entsteht auch direct bei der Reduction der Nitro-*ψ*-Cumidinsulfosäure mit Zinn und Salzsäure, indem hierbei die Sulfurylgruppe sich abspaltet. Einmal wurde jedoch bei der Reduction der Sulfosäure ein noch schwefelhaltiger Körper gewonnen, welcher aber später nicht wiedererlangt werden konnte.

Cumidin, C₆H₂(CH₃)₃(NH₂). Zum Zwecke der Eliminirung der Amidogruppe aus dem Nitro-*ψ*-Cumidin wurde die alkoholische Lösung des letzteren mit 2 Molekülen Schwefelsäure und Aethylnitrit, das nach der von O. N. Witt²⁾ beschriebenen Methode dargestellt war, behandelt. Die resultirende Flüssigkeit wurde nach Verjagung des meisten Alkohols in Wasser gegossen. Es schied sich ein schweres, gelbes Oel aus, das mit Aether extrahirt wurde. Diese Lösung wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb die Nitroverbindung als gelbes Oel. Dasselbe erstarrte in einer Kältemischung zu einer gelben Krystallmasse, welche nach dem Absaugen auf Porzellan bei 30° schmolz. Dies Nitrocumol wurde nach dem Verfahren von Anschütz³⁾ mit Zinnchlorür reducirt. Das Reactions-

¹⁾ Diese Berichte XVIII. 629.

²⁾ Diese Berichte XIX. 915.

³⁾ Diese Berichte XIX. 2161.

product bildete ein flüssiges ψ -Cumidin, das bei -15° noch nicht erstarrte und bei 236° (uncorr.) siedete. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig ging es in eine bei 186° schmelzende Acetylverbindung über, deren Analyse ergab:

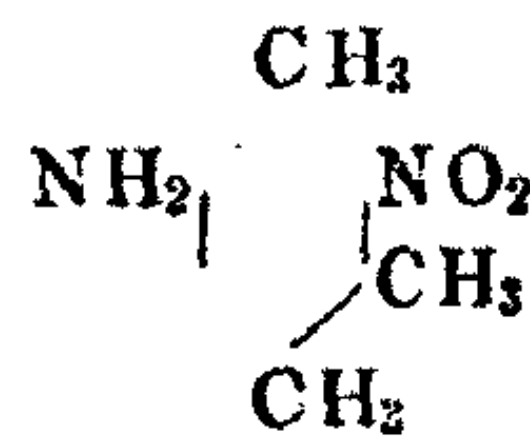
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}N \cdot C_2H_3O$
C	73.87	74.43 pCt.
H	8.24	8.52 "

Ein Vergleich mit den beiden bekannten ψ -Cumidinen $C_6H_2(\overset{1}{CH_3})_3 \cdot (\overset{2}{NH_2})$ und $C_6H_2 \cdot (\overset{1}{CH_3})_3 \cdot (\overset{2}{NH_2})$ zeigt, dass das auf obigem Wege erhaltene ψ -Cumidin von denselben verschieden und daher das dritte allein noch vom ψ -Cumol ableitbare ψ -Cumidin $C_6H_2 \cdot (\overset{1}{CH_3})_3 \cdot (\overset{2}{NH_2})$ ist.

$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ NH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ NH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ / \\ NH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$
Gew.: ψ -Cumidin.	Eddler's ¹⁾ ψ -Cumidin.	Flüssiges ψ -Cumidin.
Schmp. 62°	Schmp. 36°	Siedep. 236°
Acetylverb.		Acetylverb.
Schmp. 161°		Schmp. 186°

Das so erhaltene flüssige ψ -Cumidin ist höchst wahrscheinlich identisch mit dem von Noelting und Forel ²⁾ durch weitere Kernmethylierung von *o*-Xylidin $C_6H_3(\overset{2}{CH_3})_2 \cdot (\overset{1}{NH_2})$ erhaltene Cumidin, dessen Constitution bisher bezüglich der eingeführten Methylgruppe noch unbekannt war. Für ihr Cumidin geben nämlich Noelting und Forel an, dass es bei 240° siede und seine Acetylverbindung über 180° schmelze.

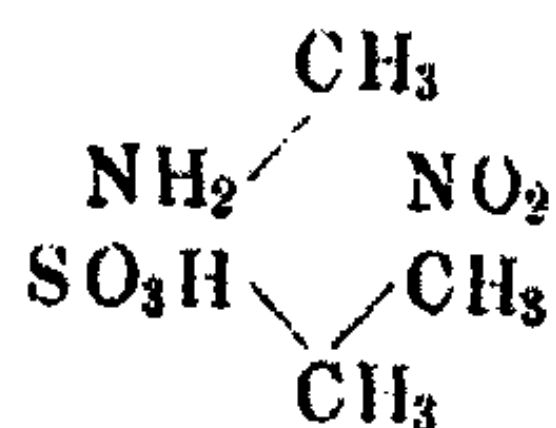
Durch die Untersuchung des aus dem Nitro- ψ -Cumidin erhaltenen ψ -Camylendiamins und des neuen ψ -Cumidins ist die Constitution des Nitro- ψ -Cumidins als



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 629.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2680.

und der Nitro- ψ -Cumidinsulfonsäure, vorausgesetzt dass dieselbe eine wahre Sulfosäure ist, als



bewiesen.

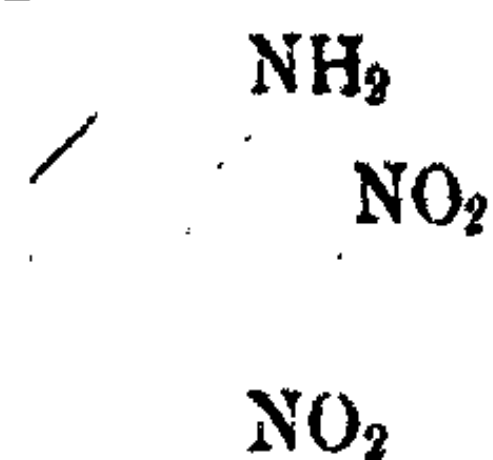
Organ. Laborat. der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

206. Carl Urban: Ueber m -($\alpha\beta'$)-Naphtylendiamin.

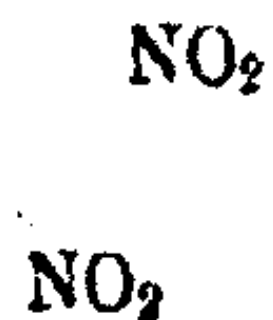
(Eingegangen am 29. März.)

Das von Liebermann und Hammerschlag¹⁾ dargestellte Dinitronaphtylamin enthält, wie diese Chemiker nachwiesen, alle drei Substituenten in einem Kern, die Amido- und eine der Nitrogruppen in α -, die andere Nitrogruppe in einer der β -Stellungen.

Worms²⁾ hat später durch eine im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung gezeigt, dass die letztere β -Stellung die der Amidogruppe benachbarte und demnach die ausführliche Formel des Dinitronaphtylamins folgende ist:



Das von Liebermann und Hammerschlag aus diesem Nitronaphtylamin durch Diazotirung erhaltene Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 144°) sollte demnach die beiden Nitrogruppen in der Meta-stellung enthalten:



Um diese Schlussfolgerung experimentell zu beweisen, habe ich das fragliche Dinitronaphtalin auf dem von Liebermann und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 272.

²⁾ Diese Berichte XV, 1813.

Hammerschlag angegebenen Wege dargestellt und es mit Zinn und Salzsäure reducirt. Das Zinndoppelsalz, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab beim Eindampfen ein salzsaures Salz, welches sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, gar nicht in Aether löslich ist. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2HCl \\ NH_2HCl \end{matrix}$
Cl	29.9	30.7 pCt.

Dass dieses Naphtylendiamin nun in der That die erwartete *m*-Verbindung ist, liesse sich aus dessen Reactionen gegen salpetrige Säure und gegen Diazolösungen leicht beweisen. Die Lösung des salzsauren Salzes färbt nämlich Salpetersäurehaltiges Wasser sofort tief gelb, und giebt ferner mit Diazosulfanilsäurelösung augenblicklich die charakteristische Färbung und den Niederschlag des zugehörigen Chrysoïdins.

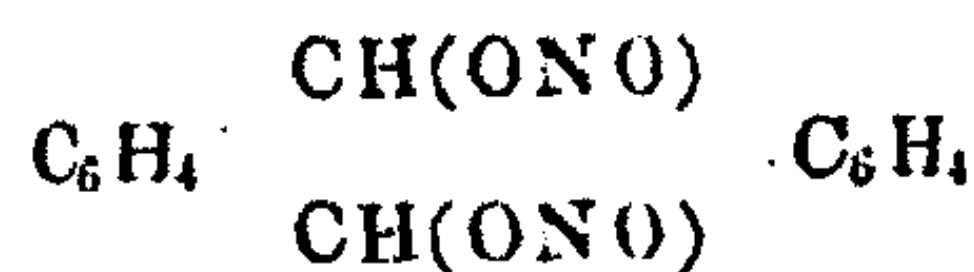
Durch Kochen des Naphtylendiamins mit Essigsäureanhydrid wurde dasselbe acetylirt. Die neue Verbindung ist in Benzol leicht löslich und krystallisirt daraus auf Zusatz von Ligroïn beim Verdunsten, obwohl schwierig, in farblosen durchsichtigen Prismen, welche bei 154—156° schmelzen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

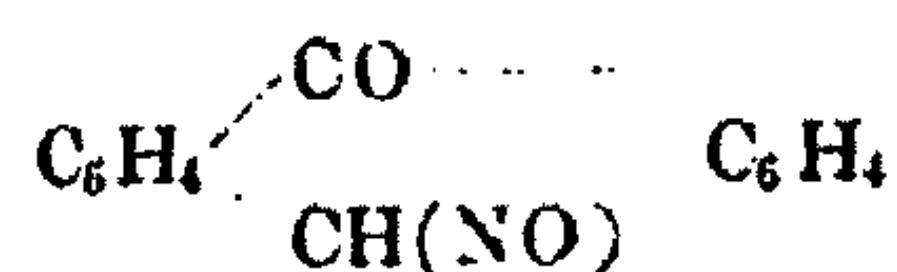
207. A. Gimbel: Ueber Nitrosoanthron.

(Eingegangen am 29. März.)

Unter dem Namen Nitrosoanthron haben Liebermann und Lindemann¹⁾ einen schön krystallisirenden Körper beschrieben, den sie aus dem gleichfalls von ihnen zuerst dargestellten Untersalpetersäure-Anthracen gewannen. Obwohl die genannten Chemiker aus ihren Untersuchungen für die beiden Verbindungen die Constitutionsformeln



und



¹⁾ Diese Berichte XIII, 1584.

ableiten, so schien es doch namentlich für das Nitrosoanthron wünschenswerth, neue Anhaltspunkte für die Constitutionsauffassung zu gewinnen, da auch ein in der Mittelgruppe (meso) nitrirtes Anthracen, mit welchem das Nitrosoanthron gleiche Zusammensetzung hat, immerhin von den gewohnten, abweichende Eigenschaften besitzen könnte. Namentlich sollte auch von Neuem versucht werden, vom Nitrosoanthron durch Reduction zu einem etwa zugehörigen Amidoanthracen zu gelangen.

Mit den verschiedenen Reductionsmitteln namentlich Jodwasserstoffsäure und Phosphor, salzsaurem Chromoxydul in Eisessiglösung u. A. wurden auch kleine Mengen einer Base erhalten, die in Salzsäure farblos löslich war und mit Ammoniak in eigelben Flocken ausfiel. Sie oxydirte sich aber stets unter Verlust ihrer basischen Eigenschaften und eines Theils ihres Stickstoffs so schnell an der Luft, dass eine genauere Erforschung bisher nicht möglich war.

Obwohl die folgenden Resultate nach der Richtung der weiteren Aufklärung der Constitution des Nitrosoanthrons ziemlich negativ blieben, wurden doch nebenbei einige Beobachtungen gemacht, welche zur Kenntniss des Nitrosoanthrons in der Kürze hier mitgetheilt sein mögen.

Nitrosoanthron reagirt in siedender alkoholischer Lösung weder gegen salzsaures Hydroxylamin noch gegen salzsaures Phenylhydrazin, sondern bleibt dabei unverändert.

Brom in Schwefelkohlenstoff greift Nitrosoanthron in der Kälte nicht an. Beim Erwärmen von gleichen Molekülen Nitrosoanthron und Brom in Schwefelkohlenstoff auf 75° im zugeschmolzenen Rohr wird das Nitrosoanthron verändert. Die Farbe des Broms verschwindet und beim Oeffnen des Rohrs entweicht salpetrige Säure und Stickoxyd, wie aus der tieferen Rothfärbung der Dämpfe an der Luft erkennbar ist. Aus dem Reactionsproduct liess sich leicht ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Product gewinnen, welches den Schmelzpunkt 221° hatte und keinen Stickstoff mehr enthielt, aber bromhaltig war. Die Analyse zeigt, dass die Verbindung reines Dibromanthracen ist:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₈ Br ₂
C	50.13	50.00 pCt.
H	2.95	2.38 „
Br	47.73	47.62 „
	100.81	100.00 pCt.

wie auch noch weiter dadurch bewiesen wurde, dass dasselbe bei der Oxydation mit Chromsäure glatt in Anthrachinon überging. Bemerkenswerth ist, dass sich bei der Bromirung keine Bromwasserstoffsäure bildet. Die Reaction verläuft wohl nach der Gleichung:



Das auftretende Stickoxyd dürfte einer secundären Reaction angehören.

Lässt man Brom direct ohne Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff auf trockenes Nitrosoanthronpulver wirken, so entsteht eine von Brom geröthete Masse, aus der sich nach dem Verjagen der Bromdämpfe in folgender Weise ein farbloses Product gewinnen lässt. Man zieht die Masse mit wenig kaltem Benzol aus, welches etwas unverändertes Nitrosoanthron, und gleichzeitig gebildetes Anthrachinon zurücklässt, und versetzt den Auszug mit Petroläther. Es fällt ein weisser Niederschlag in Flocken aus, welcher abfiltrirt und getrocknet behufs weiterer Reinigung noch in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit Alkohol herausgefällt werden kann. Das weisse Pulver stellt ein Gemisch mehrerer Additionsproducte von gebromten Anthracenen mit Brom dar.

Je nach den angewandten Brommengen erhält man aber verschiedene Producte. Sie sind weisse amorphe Pulver, welche gegen 260° erhitzt unter Entwicklung von Bromdämpfen schmelzen. Mit alkoholischem Kali behandelt liefern sie hochbromirte Anthracene.

Wie gegen Nitrosoanthron verhält sich überschüssiges Brom auch gegen trocknes Untersalpetersäureanthracen. Auch bei starkem Bromüberschuss vollzieht sich die Reaction langsam ohne besonders starke Wärmeentwicklung. Das auf dieselbe Weise gereinigte weisse Product ist dem schon beschriebenen in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Die Bromirung führte auch hier zu keinem einheitlichen Product, doch sei hier beiläufig eine Analyse eines derartigen Products angeführt, welche nahezu auf Tetrabromanthracentetrabromid stimmt:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6Br_4Br_4$
C	19.50	20.63 pCt.
H	1.25	0.74 >
Br	80.37	78.63 >

Es wurden aber auch Gemische erhalten, welche nur 70 pCt. Brom enthielten.

Besonders interessant ist die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Nitrosoanthron.

Beim Erhitzen des Nitrosoanthrons mit conc. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 260° entsteht das schon bekannte auch bei der Einwirkung von Brom auf Nitrosoanthron erhaltene Dibromanthracen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8Br_2$
Br	47.42	47.62 pCt.

Die Reaction dürfte etwa nach folgender Gleichung verlaufen:



Mit conc. Chlorwasserstoffsäure im Rohr auf 180° erhitzt, entsteht ein Gemisch von Mono- und Dichloranthracen:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{14}H_6Cl_2$	für $C_{14}H_9Cl$
Cl	23.18	22.76	28.75	16.70 pCt.
C	72.63	—	68.02	79.06 „
H	3.80	—	3.23	4.24 „
	99.61		100.00	100.00 pCt.

woraus sich ein Verhältniss von ca. 80 pCt. Dichloranthracen zu ca. 20 pCt. Monochloranthracen berechnet.

Das Gemisch der Chloranthracene giug durch Oxydation mit Chromsäure glatt in Anthrachinon über, enthielt also das gesammte Chlor in der Mesogruppe.

Der Stickstoff fand sich zum Theil als Ammoniak in der Chlor- und Bromwasserstoffsäure vor. Auch hier zeigen also Chlor- und Bromwasserstoffsäure die reducirenden Eigenschaften, welche bereits mehrfach für dieselben nachgewiesen worden sind.

Schliesslich wurde noch die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Nitrosoanthron in der Hoffnung studirt, dass sich eine Carbonsäure des Nitrosoanthrons bilden würde. Es entstand jedoch nur eine Spur einer in Alkali löslichen Substanz; dagegen giug beim Erhitzen mit 20procentiger Chlorkohlenoxydlösung in Benzol auf 160° das Nitrosoanthron in Dichloranthracen über.

Diese Versuche sprechen nicht gegen die bisher angenommene Constitution des Nitrosoanthrons, lassen sich aber auch noch mit anderen Constitutionsauffassungen vereinigen.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

208. J. Sutkowski: Ueber die Oxime des *p*-Xylochinons.

(Eingegangen am 29. März.)

Um zu einem Analogon des kürzlich von mir¹⁾ aus *p*-Amidothymol und Chloranil dargestellten Farbstoffs zu gelaugen, habe ich die entsprechende Verbindung des *p*-Xylochinons darzustellen versucht.

Für die Gewinnung des als Ausgangsmaterial erforderlichen *p*-Xylochinons benutzte ich die von Nölting und Baumann²⁾ angegebene vorzügliche Methode der Darstellung aus Pseudocumidin

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2314.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1150.

$C_6H_2(\overset{1,2,4}{CH_3})\overset{5}{NH_2}$ und Chromsäure. Die Ausbeute betrug ca. 48 pCt. des angewendeten Pseudocumidins.

Zur Darstellung von Xylochinomonoxim wurden je 10 g Xylochinons in 300 ccm 80procentigen Alkohols gelöst und mit 5 g salzsauren Hydroxylamins am Rückflusskühler 2 Stunden gekocht. Lässt man dann noch einige Stunden stehen, so scheidet sich etwas gleichzeitig gebildetes schwerlösliches Dioxim aus. Die davon abfiltrirte Lösung wird auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingedampft und erstarrt dann beim Erkalten zu einer gelben, krystallinischen Masse, welche aus fast reinem *p*-Xylochinomonoxim besteht. Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation kann durch Zusatz von Wasser noch etwas Monoxim gefällt werden. Die Ausbeute betrug ca. 75 pCt. Monoxim und 5 pCt. Dioxim.

p-Xylochinomonoxim, $C_6H_2(\overset{1,4}{CH_3})_2\overset{2}{O}.\overset{5}{NOH}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 168° , die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. In Alkali löst sich die Verbindung mit tieforangerother Farbe, Essigsäure fällt aus dieser Lösung die ursprüngliche Substanz in farblosen Flocken, die sich aber alsbald freiwillig in hübsche gelbe Nadeln verwandeln.

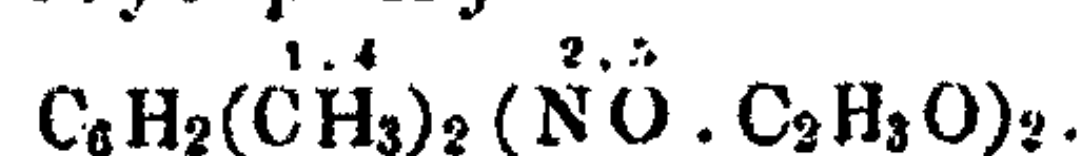
	Gefunden	Ber. für $C_8H_9NO_2$
N	9.42	9.27 pCt.

Für die Darstellung des *p*-Xylochinondioxims wurde ebenso unter Anwendung der doppelten Menge salzsauren Hydroxylamins verfahren. Das Dioxim scheidet sich nach einiger Zeit freiwillig aus. Die Ausbeute betrug 45 pCt. Dioxim und 45 pCt. Monoxim.

Xylochinondioxim, $C_6H_2(\overset{1,4}{CH_3})_2(\overset{2,5}{NOH})_2$. Das aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedene Rohproduct wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Die Substanz schmilzt bei circa 272° , ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich selbst in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$
N	16.08	16.86 pCt.

Diacetyl-*p*-Xylochinondioxim,



Das Dioxim lässt sich durch Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid leicht acetyliren. Die beim Erkalten der Lösung askrystallisirte Acetylverbindung wurde aus Eisessig umkrystallisirt, aus welchem sie in kleinen gelben Prismen ausschießt. Leichter krystallisirt sie aus Aceton. Sie schmilzt bei 170° . In

heissem Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich, unlöslich in verdünnten Alkalien. Beim Kochen löst sie sich in letzteren unter Abspaltung der Acetylgruppe, da nach Zusatz von Salzsäure Xylochinondioxim ausfällt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_4$
C	57.91	57.60 pCt.
H	5.88	5.60 »
N	11.66	11.20 »

Salzsaures-*p*-Amidoxylenol, $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_2\overset{2}{O}H \cdot \overset{5}{N}H_2HCl$.

Trägt man Xylochinonmonoxim in kleinen Portionen in ein Gemisch von Zinn und rauchender Salzsäure, so wird es leicht reducirt. Die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung wurde schnell auf ein kleines Volumen eingedampft. Die erkaltete Lösung erstarrte dann zu einem Brei von Krystallen des salzsauren Amidoxylenols. Dasselbe wurde zur Analyse aus wenig Wasser umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

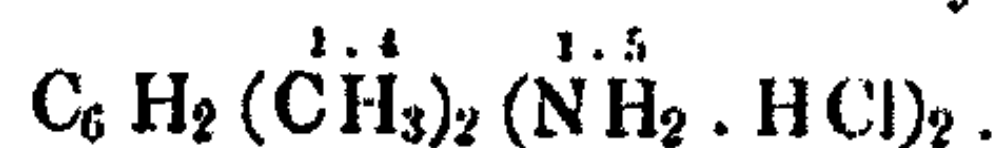
	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO \cdot HCl$
Cl	20.84	20.46 pCt.

Dieses Salz krystallisirt aus wässriger Lösung in kleinen Nadeln. Mit Chloranil in eisessigsaurer Lösung gekocht, giebt es eine prachtvoll blauviolette Färbung.

Die Base selbst fällt nach Zusatz von Ammoniak aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes. Aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint das Amidoxylenol in silberglänzenden Blättchen, die bei 242° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO$
N	10.54	10.21 pCt.

Salzsaures Diamidoxylol,



Das Dioxim reducirt sich mit Zinn und Salzsäure ziemlich schwierig. Die Reaction wurde wie beim Monoxim ausgeführt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte, stark eingedampfte Lösung des erhaltenen salzsauren Diamidoxylol erstarrte beim Erkalten zu, aus Wasser umkrystallisirbaren, weissen, glänzenden Blättchen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{14}N_2Cl_2$
Cl	33.73	33.97 pCt.

Das salzsaure Salz ist in Wasser und in heissem Alkohol löslich. Versetzt man die wässrige concentrirte Lösung mit Ammoniak, so färbt sich dieselbe erst grün, dann fällt die Base, das Diamidoxylol, aus. Sie krystallisirt in Blättchen, die bei 142° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}N_2$
N	21.25	20.59 pCt.

Wie oben erwähnt, bildet *p*-Amidoxylenol mit Chloranil einen ganz ähnlichen Farbstoff wie das *p*-Amidothymol. Zu seiner Darstellung verfährt man folgendermaassen:

Man löst 4 Theile *p*-Amidoxylenol in etwa 50 Theilen gelinde erwärmten Eisessigs und fügt eine concentrirte siedende Lösung von einem Theile Chloranil in Eisessig hinzu. Nach 24stündigem Stehen hat sich Tetrachlorhydrochinon ausgeschieden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Ausfällung des Farbstoffs mit viel Wasser versetzt. Zusatz von etwas Ammoniak beschleunigt die Fällung.

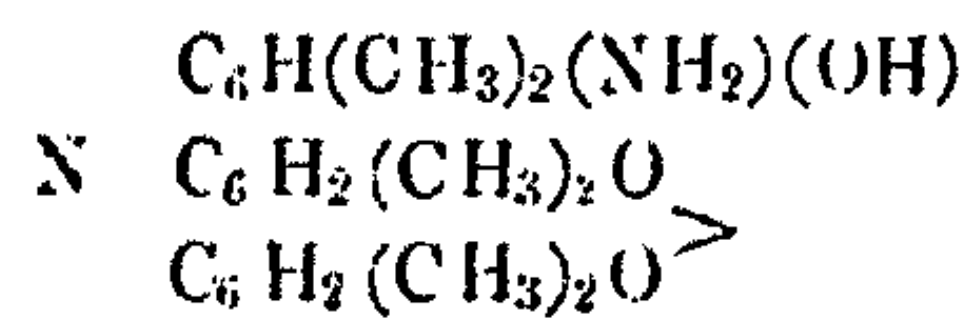
Der in Flocken ausgefallene und gut ausgewaschene Farbstoff wird im Vacuum getrocknet, dann mit absolutem Alkohol aufgenommen, die filtrirte Lösung mit ganz verdünnter Ammoniaklösung wieder gefällt und im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet.

Der so erhaltene Farbstoff ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton löslich. In Alkalien löst er sich mit rein blauer Farbe. Die schön grünblaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt nur eine allgemeine Verdunklung des rothen Theils des Spectrums.

Zur Bildung des Farbstoffs ist auffallend wenig Chloranil, etwa $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des angewendeten Amidoxylenols erforderlich. Mehr Chloranil schädigt die Reaction. Bei der Analyse des im Vacuum getrockneten Farbstoffes wurden folgende Zahlen erhalten, die zur Formel $C_{24}H_{26}N_2O_3$, welche der des Amidothymolfarbstoffs analog ist, führen.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_3$
C	73.40	73.84 pCt.
H	6.66	6.66 »
N	7.02	7.18 »

Dem Farbstoff kann man daher wohl, analog dem Amidothymolfarbstoff, folgende Constitution beilegen:



Entsprechend dieser Formel entwickelt der Farbstoff beim Kochen mit Chromsäurelösung grosse Mengen Xylochinon. Am besten löst man hierfür den Farbstoff in concentrirter Schwefelsäure, fällt ihn durch Wasser feinvertheilt aus, setzt der Mischung überschüssige Bichromatlösung zu und destillirt.

Die geringe Menge des zur Bildung des Farbstoffs erforderlichen Oxydationsmittels erklärt sich wohl zum Theil daraus, dass zuerst

nar das Leukoprodukt des Farbstoffs entsteht, welches sich erst mit Hilfe des Luftsauerstoffs zum Farbstoff oxydirt, sowie ferner auch daraus, dass immer nur ein Theil des Amidoxylenols (circa 30 pCt.) in den Farbstoff verwandelt wird.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

209. S. Weinreich: Ueber Mono- und Dioxytoluylsäuren.

(Eingegangen am 29. März.)

Für die Gewinnung der in der Ueberschrift genannten Verbindungen war der Wunsch maassgebend, neue Ausgangsmaterialien für die Synthese methylierter Oxyanthrachinone darzustellen.

Die Monooxytoluylsäure ist bereits von Fiesch¹⁾ aus Thiocumol erhalten worden. Ich ging vom *p*-Toluidin aus, das ich nach Sandmeyer²⁾ in *p*-Toluylsäurenitril überführte. Aus 50 g Toluidin wurden 35–40 g Nitril gewonnen, welches durch dreiviertelstündiges Erhitzen mit Schwefelsäure zu *p*-Toluylsäure verseift wurde. Die Ausbeute an Säure betrug ca. 60 pCt. des angewandten Toluidins. Zur Reinigung der Säure wird diese in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Zum Zweck des Sulfurirens wird sie mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure 10–12 Stunden auf 150–160° im Oelbade erhitzt. Bei höherer Temperatur geht der Process rascher, doch tritt leicht Verkohlung ein. Durch Uebersättigen mit Baryumcarbonat wurde die überschüssige Schwefelsäure abgestumpft und die Sulfosäure in ihr Baryumsalz übergeführt. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus dieser gereinigt werden. Das Kalisalz der Toluylsulfosäure wurde mit der vierfachen Menge Kalihydrat verschmolzen. Nach Beendigung des Schmelzprocesses und nach Ansäuern der wässerigen Lösung der Schmelze wird die gebildete Oxytoluylsäure mit Wasserdämpfen übergetrieben, wodurch sie auch von etwa entstandener Terephthalsäure getrennt wird. Die Säure sublimirt in schönen Nadeln, die schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether sind und sich wenig in Benzol und Petroläther lösen. Die Analyse der sublimirten bei 206–207° schmelzenden Säure:

¹⁾ Diese Berichte VI, 480.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2563.

	Gefunden	Ber. für $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$
C	63.53	63.13 pCt.
H	5.11	5.26 »

sowie die angegebenen Eigenschaften, zeigen, dass diese Säure Oxytoluylsäure und mit der von Flesch dargestellten identisch ist. Zu der Dioxytoluylsäure versuchte ich unter Einhaltung derselben Bedingungen zu gelangen, unter denen Barth und Senhofer¹⁾ die symmetrische Dioxybenzoësäure gewannen. Zu diesem Zwecke wurde Para-toluylsäure mit krystallisirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid in zugeschmolzenem Rohr auf 250° erhitzt. Der Druck im Rohr ist ziemlich stark und nach dem Oeffnen entweicht schweflige Säure. Das Reactionsproduct, welches eine dunkelrothe, dickflüssige Masse darstellt, wurde in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat gekocht. Das im wässerigen Filtrat befindliche Baryumsalz scheidet sich beim Concentriren der Lösung in Krystallen ab, die mehrmals aus Wasser umkrystallisirt wurden. Sie sind wasserhaltig und verlieren ihr Krystallwasser bei 120°.

	Gefunden	Ber. für $\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix} \end{pmatrix} \text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$
H ₂ O-Verlust	16.93	17.11 pCt.

in entwässertem Salze:

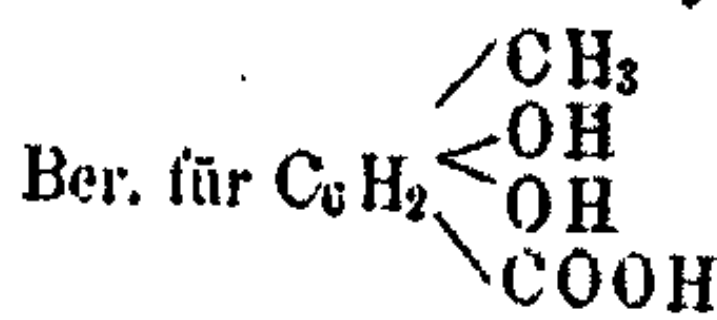
	Gefunden	Ber. für $\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix} \end{pmatrix} \text{Ba}$
Ba	31.80	31.44 pCt.

Das Salz ist demnach das saure Baryumsalz der Toluylsulfosäure. Für die Kalischmelze wurde das Baryumsalz in das Kalisalz übergeführt und dann mit der vierfachen Menge Kalihydrat verschmolzen. Die am Anfang des Schmelzens auftretende Rothfärbung geht zuerst in hellgelb über, zum Schluss der Reaction wird die Schmelze tief dunkelroth. Beim Ausschütteln der in Wasser gelösten und angesäuerten Schmelze mit Aether, gehen neben der Säure auch harzige Producte in den Aether über. Die Säure sublimirt bereits bei ziemlich niedriger Temperatur in farblosen Nadeln und kann in dieser Weise gereinigt werden. Da man hierbei aber zu grosse Verluste erleidet, so wurde die Säure in sehr wenig Alkohol gelöst und diese Lösung mit kochendem Toluol versetzt. Hierbei bleiben die harzigen Verunreinigungen ungelöst zurück, während die Säure in das Toluol überging und nach dem Verdampfen des Letzteren zurückbleibt. Dieses

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, S. 217.

Product ist noch immer etwas gelblich gefärbt, nach Umkrystallisiren desselben aus Petroläther erhält man die Substanz analysenrein:

Gefunden	Ber. für C_6H_2
C 57.37	56.84 pCt.
H 4.75	4.76 „



Der Schmelzpunkt der Dioxyparatoluylsäure liegt bei 175—176°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Toluol, Benzol, Petroläther.

Organisches Labor. der techn. Hochschule zu Berlin.

210. Wilh. Muthmann: Zur Frage der Silberoxydulverbindungen.

(Eingegangen am 18. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist in letzter Zeit mehrfach die Behauptung aufgestellt worden, dass die sogenannten Silberoxydulverbindungen nicht existiren und dass diejenigen Körper, welche Wöhler, von Bibra und Andere für Ag_2O hielten, nichts als Gemische von Oxydverbindungen und Metall waren. So wies Pillitz¹⁾ durch eine sehr sorgfältig ausgeführte Untersuchung nach, dass beim Behandeln von Silberoxydverbindungen mit Stannosaten, Antimoniten und Arseniten in der That nur ein solches Gemenge entsteht; auch Spencer B. Newbury²⁾ gelangte zu dem gleichen Resultate, als er versuchte, nach den von Cavallier, Witzlar und Wöhler angegebenen Methoden, Oxydulverbindungen zu erhalten. Dagegen behauptet v. d. Pforten³⁾, dass durch Reduction alkalischer Silberlösungen eine niedere Oxydationsstufe zu erhalten sei, doch sind nähere Angaben von dieser Seite noch abzuwarten.

Ich hatte nun Gelegenheit, einige Beobachtungen zu machen, welche zur Lösung dieser Frage beizutragen geeignet sind, und die ich im Folgenden mittheilen möchte.

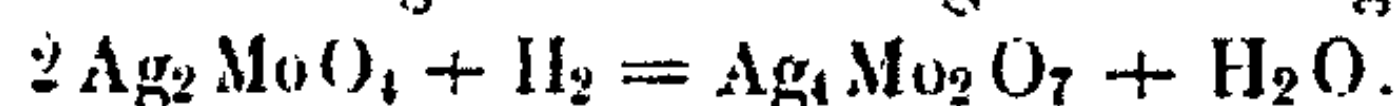
¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chemie 21, 27 und 496.

²⁾ Americ. chem. Journ. 8, 196.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1407.

Bekanntlich sprach zuerst Wöhler¹⁾ die Ansicht aus, dass das Silber derartige Verbindungen zu bilden vermöge, und zwar auf Grund der Thatsache, dass durch zweckmässige Reduction von citronensaurem Silberoxyd ein Product erhalten werden kann, welches sich mit rother Farbe in Wasser löst und mit Salzsäure einen seiner Zusammensetzung nach zwischen Silber und Chlorsilber stehenden Körper giebt. Später schien sich diese Ansicht vollauf zu bestätigen, als Rautenberg²⁾ aus wolframsaurem, molybdänsaurem und chromsaurem Silberoxyd krystallisirte Körper erhielt, deren Analyse gut auf die Formeln $Ag_4Mo_2O_7$ etc. stimmten. Es stand mir nun zufällig eine grössere Menge reines Silbermolybdat und -Wolframat zur Verfügung, und benutzte ich die Gelegenheit, die Reduction dieser Körper zu studiren. Das Resultat war der Nachweis, dass Rautenberg Gemische von Oxydsalz und Metall unter den Händen hatte, und gelangte ich zu dieser Ueberzeugung durch folgende Versuche und Betrachtungen.

Rautenberg verfuhr in der Weise, dass er Silbermolybdat in Ammoniak fast bis zur Sättigung eintrug, die Lösung auf 90° erwärmte und mehrere Stunden lang Wasserstoff einleitete. Er erhielt auf diese Weise schwarze, stark glänzende Octaëder, deren Analyse auf die Formel $Ag_4Mo_2O_7$ führte. Der Körper wurde durch Ammoniak zerlegt in metallisches Silber und Oxydsalz, das in Lösung ging; die Reduction müsste nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Beim Durchlesen der Rautenberg'schen Arbeit fiel es mir zunächst auf, dass derselbe versäumt hat, das Oxydsalz durch zeitweiligen Zusatz von Ammoniak in Lösung zu erhalten. Débray³⁾ hat nämlich nachgewiesen, dass sich das Silbermolybdat unverändert wieder abscheidet, wenn man seiner ammoniakalischen Lösung das Ammoniak allmählich entzieht, und zwar in Form von glänzenden, durchsichtigen Octaëdern; ich habe mich von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugt; die erhaltenen Krystalle, deren Analyse genau auf die Formel Ag_2MoO_4 führte, wurden bei einer im Laboratorium der mineralogischen Staatssammlung von mir angestellten Untersuchung als vollkommen einfachbrechend befunden und zeigten ausser den Octaëderflächen die des stumpfen Ikositetraëders 303.

Offenbar musste bei Rautenberg eine solche Abscheidung auch stattfinden, wenn er das durch längeres Erwärmen und Durchleiten von Wasserstoff ausgetriebene Ammoniak nicht wieder ersetzte; er konnte freilich nicht auf den Gedanken kommen, da die angeführte Beobachtung erst sieben Jahre später von Débray gemacht wurde.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 30, 3.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 114, 119.

³⁾ Compt. rend. 66, 735.

Schon dadurch war es wahrscheinlich gemacht, dass Rautenberg's Körper der Hauptsache nach aus unverändertem Oxydsalz bestand, das durch ausgeschiedenes, fein vertheiltes Metall schwarz gefärbt war; auch in der Krystallform stimmt derselbe mit dem normalen Silbermolybdat überein.

Die Versuche haben nun diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Zunächst wurden 15 g krystallisirtes, analysenreines Ag_2MoO_4 in Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit im Wasserbade auf 90° erwärmt und 5 Stunden lang Wasserstoff durchgeleitet. Es resultirte ein schwarzes, krystallinisches Pulver, in dem deutlich Octaëder zu erkennen waren; unter dem Mikroskop konnte man constatiren, dass eine mit schwarzen Partikelchen durchsetzte, durchsichtige Substanz vorlag. Wenn ein Tröpfchen Ammoniak zugesetzt wurde, so war deutlich wahrzunehmen, wie die durchsichtige Substanz in Lösung gieng und die schwarzen Theilchen, welche ursprünglich vorhanden waren, zurückblieben. Letztere bestanden aus reinem, metallischem Silber.

Der Versuch wurde noch zweimal wiederholt, jedoch in der Weise, dass alle halbe Stunde etwas Ammoniak zu der Flüssigkeit gesetzt wurde, um die Ausscheidung von Oxydsalz zu vermeiden. Es gelang mir auf diese Weise, ca. 0.2 g des wirklichen Reductionsproductes zu sammeln, das nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator analysirt wurde. Es enthielt keine Spar von Molybdän und bestand aus reinem metallischem Silber, gefunden 99.83 pCt. Ag.

Ganz dieselben Resultate ergaben die Versuche mit dem chromsauren und wolframsauren Salz, wie dies ja auch vorausszusehen war. In beiden Fällen entstand metallisches Silber, wenn genügend Ammoniak vorhanden war, um das Oxydsalz in Lösung zu erhalten, dagegen ein Gemisch von Metall und Oxydsalz, wenn beim Unterbrechen der Operation alles Ammoniak aus der Lösung vertrieben war.

Auffällig könnte es nur noch erscheinen, dass die Analysen Rautenberg's genau auf $\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$ resp. $\text{Ag}_4\text{W}_2\text{O}_7$ stimmen. Doch auch dies ist leicht zu erklären; bezüglich der procentischen Zusammensetzung unterscheidet sich das normale Molybdat Ag_2MoO_4 nur wenig von dem vermeintlichen $\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$. Letzteres hat einen etwas höheren Molybdän- und Silbergehalt; da nun Rautenberg's Körper eine geringe Menge Silber beigemischt enthielt, so ist es nicht zu verwundern, dass seine Analysen lediglich auf $\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$ stimmten. Es berechnen sich:

	Berechnet			Rautenberg fand	
	für Ag_2MoO_4	für $\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$			
Ag	57.47	58.70	59.66	58.81	58.69 pCt.
Mo	25.53	26.09	24.50	25.78	25.96 >

Genau dasselbe ist mit dem Wolframat der Fall, die berechneten Werthe und die Rautenberg'schen Resultate sind die folgenden:

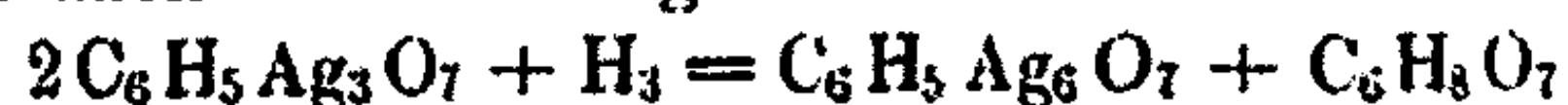
	Berechnet		Gefunden	
	für Ag_2WO_4	für $\text{Ag}_4\text{W}_2\text{O}_7$		
Ag	46.55	47.48	47.33	47.10 pCt.
W	39.66	40.35	38.94	39.73 >

Man sieht leicht, dass aus diesen Analysen kein Schluss auf die Anwesenheit eines Oxydsalzes gezogen werden kann, und dürfte also auch dieser Einwand gegen meine obige Behauptung wegfallen.

In zweiter Linie möchte ich noch einige Beobachtungen mittheilen, die ich betreffs der Reduction von Silbercitrat gemacht habe. Wöhler und v. Bibra erhitzen dieses Salz im Wasserstoffstrom auf 100° und hat ersterer¹⁾ durch Behandeln des Reductionsproductes mit Salzsäure Ag_2Cl , v. Bibra²⁾ dagegen Ag_3Cl_3 erhalten, während Newbury sich vergebens bemühte, zu einem Product von constanter Zusammensetzung zu gelangen. Dieser sprach daher die Vermuthung aus, dass die rothe Farbe der wässrigen Lösung jenes Reductionsproductes von fein vertheiltem Silbermetall herrührt. Meine Versuche über diesen Gegenstand sind nun die folgenden.

Beim Erhitzen von reinem, trockenem Silbercitrat auf 108° findet eine heftige Reaction statt; das Salz verwandelt sich unter beträchtlicher Volumvergrößerung in eine poröse, graue Masse, welche beim Reiben im Achatmörser Metallglanz annimmt und eine rothe Lösung nicht giebt. Es findet auf diese Weise sicher Reduction zu Metall statt und zwar unter Entwicklung von nach Essigsäure oder Ameisensäure riechenden Dämpfen. Erwärmt man im indifferenten Gase auf Wasserbadtemperatur, so tritt eine Veränderung, selbst nach sechsständigem Erhitzen, nicht ein.

Leitet man dagegen bei 100° Wasserstoff über das Citrat, so wird es allmählich reducirt, und stimmen die dabei von mir beobachteten Erscheinungen völlig mit den von Newbury angegebenen überein. Ich will noch hinzufügen, dass sich die von mir erhaltenen Producte beim Versuche, sie zu zerreiben, zuweilen in zähe Klumpen zusammenballten, dass also harzige Producte bei der Reduction sich zu bilden scheinen. Keineswegs kann also, wie Wöhler und v. Bibra meinten, der Process nach der Gleichung:



verlaufen; vielmehr wirkt auch die Citronensäure mit, was nicht zu verwundern ist, da dieselbe nach Figuiers Goldsalze reducirt und viele Oxysäuren in ähnlicher Weise reagiren; bekanntlich wird die Weinsäure zum Erzeugen von Silberspiegeln verwendet.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 12, 39.

Da immer wieder die rothe Farbe der Lösungen als Beweis angeführt wird, dass sie Silberoxydulverbindungen enthalten, und ohne diese Erscheinung wohl nie Jemand auf den Gedanken gekommen wäre, die Existenzfähigkeit solcher Verbindungen zu behaupten, so habe ich mein Bestreben namentlich darauf gerichtet, eine solche Lösung in möglichst concentrirtem Zustande und frei von Beimengungen zu erhalten, um zu constatiren, von welcher Substanz diese rothe Farbe denn eigentlich herrührt. Zu meiner Verwunderung gelang mir dies am besten, indem ich das obige Reductionsproduct mit Ammoniak behandelte; während alle übrigen vermeintlichen Silberoxydulsalze durch Ammoniak in Metall und Oxydsalz zerlegt werden, müsste nach dieser Beobachtung das Citrat grade die entgegengesetzte Eigenschaft haben. Die so erhaltene Flüssigkeit war vollkommen klar, intensiv roth gefärbt, fluorescirte schwach und zeigte folgende interessante Eigenschaften:

Der Zusatz einer Säure, sowie der irgend eines indifferenten Salzes, wie Kaliumnitrat, Natriumsulfat, Natriumacetat bringt die rothe Farbe momentan zum Verschwinden; es schlägt sich ein schwarzer Körper nieder, von dem einige Centigramme gesammelt werden konnten und der sich als metallisches Silber erwies. Setzte man die Salpeterlösung allmählich zu, so veränderte sich zuuächst die Farbe der Flüssigkeit; sie wurde gelblich, bekam dann einen Stich in's grüne und liess schliesslich unter vollständiger Entfärbung Metall fallen. Zuweilen erhielt ich auch von vornherein keine rothe, sondern eine grüne Lösung, es geschah dies besonders, wenn zu der Substanz wenig Ammoniakflüssigkeit zugesetzt und dann schnell mit Wasser verdünnt wurde. Die so erhaltene Lösung wird durch Zusatz von Salzen genau wie die rothe Lösung unter Abscheidung von metallischem Silber entfärbt; sie erscheint im durchfallenden Licht schön grasgrün und durchsichtig, im auffallenden violett und undurchsichtig. Ob dies eine Fluorescenerscheinung ist oder ob das beobachtete Grün die Körperfärbung, das Violett die Oberflächenfarbe des in der Flüssigkeit befindlichen Körpers repräsentirt, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen; doch scheint mir die letztere Annahme die wahrscheinlichere zu sein.

Beiden Lösungen wird durch Thierkohle die färbende Substanz entzogen. 50 ccm der rothen Flüssigkeit, die so concentrirt war, dass eine 1 cm dicke Schicht das Licht kaum noch durchliess, war schon nach einer halben Minute durch Schütteln mit in Salzsäure ausgewaschener, frisch geglüheter Thierkohle so weit entfärbt, dass sie nur noch schwach gelblich aussah, nach weiterem 2 Minuten langem Schütteln lief sie vollkommen farblos durch's Filter. Nun ist zwar mehrfach beobachtet worden, dass auch krystallisirende Substanzen durch Kohle

aus der Lösung entfernt werden. so wies G. A. König¹⁾ nach, dass die Entfärbung von Goldchloridlösung beim Schütteln mit Holzkohle nicht nur durch Reduction zu erklären ist, sondern dass das Salz auch als solches absorbiert wird; doch scheinen mir obige Versuche mit Sicherheit zu beweisen, dass es metallisches Silber ist, welches die rothe Farbe hervorruft. Indessen wurde die Erscheinung, welche immerhin grosses Interesse darbietet, noch weiter verfolgt und eine grössere Menge der rothen Flüssigkeit der Dialyse unterworfen.

Wie zu erwarten stand, ging von der färbenden Substanz keine Spur durch die Membran, wohl aber ziemlich bedeutende Mengen von Oxydsalz und Ammoniak. Der Versuch wurde 5 Tage lang fortgesetzt und das äussere Gefäss alle 24 Stunden neu mit Wasser beschickt; nach dieser Zeit diffundirte überhaupt nichts mehr durch das Pergamentpapier; im Dialysator hatte sich eine kleine Menge metallisches Silber abgesetzt, doch zeigte die zurückgebliebene Flüssigkeit nach dem Filtriren noch immer eine intensiv rothe Farbe und hatte dieselben Eigenschaften, wie die ursprüngliche, nur musste zur Ausfällung des Silbers eine grössere Quantität Salpeterlösung verwendet werden.

Ueberhaupt war diese von fremden Beimengungen befreite Flüssigkeit viel beständiger geworden, wenn man sich so ausdrücken darf; sie hatte, nachdem sie vier Monate lang in verschlossenem Gefäss an einem warmen Orte sich selbst überlassen worden war, kein metallisches Silber abgesetzt.

Dass ihre Farbe indessen von einem suspendirten, und nicht gelösten Körper herrührt, beweist noch der folgende Versuch: Die Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von Gummi arabicum versetzt und stark geschüttelt; die Farbe wurde zwar etwas dunkler, doch blieb die Flüssigkeit vollkommen klar und durchsichtig. Fällte man dann das Gummi arabicum mit Alkohol, so riss es das Silber mit nieder und nahm eine röthlich graue Farbe an; nach dem Absitzen war die überstehende Flüssigkeit gänzlich farblos. Wurde dann der Alkohol abgegossen und das Gummi arabicum wieder in Wasser gelöst, so entstand von neuem eine durchsichtige, rothe Solution von demselben Farbenton, wie ihn die Flüssigkeit vorher hatte. Bevor ich diesen Versuch anstellte, hatte ich mich natürlich überzeugt, dass Alkohol allein nichts fällt.

Auch beim Gefrieren der Flüssigkeit wird das darin enthaltene Silber in äusserst fein pulverigem Zustande abgeschieden. Es wurden ca. 350 ccm der Lösung 12 Stunden lang einer Temperatur von -12° ausgesetzt; nach dem Schmelzen des Eises resultirte eine Flüssigkeit, die keine Spur der rothen Farbe mehr zeigte und gänzlich schwarz

¹⁾ Chem. News 45. 215.

und undurchsichtig war. Bei Anwendung starker Vergrößerung konnte man unter dem Mikroskop wahrnehmen, dass sich das Silber in Form von ausserordentlich kleinen, unregelmässig gestalteten Partikelchen abgeschieden hatte; dieselben waren jedoch so fein, dass sich selbst nach achttägigem Stehen nur ein Theil der Substanz abgesetzt hatte. Jedoch geschah dies sofort, wenn Salpeterlösung hinzugefügt wurde, und zeigte eine mikroskopische Untersuchung des Niederschlages, dass die Silberpartikelchen sich zu viel grösseren, vollkommen kugelförmigen Gebilden aneinander gelagert hatten; wurde die Flüssigkeit mit Fliesspapier vom Objectglase entfernt und durch Wasser ersetzt, so zerfielen sie wieder in die feinen Körperchen. Es scheint mir dies die Thatsache zu erklären, dass beim Auswaschen die Niederschläge manchmal plötzlich aufgehen, durch's Filter zu gehen, wenn die Salze zum grössten Theil verdrängt sind, und dass sich viele Niederschläge, wie z. B. Baryumsulfat, so schwer vollkommen auswaschen lassen.

Das Gewicht des aus den 350 ccm Flüssigkeit abgeschiedenen Niederschlages betrug nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd 0.26 g; die Lösung war so stark gefärbt gewesen, dass eine 1 cm dicke Schicht kein Licht mehr durchliess. Die Substanz enthielt noch etwas spektralanalytisch nachweisbares Kaliumsalz, obwohl ich sie so lange ausgewaschen hatte, bis ein Theil mit dem Waschwasser durch's Filter gegangen war.

Der Körper wurde in Salpetersäure gelöst, und das Silber als Chlorsilber gefällt; es wurden gefunden 98.81 pCt. Silber der angewendeten Menge.

Es beweisen diese Versuche zur Evidenz, dass das metallische Silber in scheinbar gelöstem Zustande erhalten werden kann, und hängt mit dieser Thatsache auch die Beobachtung von O. Loew¹⁾ zusammen, dass sich das Silber aus ammoniakalischen Lösungen seiner Oxydsalze in einem eigenthümlichen molecularen Zustande abscheidet, wenn man sie mit Eiweissstoffen behandelt, und dass es in dieser Form den Flüssigkeiten, in denen es suspendirt ist, eine rothe oder grüne Farbe verleiht. Herr Dr. Loew hatte die Güte, mir seine Präparate zu zeigen, und habe ich mich überzeugt, dass die von ihm erhaltenen Producte Lösungen geben, welche mit den oben beschriebenen im Verhalten übereinstimmen.

Uebrigens ist das Silber nicht der einzige Körper, der diese Eigenschaft zeigt. Bei amorphen Körpern hat man sie schon länger beobachtet; ich erinnere nur an das Ferrihydroxyd. Ich selbst hatte Gelegenheit, etwas Analoges beim Molybdändioxydhydrat zu beobachten. Wenn man diese Substanz aus Tetrachlorid mit Ammoniak fällt und versucht, durch Decantiren auszuwaschen, so tritt ein Punkt ein, an

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2707.

dem sich die ganze Menge klar in Wasser löst; erneuerter Salmiakzusatz bewirkt dann wieder die Abscheidung des Hydroxydes. Auch das Selen bildet nach Schulze¹⁾ eine lösliche Modification; ich habe mich von der Richtigkeit der Schulze'schen Beobachtungen überzeugt und gefunden, dass die »Selenlösungen« in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den oben beschriebenen, Silber enthaltenden Flüssigkeiten zeigen.

Es dürfte verfrüht erscheinen, eine genügende Erklärung dieser eigenthümlichen Erscheinungen zu geben. W. Stein²⁾, der den sogenannten Goldpurpur für fein vertheiltes Metall hält, schreibt die abweichenden Eigenschaften dieser Modification von dem sogenannten »dichroitischen Gold«³⁾ einer geringeren Grösse der Moleküle zu und ist es nicht unmöglich, dass die von mir beobachteten verschiedenen Modificationen des Silbers verschiedenen molecularen Zuständen entsprechen. Uebrigens habe ich eine eingehende optische Untersuchung der beschriebenen Producte ins Auge gefasst und werde über die Resultate später berichten.

Was die Silberoxydulverbindungen anbelangt, so dürfte bis auf Weiteres jeder Grund wegfallen, die Existenz derselben noch zu behaupten. Vereinzelte Beobachtungen, die sich noch in der Literatur finden und die auf die Existenz von Körpern hinzudeuten schienen, in welchen ein Wasserstoffatom durch zwei Silberatome ersetzt ist, können theils nach den obigen Ausführungen leicht anders erklärt werden, theils beruhen sie auch auf irrthümlicher Bezeichnungsweise; so eine Notiz in den Jahresberichten⁴⁾, dass Isambert durch Einwirkung von Urandioxyd auf Silbernitrat Silberoxydul erhalten habe.

Die in obiger Abhandlung beschriebenen Experimentaluntersuchungen wurden zum Theil im Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften, zum Theil in dem der mineralogischen Staatssammlung hier ausgeführt.

München, März 1887.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 32, 390.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 6, 172.

³⁾ Ich möchte mir erlauben darauf aufmerksam zu machen, dass nach unserer heutigen Bezeichnungsweise dieser Ausdruck nicht zutreffend ist. Dichroismus nennt man die Eigenschaft der Körper, in verschiedenen Richtungen verschieden gefärbtes Licht durchzulassen, und kann also diese Bezeichnung keinesfalls auf Gold als optisch isotropen Körper angewandt werden. Richtiger wäre es, von Gold mit und ohne Oberflächenfarbe zu sprechen. In dem Stein'schen Sinne würden übrigens alle Metalle dichroitisch sein.

⁴⁾ Jahresberichte für 1875, 223.

211. U. Kreuzler: Ueber den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft.

(Eingegangen am 24. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren habe ich in einer an anderer Stelle erschienenen längeren Arbeit¹⁾, auf Grund sowohl eigener, in Poppelsdorf angestellter Versuche, als einer kritischen Sichtung des vorhandenen Beobachtungsmateriales, der Nachweis geführt, dass irgend erhebliche Schwankungen in dem Verhältniss der beiden Hauptconstituenten der Atmosphäre, wie solche mehrfach behauptet, ausnehmend selten sein dürften, — falls dergleichen überhaupt vorkommen.

Insbesondere hatte mich eine eingehende Prüfung des v. Jolly'schen Kupfereudiometers belehrt, dass die ganz abnorm wechselnden und gegen die sonstigen Durchschnittsergebnisse auffallend niedrigen Sauerstoffbefunde des genannten Forschers mit grösster Wahrscheinlichkeit auf eine Unterlassung vollkommenen Trocknens der Gase zurückgeführt werden müssen. Mit Einführung einer Wasserdampf absorbirenden Substanz in den Eudiometerraum selbst verschwanden die auch von mir anfänglich stets zu beobachtenden gröberen Differenzen und der Sauerstoffgehalt stellt sich von da ab sehr wesentlich höher, den Durchschnittsangaben Bunsen's, Regnault's u. A. völlig entsprechend.

Gegen eine fast gleichzeitig mit der meinigen erschienene Mittheilung Hempel's²⁾, welcher anfänglich v. Jolly's Zahlen in einigen Fällen bestätigt gefunden zu haben glaubte, hatte ich dasjenige Bedenken geäussert, welches gegen die Anwendung der Pyrogallussäure zu feinern gasanalytischen Zwecke fast von Beginn und nachher häufig genug wiederholt geltend gemacht worden ist.

Hr. Hempel, der meiner Arbeit eine sehr liebenswürdige Beurtheilung angedeihen liess, hatte inzwischen bei vielfach wiederholten Versuchen ähnlich abnorme Fälle gleichfalls nicht mehr beobachtet und war zu Zahlen gelangt, welche denjenigen Bunsen's und Regnault's etc., sowie den in Poppelsdorf ermittelten, so nahe wie nur möglich kommen³⁾. Ich habe daraus die Ueberzeugung gewonnen, dass die Pyrogallolmethode, in der Art wie Hr. Hempel sie gegenwärtig anwendet, wenn auch vielleicht principiell noch nicht absolut einwurfsfrei⁴⁾, doch in ihren Endresultaten den besten sonstigen Me-

¹⁾ Landwirthschaftl. Jahrbücher. Bd. 14, S. 305.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 267.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1800.

⁴⁾ Bedenken gegen die Anwendung der Pyrogallussäure in Fällen, wo höchste Genauigkeit angestrebt wird, und namentlich wo es sich handelt, relativ grosse Sauerstoffmengen aus dem Gasgemisch zu entfernen, hat seitdem

thoden, über die wir zur Zeit verfügen, sich ungefähr gleich stellen dürfte.

Der Anregung des Hrn. Hempel, an einer von ihm geplanten grösseren Versuchsreihe, welche eine Anzahl geographisch möglichst heterogen vertheilter Beobachtungsstationen umfassen sollte, mich zu betheiligen, habe ich unter diesen Umständen mit um so grösserem Vergnügen Folge gegeben, als Hrn. Hempel's auswärtige Verbindungen ihn in die günstige Lage versetzten, von mehreren exotischen Punkten sachkundig und zu genau der nämlichen Zeitfrist entnommene Proben sich zu verschaffen.

Unvorgreiflich der von Hrn. Hempel für demnächst in Aussicht gestellten zusammenfassenden Publication des Gesamtergebnisses sei es für heute gestattet, die für Poppelsdorf — innerhalb einer verabredeten Beobachtungszeit von 6 Wochen — ermittelten Daten an dieser Stelle zur Kenntniss zu bringen.

Ich bediente mich, wie vordem, des v. Jolly'schen Kupfereudiometers, in der von mir modificirten (a. a. O. beschriebenen) Gestalt, welche die Umständlichkeiten und Fehler einer gesonderten Barometerablesung ausschliesst. Der Vacuumraum des mit dem Eudiometer in geeigneter Weise verbundenen Manometers ist so reichlich bemessen, dass aus der unterbleibenden Auskochung des Quecksilbers kein nachweisbarer Fehler erwächst, und die Einrichtung neuerdings überdies so getroffen, dass (durch Ablesung an verschiedenen Stellen der Scala) der Expansionsbetrag etwa verbliebener oder nachträglich eingedrungener Luft jederzeit leicht controllirt und nöthigenfalls eliminirt werden kann. Letzteres erwies sich aber, wie gesagt, als vollkommen entbehrlich; eine am Schluss der Versuchsreihe vorgenommene Prüfung ergab den im Vacuumraum herrschenden Druck in maximo zu 0.03 mm Quecksilber für Messung der ursprünglichen Luft und zu 0.022 mm

B. Tacke u. A. wieder erhoben (Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie 1886, Bd. 36, S. 41; — ein kurzes Referat s. diese Berichte XIX, 793). Obgleich ich um so weniger Grund habe, die Richtigkeit der unter meinen Augen angestellten Versuche des Hrn. Dr. Tacke in Zweifel zu ziehen, als A. Ehrenberg unlängst über die gleiche Erfahrung berichtete (Ztschrft. f. physiol. Chem. 1887, Bd. 11, S. 165), so bin ich doch nicht gemeint, eine ernstliche Bemängelung des Hempel'schen Verfahrens speciell neuerdings hieraus herzuleiten. Hrn. Hempel's spätere Ziffern sprechen hinlänglich für sich selbst und documentiren, dass wenn eine Fehlerquelle thatsächlich vorliegt, diese doch durch die Art der Versuchsanstellung dergestalt compensirt scheint, dass die Endergebnisse nicht nur unter sich vorzügliche Uebereinstimmung, sondern auch eine volle Vergleichbarkeit mit denen anderer Methoden erweisen. Zumal bei dem gegenwärtigen Anlass hat ein Austausch identischer Proben einen Uebereinstimmungsgrad ergeben, wie er innerhalb ein und derselben Methode kaum besser verlangt werden könnte.

für Messung des restirenden Stickstoffs — was das Endergebniss nur mit einem Fehler von 0.0003 pCt. Stickstoff (beziehentlich Sauerstoff) würde belastet haben.

Im Uebrigen bezüglich der Art der Versuchsanstellung auf meine frühere Abhandlung hinweisend, lasse ich hierunter alsbald die Beobachtungsreihe selbst und, daran anschliessend, die — im gegenwärtigen Fall wohl nicht überflüssigen — Belege nachfolgen. Es bleibt nur noch zu vermerken, dass die Luftproben, mittelst sorgfältig evacuirter Gefässe, allemal Nachmittags 2 Uhr 12 Minuten an der nämlichen, frei belegenen Stelle geschöpft und durch sofortiges Zuschmelzen des Glases verwahrt wurden. Die meteorologischen Daten, anlangend Temperatur, Luftdruck und Regenfall, sind nicht an Ort und Stelle gesammelt, sondern den Aufzeichnungen der, etwa 1 Kilometer entfernt belegenen, Bonner Sternwarte entlehnt worden.

(Siehe folgende Tabellen auf Seite 994—998.)

Ein Commentar vorstehender Uebersicht ist nahezu überflüssig. Dieselbe bestätigt schlechthin meine früheren Befunde, wonach die Sauerstoffschwankungen trotz heterogenster Einflüsse nur äusserst gering sich darstellten. Für 45 verschiedene Tage, bei wechselndsten Witterungsverhältnissen, bewegt sich das Sauerstoffergebniss dormalen zwischen den Werthen 20.901 und 20.939 als äussersten Grenzen; das Mittel stellt sich — mit 20.922 pCt. Sauerstoff — um eine Kleinigkeit höher als das vormals hierselbst gefundene (20.911).

In Erwägung, dass meine Einzelziffern mit einer Unsicherheit von etwa ± 0.01 pCt. zur Zeit noch behaftet erscheinen, darf man die Wahrscheinlichkeit statuiren, dass der Spielraum thatsächlich vorhandener Unterschiede in Wirklichkeit noch etwas enger sich stellt, als obige Grenzwerte aussagen.

Wenn demnach die gegenwärtig schärfsten Methoden zu einer wie es scheint nunmehr unumstösslichen, Negation einigermaassen erheblicher Schwankungen des Sauerstoffgehaltes in freier Luft vollauf genügen, so liegt die Sache ganz anders und sehr viel weniger günstig bezüglich der Frage, in wie weit sich erhoffen lässt, die auf ein so kleines Maass reducirten, aber unbestreitbar vorhandenen Unterschiede sicher zu präcisiren und in ihrer Abhängigkeit von den Einflussmomenten — deren man viele und sehr verschiedene bekanntlich hierfür schon in Anspruch genommen — hinlänglich klar zu erkennen.

Wie ich an anderer Stelle ausgeführt habe, bildet, abgesehen von specifisch methodischen Mängeln, die Schärfe der Barometerablesung (oder richtiger gesagt die Constanz der Quecksilbereinstellung) die Grenze des gegenwärtig Erreichbaren. Der betreffende Fehler dürfte indess bei sorgfältig ausgeführter und planmässig oft wiederholter Be-

Datum 1886	Sauerstoff Vol.-pCt.	Temperatur C.°		Baro- meter auf 0° red. mm	Regen- fall mm	Witterungsverhältnisse	
		Min.	Max.			im Laufe des Tages	während der Probenahme
März 31.	--	8.7	17.3	754.1	0.0	Nm. sehr stürmisch, Regenschauer.	Sonnig bei lebhaftem W.
April 1.	20.932	3.8	14.3	764.3	0.5	Ruhiger. Heiterer Himmel.	Sonnig, lebhafter SSO.
" 2.	20.928	6.2	19.3	759.6	0.0	Ziemi. lebhaft. Wind, meist SSO. Sonnig.	Sonnig, ziemi. leb. SW.
" 3.	20.912	12.5	22.4	756.9	0.0	Windig; Vorm. meist bedeckt, Nm. heller.	Wechselnd sonnig, SW.
" 4.	20.928	10.0	20.5	758.7	5.0	Mäss. Wind; Vorm. bedeckt, später wechselnd.	Bedeckt. Ziemi. leb. W.
" 5.	20.924	5.9	15.9	758.0	0.0	Mäss. Wind, meist bedeckt.	Bedeckt, Regen, ziemi. leb. SW.
" 6.	20.920	10.9	13.4	749.7	1.7	Fortwährend bedeckt und regnerisch.	Sonnig, ziemi. leb. WSW.
" 7.	20.918	4.8	15.2	757.9	1.7	Ziemi. windig, wechselnd bewölkt.	Ziemi. bedeckt. Starker WSW.
" 8.	20.913	8.2	16.6	745.3	0.0	Hefiger Wind mit viel Staub; meist bedeckt.	Ziemi. bedeckt. WSW.
" 9.	20.907	7.3	12.5	749.5	4.1	Meist bedeckt, jedoch wechselnd.	Sonnig, ziemi. schwacher OSO.
" 10.	20.934	4.3	12.2	750.2	1.2	Schwacher Wind; im ganzen heiter.	Ziemi. bedeckt, kaum merklicher SO.
" 11.	20.919	4.1	11.3	746.9	0.0	Fast windstill; meist bedeckt.	Wechselnd bedeckt; rauher NO.
" 12.	20.915	2.6	12.5	751.2	0.0	Ziemi. windig, wechselnd bewölkt.	Wechselnd bedeckt; mässiger N.
" 13.	20.926	4.3	13.9	761.1	0.0	Mässig windig, wechselnd bewölkt.	Teilweise bewölkt, mässiger NW.
" 14.	20.938	4.3	13.0	760.6	0.0	Mässiger Wind, ziemlich viel Sonne.	Ganz bedeckt, Wind aus NNO.
" 15.	20.920	3.2	7.8	760.0	0.0	Ziemi. lebhafter NW. Meist bedeckt.	Bedeckt, ziemi. leb. NO.
" 16.	20.939	3.6	7.4	756.6	0.0	Ziemi. windig und meist bedeckt.	Bedeckt, schwacher SO.
" 17.	20.901 ¹⁾	5.9	12.2	754.9	1.2	Wind vorwiegend östlich. Meist bedeckt.	

¹⁾ Mittel aus 2 Bestimmungen mit den Ergebnissen 20.891—20.910.

Datum 1886	Sauerstoff Vol.-pCt.	Temperatur C.°		Baro- meter auf 0° red. mm	Regen- fall mm	Witterungsverhältnisse	
		Min.	Max.			im Laufe des Tages	während der Probenahme
April 18.	20.928	1.6	15.9	751.6	0.0	Ziemlich still, meist sonnig.	Sonnig, schwacher SO.
» 19.	20.928	4.4	21.6	748.5	0.0	Fast still, fast immer sonnig.	Sonnig, sanfter SO.
» 20.	20.938	7.4	15.9	748.8	0.0	Wind aus ONO. Meist bedeckt.	Bedeckt, mässiger ONO.
» 21.	20.927	6.7	11.4	752.4	0.0	Sehr wechsell., doch meist bedeckt.	Etwas sonnig, zieml. lebh. NO.
» 22.	20.923	4.0	16.0	756.7	0.0	Sonnig, mit schwacher Verschleierung.	Sonnig, schwacher NO.
» 23.	20.918	5.8	19.0	757.7	0.0	Ruhig, fast wolkenlos.	Sehr sonnig, sanfter NO.
» 24.	20.909	6.3	21.5	756.9	0.0	dsgl.	dsgl. dsgl.
» 25.	20.923	7.3	20.8	758.5	0.0	dsgl.	dsgl. zieml. lebhafter N.
» 26.	20.933	5.5	19.3	757.1	0.0	dsgl.	dsgl. sanfter N. und viel Staub.
» 27.	20.924	6.9	23.7	751.9	0.0	Wind wechsell. Sehr sonnig.	Sonnig und staubig, sanfter NO.
» 28.	20.935 ¹⁾	7.2	21.9	747.2	0.0	Anfangs sehr sonnig, später bewölkt.	Schwaches Gewitter aus SO.; kein Regen.
» 29.	20.916	7.3	9.1	750.3	5.4	Trübe und regnerisch.	Trübe, mässiger NO.
» 30.	20.907	4.6	9.6	756.4	0.0	Bis Mittag zieml. bedeckt, später wechsell.	Wechsell. bewölkt, mässiger NO.
Mai 1.	20.922	0.0	13.4	759.7	0.0	Sonnig: Wind aus NO.	Sonnig, lebhafter NO.
» 2.	20.914	1.6	11.7	763.9	0.0	Vorwiegend heiter bei rauhem Winde.	Wechsell. bewölkt, heftiger NNW.
» 3.	20.918	0.8	13.8	766.4	0.0	Schwacher Wind, sehr sonnig.	Sehr sonnig, schwacher N.

¹⁾ Mittel aus 2 Bestimmungen mit den Ergebnissen 20.947—20.923.

Datum	Sauerstoff Vol.-pCt.	Temperatur C.°		Baro- meter auf 0° red. mm	Regen- fall mm	Witterungsverhältnisse	
		Min.	Max.			im Laufe des Tages	während der Probenahme
Mai 4.	20.916 ¹⁾	0.5	15.2	767.0	0.0	Schwacher Wind, fast wolkenlos.	Sehr sonnig, schwacher N.
» 5.	20.917	2.1	16.9	767.3	0.0	Wind fortwährend aus N.; fast wolkenlos.	Sehr sonnig, zieml. lebh. N.
» 6.	20.917	4.3	17.4	764.3	0.0	Schwacher Wind aus NW; fast wolkenlos.	Sehr sonnig, sanfter NW.
» 7.	20.918 ²⁾	3.2	18.8	761.4	0.0	dsgl.	dsgl. : staubig.
» 8.	20.923	9.3	20.3	757.4	0.0	Meist sonnig, doch etwas verschleiert.	Sonnig, schwacher N.
» 9.	20.930	8.5	21.1	755.7	0.0	Meist sonnig, durch Höherauch verschleiert.	Zieml. bedeckt, sanfter N.
» 10.	20.925 ³⁾	9.8	22.7	750.1	0.0	Meist sonnig, doch ziemlich verschleiert.	Zieml. bedeckt, sanfter NO.
» 11.	20.926	9.3	18.8	750.6	0.0	dsgl.	Zieml. sonnig; NNO.
» 12.	20.926 ⁴⁾	12.1	16.8	749.3	1.8	Fast völlig bedeckt nach nächtl. Regen.	Bedeckt, schwacher NNO.
» 13.	20.924	13.0	19.8	738.3	7.8	Meist bedeckt und trübe nach vielem Regen.	Bedeckt, doch nicht dunkel. SW.
» 14.	20.916	12.5	17.5	741.7	0.0	Meist ziemlich bedeckt.	Zieml. bedeckt. SSW.
» 15.	20.918	8.0	14.0	749.1	5.3	Meist bedeckt, mit Regen und Wind.	Bedeckt, etwas Regen, bei leutigem NW.

¹⁾ Mittel aus 3 Bestimmungen mit den Ergebnissen 20.904—20.931—20.913.

²⁾ » » 2 » » » 20.908—20.927.

³⁾ » » 3 » » » 20.933—20.919—20.923.

⁴⁾ » » 3 » » » 20.928—20.914—20.935.

Belegdaten.

Datum der Probenahme	Manometerablesung					Procentischer Stickstoffbetrag für die trockene, CO ₂ -freie Luft Vol.-pCt.
	vor		nach		letzte corrigirt ¹⁾ mm	
	der Entziehung des Sauerstoffs					
	°C.	mm	°C.	mm		
April 1.	11.8	703.12	12.0	556.06	555.941	79.068
» 2.	12.05	694.38	11.45	549.10	549.057	79.072
» 3.	9.0	708.07	9.0	560.10	560.000	79.088
» 4.	9.0	691.20	8.0	546.55	546.544	79.072
» 5.	8.4	714.65	7.0	565.08	565.114	79.076
» 6.	7.1	720.95	7.7	570.29	570.128	79.080
» 7.	9.5	729.21	9.7	576.80	576.676	79.082
» 8.	9.55	718.68	10.25	568.55	568.379	79.087
» 9.	10.65	697.10	9.55	551.35	551.354	79.093
» 10.	9.3	718.89	8.6	568.43	568.395	79.066
» 11.	8.9	733.98	9.0	580.55	580.436	79.091
» 12.	6.9	700.39	7.4	554.05	553.904	79.085
» 13.	7.9	723.60	8.4	572.33	572.178	79.074
» 14.	8.75	731.05	8.35	578.05	577.986	79.062
» 15.	5.9	728.30	6.0	576.05	575.936	79.080
» 16.	6.7	734.38	5.3	580.37	580.605	79.061
» 17.	13.1	728.60	12.7	576.45	576.385	79.109
» »	13.2	485.25	12.4	383.80	383.785	79.090
» 18.	5.4	730.70	5.8	577.92	577.776	79.072
» 19.	6.6	736.06	6.0	582.06	582.016	79.072
» 20.	6.2	729.03	7.2	576.59	576.388	79.062
» 21.	6.9	742.28	7.3	587.09	586.944	79.073
» 22.	8.4	735.27	8.0	581.49	581.426	79.077
» 23.	8.1	728.63	8.4	576.35	576.216	79.082
» 24.	9.1	747.69	9.0	591.45	591.354	79.091
» 25.	11.1	731.56	11.3	578.62	578.496	79.077
» 26.	8.45	734.95	8.45	581.21	581.106	79.067
» 27.	9.0	733.30	8.5	579.92	579.866	79.076
» 28.	8.6	731.83	8.0	578.58	578.536	79.053
» »	11.9	734.63	12.1	581.05	580.926	79.077
» 29.	8.2	725.57	8.7	573.96	573.808	79.084
» 30.	8.9	728.20	8.0	575.97	575.955	79.093

¹⁾ Durch Reduction auf die Anfangstemperatur und mit Berücksichtigung der Volumvergrößerung des sich oxydierenden Kupfers.

Datum der Probenahme	Manometerablesung					Procentischer Stickstoffbetrag für die trockene, CO ₂ -freie Luft
	vor		nach		letzte corrigirt mm	
	der Entziehung des Sauerstoffs					
	° C.	mm	° C.	mm		Vol.-pCt.
Mai 1.	8.2	734.07	9.0	580.67	580.487	79.078
» 2.	9.15	738.87	9.15	584.45	584.345	79.086
» 3.	9.4	730.43	9.8	577.78	577.636	79.082
» 4.	11.05	702.56	11.25	555.82	555.700	79.096
» »	11.8	548.01	11.8	433.42	433.306	79.069
» »	11.5	682.84	11.1	540.10	540.040	79.087
» 5.	9.9	728.10	9.5	575.87	575.805	79.088
» 6.	9.5	729.58	10.0	577.13	576.977	79.083
» 7.	9.8	732.35	9.8	579.30	579.196	79.092
» »	9.4	730.21	10.05	577.57	577.402	79.073
» 8.	10.2	730.925	10.4	578.12	577.996	79.077
» 9.	7.9	727.40	8.1	575.28	575.156	79.070
» 10.	11.2	686.80	12.3	543.23	543.031	79.067
» »	12.05	680.66	12.05	538.37	538.273	79.081
» »	12.1	431.03	12.8	340.95	340.847	79.077
» 11.	9.2	727.05	9.1	575.00	574.906	79.074
» 12.	12.6	685.22	11.9	541.85	541.818	79.072
» »	12.0	681.33	12.2	538.95	538.835	79.086
» »	13.05	494.88	12.05	391.28	391.277	79.065
» 13.	9.5	729.09	9.8	576.67	576.536	79.076
» 14.	9.9	722.37	10.0	571.39	571.277	79.084
» 15.	10.3	721.917	10.0	570.98	570.906	79.082

obachtung sich soweit verringern lassen, dass er kein unübersteigliches Hinderniss bietet ¹⁾).

Die sonstigen Fehlerquellen betreffend glaube ich, dass das Kupfer-eudiometer noch am ehesten eine Erreichung des Zieles gewährleisten könnte. Die gegenwärtig noch vorliegenden Fehler haften weniger an der Methode als an der Art ihrer Ausführung. Die grösstmögliche Sicherheit der Beobachtung erheischt verlässliche Abkühlung auf den

¹⁾ Für die gegenwärtige Untersuchung habe ich das Mittel aus je 5 Ableesungen benutzt, die bei jedesmal erneuter Kappenstellung selten um den Betrag von voll 0.1 mm unter sich differirten und für die Mittelzahl eine Sicherheit bis auf ca. 0.01 mm allem Anschein nach garantiren.

Nullpunkt und vollkommenste Trocknung der Gase. Erstere konnte für den Eudiometerraum binnen 1 Stunde vollauf, letztere aber, wie ich nachträglich fand, erst binnen ca. 24 Stunden bis zu völliger Constanz des Druckes erzielt werden. Mit entsprechenden Opfern an Zeit (wie ich sie für jetzt weder aufwenden konnte, noch auch der dermalige Zweck es erforderte) wird man demnach die Genauigkeit noch ziemlich erheblich steigern können, und für lediglich vergleichende Beobachtung dürfte es voraussichtlich schon genügen, wenn man, unter Verzicht auf absoluten Trockenheitszustand, angemessen verkürzte, aber vollkommen gleiche Zeitfristen überall consequent einhält. — Unter Einstellung einer vermehrten Zahl von Controllanalysen, behufs Verschärfung des Mittels, mag es sodann, wiewohl nicht ohne erhebliches Mühsal, gelingen, zu dem erwünschten Ziele zu kommen.

212. U. Kreuzler: Bildet sich im Organismus höherer Pflanzen Salpetersäure?

(Ringingangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Körper der Pflanzen bekanntlich nur selten vermissten Nitrate war man gewohnt, ganz allgemein zu betrachten als ein dem Boden entlehntes, noch nicht zur Verarbeitung gelangtes Rohmaterial für die Bildung der stickstoffhaltigen Pflanzensubstanz. Erst in neuester Zeit sind Stimmen dahin verlautet, dass die Pflanzen auch ihrerseits fähig sein sollen, aus irgend welchen Umwandlungsprocessen ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile Nitrate hervorgehen zu lassen. Mit grösster Entschiedenheit wird diese Ansicht durch Berthelot und André¹⁾ für eine ganze Reihe von Pflanzen vertreten, und auch E. Schulze²⁾ vermochte die Anwesenheit von Nitraten in keimenden Kürbissamen unter Bedingungen festzustellen, welche eine Präexistenz in den Samen oder in dem umgebenden Medium anscheinend vollkommen ausschliessen.

Gelegentlich einer vor Jahren in Angriff genommenen, aber unlängst erst publicirten³⁾, chemisch-physiologischen Arbeit über das Wachsthum der Kartoffel waren mir ebenfalls, und zwar zum Theil so abnorm hohe Salpeterbeträge im jüngern Kraut u. s. w. begegnet

¹⁾ Chem. Centralblatt 1884, S. 939 nach Compt. rend. 99, 683.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. Bd. 32, S. 451 (1885).

³⁾ Landwirthschaftl. Jahrbücher, Bd. 15, S. 309 (1886).

(beispielsweise bis über 8 pCt. Kaliumnitrat in den getrockneten Stengeln einer gewissen Periode!), dass es nicht zu gewagt schien, die Bildungstätte wenigstens eines Theiles davon auch hier in der Pflanze selbst zu vermuthen. Der Boden war leider nicht auf Nitrate geprüft worden, hatte indess, wiewohl genügend mit Stickstoff versehen, seit Jahren keine Salpeterdüngung erhalten. Ferner zeigte sich die Salpeteranhäufung nur in den Perioden notorisch lebhaften Stoffumsatzes, und eben dann derart reichlich, dass sich für den Saft der betreffenden Organe mitunter nahe an 1 pCt. Kalisalpeter berechnet.

Um über den Ursprung dieses Salpeters ins Klare zu kommen, schien es angezeigt Versuche darüber anzustellen, in wie weit unter sicherer Vermeidung eines salpeterhaltigen und überhaupt stickstoffreicheren Mediums der Thatbestand sich wiederholen möchte.

Ich brachte zu dem Zweck gegen Ende April v. J. eine Anzahl sorgfältig gereinigter Knollen — geflüssentlich wurden verschiedene, übrigens ziemlich gleich frühreife, Sorten gemengt — in angefeuchteten Sägespänen, die zuvor mit destillirtem Wasser gewaschen waren, zur Keimung und förderte die leidlich normal von sich gehende Entwicklung durch zeitweilige Verabfolgung einer geeigneten Nährstofflösung, doch unter Vermeidung von Stickstoff.

Am 9. Juni, in einem Entwicklungsstadium, welches vordem sehr reichlich Salpeter in Kraut wie Wurzeln hatte auffinden lassen, wurde eine Abtheilung der Pflanzen geerntet und Kraut sammt Wurzeln (jedoch mit Ausschluss der Knollen, welche erfahrungsmässig Nitrate höchstens in Spuren enthalten) in Untersuchung genommen.

Die nach Schlösing's Princip vorgesehene quantitative Prüfung gab wider Erwarten ein vollständig negatives Resultat. Aus dem in geeigneter Weise vorbehandelten Extracte pro 4.372 g trockner Substanz wurden beim Kochen mit Salzsäure und Eisenchlorür nur 1.1 ccm eines Gases entbunden, welches in üblicher Weise verrechnet, auf die Gegenwart von höchstens 0.05 pCt. Salpetersäure(-anhydrid) hindeuten würde; das Gas war aber, wie die Behandlung mit Eisenvitriol zeigte, keineswegs Stickoxyd — und die Anwesenheit auch nur einer Spur der gesuchten Substanz blieb demnach mindestens problematisch ¹⁾.

Eine Wiederholung des Versuches, etwa 2 Wochen später, führte zu keinem andern Ergebniss: man erhielt ungefähr die nämliche kleine, durch Waschen mit Eisenvitriollösung nicht zu vermindernde Gasmenge, deren Auftreten man als kaum zu vermeidenden Fehler der betreffenden Methode bekanntlich hinzunehmen gewohnt ist.

¹⁾ Die empfindlicheren Reactionen (mit Brucin u. s. w.) versagen bei stärker gefärbten Substanzen, auch schien mir der Nachweis der letzten Spuren ohne Belang.

Diese Erfahrungen dürften schon für den Nachweis genügen, dass die in der Kartoffelpflanze zu gewissen Zeiten sich anhäufenden Nitrats nicht das Product eines an die Vegetation als solche geknüpften Processes vorstellen, sondern dass die Bedingungen ihres Auftretens ausserhalb der Pflanze gesucht werden müssen. Ob es dazu bereits fertiger Salpetersäure in allen Fällen bedarf, oder ob unsere Pflanze auch anderweitige Stickstoffnahrung unter Umständen zu Nitraten erst umbildet, wird durch meine vorläufige Beobachtung noch nicht sicher entschieden; festgestellt erscheint nur, dass die constituirende Körpersubstanz nicht das Material dafür hergiebt.

213. Edmund O. von Lippmann: Ueber ein neues Galaotan und einige Eigenschaften der Galaotose.

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

Bereits mehrfach ist in Zuckerfabriken, und zwar besonders bei Beginn der Campagne, die auffallende Beobachtung gemacht worden, dass beim Aussüssen des Kalkschlammes in den Filterpressen die Polarisation der Aussüßwässer gegen Ende der Operation wieder erheblich zunimmt, und zwar in solchem Grade, dass dieselbe unmöglich allein durch Zucker bedingt sein kann. So z. B. giebt Rietschel in der »Deutschen Zuckerindustrie« 1885, S. 1440 an, dass, nach fast völliger Verdrängung des Zuckersaftes, die scheinbare Reinheit der Absüßer bis auf 118 gestiegen sei, so dass offenbar ein fremder, weit höher als Rohrzucker polarisirender Körper zugegen sein müsse; Rietschel suchte diesen Stoff auch zu isoliren und erwähnt, dass es ihm gelungen sei, durch Fällung mit Alkohol eine stark rechtsdrehende Gummiart zu gewinnen, die er jedoch nicht rein dargestellt und auch überhaupt nicht weiter untersucht zu haben scheint.

Auch ich habe mich schon vor längerer Zeit mit der genannten Erscheinung beschäftigt und die Vermuthung gewonnen, dass es sich hier wahrscheinlich um einen gummiartigen Stoff handle, der, ähnlich wie wir dieses aus Scheibler's Untersuchungen über Arabinsäure und Dextran und aus meiner Arbeit über Lävulan wissen, durch längere Berührung mit heissen alkalischen Flüssigkeiten aus dem unlöslichen wieder in den löslichen Zustand übergeht. Das andauernde Aussüssen des Kalkschlammes giebt hierzu reichlich Gelegenheit, und es war daher, falls die Voraussetzung zu Recht bestand, zu erwarten, dass

der gesuchte Körper mit Hilfe der vorzüglichen, von Scheibler angegebenen Vorschriften unschwer aus der Lösung zu isoliren sein werde.

Den diesbezüglichen Versuchen wurde durch einen Zufall wesentlich Vorschub geleistet; als nämlich eine grössere Menge der mittels Kohlensäure und Oxalsäure entkalkten und stark eingedickten Flüssigkeit ungefähr zwei Monate stehen geblieben war, hatte sich in derselben ein dicker, schleimiger Niederschlag ausgeschieden, welcher zäh an den Wandungen des Gefässes haftete, losgelöst formlose, gelatinöse Klumpen bildete und in seinem Aeusseren von Dextran oder Lävulan gar nicht zu unterscheiden war. Da indessen einige Vorversuche zeigten, dass der Körper mit keinen dieser beiden Stoffe identisch sei, indem er sich stark rechtsdrehend erwies, bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure jedoch Schleimsäure gab¹⁾, so wurde zur weiteren Reinigung desselben nach Scheibler's Angaben geschritten, die sich denn auch hier von eben so günstigem Erfolge erwiesen, wie ich dies beim Lävulan gefunden hatte. Die Substanz, welche in der Kälte in Wasser, Zuckerwasser und Alkohol ganz unlöslich war, wurde durch Auskneten so lange gereinigt, bis die Waschwässer farblos abliefen, und sodann durch Kochen mit Kalkmilch gelöst, die Flüssigkeit wurde unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft, in einem hohen Glaszylinder absitzen gelassen, die klare Lösung abgezogen, eingedickt, nach dem Abkühlen mit Salzsäure übersättigt und mit viel absolutem Alkohol unter stetem Umrühren gefällt; diese Operationen wurden mehrmals wiederholt, der Gummi, der nunmehr als lichtgelbe, in kaltem Wasser lösliche Masse erhalten wurde, durch wiederholtes fractionirtes Füllen mit absolutem Alkohol gereinigt, unter absolutem Alkohol ausgeknetet und schliesslich längere Zeit in kleinen Stückchen unter absolutem Alkohol stehen gelassen. Die nun völlig entwässerte Substanz bildete eine fast weisse, spröde Masse von muschligem Bruch und konnte durch längeres Stehen über Schwefelsäure und in der Wärme leicht völlig vom Alkohol befreit werden.

Der reine Körper ist eine weisse, amorphe Substanz, die im wasserhaltigen Zustande (aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt) sich in kaltem und heissem Wasser sehr leicht löst, wasserfrei jedoch nur in heissem Wasser rasch, in kaltem jedoch nur sehr langsam und unter allmählichem Aufquellen löslich ist; ein Gelatiniren der heissen Lösung beim Erkalten tritt nicht ein, das Verhalten ist also dem des

¹⁾ Es ist sehr auffällig, dass das Lävulan bei der Inversion Lävulose, bei der Oxydation mit Salpetersäure aber Schleimsäure giebt; durch Mangel an Material, für dessen willkürliche Darstellung es leider keine Methode giebt, bin ich verhindert, diese Beobachtung weiter zu verfolgen resp. genauer zu controlliren.

Dextrans und nicht dem des Lävulans analog. In Alkohol ist der Körper unlöslich, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$:

	Berechnet	Gefunden
C	44.44	44.23 pCt.
H	6.17	6.37 »
O	49.39	49.40 »

Die wässrige Lösung dreht die Polarisationssebene des Lichtes sehr stark nach rechts, und zwar beträgt die Rotation in 10procentiger Lösung bei $20^{\circ} C.$, nach der Formel $\alpha_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}$ berechnet, nicht weniger als $\alpha_D = + 238^{\circ}$, ist also mehr als dreimal so hoch, wie die des Rohrzuckers. Der Körper reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wird von Bleiessig nur aus concentrirter Lösung gefällt, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure nur Schleimsäure, (wieviel wurde leider zu bestimmen versäumt) und geht bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure vollständig und ausschliesslich in Galactose über, weshalb ich für denselben den Namen γ -Galactan in Vorschlag bringe.

Die Substanz schliesst sich hiermit der Reihe jener an, die als Galactose-liefernd, in jüngster Zeit mehrfach im Pflanzenreiche nachgewiesen worden sind, ohne jedoch mit einer derselben identisch zu sein; dieselben sind, neben dem noch nicht isolirten Bestandtheil gewisser käuflicher Gummisorten¹⁾, das α -Galactan von Müntz²⁾ ($\alpha_D = + 84.6^{\circ}$), das β -Galactan von Steiger³⁾ ($\alpha_D = + 148.7^{\circ}$), das Laktosin von Meyer⁴⁾ ($\alpha_D = + 211.7^{\circ}$), das Paragalactan von Schulze und Steiger⁵⁾ der Gummi des Caragheenmooses von Hädicke, Bauer und Tollens⁶⁾ und der Gummi aus Agar-Agar von Bauer⁷⁾; vermutlich sind übrigens derartige Stoffe, welche doch die Quelle der Galactose des Milchzuckers sein müssen, noch viel weiter verbreitet, als bisher bekannt ist, worauf auch eine neuerliche Bemerkung von Müntz⁸⁾ zu deuten scheint.

Der durch Inversion des Galactans erhaltene, stark eingedickte Syrup war nach mehrmonatlichem Stehen zu einer festen Krystallmasse erstarrt; durch Umkrystallisiren wurde eine völlig reine Zuckerart erhalten, welche sich in jeder Beziehung als identisch mit Galactose

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2304; XV, 34.

²⁾ Compt. rend. 94, 453.

³⁾ Diese Berichte XIX, 527.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 685.

⁵⁾ Diese Berichte XX, 290.

⁶⁾ Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 37, 24.

⁷⁾ Journ. für prakt. Chem., II, 30, 367.

⁸⁾ Compt. rend. 102, 624.

erwies. Der Schmelzpunkt lag zwischen 166 und 168°, das Drehungsvermögen betrug in 10procentiger Lösung, meiner früheren Angabe genau entsprechend, $\alpha_D = + 81.5^\circ$, und die Oxydation mit concentrirter Salpetersäure, genau nach der Vorschrift von Tollens und Kent, ergab 77.0 pCt. reine Schleimsäure vom Schmelzpunkt 212°. Behufs weiterer Identificirung hatte Herr Professor Dr. Tollens die Güte, die Phenylhydrazinverbindung darzustellen und mit einem Präparat aus reiner Galactose (aus Milchzucker) zu vergleichen, wofür ich nicht verfehle, auch an dieser Stelle meinen besten Dank zu sagen. Ueber den Ausfall des Versuches, zu welchem Galactose meiner zweiten Krystallisation diente, schreibt mir Professor Tollens:

»Es wurden gleichzeitig 0.5 g Ihres Productes und 0.5 g Galactose aus Milchzucker mit je 1 g salzsaurem Phenylhydrazin, 1.5 g essigsaurem Natron und 10 ccm Wasser am Wasserbade im Probirröhrchen erhitzt und nach 16 resp. 10 Minuten Beginn von Flockeubildung bemerkt; das Erhitzen wurde ca. 1 Stunde fortgesetzt und die nun beträchtlichen Niederschläge am folgenden Morgen abfiltrirt und gut gewaschen. Ihr Product hatte einen weniger krystallinischen Niederschlag von 0.35 g (trocken), das Meinige einen viel schöner krystallinischen von 0.38 g geliefert; die Hauptmengen derselben wurden in der Wärme mit Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur Trübung versetzt, nach dem Ausfallen abfiltrirt und gewaschen. Die so einmal umkrystallisirten Präparate zeigten den oben erwähnten Unterschied in ihrem Aussehen in erhöhtem Maasse; zur Schmelzpunktbestimmung wurde noch ein drittes vor ca. 1½ Jahren hergestelltes Phenylgalactosazon herangezogen und gefunden: Erste Fällung Ihres Präparates 179—180°, meines Neueren 183—184°, meines Aelteren 179—180°; ferner nach einmaliger Umkrystallisation bei Ihrem Präparat 182—183°, bei meinem Neueren 184—186°. Vor dem Schmelzen, und zwar 3—5° niedriger, fand stets Sintern statt; die Gasentwicklung war bei Ihrem Präparate sehr stark, bei meinem weit geringer; da die Art und Schnelligkeit des Erhitzens von Einfluss auf die Höhe des Resultates ist, wird eine ganz genaue Uebereinstimmung mit anderen Angaben nicht zu erzielen sein. Der Schmelzpunkt stimmt übrigens sehr gut mit der Angabe Fischer's (182°), weniger mit der Scheibler's¹⁾ (170°).«

In meiner früheren Arbeit über die Nicht-Identität der Arabinose und Galactose hatte ich angegeben, dass Letztere mit Leichtigkeit und vollständig der Gährung mit Hefe unterliegt und dabei 47.8 pCt. Alkohol und 46.8 pCt. Kohlensäure liefert (also etwa ebensoviel wie Glycose oder Invertzucker), während erstere von Hefe unter keiner Bedingung in Gährung versetzt werden konnte. Seither wurde ich auf

¹⁾ Koch (Russ. Pharm. Zeit. 25, 619) fand kürzlich den Schmelzpunkt 172°.

eine, früher leider vollständig von mir übersehene und deshalb auch in meinem Buche »Die Zuckerarten und ihre Derivate« nicht aufgeführte Angabe Kiliiani's aufmerksam¹⁾, nach welcher die Galactose nicht gährungsfähig sein soll; bestätigt wird dieselbe durch Koch²⁾, welchem es gleichfalls nicht gelang, in Galactoselösungen Gährung zu erregen, und welcher deshalb mein früheres Resultat durch einen Restgehalt des Präparates an Glycose zu erklären sucht, der sich allerdings mit den sonstigen Eigenschaften desselben (Rotation, Schmelzpunkt) nicht leicht vereinbaren lässt.

Der Widerspruch meiner Beobachtung mit der eines so bewährten, und speciell um die Chemie der Zuckerarten so verdienten Forschers wie Kiliiani erschien mir sehr auffallend; beim Studium der einschlägigen Literatur fand ich überdiess, dass derselbe nicht vereinzelt dasteht. Schon Dubrunfaut, der die Inversion des Milchzuckers zuerst näher untersuchte, giebt an, dass neben Glycose ein rechtsdrehender, bei der Oxydation Schleimsäure liefernder Zucker entstehe, den er übrigens nicht krystallisirt erhielt und nicht gährungsfähig fand; Pasteur zeigte sodann, dass dieser Zucker krystallisirbar sei, in reinem Zustande die Drehung 83.22° und die Birotation 139.66° zeige und, entgegen Dubrunfaut's Behauptung, gährungsfähig sei; Fudakowsky, welcher den Zucker gleichfalls in sechsseitigen Tafeln krystallisirt erhielt, erklärt denselben sogar für leichter gährungsfähig als Glycose. Es ist ferner zu erwähnen, dass Tollens und seine Schüler die Raffinose, die doch mindestens $\frac{1}{3}$ Galactose enthält, ob vorher invertirt oder nicht, stets vollständig vergährbar fanden und diesen Nachweis mit besonderer Aufmerksamkeit führten, um nach dem gährungsunfähigen Eukalyn Berthelot's zu fahnden, da damals Berthelot's Entdeckung, dass seine Melitose durch Zusammenkrystallisiren von Eukalyn und Raffinose entstehe, noch nicht bekannt war, und Raffinose mit Melitose identisch schien; endlich hatte ich schon früher die Wahrnehmung gemacht, dass Milchzucker (über dessen Gährungsfähigkeit sich in der Literatur gleichfalls die widersprechendsten Angaben finden) vollständig vergohren werden kann und der Versuch, durch Weggähren der Glycose die Galactose übrig zu behalten und so eine bequeme Darstellungsweise derselben zu gewinnen, keinen Erfolg gewährt.

Unter diesen Umständen schien es mir nicht genügend, meine Angaben bloß durch die nochmalige Bestätigung meinerseits zu stützen, vielmehr veranlasste ich auch Versuche von anderer Seite, deren Ausfall beweist, wie sehr des weiteren Studiums bedürftig die ganze Klasse der Gährungsvorgänge noch erscheint.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2305.

²⁾ Koch (Russ. Pharm. Zeit. 25, 619) fand kürzlich den Schmelzpunkt 172° .

Zunächst hatte Herr Dr. Herzfeld die Güte, eine Probe vorzunehmen, und schreibt mir hierüber: »0.15 g Substanz wurden in fünfprocentiger Lösung mit 30—40 ccm Wasser und 0.1 g reiner Hefe (*sacharomyces cerevisiä*) bis 20° stehen gelassen, in einem Kölbchen, vor welches eine Flasche mit etwas Barytwasser zur Controlle der Gasentwicklung gelegt wurde. Nach 24 Stunden war keine Gärung eingetreten, die Hefemenge wurde nun vermehrt und allmählich auf 2 g gebracht, trotzdem war aber nach weiteren 48 Stunden keine Spur der Substanz vergohren; am folgenden Tage wurden 2 g Rohrzucker und so viel Wasser zugesetzt, dass die Lösung fünfprocentig blieb. Es trat nach 2 Stunden Gärung ein und der Rohrzucker vergohr anscheinend vollständig, die Lösung aber zeigte noch am dritten Tage ein starkes Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, so dass angenommen werden muss, die Galactose sei auch mit Rohrzuckerlösung nicht in Gärung zu bringen gewesen. Das angewandte Wasser war gewöhnliches Wasserleitungswasser, mit einer Spur Asparagin und Kaliumphosphat versetzt.« Auf Veranlassung des Herrn Dr. Herzfeld bat ich hierauf auch Herrn Dr. Hayduck, einen Versuch zu machen, und bin ich demselben für nachfolgende Mittheilung zu bestem Danke verpflichtet: »2.340 g Galactose wurde in Wasser gelöst in einem Gesamtvolum von 50 ccm und in einer geeigneten Flasche mit Schwefelsäureverschluss, nach Zusatz von 1 g reiner, frischer Getreidepresshefe bei 30° C. zur Gärung angestellt; nach 24 Stunden war kein Gewichtsverlust durch Kohlensäureentwicklung eingetreten, die Substanz erwies sich also als nicht gährungsfähig.«

Diesen Versuchen, die abermals in Widerspruch mit den meinigen standen, gegenüber, ist nun zu erwähnen, dass die letzteren mit gewöhnlicher Lagerbierhefe aus einer Brauerei, und nicht mit reiner gezüchteter Hefe angestellt waren; es wäre nun denkbar, dass letztere entweder durch die Methode der Züchtung geschwächt worden sei und deshalb nur mehr den so leicht vergärbaren Rohr- resp. Invertzucker anzugreifen vermöchte, oder dass nur eine bestimmte in der käuflichen Hefe enthaltene Hefenspecies die Galactose vergähren könne, oder endlich, dass die Nährlösung und die sonstigen äusseren Bedingungen von besonderer nicht stets zu treffender Beschaffenheit sein müssten. Es muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben, aufzuklären, welche dieser Ursachen, oder ob mehrere derselben maassgebend sind und in welcher Weise das Misslingen der angeführten Versuche zu deuten ist. Dass nämlich meine Angabe über die Gährungsfähigkeit der Galactose richtig ist, wird durch folgende gefällige Privatmittheilung des Herrn Professor Tollens bestätigt. Derselbe schreibt mir, dass er mit Versuchen über Gärung verschiedener Zuckerarten beschäftigt ist, deren Abschluss noch aussteht und welche bei 10—17° C., und im Uebrigen genau unter den, für die

Versuche mit Raffinose (Ann. Chem. Pharm. 232, 202) angewandten Bedingungen angestellt wurden. Mit gewöhnlicher guter Lagerbierhefe und unter Zusatz von Hefenabkochung als Nährlösung hat nun Galactose, wenn auch langsamer als Rohrzucker, doch annähernd dieselbe Vergärung gezeigt und annähernd eben so viel Kohlensäure geliefert wie dieser; aber auch Arabinose hat, obzwar viel langsamer, zu gären begonnen und nicht unbedeutende Mengen Kohlensäure entwickelt. Insofern also positive Resultate überhaupt erreichbar und von verschiedenen Seiten (Pasteur, Fudakowsky, Tollens) gleichfalls unzweifelhaft constatirt sind, glaube ich daher, dass Galactose unbedingt als gährungsfähig zu bezeichnen ist; die näheren Bedingungen der Gährungsfähigkeit zu ermitteln, muss allerdings ferneren Forschungen vorbehalten bleiben, und aus den so verschiedenen Angaben über die Gährung der Galactose und des Milchzuckers, ebenso auch wie aus der Gährungsfähigkeit der Arabinose (welche wiederum Scheibler und auch ich nicht constatiren konnten) geht hervor, dass dieselben vielleicht nicht ganz so einfach sind, als gewöhnlich angenommen wird; Herr Professor Tollens ist übrigens mit diesbezüglichen Untersuchungen, wie oben angeführt, bereits beschäftigt.

Betreffs des Galactans sei noch bemerkt, dass dasselbe möglicherweise mit einer jener Substanzen identisch ist, die beim Extrahiren von Rübenschnitzeln nach Scheibler's Verfahren im Rübenmarke zurückbleiben und durch Ausziehen mit Wasser aus demselben isolirt werden können; sowohl Scheibler¹⁾ als Tollens²⁾ haben das Vorhandensein dieser Stoffe wahrgenommen und sie rein darzustellen gesucht, auch giebt Scheibler ausdrücklich an, dass die Rotation eines solchen gummiartigen Körpers über $+200^{\circ}$ betragen habe, während Tollens denselben als rechtsdrehend und bei der Inversion eine nicht näher bestimmbare Zuckerart gebend beschreibt. Hierzu kommt noch, dass ich aus einer kleinen Menge solchen Gummis, die ich bereits vor längerer Zeit durch Dr. Schulz erhielt, bei der Oxydation Schleimsäure darstellen konnte, deren Entstehung wohl jedenfalls auf eine der Galactose nahe stehende Muttersubstanz deuten dürfte.

Da ich aus ca. 300 Litern dünnem Aussüßwasser etwa 30 g reine Substanz erhielt, so kann deren ursprüngliche Menge nicht ganz unbedeutend gewesen sein, und ist es klar, dass die Anwesenheit eines solchen Stoffes die Ergebnisse der Wasser-Polarisation unter Umständen völlig werthlos machen kann, wie dies auch der eingangs angeführte Reinheitsquotient von 118 beweist; auch die Bestimmung der

¹⁾ Neue Zeitschrift für Zuckerindustrie 3, 341.

²⁾ Zeitschrift für Zuckerindustrie 30, 513: 35, 481.

Raffinose nach Creydt's Schleimsäure-Methode in Melassen und dergleichen Producten würde durch einen grösseren Gehalt derselben an γ -Galactan ungenau werden. Jedenfalls aber ist die Existenz dieses Körpers in der Rübe ein neuer Beweis dafür, dass nur die Alkohol-Extraction, eventuell die Sichel'sche Alkohol-Polarisation, irgend verlässliche Anhaltspunkte über den Zuckergehalt derselben zu ertheilen vermag.

214. Johannes Wislicenus: Ueber Chlorderivate der Krotensäuren.

(Eingegangen am 28. März; mitgeteilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Im letzten Hefte des Journals für praktische Chemie (Bd. 35. 257) berichten A. Michael und G. M. Browne unter dem Titel: »Ueber Alloisomerie in der Krotensäurereihe«, dass es ihnen gelungen sei, durch Addition von Bromwasserstoff an die Tetrolsäure die wirkliche β -Chlorkrotensäure darzustellen. Die früher dafür gehaltene Säure von 90—92° Schmelzp. wird damit zur »alloisomeren« α -Bromkrotensäure. Die entsprechende »Allo- β -Bromkrotensäure« konnten sie bis dahin nicht erhalten; sie hoffen indess, die noch fehlende Allo- α -Chlorkrotensäure durch Einwirkung von Alkalien auf α - β -Dichlorbuttersäure zu gewinnen und behalten sich den betreffenden Versuch vor.

Geleitet durch bestimmte theoretische Ansichten über die räumliche Lagerung der Atome in organischen Molekülen, welche als nächstes Heft der Abhandlungen der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften in Kürze erscheinen werden, habe ich diese vierte Chlorkrotensäure bereits vor einigen Monaten dargestellt und erlaube mir in Kürze Folgendes darüber mitzutheilen:

Wird in eine Schwefelkohlenstofflösung der festen Krotensäure ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, so findet unter merkbarer Wärmeentwicklung die Bildung von α - β -Dichlorbuttersäure statt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Krystallbrei, welcher auf dem Saugfilter die feste α - β -Dichlorbuttersäure hinterlässt. Die abfiltrirten Oele enthalten von derselben noch gewisse Mengen in Lösung, scheinen aber hauptsächlich aus der geometrisch isomeren und einer zweiten flüssigen Verbindung zu bestehen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Aether, in welchem sie ausserordentlich leicht löslich ist, und Abpressen wird die feste α - β -Dichlor-

buttersäure in grossen, flächenreichen, stark glänzenden, farblosen Prismen erhalten, welche bei 62.5—63° schmelzen. Dieselben ergaben 30.32 pCt. Kohlenstoff, 3.92 pCt. Wasserstoff und 45.21 pCt. Chlor, während die Formel $C_4H_5Cl_2O_2$ 30.57 pCt. Kohlenstoff, 3.82 pCt. Wasserstoff und 45.32 pCt. Chlor verlangt.

Wird die Säure mit Natronlauge neutralisirt und darauf noch die doppelte Menge der letzteren zugegeben, so vollzieht sich in kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur die der Gleichung



entsprechende Spaltung. Die angesäuerte Flüssigkeit giebt an Aether die neue α -Chlorisokrotensäure ab. Ist die Zersetzung in heisser Lösung vor sich gegangen, so ist dieser etwas der schon bekannten α -Chlorkrotensäure beigemischt. Beide lassen sich dann in Form ihrer Kaliumsalze leicht trennen, indem dasjenige der letzteren selbst in heissem absolutem Alkohol kaum löslich ist, während das der neuen Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich aufgenommen wird.

Die neue α -Chlorisokrotensäure schmilzt in reinem Zustande bei 66.2—66.5°. Sie krystallisirt aus Wasser in zarten Nadeln und ist die in Wasser weitaus löslichste der vier Chlorkrotensäuren. Bei der Analyse ergab sie 39.50 pCt. Kohlenstoff, 4.13 pCt. Wasserstoff und 29.62 pCt. Chlor gegen bezüglich 39.83 — 4.15 — 29.46 pCt. der berechneten Werthe für die Formel $C_4H_5ClO_2$. Ihr Kaliumsalz krystallisirt aus genügend concentrirter, absolut alkoholischer Lösung beim Erkalten in zarten, concentrisch vereinigten, schwach seidenglänzenden Nadelchen, in denen 24.55 pCt. Metall und 22.50 pCt. Chlor anstatt 24.61 pCt. Kalium und 22.40 pCt. Chlor der Theorie gefunden wurden.

Das Kaliumsalz der aus Butyrylchlorid dargestellten α -Chlorkrotensäure krystallisirt ganz anders, und zwar in prachtvoll perlgänzenden Blättchen und Tafeln, wenn man es aus siedendem, 80—90 procentigem Alkohol durch Erkalten sich abscheiden lässt. Die aus dem wiederholt umkrystallisirten Salze abgeschiedene α -Chlorkrotensäure schmilzt im Zustande vollkommener Reinheit bei 99—99.5°, also etwa 2° höher, als Kahlbaum (diese Berichte XII, 2338) angab.

Auch die flüssige Isokrotensäure verbindet sich direct mit Chlor und liefert ein flüssiges Additionsproduct, aus welchem sich in der Kälte stets geringe, aber je nach den bei der Entstehung obwaltenden Umständen verschiedene Mengen der festen α - β -Dichlorbuttersäure abscheiden. Auch die flüssige Iso- α - β -Dichlorbuttersäure wird durch überschüssiges Alkali nach oben gegebener Gleichung schon in der Kälte leicht zersetzt und geht dabei in die bei 99—99.5° schmelzende α -Chlorkrotensäure über. Neben dieser bilden sich aus der nicht ganz zu beseitigenden Beimengung von fester α - β -Dichlorbuttersäure stets geringe Mengen der α -Chlorisokrotensäure und etwas

mehr einer syrupförmigen Säure, welche wahrscheinlich eine Chloroxy-säure ist.

Wie mich meine theoretischen Anschauungen voraussetzen liessen, habe ich ferner aus der festen α - β -Dichlorbuttersäure durch Erhitzen der wässerigen Lösung ihrer neutralen Alkalisalze nach der Gleichung



ein neues, dem bei 35–36° siedenden, bekannten α -Chlorpropylen geometrisch Isomeres, das α -Chlorisopropylen gewonnen. Dasselbe ähnelt dem bekannten durchaus, siedet aber constant zwischen 33.2 und 33.5°. Die Analyse ergab Kohlenstoff 46.95 pCt., Wasserstoff 6.59 pCt. und Chlor 46.62 pCt., wogegen die Formel C_3H_5Cl verlangt bezw. 47.06 — 6.54 und 46.40 pCt.

Die Reaction ist eine träge und in ihr verlaufen Nebenprocesse, bei welchen die α -Chlorkrotonsäuren und die erwähnte syrupförmige Säure entstehen. Zugleich tritt leicht etwas Propylaldehyd auf. Die aus Isokrotonsäure gebildete flüssige α - β -Dichlorbuttersäure giebt in analoger Weise etwas des gewöhnlichen, zwischen 35 und 36° destillirenden α -Chlorpropylens.

Mit einer Untersuchung der Nebenproducte dieser Zersetzungen und der Bedingungen, unter welchen Aenderungen der geometrischen Constitution der Hauptproducte stattfinden, noch beschäftigt, behalte ich mir weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand und die isomeren α - β -Dibrombuttersäuren vor, von welchen die feste, nach den Beobachtungen des Herrn Langbein, bei der Alkalisplaltung die bei 90° schmelzende α -Isobromkrotonsäure, die flüssige dagegen die bei 106.5° schmelzende α -Bromkrotonsäure liefert.

Leipzig im März 1887.

215. Nicolaus Zelinsky: Ueber Phtalsäurechloridäthylester und seine Umsetzung mit Natriummalonsäureester.

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

Nach mündlicher Mittheilung von Herrn Professor Wislicenus erhält man durch Vermischen einer warm gesättigten Lösung von Phtalsäureanhydrid in absolutem Alkohol mit einer Natriumäthylat-lösung schnell und in fast quantitativer Ausbeute das Natriumäthyl-

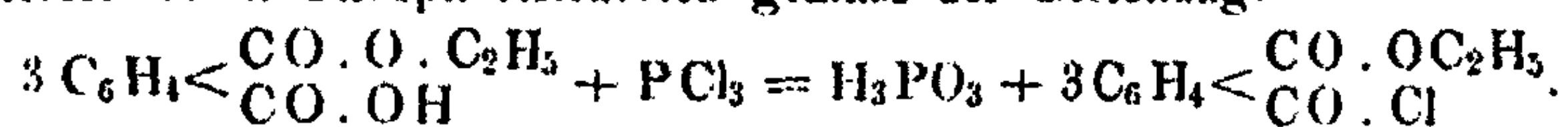
Phtalat $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{ONa} \end{matrix}$ als weisse Krystallmasse, aus deren wässe-

riger Lösung sich beim Ansäuern der saure Aethylester der Phtalsäure als farbloses Oel abscheidet. Es wurde mir die Aufgabe, daraus die dem Chloroxalsäureäthylester entsprechende Verbindung $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ zu bereiten und dieselbe auf Natriummalonsäureester einwirken zu lassen.

Zur Darstellung des Phtalsäurechloridäthylesters brachte ich anfangs das im Vacuum getrocknete Natriumäthylphtalat mit Phosphorpentachlorid in Reaction. Die Umsetzung verläuft sehr lebhaft unter Entwicklung eines mit grün gesäumter Flamme brennenden Gases, welches ohne Zweifel Chloräthyl ist.

Im Rückstande befindet sich dann hauptsächlich Phtalsäureanhydrid neben Chlornatrium und Phosphoroxychlorid. Weniger tief greifende Zersetzung erfolgt, wenn man ein indifferentes Lösungsmittel, am besten Benzol oder Toluol, vor der Vermischung der Ingredienzien diesen zugiebt und während des Verlaufes der Umwandlung möglichst kühlt. Das Phosphoroxychlorid von der erwarteten Verbindung vollkommen zu trennen, ist jedoch unmöglich, denn schon beim Abdestilliren desselben und des Verdünnungsmittels im Vacuum tritt Chloräthyl aus, so dass sich in dem zurückbleibenden Oele sofort Nadeln von Phtalsäureanhydrid abscheiden.

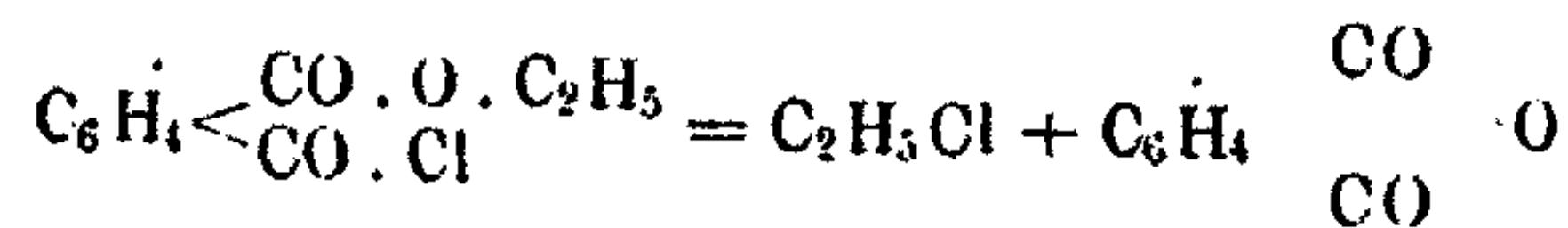
Besser, obgleich auch nicht vollkommen zum Ziele führend, erwies sich die Umsetzung des in Benzol gelösten sauren Phtalsäureäthylesters durch Phosphortrichlorid gemäss der Gleichung:



Bei kurzem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade scheidet sich Phosphorigsäure als zähe Masse an den Kolbenwänden so vollständig ab, dass die Flüssigkeit nur noch kaum nachweisbare Spuren von Phosphorverbindungen enthält. Wird dann die abgossene Lösung in einen mit fortdauernd wirkender Wasserstrahl-Luftpumpe verbundenen Vacuumexsiccator gebracht, so hinterbleibt nach dem Entfernen des Benzols ein Oel, welches sehr chlorreich ist, in dem aber stets schon einige Krystalle von Phtalsäureanhydrid sichtbar sind. Letztere vermehren sich beim Stehen im Exsiccator sehr beträchtlich. Wird das Oel erwärmt, so tritt Chloräthyl aus und schliesslich bleibt Phtalsäureanhydrid allein zurück oder sublimirt theilweise in den charakteristischen langen Nadeln. Dass hier wirklich Phtalsäureanhydrid vorlag, bewies sowohl der Schmelzpunkt (128°) als auch die Elementaranalyse.

Nach den angeführten Beobachtungen ist es übrigens nicht zweifelhaft, dass sowohl aus dem sauren Phtalsäureäthylester als seinem Natriumsalze der gesuchte Phtalsäurechloridäthylester wirklich entsteht. Nur analysenrein konnte er bis jetzt nicht erhalten werden,

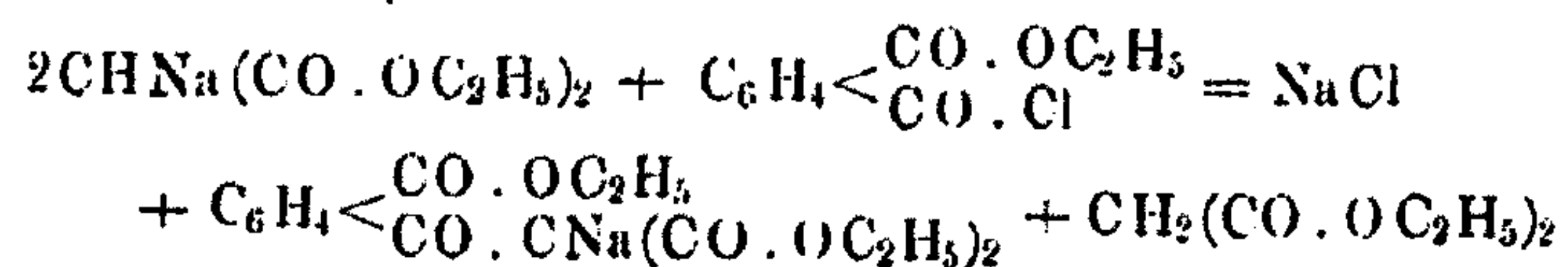
weil er sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell in der Wärme, nach der Gleichung:



zersetzt.

Nach vielfachen vergeblichen Versuchen, ihn wenigstens soweit rein zu gewinnen, dass der stets zu niedrig gefundene Chlorgehalt des Präparates der theoretischen Zahl bis auf 0.5 bis 1 pCt. nahe käme, wurde auf besseren Erfolg verzichtet und direct zur Einwirkung des Rohproductes auf Natriummalonsäureester geschritten. Es wurde zu diesem Zwecke die von der abgeschiedenen phosphorigen Säure abgegossene Benzollösung direct zu in Benzol oder Toluol vertheiltem Natriummalonsäureester gegeben, welcher durch völlige Umsetzung von, in dem aromatischen Kohlenwasserstoffe gelöstem Malonsäureester mit der berechneten Menge sehr dünnen Natriumdrahtes leicht erhalten wird.

Da sich beim Zusatz der Chloridlösung zum Natriummalonsäureester mit dem entstehenden Chlornatrium stets eine intensiv gelb gefärbte organische Natriumverbindung ausscheidet, welche ohne Zweifel nach der Gleichung:

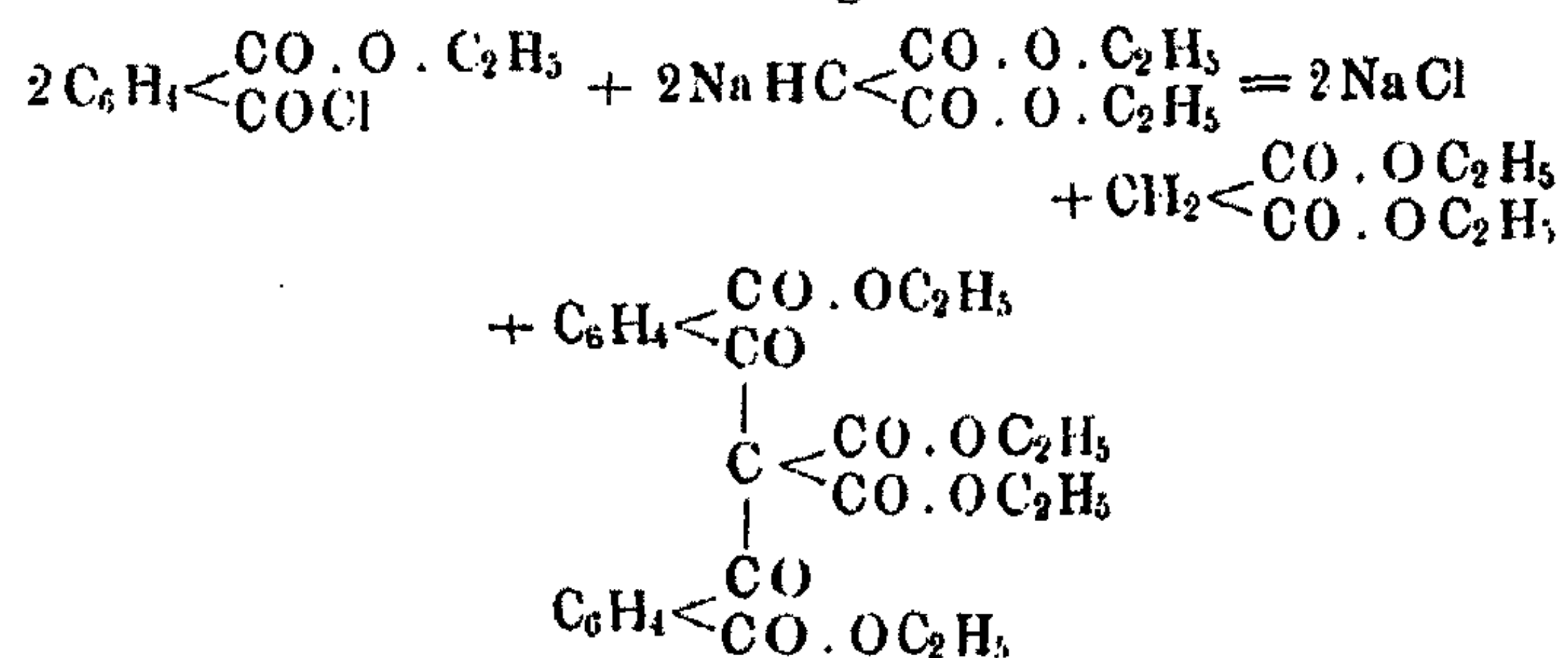


gebildet wird und sich nachher nur schwer mit der zweiten Hälfte des Chlorides umsetzt, so that man besser, den Natriummalonsäureesterbrei portionenweise in die Chloridlösung einzutragen. Die Masse erwärmt sich dabei von selbst und kann sogar durch Wasser von aussen gekühlt werden, ohne dass der Process dadurch zu sehr verlangsamt wird. Sind die Ingredienzien ungefähr im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte mit einander vermischt worden, so reagirt nach kurzem Aufkochen eine kleine, mit Wasser vermischte Probe vollkommen neutral. Auf dem Saugfilter wird die Benzollösung jetzt von dem reichlich abgeschiedenen Chlornatrium getrennt und im Vacuum abdestillirt, bis nach dem Kohlenwasserstoff auch eine grosse Menge unveränderten Malonsäureesters übergegangen ist. Es hinterbleibt dann ein bei stärkerem Erhitzen sich zersetzendes bräunliches Oel, welches aschenlos verbrennt und beim allmäligen Zusatze von alkoholischer Kalilösung schon in der Kälte ein krystallinisches Kaliumsalz abscheidet. Letzteres lässt sich durch Waschen mit Alkohol reinigen und liefert dann beim Ansäuern seiner wässerigen Lösung mit Schwefelsäure eine in Wasser sehr schwer lösliche krystallinische Säure. Durch Umkrystallisiren aus Aether lässt sich dieselbe leicht

vollkommen rein gewinnen und giebt nun bei der Elementaranalyse Zahlen (Kohlenstoff 58.94 und 59.10 pCt.; Wasserstoff 4.02 und 3.84 pCt.), welche zur Formel $C_{21}H_{16}O_{10}$ (berechnet Kohlenstoff 58.88 pCt. und Wasserstoff 3.74 pCt.) führen. Die Säure schmilzt bei etwas oberhalb 180° , zersetzt sich dabei aber in Kohlensäure und eine neue feste Säure.

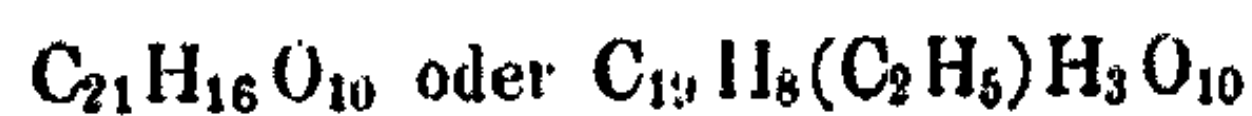
Wird das ölförmige Product mit einem grossen Ueberschusse alkoholischer Kalilösung vermischt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich ebenfalls ein Kaliumsalz ab, welches sich aber in vielen Beziehungen und namentlich beim Ansäuern anders als das vorerwähnte verhält. Eine Kaliumbestimmung ergab in der durch Waschen mit Alkohol gereinigten Verbindung 28.24 pCt. Metall.

Aus den vorstehenden, durch längere Krankheit des Verfassers vorläufig unterbrochenen Versuchen ergibt sich, dass das ölförmige Product der Einwirkung von Phtalsäurechloridäthylester auf Natriummalonsäureester der nach der Gleichung:



gebildete Ester einer vierbasischen Säure sein muss. Aus demselben bildet sich durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung in der Kälte ein dreibasisches Kaliumsalz

$C_{19}H_8(C_2H_5)_4O_{10} + 3 KOH = C_{19}H_8(C_2H_5)_3K_3O_{10} + 3 C_2H_5 \cdot OH$,
welches beim Ansäuern die Säure



liefert. Ein Ueberschuss von Kalilösung verseift dagegen bei kurzem Erwärmen zum vierbasischen Kaliumsalze

$C_{19}H_8(C_2H_5)_4O_{10} + 4 KOH = C_{19}H_8K_4O_{10} + 4 C_2H_5OH$,
welches 28.26 pCt. Kalium verlangt (gefunden 28.24 pCt.)

Leipzig, Laboratorium des Professors Wislicenus.

216. George G. Henderson: Ueber Triphenylcarbinmalonsäureester und β -Triphenylpropionsäure.

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

Durch Allen und Kölliker¹⁾ liess Professor Wislicenus die Körper studiren, welche bei der Einwirkung von Triphenylcarbinbromür auf Natracetessigester entstehen. Die dort beobachteten eigenthümlichen Verhältnisse machten ihm die Untersuchung auch der Umsetzung des Bromürs mit Natriummalonsäureester, erwünscht und so übernahm ich die Ausführung der betreffenden Arbeit. Da dieselbe durch meine Verpflichtungen in England auf ein Semester unterbrochen werden muss, so ziehe ich vor, die Ergebnisse ihres ersten Theiles schon jetzt zu veröffentlichen, um mir die Vollendung zu sichern.

Fügt man zu in Aether suspendirtem Natriummalonsäureester die äquivalente Menge Triphenylcarbinbromür in absolut ätherischer Lösung, so scheidet sich unter schwacher Wärmeentwicklung Bromnatrium aus. Nach Vollendung der durch gelindes Erwärmen unterstützten Reaction wird die ätherische Lösung vom Salzschlamm abfiltrirt und dieser einigemal mit reinem Aether ausgewaschen. Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten werden dann abdestillirt und hinterlassen ein zähes, orangegelb gefärbtes Oel, aus welchem sich beim Stehen einige Krystalle abscheiden. Zusatz des gleichen Volums an absolutem Alkohol vermehrt ihre Menge beträchtlich; immerhin erreicht dieselbe nur verhältnissmässig geringen Betrag, denn weitaus der Haupttheil des Productes bildet eine zähe Masse, welche auch bei langem Stehen mit oder ohne Alkohol keine Spur von Krystallen mehr liefert.

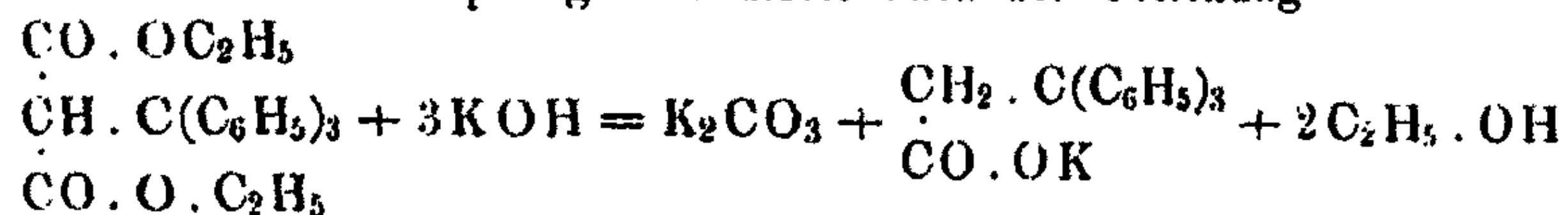
Bedeutend besser wird die Ausbeute an letzteren, wenn man in umgekehrter Ordnung zur ätherischen Lösung des Triphenylcarbinbromürs den Natriummalonsäureesterbrei portionenweise hinzusetzt. Der Rückstand der abfiltrirten Aetherlösung erstarrt dann nach Zusatz von Alkohol zu einem Magma derselben Krystalle, welche bei der ersten Behandlungsweise nur in geringer Menge entstehen. Durch Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol erhält man das Product leicht rein in schimmernden, feinen Nadelchen, welche bei 133.5° schmelzen und bei der Verbrennung 77.39 und 77.56 pCt. Kohlenstoff und 6.51 und 6.58 pCt. Wasserstoff ergaben. Hieraus berechnet sich die Formel des Triphenylcarbinmalonsäureesters, $\text{C}_7\text{H}(\text{C}_{19}\text{H}_{15})(\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$ oder $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4$, welche 77.61 pCt. Kohlenstoff und 6.47 pCt. Wasserstoff verlangt.

Bei zwei- bis dreistündigem Kochen dieses Esters mit alkoholischer Kalilösung wird derselbe vollständig verseift. Nach dem Verdampfen des Alkohols löst sich die Salzmasse in Wasser klar auf und erst beim Uebersättigen mit Salzsäure scheidet sich unter Aufbrausen ein

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 107.

weisser Körper in Flocken ab, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser aus siedend alkoholischer Lösung in bei 177° schmelzenden Krystallen gewonnen wird. Dieselben sind kaum löslich in Wasser, leichter in Weingeist und sehr leicht in Aether. Die Analysen führten zur Formel $C_{21}H_{18}O_2$, welche 83.44 pCt. Kohlenstoff und 5.96 pCt. Wasserstoff verlangt. Gefunden wurden 83.21 und 83.42 pCt. Kohlenstoff und 6.12 und 6.14 pCt. Wasserstoff.

Es liegt demnach hier die β -Triphenylpropionsäure vor, welche aus dem ursprünglichen Ester nach der Gleichung



entstanden sein muss. In der That lässt die alkoholische Lösung schon bei der Verseifung reichliche Mengen von kohlensaurem Kalium fallen.

Durch Neutralisation der Säure mit Aetznatron wird das in Wasser leicht lösliche, in farblosen Nadeln krystallisirende Natriumsalz gewonnen. Dasselbe liefert, nachdem es im Vacuum ohne Zersetzung getrocknet ist, bei 110° 5.31 pCt. Wasser und hinterlässt nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure eine Menge Natriumsulfat, welche einem Natriumgehalte von 6.66 pCt. entspricht. Seine Zusammensetzung wird daher durch die Formel $C_{21}H_{17}NaO_2 + H_2O$ ausgedrückt, welche 5.28 pCt. Krystallwasser und 6.74 pCt. Metall verlangt.

Zusatz von Chlorbaryum zur Lösung des Natriumsalzes lässt einen weissen, krystallinischen Niederschlag des Baryumsalzes entstehen, das sich auch in heissem Wasser nur schwer löst, aus diesem aber in zarten Nadeln anschießt. Die Analyse ergab die Formel $(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba + H_2O$, denn es verlor das Salz bei 105° 2.40 pCt. Wasser und gab beim Abrauchen mit Schwefelsäure eine 17.95 pCt. Baryum entsprechende Menge von Baryumsulfat (berechnet 2.37 pCt. und 18.09 pCt.).

Aus der Natriumsalzlösung fällt Silbernitrat das in Wasser vollkommen unlösliche Silbersalz in mikroskopischen Nadelchen, welche sich am Lichte nur langsam färben. Dasselbe gab bei der Verbrennung 61.47 und 61.32 pCt. Kohlenstoff, 4.30 und 4.39 pCt. Wasserstoff und 26.27 und 26.25 pCt. Silber, während die Formel des triphenylpropionsauren Salzes 61.61 pCt. Kohlenstoff, 4.16 pCt. Wasserstoff und 26.41 pCt. Silber verlangt.

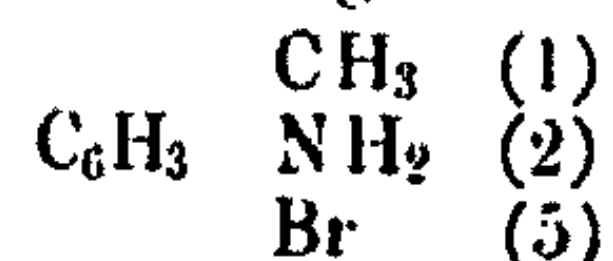
Neben dem Triphenylcarbinmalonsäureester entsteht in sehr geringer Menge eine auch in siedendem Alkohol fast unlösliche krystallinische Substanz, welche der zweifach triphenylcarbinstituirte Malonsäureester zu sein scheint.

Leipzig. Laboratorium des Prof. Wislicenus.

217. C. Nourrisson: Zur Kenntniss der Bromorthotoluylsäuren und der Bromphtalsäuren.

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich mir β -Monobromphtalsäure darstellen wollte, sah ich, dass bis jetzt keine sichere Methode dafür angegeben ist und dass überhaupt die Constitution der bekannten Bromphtalsäuren¹⁾ als eine unsichere bezeichnet werden kann. Ich entschied mich dann, vom Bromorthotoluidin Schmelzpunkt 57° auszugehen, welchem die Formel



zukommt²⁾.

Dies Toluidin wurde mittelst der Sandmeyer'schen Methode in



umgewandelt, welches bei 70° schmilzt, aus Benzol, besser aber aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, wodurch es leicht gereinigt werden kann.

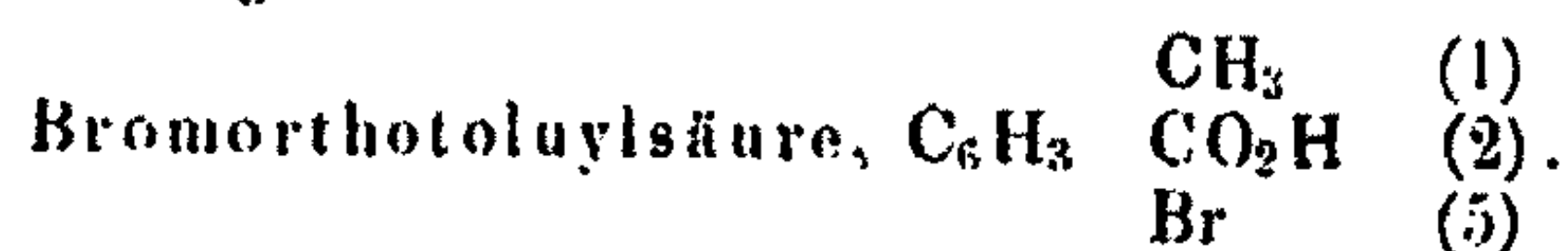
	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₆ NBr
N	7.48 7.55	7.14 pCt.

Beim Behandeln von 10 g dieses Nitrils mit einer Lösung von 10 g Natronhydrat in 100 ccm Alkohol erhält man nach 1½ stündigem Sieden ein Gemenge von Bromtoluylsäure und ihrem Amid, welche leicht zu trennen sind, da das Amid in wässrigen kalten Alkalien unlöslich ist.

Bromorthotoluamid löst sich in 10 Theilen siedenden Alkohols und setzt sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen ab, die bei 180° schmelzen; durch Sublimation erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 181—182°.

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₆ NBrO
Br	37.64	37.38 pCt.
N	6.58	6.54 >

Beim Behandeln mit concentrirter alkoholischer Lauge oder mit schwach verdünnter Schwefelsäure wird es leicht in die correspondirende Säure umgewandelt:



300 g concentrirte Schwefelsäure, 150 ccm Wasser und 40 g Nitril werden 2—3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Verseifung ist

¹⁾ Siehe, ausser Beilstein's Handbuch der Organ. Chemie, diese Berichte XV, 528; XIX, 134 und Ann. Chem. Pharm. 222, 292.

²⁾ Neville und Winther, diese Berichte XIII, 963, 1945 und XIV, 417.

eine vollständige und das gesammte filtrirte Product ist in Alkalien leicht löslich; aus dieser Lösung wird es dann mittelst Salzsäure als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und bei 110° getrocknet schmilzt diese Säure bei 187°, sie sublimirt leicht in Nadeln löst sich leicht in Alkohol, dagegen sehr wenig in siedendem Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7O_2Br$
C	44.76	44.65 pCt.
H	3.72	3.26 »
Br	37.48	37.21 »

Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht sie in

	CO_2H	(1)
β -Bromphtalsäure, C_6H_3	CO_2H	(2)
	Br	(5)

über. Letztere ist in warmem Wasser sehr löslich; im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet, schmilzt sie bei 168°; durch Destillation erhält man das bei 297—301° siedende und bei 102 bis 104° schmelzende Anhydrid, welches durch Sublimation Nadeln vom Schmelzpunkt 106—108° giebt. Mit Resorcin erhitzt bildet es ein Fluoresceïn.

70 g reines Bromtoluidin gaben 60 g Nitril und dann 56 g Bromtoluylsäure und 53 g rohe Bromphtalsäure.

Wenn ich diese Untersuchung trotz ihrer Unvollkommenheit veröffentliche, so ist es, weil ich nicht weiss, ob ich sie weiter werde fortführen können.

Genf, im März 1887, Universitätslaboratorium.

218. J. Lwoff: Ueber einige in der Harzessenz vorkommende Fettsäuren.

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon im Jahre 1880¹⁾ hat W. Kelbe auf das Vorhandensein einiger Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ in der Harzessenz hingewiesen und später²⁾ gezeigt, dass in dem Säuregemisch Isobuttersäure und Capronsäure vorkommt. Die letztere hat er in Gemeinschaft mit

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1157.

²⁾ Diese Berichte XV, 308.

C. Warth¹⁾ näher untersucht und als Methylpropyleessigsäure erkannt. Um über die Natur der übrigen Säuren der Harzessenz einige Klarheit zu erhalten, habe ich mich bemüht, eine grössere Menge des erwähnten Säuregemisches zu gewinnen. Hr. A. Heck in Neustadt an der Haardt hatte die Güte, mir in seiner Fabrik eine grosse Menge dieses Säuregemisches durch Auswaschen der Harzessenz mit Natronlauge darzustellen, und stellte mir auch eine grössere Quantität eines sauren Wassers, welches bei der trockenen Destillation des Colophoniums entsteht, zur Verfügung. Ich unterlasse nicht, dem genannten Herrn auch an dieser Stelle dafür meinen Dank auszusprechen.

Ehe ich zur Beschreibung des Säuregemisches übergehe, möchte ich die des erwähnten sauer reagirenden Theerwassers vorausschicken. Bei der trockenen Destillation organischer Substanzen entsteht bekanntlich sehr häufig Methylalkohol; es lag demnach nahe, denselben auch unter den Zersetzungsproducten, die bei der trockenen Destillation des Colophoniums entstehen, zu suchen. Wenn er überhaupt entstand, so musste er voraussichtlich in dem Theerwasser enthalten sein. Der Weg, den ich einschlug zur Aufsuchung des Methylalkohols, war schon beschrieben²⁾.

Die Flüssigkeit nun, aus welcher der Methylalkohol abdestillirt war, wurde, um die darin etwa vorhandenen Säuren zu gewinnen, abgedampft, bis an der Oberfläche eine Krystallhaut erschien. Dann liess ich erkalten, schöpfte die Krystalle aus, presste dieselben ab und verdampfte die Mutterlauge weiter, bis endlich nichts mehr krystallisirte. Bei der Untersuchung der ausgeschiedenen Salze stellte sich nun heraus, dass dieselben alle aus mehr oder weniger reinem Calciumacetat bestanden.

Die schliesslich übrig gebliebene Mutterlauge schied zwar auf Zusatz von Salzsäure kleine Mengen eines Oeles aus, welches den Geruch der höheren Homologen der Reihe $C_n \cdot H_{2n+1} \cdot CO_2H$ zeigte, aber die Menge desselben reichte zu einer weiteren Untersuchung nicht aus. Hierauf habe ich eine Flüssigkeit untersucht, welche bei dem Waschen des rohen Harzöls mit Natronlauge erhalten wird. Diese Lauge lässt sich mit Aetzkali wieder ätzend machen, so dass man sie wiederholt zum Waschen des Harzöls benutzen kann. In ihr können natürlich solche Säuren, die mit Calcium unlösliche Salze bilden, nicht mehr vorhanden sein.

Die Lauge, die mir zur Verfügung stand, enthielt noch grosse Mengen Aetznatron. Um dies zu entfernen, wurde sie mit Schwefelsäure beinahe neutralisirt und dann eingedampft. Das beim Erkalten

¹⁾ Dissertation Karlsruhe 1882 »Ueber die im Harzöl vorkommende Capronsäure.

²⁾ Diese Berichte XVI, 351.

anskrySTALLISIRENDE Natriumsulfat wurde entfernt und die Mutterlauge wiederholt eingedampft, so lange noch Natriumsulfat auskrySTALLISIRTE. Dann erst wurde sie mit Schwefelsäure sauer gemacht. Auch hier schied sich ein braunes nach Capronsäure riechendes Oel ab, dessen Menge aber ebenfalls zu einer eingehenderen Untersuchung nicht ausreichte. Das ausgeschiedene Oel wurde mit meinem eigentlichen Untersuchungsmaterial vereinigt. Dieses war in der Fabrik des Herrn Heck in der Weise erhalten worden, dass etwa 25 Ctr. rohe Harzessenz in einem geeigneten Rührapparat mit Natronlauge im Ueberschuss gewaschen wurden. Die in der Ruhe sich absetzende wässrige Lösung lieferte auf Zusatz von Salzsäure das Säuregemenge, welches mir zur Untersuchung vorlag. In diesem Säuregemenge sind noch solche Säuren vorhanden, welche mit Natrium Salze bilden, die in einer concentrirten Kochsalzlösung nicht löslich sind. Um diese Säure abzuscheiden, wurde das Säuregemisch in Natronlauge gelöst und diese Lösung mit soviel einer concentrirten Kochsalzlösung versetzt, bis ein weiterer Zusatz keine Ausscheidung mehr hervorbrachte. Von diesen Abscheidungen wurde die überstehende Lösung getrennt und dann erst mit Salzsäure angesäuert.

Die saure Flüssigkeit wurde schliesslich so lange destillirt, bis das Destillat nur noch schwach den Geruch der höheren Fettsäuren zeigte. Auf dem Destillat schwammen die Fettsäuren in Gestalt eines farblosen Oels. Das von diesem Oel getrennte wässrige Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und eingedampft. Die concentrirte Lösung wurde dann wieder sauer gemacht und das sich dabei abscheidende Oel mit der Hauptmenge vereinigt. Behufs weiterer Untersuchung wurden die Säuren in ihre Aethylester verwandelt, zunächst wegen ihres zweifelhaften und sehr haftenden Geruchs, und dann weil sich die Ester wegen ihres wesentlich niedrigeren Siedepunktes besser zur fractionirten Destillation eignen. Zu dem Zweck wurden die durch Schütteln mit Chlorcalcium getrockneten Säuren in absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Das so erhaltene Estergemisch wurde durch Waschen mit Wasser und Natriumcarbonat von Alkohol und Salzsäure befreit, getrocknet und mit Dephlegmator und Thermometer fractionirt destillirt. Es begann schon unter 100° C. zu sieden, während die letzten Theile über 250° siedeten. Durch blosse Destillation aber die einzelnen Ester rein zu erhalten ist fast unmöglich, wenigstens würde das eine sehr langwierige und zeitraubende Arbeit sein. Zweckmässiger schien es, aus den Estern feste Verbindungen der Säuren darzustellen, welche sich durch UmkrySTALLISIREN reinigen lassen, und deren Reinheit auch leicht erkannt werden kann. Dazu eignen sich die meistens gut krySTALLISIRENDE Säureamide, deren Reinheit leicht an ihrem Schmelzpunkt erkannt werden kann. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt,

durch die Destillation Fractionen zu erhalten, die nur annähernd constant sieden. Die Fractionen wurden dann verseift und die wieder erhaltenen freien Säuren nach der Methode von A. W. Hofmann ¹⁾ in ihre Amide verwandelt. Die Verseifung der Ester mittelst Kalihydrat wurde mit der kürzlich von C. Warth ²⁾ angegebenen Modification in der Weise ausgeführt, dass die Ester in etwa dem gleichen Volum Alkohol gelöst wurden. In diese zum Sieden erhitzte Lösung wurde nun soviel siedendes Wasser gegossen, dass sie bei Siedehitze noch klar blieb. Die nun hineingeworfenen Stückchen von Kaliumhydrat riefen, so lange noch Ester vorhanden war, eine stürmische Reaction hervor, die immer schwächer wurde, je mehr der Geruch des Esters verschwand, bis sie endlich zugleich mit dem Verschwinden des Geruchs des Esters ganz aufhörte. Die alkalische Flüssigkeit wurde dann durch Abdampfen von Alkohol befreit, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Säuren mittelst Salzsäure abgeschieden. Man erhält so die Säuren sehr schnell und fast farblos. Die Säuren wurden nun mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in ihre Ammoniumsalze verwandelt. Diese endlich wurden durch 5- bis 6stündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 230—250° C. in Säureamide übergeführt. Nach diesem Verfahren wurden folgende Säuren aufgefunden.

Valeriansäure, $C_4H_9 \cdot COOH$,

wurde aus dem Ester-Gemisch, welches von 157—163° siedete, nach dem beschriebenen Verfahren erhalten. Die Säure, ohne dass sie weiter gereinigt wäre, wurde in ein Rohr gebracht, dort in Ammoniumsalz verwandelt, dann das Rohr geschlossen und 5—6 Stunden lang auf 250° erhitzt. Der nach dem Erkalten feste Inhalt des Rohrs wurde in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Aus der erhaltenen Lösung krystallisirte das Amid in farblosen, glänzenden Blättchen aus. Es ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, leicht löslich in kaltem Wasser. Es schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser bei 86—87° C.

0.2446 g lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0.0336 g Ammoniak.

Ber. für $C_4H_9CO \cdot NH_2$	Gefunden
N 13.861	13.736 pCt.

Durch einen Unglücksfall verlor ich so viel Material, dass es mir leider nicht möglich war, festzustellen, welche Valeriansäure hier vorlag. Dem Schmelzpunkt des erhaltenen Amides nach zu urtheilen, ist die Valeriansäure des Harzöls aber weder die gewöhnliche Iso-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2725, XV, 407, 752, 762, 977.

²⁾ C. Warth, Ueber die in der Harzessenz vorkommende Capronsäure. Dissertation Karlsruhe 1882.

oder Faselöl-Säure (der Schmelzpunkt des Amids dieser Säure liegt bei 126°) noch die Isobutylameisensäure (der Schmelzpunkt des Isobutylameisensäureamids liegt bei 135°). Es ist auch wahrscheinlich, dass im Harzöl nicht nur die eine Valeriansäure vorkommt, aus dem oben angeführten Grunde ist es mir aber nicht möglich, darüber sicheren Aufschluss zu geben.

Von dem Theile des Estergemisches, welcher zwischen 170 bis 175° siedete, besass ich eine etwas grössere Menge, so dass ich von der aus ihm erhaltenen Säure, einer Heptylsäure, einige Derivate darstellen konnte. durch deren Untersuchung ich zu der Ueberzeugung gelangte, dass von den 17 theoretisch möglichen Heptylsäuren hier diejenige vorlag, welche man gewöhnlich mit dem Namen Oenanthylsäure bezeichnet, und die gewöhnlich durch Oxydation ihres Aldehydes, des Oenanthols, gewonnen wird. Diese Säure ist die normale Heptylsäure, weil sie sowohl aus dem normalen Heptyljodür¹⁾ als auch durch Oxydation des normalen Heptylalkohols entsteht²⁾. Demnach ist also auch die im Harzöl vorkommende Heptylsäure die normale

Oenanthylsäure. $C_6H_{13} \cdot COOH$;

wurde gewonnen aus dem vorhin erwähnten Theil des Estergemisches, indem derselbe mit Kalihydrat verseift und aus der erhaltenen Lösung des Kalisalzes die Säure, nachdem der Alkohol vorher verjagt war, mit Salzsäure abgeschieden wurde. Diese Säure wurde in das Ammoniumsalz verwandelt und das erhaltene Ammoniumsalz in das Amid übergeführt. Dieses Amid wurde wiederholt umkrystallisirt, und dann durch Kochen mit Barytwasser in das Barymsalz verwandelt. Aus der Lösung dieses Salzes endlich wurde die jetzt reine Säure durch Salzsäure wieder abgeschieden und mit Wasserdampf abdestillirt. Die erhaltene Säure bildet dann eine bei gewöhnlicher Temperatur ölige Flüssigkeit. Sie siedete bei 219—222° und erstarrte in einer Kältemischung bei etwa $-16^{\circ} C$. rasch zu einer blättrig krystallinischen Masse.

0.2183 g lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.2146 g Wasser und 0.5162 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
H	10.769	10.9 pCt.
C	64.615	64.502 "

Oenanthylsäureamid, $C_6H_{13}CO \cdot NH_2$, bildet nach schon früher beschriebener Methode in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem sehr leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 94—95° schmelzen.

0.272 g lieferten mit Natronkalk geglüht 0.0294 g Ammoniak.

¹⁾ Franchimont, Ann. Chem. Pharm. 165, 237.

²⁾ Schorlemmer, Ann. Chem. Pharm. 161, 279 und 170, 141.

	Berechnet	Gefunden
N	10.852	10.809 pCt.

Oenanthylsäureanilid, $C_6H_{13}CO \cdot NHC_6H_5$, wurde erhalten nach der Methode von W. Kelbe¹⁾ durch Erhitzen des Heptylsäureamids mit der berechneten Menge Anilin. Es wurde eine beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse erhalten, die in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether sehr leicht löst. Aus Petroleumäther krystallisirt das entstandene Anilid in langen, glänzenden Nadeln, die bei 70—71° C. schmelzen.

0.195 g lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.013519 g Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	6.829	6.932 pCt.

Oenanthylsäureäthylester, $C_6H_{13}COOC_2H_5$, bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch, welche zwischen 186 und 188° C. siedete.

0.191 g lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.1871 g Wasser und 0.477 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
H	11.3923	11.461 pCt.
C	68.3540	68.122 »

Oenanthylsaures Baryum, $(C_6H_{13}COO)_2Ba$, krystallisirt in dünnen, wasserfreien Blättchen. Dieses Salz ist dadurch interessant, dass eine kalt gesättigte Lösung (ähnlich wie die des Calciumsalzes der im Harzöl vorkommenden Capronsäure) sich beim Erhitzen trübt und wieder Salz ausscheidet in Form einer zähen Masse, die aus der Lösung gewonnen beim Erkalten krystallinisch wird.

0.321 g lieferten mit Schwefelsäure abgeraucht 0.1886 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	34.683	34.53 pCt.

Oenanthylsaures Kupfer, $(C_6H_{13}COO)_2Cu$, scheidet sich in Form eines grünen Niederschlages ab, der in Wasser sehr schwer löslich ist. In Alkohol löst er sich ziemlich leicht, konnte aber aus dieser Lösung nicht krystallisirt erhalten werden.

0.211 g verwandelten sich durch Glühen unter Zusatz von Salpetersäure in 0.0523 g Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Cu	19.75	19.81 pCt.

Oenanthylsaures Zink, $(C_6H_{13}COO)_2Zn$, fällt in Form eines farblosen Niederschlages nieder, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol leichter löslich ist.

0.3224 g lieferten 0.100 g Zinkoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Zn	25.077	24.923 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1139.

Die Menge der jetzt noch zu untersuchenden Fractionen des Ester-
gemisches war bei weitem nicht so bedeutend, als derjenigen, in
denen die Capronsäure und die Oenanthylsäure vorkommt. Die Unter-
suchung liess sich hier auch sehr viel schwieriger durchführen als die
vorhergehende, denn die Ausbeute an krystallisirbaren Säureamiden
wurde hier so gering, dass ich mich gezwungen sah, mich auf den
blossen Nachweis noch einiger Säuren von bestimmter Zusammensetzung
zu beschränken. So lieferte der von 192—195° siedende Theil des
Estergemisches bei bekannter Behandlung ein Octylsäureamid,
 $C_7H_{15}CONH_2$, welches ziemlich schwer löslich ist in kaltem, leichter
in heissem Wasser. Es krystallisirte in glänzenden, farblosen Blätt-
chen, die bei 84—85° C. schmelzen.

0.2221 g lieferten 0.0214 g Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
N	9.79	9.655 pCt.

Nonylsäureamid, $C_8H_{17}CO.NH_2$, welches sich schwer in
kaltem, leichter in heissem, noch leichter aber in ammoniakhaltigem
Wasser löst. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, die
bei 77—78° C. schmelzen.

0.361 g lieferten 0.0217 g Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
N	8.917	8.782 pCt.

Die bei 208—220° C. siedende Fraction lieferte endlich Undecyl-
säureamid, $C_{10}H_{21}CO.NH_2$, in kaltem Wasser fast unlöslich, in
heissem ammoniakhaltigen Wasser leichter lösliche, glänzende Blätt-
chen, die bei 80—81° C. schmelzen.

0.280 g lieferten 0.021 g Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
N	7.567	7.50 pCt.

Chemisches Laboratorium Karlsruhe.

219. Ph. Brunner und Otto N. Witt: Ueber einige Derivate
des Benzidins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. März von Herrn Witt.)

Seit einigen Jahren haben die Amidosubstitutionsproducte des
Diphenyls ein grösseres Interesse dadurch erlangt, dass sie in der
Farbentechnik eine hervorragende Anwendung gefunden haben. Trotz-
dem sind nur wenige derselben dargestellt worden, und wir kennen
daher nur zwei Monamine und drei Diamine.

Zwar fehlen nicht Versuche, die sich damit befassten, weitere Amine des Diphenyls darzustellen, doch waren dieselben bisher erfolglos. So bemühte sich Strakosch ¹⁾ vergeblich, aus dem von ihm dargestellten Dinitrobenzidin durch Reduction ein Tetramidodiphenyl darzustellen; er erhielt unter Abspaltung von Ammoniak stets Benzidin.

Im Gegensatz zu diesen Angaben beobachteten wir, dass bei der Reduction von Dinitrodiphenyl mittelst Zinnchlorür und Salzsäure ein Körper entsteht, welcher durch seine Fähigkeit sich mit Diketonen zu Substanzen der Azingruppe zu vereinigen sich vom Benzidin scharf unterscheidet, und sich als ein Diamin mit in Orthostellung befindlichen Amidogruppen erweist. Es war daher anzunehmen, dass unter den von uns eingehaltenen Bedingungen Ammoniak nicht abgespalten, sondern in normaler Weise Tetraamidodiphenyl gebildet wird, dessen weitere Untersuchung uns von Interesse schien.

Zu diesem Zwecke stellten wir das Dinitrobenzidin nach der Angabe von Strakosch dar, wobei sich nachfolgende Verhältnisse als die günstigsten erwiesen.

Strakosch geht vom Diacetbenzidin aus, welches nach seinen Angaben beim Kochen von Benzidin mit Eisessig am Rückflusskühler erhalten wird. Wir erhielten aus 50 g Benzidin 60 g Diacetbenzidin in den bekannten schönen Nadeln. Je 10 g dieser Verbindung werden nun in 100 g rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 unter Eiskühlung eingetragen und dann die Dinitroverbindung durch Einwerfen von Eisstücken und Verdünnen mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 12.5 g also 93 pCt. der Theorie. Das Dinitrodiacetbenzidin lässt sich durch Alkalien leicht verseifen und man erhält quantitative Resultate, wenn man mit etwa der anderthalbfachen Menge starker Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol gelinde erwärmt. Die gelbe Acetverbindung löst sich zu einer rothen Flüssigkeit, aus welcher sich rasch schöne rothe Nadelchen des Dinitrokörpers abscheiden. Schon die tiefrothe Farbe dieses nitrirten Amins weist darauf hin, dass dasselbe der Orthoreihe angehört, eine Vermuthung, welche bei der Untersuchung des Reductionsproductes bestätigt wurde.

Orthodinitrobenzidin.

Dasselbe ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Phenol, welches als Lösungsmittel zur Reinigung benutzt wurde. Seine basischen Eigenschaften sind in geringem Grade entwickelt. Es löst sich in Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe und aus dieser Lösung fällt beim Verdünnen ein Sulfat in graubraunen Flocken aus. Bei Zusatz von Natriumnitrit entsteht eine Diazover-

¹⁾ Diese Berichte V, 236.

bindung, welche wir als solche durch ihre Einwirkung auf Naphtion-
säure charakterisirten. Dabei entsteht unter intermediärer Bildung
eines Diazozokörpers schliesslich ein violetter Tetrazofarbstoff, welcher
ungebeizte Pflanzenfasern seifenecht in der Nuance des Alizarinviolets
anfärbt. Bei der Reduction entsteht glatt

Tetraamidodiphenyl.

o-Dinitrobenzidin wird mit der zur Reduction nothwendigen Menge
Zinnchlorür verrieben, Salzsäure zugesetzt und so lange auf dem
Wasserbade erwärmt, bis aus einer Probe beim Verdünnen mit Wasser
nichts mehr ausfällt. Das gebildete Zinnchlorid wird hierauf durch
Zusatz von Zinn und weiteres Erwärmen reducirt, die Flüssigkeit
stark verdünnt und durch Schwefelwasserstoff entzimmt. Die filtrirte
Flüssigkeit wird im Schwefelwasserstoffströme rasch eingedampft.

Es scheiden sich bald schöne weisse Nadeln aus, welche abge-
saugt und mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen werden. Diese
Nadeln sind in Wasser sehr leicht löslich und werden aus der
wässrigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt.
Das salzsaure Salz des Tetraamidodiphenyls ist krystallwasserhaltig;
es gelingt aber nicht das Krystallwasser ohne gleichzeitigen Verlust
von Salzsäure und Verfärbung der Substanz auszutreiben. Eine Chlor-
bestimmung in dem bloß über Aetzkalk getrockneten Salze ergab
Zahlen, welche auf zwei Moleküle Krystallwasser weisen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(NH_2HCl)_4 + 2H_2O$
Cl	35.62	35.86 pCt.

Dagegen fanden wir in dem basischen Sulfat des Tetraamido-
diphenyls ein wesentlich stabileres und zur näheren Untersuchung mehr
geeignetes Derivat. Dasselbe wurde dargestellt durch Fällung einer
Lösung des Chlorhydrates mittelst verdünnter Schwefelsäure und Aus-
waschen des aus feinen weissen Nadelchen bestehenden Niederschlages
mit Wasser bis zur Neutralität der Waschwässer. Die bei 120°
getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die nachfolgenden
Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{12}H_6(NH_2)_4H_2SO_4$
C	45.81	—	—	46.15 pCt.
H	5.23	—	—	5.13 »
N	—	18.18	—	17.95 »
SO ₄	—	—	30.90	30.77 »

Das Sulfat des Tetraamidodiphenyls ist in Wasser, Alkohol und
Aether sehr schwer löslich; in heissem Wasser löst es sich und diese
Lösung färbt sich braunroth durch Oxydation. Auch das Chlorhydrat
färbt sich im feuchten Zustande an der Luft.

Die freie Base fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats bei Zusatz von Ammoniak in silberglänzenden, benzidinartigen Blättchen, die sich in heissem Wasser lösen. Diese Blättchen schwärzen sich schon beim Filtriren, es war daher nicht möglich die freie Base in analysenreinem Zustande herzustellen.

Das trockne Chlorhydrat giebt mit Benzaldehyd erwärmt die Ladenburg'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.

Die wässrige Lösung wird durch Natriumnitrit im ersten Augenblick braun, dann fällt ein Azimidokörper in bräunlich weissen Krystallen aus, die auch in siedendem Wasser unlöslich, aber unzersetzt löslich in Salzsäure sind, und daraus durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden können.

Platinchlorid erzeugt in einer Lösung des salzsauren Tetraamidodiphenyls ein Doppelsalz in Nadeln, welches sich aber rasch zersetzt. Eisenchlorür ruft eine braune Färbung hervor. Mit Orthodiketonen giebt das Tetraamidodiphenyl Condensationsproducte aus der Gruppe der Azinbasen. Ein solches erhält man, wenn man zu einem Molekül essigsäuren Tetraamidodiphenyls zwei Moleküle Phenanthrenchinon-bisulfits in wässriger Lösung zusetzt; es fällt ein braungelb gefärbter Körper aus. Derselbe ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter aber in Phenol; er sublimirt in schönen gelben Nadelchen, löst sich in conc. Schwefelsäure mit schön violetter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Roth, Orange und endlich in Gelb übergeht.

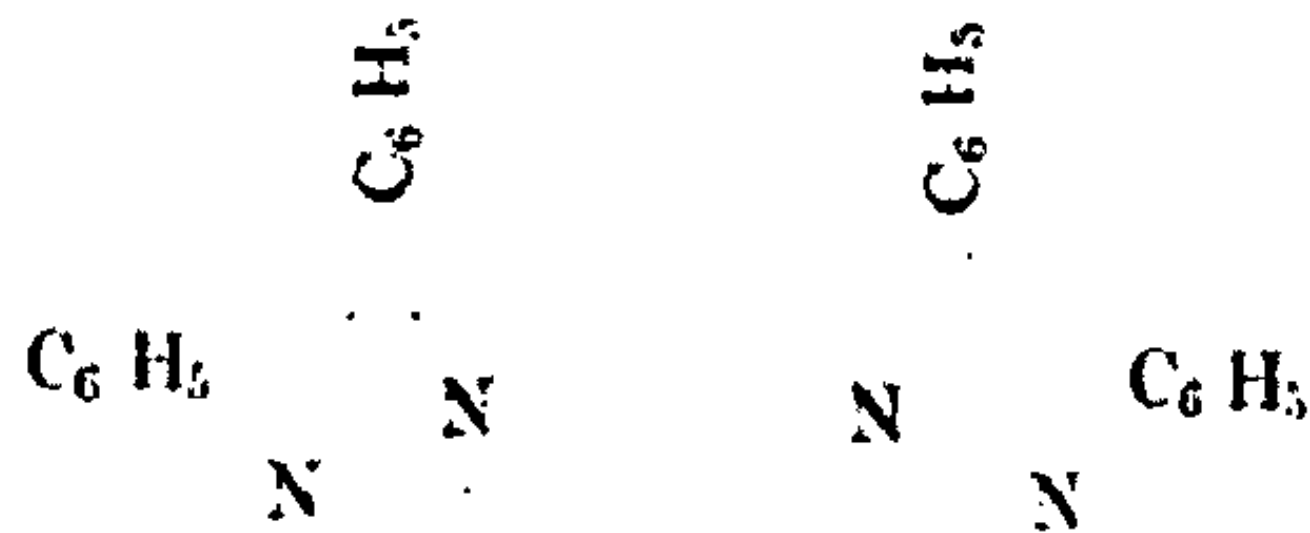
Isatin in Eisessiglösung liefert bei Gegenwart von Natriumacetat einen orangefarbenen krystallisirten Körper, welcher bei Zusatz von conc. Schwefelsäure sich dunkelroth färbt, und beim Verdünnen mit Wasser in der ursprünglichen Farbe wieder ausfällt.

Mit β -Naphthochinon in Eisessiglösung entsteht eine braune gelatinöse Masse, welche nach einiger Zeit krystallinisch wird.

Beim Zusammenbringen von zwei Molekülen Benzil in Eisessiglösung mit einem Molekül essigsäuren Tetraamidodiphenyls fällt ein weisslich gelber Körper aus, der in Alkohol unlöslich, löslich in Eisessig ist. Sehr leicht löst er sich in Phenol auf, aus welchem Lösungsmittel er auf Zusatz von Eisessig krystallisirt. Derselbe ist ein Azin, welches bei 270° noch nicht schmilzt, sich weder sublimiren noch destilliren lässt, sondern dabei verkohlt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit glänzend fuchsinrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe der Lösung durch Roth und Orange in Gelb über und schliesslich fällt das Azin unverändert wieder aus. Beim vorsichtigen Verdünnen krystallisirt dagegen aus der schwefelsauren Lösung ein Sulfat in citronengelben Nadeln, und dieses Verhalten wurde zum Reinigen der Substanz verwerthet. Die Analyse ergab die nachfolgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{40}H_{30}N_4$ 85.41 pCt.
	I.	II.	
C	85.04	—	85.41 pCt.
H	4.95	—	4.63 „
N	—	9.98	9.96 „

Diesem Körper kommt somit die Constitutionsformel zu:



Aus den Eigenschaften des beschriebenen Tetraamidodiphenyls sowohl, sowie aus seiner Fähigkeit sich mit Orthodiketonen zu Diazinbasen zu condensiren, ergibt sich, dass das neue Diphenylderivat seine vier Amidogruppen zu zwei in Orthostellung befindlichen Paaren geordnet enthält. Da nun dem als Ausgangsmaterial benutzten Benzidin bekanntlich¹⁾ die Stellung



zukommt, so müssen die beiden neu zugekommenen Amidogruppen in Orthostellung zu den schon vorhandenen getreten sein und es kommt daher dem neuen Körper die Constitution zu:



Dementsprechend ist auch das von Strackosch entdeckte und von uns als Ausgangsmaterial unserer Versuche benutzte Dinitrobenzidin constituirte und es war somit voranzusehen, dass, wenn es gelänge, die beiden vom Benzidin herkommenden Amidogruppen aus diesem Körper zu eliminiren, ein neues, von den bisher bekannten verschiedenes, symmetrisches Metadinitrodiphenyl



erhalten werden würde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Es gelang uns bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen das Dinitrobenzidin glatt zu diazotiren und die entstandenen Diazo-
gruppen durch Wasserstoff zu ersetzen.

¹⁾ G. Schultz. Ann. 174. 227.

Dinitrobenzidin wird mit conc. Schwefelsäure so lange verrieben, bis es sich vollständig gelöst hat und dann allmählig so viel Wasser unter fortwährendem Verreiben zugesetzt, bis die dunkelbraune Flüssigkeit in einen kaffeebraunen Brei des Sulfats sich verwandelt hat. Ein weiterer Wasserzusatz ist nun nicht mehr statthaft, weil sich alsdann die freie Base als rother Niederschlag abscheiden würde. Der Brei des Sulfats wird mit Eis kräftig abgekühlt und nun allmählig unter stetem Rühren festes Natriumnitrit in kleinen Portionen so lange hinzugefügt, bis aus der klar gewordenen Flüssigkeit auf Wasserzusatz sich nichts mehr ausscheidet.

Es wird nun die fünffache Menge absoluten Alkohols zugefügt und so lange gekocht bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet. Dann wird mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Dinitrodiphenyl abfiltrirt und gut gewaschen. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Symmetrisches *m*-Dinitrodiphenyl.

Das *m*-Dinitrodiphenyl ist ein gelb bis orange gefärbter Körper, welcher aus Alkohol und Eisessig in kleinen Nadelchen krystallisirt. Diese Nadeln zeigen unter dem Mikroskope Dichroismus. In heissem Benzol und Cumol ist der Körper leichter löslich als in Alkohol und Eisessig; er schmilzt bei 197—198°. Zur Analyse wurde der Körper zuerst aus Cumol unter Zusatz von Alkohol und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_8(NO_2)_2$
	I.	II.	
C	58.68	—	59.02 pCt.
H	3.25	—	3.28 »
N	—	11.68	11.39 »

Symmetrisches *m*-Diamidodiphenyl.

Die Reduction kann sowohl in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür, als auch mit Zinn und Salzsäure ausgeführt werden; die Ausbeuten sind bei beiden Methoden dieselben nur ist letztere als die einfachere vorzuziehen. Nach vollständiger Reduction, welche daran zu erkennen ist, dass sich eine Probe in Wasser klar löst, wird verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das Filtrat eingeengt. Es scheiden sich braune Krusten ab, die aus feinen Nadelchen bestehen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, aber beim Umkrystallisiren wieder unrein ausfallen. Um daher das Diamin im analysenreinen Zustande zu erhalten, wurde es in das Acetylderivat übergeführt. Das scharf getrocknete Product wurde mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid längere Zeit erwärmt, dann Wasser zugesetzt und das ausgefallene Acetylderivat abfiltrirt und gut gewaschen.

Das Diacetherivat des *m*-Diamidodiphenyls ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Essigsäureanhydrid, Benzol, Toluol und Cumol, leichter in Phenol und Eisessig. Aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisiert es in schönen bis zu einem Centimeter langen Nadeln aus, die aber immer etwas gefärbt sind. Am besten krystallisiert man es aus 50—60procentigem Alkohol um, doch ist auch hier eine schwache Färbung nicht zu vermeiden. Dieselbe ist aber belanglos, da sie weder einen Einfluss auf den Schmelzpunkt, der bei 257 bis 258° liegt, noch auf die Kohlenwasserstoffbestimmung übt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden			Ber. für $C_{12}H_8(NHC_2H_3O)_2$
	I.	II.	III.	
C	71.65	71.30	—	71.65 pCt.
H	6.44	6.46	—	5.97 »
N	—	—	10.53	10.44 »

Durch Kochen mit Schwefelsäure, welche mit ihrem Volum Wasser verdünnt ist, wird das Acetylderivat rasch und leicht verseift.

Beim Erkalten krystallisiren schöne lange Nadeln des Sulfates aus.

Das Sulfat des *m*-Diamidodiphenyls ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heissem Wasser und Alkohol. Aus Wasser lässt es sich umkrystallisiren und besitzt die Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}N_2H_2SO_4$.

	Gefunden	Berechnet
H_2SO_4	34.60	34.75 pCt.

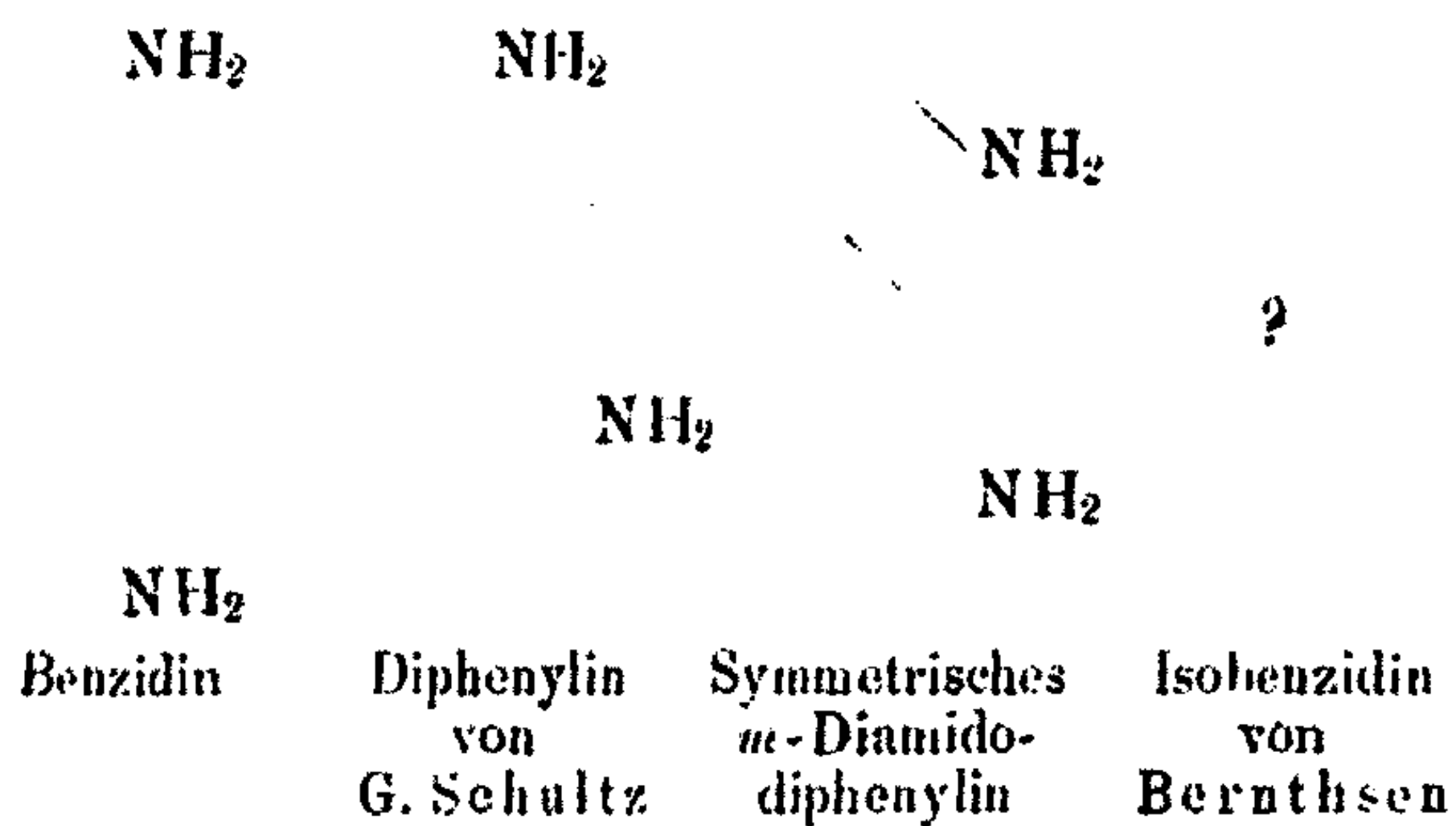
Wenn man die wässrige Lösung mit Alkalien behandelt, fällt die Base ölig aus. Dieselbe erstarrt erst nach einigen Tagen. Sie ist in Wasser schwer löslich, leicht aber in Aether. Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Salzsäure fällt das Chlorhydrat in schönen weissen Nadeln aus, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Bei Zusatz von Platinchlorid zu der alkoholischen Lösung fällt ein Doppelsalz in strohgelben Körnchen aus, die noch nicht über 270° schmelzen, und folgende Zusammensetzung haben:

	$C_{12}H_{12}N_2(HCl)_2PtCl_4$	
	Gefunden	Berechnet
Pt	32.62	32.74 pCt.

Bei der eminenten technischen Bedeutung des Benzidins war es von Interesse auch das Verhalten der von diesen neuen Isomeren sich ableitenden Azofarbstoffe kennen zu lernen. Wir haben daher das *m*-Diamidodiphenyl in der beim Benzidin üblichen Weise diazotirt und die erhaltene Diazoverbindung auf naphthionsaures Natrium einwirken lassen. Wir erhielten ein isomeres des Congoroth in orangerothen Blättchen, welche sich in Wasser mit rotgelber Farbe lösen. Diese Lösung färbt ungebeizte Baumwolle aus siedendem Seifenbade waschecht orange. Es gelang uns indessen nicht, eine auch nur annähernd so rasche und tiefe Färbung zu erzielen wie dies beim Congo-

roth der Fall ist. Wenn also auch das neue Amidodiphenyl Azokörper liefert, welche directe Affinität zur Pflanzenfaser besitzen, so hat es doch diese Eigenschaft in sehr viel geringerem Grade als das Benzidin. Diese directe Affinität zur Cellulose scheint also nicht nur mit dem Vorhandensein des Diphenylkernes im Molekül des Azofarbstoffes, sondern auch mit der relativen Stellung der beiden Azogruppen zu einander im Zusammenhang zu stehen.

Es sei uns gestattet zum Schlusse die bisher bekannt gewordenen Diamidodiphenyle übersichtlich zusammenzustellen:



Von dem letzteren ¹⁾ ist unser *m*-Derivat seinem ganzen Verhalten nach sicher verschieden.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin,
im März 1887.

220. C. Wurster: Ueber die Einwirkung oxydirender Agentien auf Hühnereiweiss.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 28. März.]

Im Verlaufe meiner Untersuchung über die Fällung des Bier-Eiweisses und des Blut-Serums durch Wasserstoffsperoxyd, mit 1 Procent Milchsäure und 1 Procent Kochsalz im Brütöfen bei 37° C. habe ich versucht, den Sauerstoffverbrauch bei dem Uebergange des Hühnereiweisses in den Käse ähnlichen Körper, für welchen ich den Namen Eicasein vorschlagen möchte, quantitativ zu bestimmen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 420.

Zu diesem Zwecke versetzte ich das nicht filtrirte möglichst frische Hühnereiweiss mit 1 pCt. Kochsalz und 1 pCt. Milchsäure und schüttelte heftig während 10 Minuten, um die entbundene Kohlensäure auszutreiben. Das abgesetzte luftfreie Eiweiss wurde im Eudiometer mit Wasserstoffsperoxyd über Quecksilber im Brütöfen ein bis zwei Tage auf 37—40° C. erwärmt.

Meistens fand hierbei schon die Gerinnung des Röhreninhaltes ohne Gasentwicklung statt, zuweilen jedoch bildete sich nur eine dickflüssige weisslich opalisirende Masse, welche erst beim Umschütteln oder beim Hineinbringen einiger Körnchen Braunstein langsam gerann, ähnlich wie das Casein der Milch durch das Lab gerinnt. Da die Eiweissgerinnsel am Glase haften, so ist ein genaues Ablesen des durch den Braunstein aus dem überschüssigen Wasserstoffperoxyd entbundenen Sauerstoffes nicht möglich.

Es zeigte sich immer eine, wenn auch geringe, Aufnahme von Sauerstoff durch das Eiweiss, doch will ich, da die Zahlen für die Aufstellung einer Formel nicht vorwurfsfrei gewonnen sind, dieselben jetzt nicht anführen, da ich die Versuche mit reinem Eiweiss wiederholen muss. Ein Reinigen des Eiweiss nach den jetzigen Methoden hielt ich nicht für passend, da Alkohol reducirende, Aether bei Luftzutritt so starke oxydirende Eigenschaften dem Tetramethylparaphenyldiamin gegenüber zeigen, eine derartige Einwirkung dieser Lösungsmittel auf das empfindliche Eiweiss daher sehr wahrscheinlich ist, wie ja Schütteln mit Aether das Eiweiss zur Gerinnung bringen kann.

Wurde, nachdem das überschüssige Wasserstoffsperoxyd zersetzt war, das Eicasein direct im Eudiometer durch Pepsin und Salzsäure bei 37° C verdaut, so fand keine Veränderung des Sauerstoffvolums statt. Verdaute man das Eicasein zuerst und entwickelte dann den Sauerstoff aus dem Wasserstoffperoxyd durch Braunstein, so wurden dieselben Zahlen erhalten, das Ablesen ist bei der klaren verdauten durchsichtigen Flüssigkeit leicht und genau. Wenigstens geht soviel aus diesen unvollständigen Versuchen hervor, dass eine Sauerstoffaufnahme bei der ersten Umwandlung des Hühnereiweisses stattfindet, nicht jedoch bei der wirklichen Verdauung durch Pepsin und Salzsäure. Noch ein weiterer kleiner Fehler haftet der befolgten Methode an. Während angenommen wird, dass der Braunstein bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds unverändert aus der Reaction hervorgehe, so habe ich mich überzeugt, dass bei Anwesenheit von organischen Substanzen wie Zucker, Stärke, Milchsäure etc. in der Flüssigkeit, kleine Mengen von Braunstein, die man zusetzt, ganz in Lösung gehen; der Sauerstoff des Braunsteins demnach ebenfalls in Frage kommen kann.

Ueberführung des Eicaseïns in einen Schleim und Horn ähnlichen Körper.

Das frisch gefällte und gut ausgewaschene Eicaseïn löst sich leicht in verdünntem Ammoniak und wird durch verdünnte Säuren wieder daraus abgeschieden. Der beim Eintrocknen erhaltene, in Wasser unlösliche Rückstand löst sich in Ammoniak rasch wieder auf.

Setzt man das Ammoniak zu dem Eicaseïn solange noch Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist, so geht nur ein Theil in Lösung, der andere verwandelt sich in einen in Wasser und Ammoniak selbst beim Kochen schwer löslichen, durchsichtigen, schleimigen, gelatinösen Körper. In Natronlauge löst sich der Schleim langsam auf. Im feuchten Zustande wird er auch von Pepsin und Salzsäure noch verdaut. Dieser unlösliche Eiweisskörper hat die Eigenschaft, Anilinfarbstoffe rasch auf sich niederzuschlagen, ja, den Farbstoff der Flüssigkeit ganz zu entziehen. Besonders gegen Hämatoxylin sind sowohl das Eicaseïn als der schleimige Körper sehr empfindlich, selbst in saurer Lösung färbt das Hämatoxylin dieselben tief violett blau. Carmin färbt dieselben langsam und nur in saurer Lösung.

Getrocknet wird der neue Körper hornartig, löst sich nicht mehr in Ammoniak, wird auch nach wochenlangem Stehen mit Pepsin und Salzsäure nicht mehr verdaut.

Diese Beobachtung des Ueberganges des Eicaseïns in einen schleimigen und beim Eintrocknen in einen hornartigen Körper durch die gleichzeitige Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak, die im Stande sind salpetrige Säure zu bilden, schliesst sich an die Erfahrungen an, welche Wissenschaft und Technik längst gemacht haben, dass Eiweisskörper, auch der Leim, durch Oxydationsmittel, besonders durch Chromsaures Kali im Sonnenlichte in einen unlöslichen Zustand übergehen. Ob die Verschleimung, die Bildung der Zellmembran, die Verhornung der Zellen durch einen ähnlichen Process vor sich gehen, ist nicht unwahrscheinlich, können meine Versuche jedoch jetzt noch nicht beantworten, da ich nicht mit dem Protoplasma selbst, sondern mit einem relativ einfachen Spaltungsproduct desselben gearbeitet habe. Jedenfalls sind vorliegende Versuche geeignet, uns einen Fingerzeig in dieser Richtung zu geben, denn alle Körper, die ich im Glase zur Bildung des Hornes benützte, sind im Organismus nachgewiesen. Gerade in den letzten Wochen ist es mir gelungen, die Verschleimung einer freien Zelle, nämlich des Froscheies zu verfolgen. Während ich bis jetzt bei den Pflanzen die männliche Zelle oft in einem oxydirenden Medium, die weibliche Zelle und den Keim hingegen in einem reducirenden Medium, aufgefunden hatte, war es mir bis dahin noch nicht gelungen, beim Thierkörper einen ähnlichen Unterschied nachzuweisen. Sowohl der Hoden als die unreifen Eier des Frosches wirkten letzten Herbst und diesen Winter

reducirend auf meine Papiere ein. Die Samenproducte der brünstigen Thiere oxydiren nun Beide stark. Der Hodeninhalte des brünstigen Frosches färbt das Tetrapapier nach einer Minute tief blau, das aus dem Uterus des Weibchens entnommene reife Ei wirkt ebenfalls bläuend auf das Papier ein. Oxydirend hierbei ist jedoch nur die Schleinhülle des Froscheies, nicht der Inhalt des Eies, die Schleinhülle oxydirt stärker denn eine Lösung von $\frac{1}{500}$ Normal Jod, ohne dass es gelungen wäre Spermatozoen in dieser Schleinhülle nachzuweisen. Wir haben es also in dem reifen Ei wieder mit der Activirung des Sauerstoffs durch die stark reducirenden thätigen Zellen des reifen Eies zu thun. Der Schleim des Eies wirkt ebenfalls rothfärbend auf das Dimethylparaphenylendiaminpapier, und wirkt nach einiger Zeit auf die Griess'schen Reagentien, auf salpetrige Säure ein. es dürfte also die Reaction des Eies auf Wasserstoffsperoxyd bezogen werden, während der Inhalt des Hodens das Dipapier wenig färbt, auch die Griess'schen Reagentien kaum, sich also dem Dipapier gegenüber verhält wie das Ozon, welches auf das Dipapier kaum färbend wirkt. Die Schleimbildung um das Froschei beginnt mit dem Auftreten des oxydirenden Körpers, es liegt desshalb hier die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, dass der Schleim aus dem Eiweiss oder dem Protoplasma durch einen ähnlichen Process wie dies oben angegeben sich bildet, nämlich durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd, auf einen Casein ähnlichen Körper, der wohl zuerst aus dem Eiweiss entsteht.

Berlin, den 29. März 1887.

Gad's Abtheilung, Physiologisches Institut.

221. C. Wurster: Verhalten des salpetrigsauren Natrons zum Hühnereiweiss und zum Farbstoff des Blutes.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 28. März.)

Versetzt man Hühnereiweiss mit einer einhalb- bis einprocentigen Lösung von Natriumnitrit, so tritt keinerlei Reaction ein. Nach wochenlangem Stehen, auch bei 37° C., lässt sich das unveränderte salpetrigsaure Salz nachweisen, auch das Hühnereiweiss ist unverändert vorhanden; beim Erwärmen gerinnt das Eiweiss noch bei der richtigen Temperatur und wird, nachdem es durch Hitze noch weiss coagulirt ist, im Brütöfen auch durch Pepsin und Salzsäure verdaut.

Säuert man jedoch die Lösung von Eiweiss und Nitrit mit Milchsäure an, so entsteht rasch eine gelbe Färbung, dann eine Gerinnung. Im Brütöfen wird bei Luftzutritt das Schwefelgelb des Niederschlages und der Flüssigkeit etwas dunkler. Abfiltrirt hinterbleibt ein dunkelgelber Körper auf dem Filter zurück, welcher beim Eintrocknen an der Luft zuerst rothorange, dann fuchsroth wird und lebhaft an das intensiv rothe Haar erinnert. Der rothe Eiweisskörper ist nur noch theilweise durch Verdauung in Lösung zu bringen; es hinterbleibt eine rostfarbene Substanz, die jedoch frei von Eisen ist, und sich als unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform erweist.

Diese Bildung eines rothgelben Körpers aus Eiweiss und salpetriger Säure füllt nun glücklicherweise eine Lücke aus in meinen bisherigen Studien über die Hautverhältnisse. Ich habe schon früher kurz angeführt, dass frisches Blut oder der gerommene Blutkuchen Wasserstoff-superoxyd nicht zersetzt, wenn das Blut vorher mit Milchsäure oder Essigsäure angesäuert wird. Der Blutfarbstoff geht hierbei in einen braunschwarzen Körper über, der durch die Verdauung, d. h. Pepsin und Salzsäure, nicht verändert wird, durch Wasserstoffsuperoxyd aber langsam sich entfärbt, wobei alle Schattirungen entstehen von der weissen Farbe der Nägel, durch das Blond, Gelbblond, Aschbraun und das Braunschwarz der Brünnetten, die wir bei den Schattirungen der Haare zu sehen gewöhnt sind, bis zuletzt eine weissliche Masse übrig bleibt, wobei jedoch eine rothe Färbung nicht auftritt.

Diese Entfärbung durch Wasserstoffhyperoxyd theilt also der Blutfarbstoff mit dem menschlichen und dem thierischen Haar, denn gerade dieser Eigenschaft des Wasserstoffhyperoxyds, auf Haare und Straussenfedern bleichend einzuwirken, verdanken wir es, dass dasselbe Handelsproduct geworden. Mc. Munn¹⁾ hat durch Behandeln des aus Blutfarbstoff entstehenden Hämatins mittels Wasserstoffhyperoxyd in saurer alkoholischer Lösung Urobilin dargestellt, also den Zusammenhang des Blutfarbstoffs mit dem Farbstoff des Harnes nachgewiesen, und Jaffé hat aus der Galle ein mit dem Urobilin wohl identischen Farbstoff erhalten. Ist Wasserstoffhyperoxyd in der Haut vorhanden, so ist die Bildung von Farbstoffen der Galle und des Urins aus dem Blutfarbstoff in den Haaren durch die Arbeiten von Mc. Munn schon erklärlich.

Natriumnitrit wirkt in alkalischer Lösung auf Blut wenig verändernd ein, in schwach saurer Lösung entsteht bald ein tiefschwarzer Niederschlag, der schwarz eintrocknet, durch Pepsin und Salzsäure theilweise aufgehellt und durch Wasserstoffhyperoxyd langsam gebleicht wird, wobei zuerst ein Braun oder ein Rothgelb entsteht.

Ich habe durch wiederholte Versuche festgestellt, dass männliche blonde und braune Individuen das Tetramethylparaphenylendiamin am

¹⁾ Diese Berichte XIV. 1213.

leichtesten bläuen, welche Reaction ich auf neutrales Wasserstoffhyperoxyd beziehen muss, auch deren Speichel enthält am meisten Wasserstoffhyperoxyd; ich habe zuweilen Speichel untersucht, dessen oxydirende Wirkung diejenige einer $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung übertraf. Hingegen entfärben schwarze und röthliche Individuen, sowie die blonden weiblichen Wesen meistens das Tetrpapier sofort¹⁾, durch weitergehende Oxydation, färben hingegen das Dipapier, welches blonde, männliche Individuen nur im Schweisszustande röthen.

Die Entfärbung des Tetrapiers und die Färbung des Dipapiers, welche unter denselben Umständen auftreten, können bezogen werden auf Wasserstoffhyperoxyd und Salzsäure, d. h. Milchsäure und Kochsalz, oder auf salpetrige Säure. Seitdem ich gefunden, dass stark oxydirender Speichel besonders von gesunden blonden Männern Ammoniak in saurer Lösung momentan in salpetrigsaures Salz überführt²⁾, habe ich keinen Grund mehr, daran zu zweifeln, dass die rasche Entfärbung durch weitere Oxydation des Tetrapiers auf Körperstellen, deren Blutgefässe erweitert sind, sei es bedingt durch Alkohol, krankhafte Zustände oder gewisse Reize oder manchen sauren Schweiss, oder durch venöse Stauung möglicherweise durch salpetrige Säure erfolgt, und muss ich mich zu der Ansicht bekennen, dass ich eine Bildung von salpetriger Säure im Organismus, speciell in der Haut, und zwar bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniaksalzen in saurer Lösung, welches Ammoniak wohl die durch venöse Stauung erweiterten Blutgefässe liefern dürften, jederzeit annehmen muss. Auch die Griess'schen Reactionen auf salpetrige Säure treten mit Schweiss öfter ein, allerdings erst immer nach einiger Zeit.

Es steht mir natürlich ferne, jetzt schon mit Bestimmtheit angeben zu wollen, dass das Blond, Schwarzbraun und das Weiss der Haare auf dieselbe Art und Weise entstehen, wie die weissen, blonden, gelben und braunschwarzen Schattirungen, welche das Wasserstoffhyperoxyd mit dem Blutfarbstoff giebt, oder dass das Schwarz und das Roth der Haare nur durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Blutfarbstoff und Eiweiss entstehen können, jedoch halte ich es für nöthig, schon jetzt auf die von mir gemachten Beobachtungen hinzuweisen, da die Arbeit eines Einzelnen auf diesem schwierigen Gebiete uns kaum vorwärts bringen dürfte, und doch scheint es mir, als würden wir durch

¹⁾ Das von Dr. Schuchardt angefertigte Tetrpapier ist etwas zu stark mit Base getränkt, um direct zu Entfärbungsversuchen durch weitere Oxydation, welche ja der Einwirkung von 7 Sauerstoffatomen entspricht, zu dienen. Das Papier kann durch Auswaschen mit einigen Tropfen Wasser abgeschwächt werden.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3206.

derartige Untersuchungen einen gewissen Aufschluss über die Structur, Ernährungs- und Circulationsverhältnisse der Haut und die Gesetze, welche die Hautbildung und die Haarfärbungen beherrschen, erlangen können.

Nur wenige Körperstellen färben das Tetrapapier dauernd blau, so z. B. die Fingerbeeren, die Stirn, also die Stellen, welche den verhornten und stark behaarten Theilen zunächst liegen; die Wangen färben das Tetrapapier blau wenn die Hautmuskeln contrahirt sind, entfärben jedoch durch weitere Oxydation bei erschlaffter Hautmuskulatur und erweiterten Blutgefässen. Einen stark oxydirenden Körper, den ich für Wasserstoffhyperoxyd erklären muss, habe ich bis jetzt nur gefunden im Mundspeichel, dem Nasenschleim, Thränen, sehr selten im Schweiss, sodann in frischem Eiter aus der Nasenhöhle; alle anderen Körpersekrete, den Harn, das ejaculirte Sperma fand ich reducirend auf meine Papiere einwirkend.

Entsteht das Blond und Braunschwarz durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Blutfarbstoff, das Roth und tiefe Schwarz durch Einwirkung von salpetriger Säure, und zwar auf Eiweiss das Roth, auf Blutfarbstoff das Schwarz, so muss die vielfältigste Beobachtung oder eine statistische Untersuchung den regelmässigen Zusammenhang von Blond mit Brünett, von Roth mit Schwarz nachweisen können. Ich sehe täglich, dass bei Individuen mit schwarzem Haar rothe Haare vereinzelt dazwischen auftreten; bekannt ist es, dass schwarze Haare durch einen natürlichen oder künstlichen Bleichprocess zuerst roth werden; ebenso fällt es mir auf, dass in Familien mit schwarzen männlichen Kindern die weiblichen oft fuchsroth sind. Die Verschiedenheit des Kopfhaares von den Barthaaren und den Haaren der übrigen Körpertheile muss sich auch durch das verschiedene Verhalten meiner Papiere auf der Haut nachweisen lassen, und müsste sodann, wenn meine Angaben sich als zutreffend erweisen würden, die Haarfarbe zugleich ein Bild von den Circulations- und Ernährungsverhältnissen der Haut abgeben.

Auch das Ergrauen der Haare, besonders die einzelnen Fälle eines plötzlichen Ergrauens, bei welchen das Vorhandensein von Pigment im Haar noch nachgewiesen wurde, das Ergrauen durch aufgetretene Luftblasen bedingt war, verliert durch meine Beobachtung der Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd in der Haut das Räthselhafte. Gelangt Wasserstoffsperoxyd in grösserer Menge in das Haar, so kann es dort Veranlassung zu einer Sauerstoffentwicklung geben, die Luft wäre also im flüssigen Zustande aus dem Körper in das Haar gelangt. Das plötzliche Ergrauen ist meistens im Zusammenhang mit schreckhaften Zuständen beobachtet worden, ein Aufrichten der Haare bei Gänsehaut und Schreck kann unter Umständen Gewebsflüssigkeit in das Haar hineinpressen, da die Kraft, welche bei der Gänsehautbildung entwickelt wird, eine ganz bedeutende ist.

Auch ein Nachdunkeln der Haare an der Luft ist zuweilen zu bemerken. Dicht an der Haut ist das Haar öfter noch hell, wird etwas weiter von der Haut ab dunkler gefärbt.

Es könnten nach meiner Ansicht entstehen:

Weiss: durch viel Milchsäure, viel Wasserstoffhyperoxyd aus Blutfarbstoff, oder aus Eiweiss,

Grau und Blond: wenig Milchsäure, viel Wasserstoffhyperoxyd,

Brünett: viel Milchsäure, wenig Wasserstoffhyperoxyd,

Schwarz: viel Milchsäure, salpetrige Säure,

Roth: Milchsäure, salpetrige Säure und Wasserstoffsperoxyd, aus Blutfarbstoff oder

Roth aus Eiweiss durch Milchsäure und salpetrige Säure.

Einwirkung von Natriumnitrit auf Hühnereiweiss bei höherer Temperatur.

Versetzt man das Gemenge von Hühnereiweiss und Natriumnitrit mit milchsaurem oder essigsaurem Ammoniak, so entsteht auch beim Verdunsten der Flüssigkeiten bei 20—23° C. nur ein zäher farbloser Syrup. Wird die Verdunstung bei 40° vorgenommen, so tritt mit der Dissociation der Ammoniaksalze die Bildung des orangerothenen Körpers aus dem Eiweiss durch die freigewordene salpetrige Säure ein. Erhitet man etwas stärker, so entsteht ein schmutziges Violett, dann ein röthliches Braun, schliesslich ein Braunschwarz.

Durch die Einwirkung von salpetriger Säure, langsam in Freiheit gesetzt durch die Verflüchtigung des Ammoniaks aus dem milchsauren oder essigsauren Ammoniak entstehen aus dem Eiweiss gelbe und orangegelbe Körper bei 37—40°, rothbraun gefärbte Massen bei 40—60°, schwarzbraun gefärbte Massen über 60° C.

Ich habe seit langen Jahren der Pigment-Bildung in der Haut unter dem Einflusse der Sonne viel Aufmerksamkeit geschenkt. Besonders auffallend war mir das Verhalten eines blonden Kindes mit sehr zarter Haut, welches auch unter dem Einflusse der stärksten Sonnenstrahlen keine Veränderung der Hautfarbe zeigte, die Haut blieb weiss und zart rosa. Da die Haut des betreffenden Kindes immer im contrahirten Zustande sich befand, auch die Blutcapillaren der Haut sich nur im Schlafe erweiterten, so versuchte ich es, ob ich auch an mir das Verbrennen von der Sonne verhindern könne. Ich habe während zweier Sommer täglich meine Arme eine Stunde lang den mittäglichen Sonnenstrahlen New-York's ausgesetzt, und es gelang mir durch Herstellung passender Circulationsverhältnisse die Pigment-Bildung an den Armen ganz, am Gesichte aber nur theilweise zu verhindern. Dies trat dann ein, wenn die Haut meines Armes im alkalischen und contrahirten Zustande war, d. h. sauerstoffreich, und das Tetrpapier intensiv färbte. nicht aber, wenn der Arm erschlaffte,

durch venöse Stauung in Schwoiss gerieth, das Tetrapapier weiter oxydirte. Dass die alkalische Reaction des Armes an der Verhinderung des Verbrennens von der Sonne schuld war, geht auch daraus hervor, dass in diesem Zustande Mosquitostiche kaum gefühlt wurden, die Säure des Mosquitostichels durch das Blut also neutralisirt werden konnte, während in dem Zustande der Erschlaffung der Haut die Mosquitostiche stark schmerzten und eine Beulenbildung zur Folge hatten, ebenso war in dem ersten Falle der Harn immer alkalisch.

Die oben mitgetheilten Untersuchungen über das Verhalten des Eiweisses gegen nascirende salpetrige Säure lassen eine Erklärung für die in der Sonne stattfindende Pigmentbildung in der Haut zu. Wie stark die Einwirkung der Sonnenstrahlen auf die Haut ist, auch wenn das Thermometer die oberen Grenzen der Temperaturen nicht anzeigt, bei welchen ich gearbeitet habe, geht aus dem Umstande hervor, dass die von der Sonne beschienenen Körpertheile, wie der Handrücken, auch die wollene Kleidung, oft wie nach verbranntem Horne riechen.

Ich muss bei der Pigmentbildung der Haut aus Eiweiss auf das verweisen, was ich vorhin, die Bildung der Haarfarbe betreffend, hervorgehoben. Nur wenn eine grosse Reihe von Untersuchungen nach den von mir ausgearbeiteten Methoden stattfinden, können die eigenthümlichen Verhältnisse, welche die Haut des Menschen so vom Klima abhängig machen, aufgefunden werden. Dies ist auch die einzige Entschuldigung, die ich für meine fragmentarische Publicationen anführen kann, besonders, da mir jetzt die Gelegenheit fehlt, am gesunden, lebenden, menschlichen Organismus ausführlich zu experimentiren und beobachten zu können.

Auch die Concentration der Flüssigkeit, die bei der Pigmentbildung aus Eiweiss, organischen Ammoniaksalzen und salpetrigsaurem Natron eine Rolle spielt, tritt in und auf der Haut bei lebhafter Verdunstung ein. Bei meinen Wanderungen in den südlichen Alpen, z. B. in den Bergen Krains und des Friaul, sowie bei scharfem Reiten besonders an der Seeküste in Nord-Amerika beobachtete ich oftmal den Schwoiss im Gesichte in sandartige Körnchen verwandelt, die unter der Loupe und bei der chemischen Prüfung als aus Kochsalzkrystallen bestehend sich erwiesen, es findet dem entsprechend auch eine starke Concentration der andern Salze, der Säuren und des Eiweisses der Gewebsflüssigkeit in der Haut statt.

Ich möchte noch darauf hinweisen, wie wichtig die Bildung der salpetrigen Säure aus dem Wasserstoffsperoxyd des Speichels und Ammoniak, und das Vorkommen der salpetrigen Säure im Schwoisse und in der Haut bei erweiterten Blutgefässen für die Erforschung des Entstehens der stickstoffhaltigen Pflanzenfarben und der Pigmente im Thierkörper noch werden kann.

In den Pflanzen gelingt es meistens kurz vor der Blüthe, oft auch noch in den Blumenblättern selbst grössere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen. Amidokörper, Phenole u. s. w. sind sowohl im Thier- als im Pflanzenorganismus vorhanden und haben wir deshalb keinen Grund, die Annahme zurückzuweisen, dass die so fruchtbare Reaction von Peter Griess der Bildung von Azofarbstoffen aus Amidokörpern und salpetriger Säure die in den Händen der Chemiker so viel schöne Farbstoffe ergeben hat, nicht auch in den Pflanzen und dem Thierkörper in gleicher Weise wie in den Gefässen des Chemikers zu einer Farbstoffbildung die Hauptveranlassung geben sollte. Auch die Bildung der Liebermann'schen Farbstoffe im Pflanzen- und Thierkörper durch die salpetrige Säure im Entstehungszustande ist im höchsten Grade wahrscheinlich geworden.

Berlin, den 30. März 1887.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.

222. P. Müller: Primäre und secundäre Xylylamine aus Xylenolen.

(Eingegangen am 31. März.)

Wie frühere Mittheilungen zeigen, verwandeln sich das Benzolphenol und die drei isomeren Kresole beim Erhitzen mit Halogenzinkammoniaken und Ammoniumhalogenüren in die ihnen entsprechenden primären und secundären Amine.

Ich habe nun die Einwirkung speciell des Bromzinkammoniaks und Bromammoniums auch auf zwei Xylenole untersucht.

I. α -Orthoxylenol.

Das von Langfeld und Reuter bezogene Präparat bildete nahezu farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt $61-62^{\circ}$ und destillirte von $222-224^{\circ}$.

Es wurde mit Bromzinkammoniak und Bromammonium im Verhältnis von 1:3:1 Gewichtstheilen durch 40 Stunden auf $300-310^{\circ}$ erhitzt.

Die Versuchsröhren enthielten eine zweiseichtige, unten hellgelbliche, von dunklen Theilen durchsetzte, oben aber beinahe schwarze Masse. Hinzu kam etwas dunkles Oel und eine reichliche Wassermenge.

Der gesammte Röhreninhalt wurde mit überhitztem Wasserdampf, schliesslich unter Einleiten von Ammoniak destillirt. Im trüben Destillate fanden sich viele aufschwimmende, zum Theil grosse Oeltropfen. Dasselbe wurde mit Salzsäure versetzt, dann ausgeäthert und im Uebrigen ganz ebenso verarbeitet, wie vordem die Producte aus dem Benzolphenol und den Kresolen.

Xylidin. Ich erhielt das Xylidin zunächst als ein dunkles Oel, welches zwischen 210 und 230° noch gelb gefärbt übergang, und selbst nach wiederholter Fractionirung noch keineswegs constant siedete. Vorversuche zeigten, dass die Base mit überschüssiger Oxalsäure ein wohl charakterisirtes Salz bildet. Dasselbe wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gut ausgebildeten, aber noch immer schwach gelblich gefärbten Prismen erhalten.

Die daraus durch Natronlauge abgeschiedene und mittelst Aether gesonderte Base destillirte von 215—220° nun beinahe farblos über.

Zur Analyse schien sie noch nicht genügend rein zu sein. Sie wurde daher in Eisessiglösung mittelst Chloracetyl in ihr Acetylderivat übergeführt. Dieses krystallisirte aus warmem Wasser in kleinen, weissen, seidenglänzenden Nadelchen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei constant 134° schmolzen.

Die Analyse dieses Körpers stimmte auf ein Acetylid ($C_8H_9H)NC_2H_3O = C_{10}H_{13}NO$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.62	73.45 pCt.
Wasserstoff	7.97	8.07 >
Stickstoff	8.59	— >
Sauerstoff	9.82	— >
	100.00	

Anfallend für die Acetylverbindung eines Xylidins aus dem α -Orthoxylenol ($CH_3:CH_3:OH = 1:2:4$) ist der Schmelzpunkt 134°. Drei Präparate mit Xylidin von verschiedenen Darstellungen schmolzen übrigens genau gleich bei dieser Temperatur. Der Schmelzpunkt 134° wird nämlich dem acetylrten β -Orthoxylydin ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:3$) zugeschrieben, während die Acetylverbindung des hier zu gewärtigenden α -Orthoxylydins schon bei 99° in Fluss gerathen soll. Hiernach hätte sich also an Stelle des α -Orthoxylydins der isomere β -Orthokörper gebildet.

Doch muss ich erwähnen, dass das aus meiner Base (nach üblichem Verfahren) dargestellte Xylenol, welches bei 218—221° siedete, in einer Mischung von Aether und festem Kohlendioxyd zwar rasch glasartig erstarrte, aber bei Lufttemperatur bald wieder flüssig wurde, während die beiden Orthoxylenole erst oberhalb 60° schmelzen. Auch ein paar weitere Versuche liessen noch nicht völlig sicher

erkennen, welches der Xylidine entstanden war. An ausführlicher Untersuchung bin ich durch anderweitige Inanspruchnahme verhindert worden.

Dixylylamin. Ich erhielt das secundäre Amin als eine dunkle, zähe Flüssigkeit, die nicht ganz unzersetzt von 330—345° siedete. Behufs Reindarstellung wurde es noch einmal mit Wasserdämpfen übergetrieben und dann bei 40 mm Barometerstand destillirt, wobei es nur noch schwach gelblich gefärbt überging.

Der Stickstoffgehalt des Präparates entsprach demjenigen nach der Formel: $C_{16}H_{19}N = (C_8H_9)_2NH$.

	Gefunden	Berechnet
Stickstoff	6.42	6.22 pCt.

Das Dixylylamin bildet bei Lufttemperatur ein dickes Oel, welches durch Aether und festes Kohlendioxyd zu einer glasartigen Masse erstarrte, aber sich selbst überlassen wieder flüssig wurde.

In concentrirter Schwefelsäure löste es sich gelb bis orange gelb auf, welche Farbe auf Zusatz eines Nitrats oder Nitrits in's Braune bis Rothbraune umschlug.

Neben den Xylylaminen noch unverändert vorhandenes Xylenol ist wie früher solches Benzolphenol und die Kresole isolirt worden. Dasselbe siedete bei 224—226°.

Versuchsergebnisse.

Angewandt je 1 Theil Xylenol (20 g), 3 Theile Bromzink-Ammoniak und 1 Theil Bromammonium. Temperatur bei I. und II. 310 bis 320°, bei III. 330—340°. Operationsdauer in den zwei ersten Fällen 40, im letzten 20 Stunden. Bestimmungseinzelheiten gleich denen für die Amine aus Benzolphenol.

	I.	II.	III.
Xylidin	27.5	25.5	26.0 pCt.
Dixylylamin	50.0	48.0	20.0 „
Kohleartige Substanz . . .	4.0	4.0	17.0 „
Unverändertes Xylenol . .	—	16.5	30.5 „

α -Metaxylenol.

Metaxylenol von Langfeld und Renter bildete eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die bei 212° constant siedete.

Ich erhitzte dasselbe mit dem beim *o*-Xylenol angegebenen Gewichtsmengen Bromzink-Ammoniak und Bromammonium 40 Stunden auf 310—320° und ein anderes Mal auf 330—340°.

Die Reactionsmasse war unten gelbbraun, von einzelnen dunklen Theilen durchsetzt. Darüber, und nur wenig scharf getrennt, befand sich völlig dunkle, anscheinend krystallinische Substanz. Zuzüglich ziemlich viel dunkles Oel und zahlreiche Wassertropfen. Druck fast null. Verarbeitung wie bekannt.

α -Metaxylidin. Die rohe, dunkle, ölige Base ging bei der ersten Destillation von 200—220°, bei der zweiten von 210—215° über. Sie war jetzt ganz farblos, wurde aber bald gelb und später braun. Ihr Acetylderivat (mit Essigsäureanhydrid dargestellt) krystallisierte aus warmem Wasser in weissen Nadeln vom nicht weiter veränderlichen Schmelzpunkt 129.5°. Dies ist der Schmelzpunkt der reinen Acetylverbindung des α -Metaxylidins. Auch stimmte die Analyse auf dieses Präparat.

Gefunden 73.33 und 8.11 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet beim schon besprochenen Acetylid.

Di- α -metaxylylamin. Wurde zuerst als ein dunkles Oel erhalten. Siedepunkt 300—325°. Dasselbe ist behufs Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben worden und siedete alsdann von 305 bis 310°. Kochpunkt des Diphenylamins unter gleichen Umständen 295 bis 296°.

Analysenergebniss:

	Ber. für C_8H_9NH	Gefunden
Kohlenstoff	85.33	85.54 pCt.
Wasserstoff	8.44	8.62 »
Stickstoff	6.23	5.92 »
	100.00	100.08 pCt.

Das [Di- α -metaxylylamin verhielt sich gegen Aether und festes Kohlendioxyd einerseits, gegen concentrirte Schwefelsäure allein und mit Kaliumnitrat- oder -nitrit andererseits nicht anders als das secundäre Amin aus dem α -Orthoxylenol.

Versuchsergebnisse.

	I.	II.
α -Metaxylidin	39.0	40.0 pCt.
Di- α -metaxylylamin	19.5	12.5 »
Kohleartige Substanz	3.5	4.5 »
Unverändertes Xylenol	34.0	32.5 »

Wie ein Blick über diese und frühere Abhandlungen zeigt, vollzieht sich die Metamorphose zu Aminen, wenigstens im Grossen und Ganzen, am relativ leichtesten für das Benzolphenol, schwieriger bei den Kresolen und noch schwieriger bei den Xylenolen.

Die etwaige Muthmassung, dass zunehmend höhere Homologe des Benzolphenols auch zunehmend schwieriger in Amine übergehen, trifft nach Ergebnissen von Versuchen im hiesigen Laboratorium keineswegs immer zu.

Universität Zürich, Laboratorium des Herrn Professor Merz.

223. P. Latschinoff: Ueber die Gallensäuren.

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

In den Oxydationsproducten der Ochsen-galle fand Mylius ausser der Chol- und Choleinsäure noch die Desoxycholsäure $C_{24}H_{40}O_4$ ¹⁾. Als ich letztere Säure gleichfalls zu gewinnen suchte, kam ich zu folgenden Resultaten. Beim freiwilligen Verdunsten der von den Krystallen der Choleinsäure abgeschiedenen alkoholischen Lösung schied sich lange Zeit hindurch nichts aus, obgleich sich dabei, nach meinen früheren Beobachtungen, die pyramidenförmigen Krystalle der wässrigen Choleinsäure abscheiden mussten²⁾. Endlich aber begannen sich in der stark verdunsteten Lösung Tropfen auszuschcheiden, die sich am Boden des Gefässes zu einer gummiartigen Schicht vereinigten, welche zu einer Schmiere erstarrte. In der Voraussetzung, dass diese letztere die Desoxycholsäure darstelle, führte ich sie in das Baryumsalz über, das sich sehr schwer oder fast gar nicht in starkem, siedenden Alkohol löste, aber in schwachem Alkohol löslich war, wie es auch Mylius richtig beobachtet (l. c.). Aus einer solchen Lösung setzten sich Krystalle ab, die sowohl dem Aussehen nach, als auch dem Gehalt an Baryum und Krystallisationswasser mit dem choleinsäuren Baryum sehr ähnlich waren. Aus dem Baryumsalz schied ich wieder die freie Säure aus, die ich dann, nach Mylius's Angabe, in siedender starker Essigsäure löste. Beim Abkühlen erhielt ich Krystalle, die unter Wasser beim Sieden desselben schmolzen, nach vorherigem Trocknen aber bei 125° weich wurden und zuletzt bei der von Mylius angegebenen Temperatur von 160—170° schmolzen.

0.2134 g der bei 115° getrockneten Säure (wobei der Verlust 10.06 pCt. betrug) gaben beim Verbrennen 0.2005 g Wasser und 0.5745 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{24}H_{40}O_4$	Gefunden	Nach Mylius Mittel aus 2 Analysen
C	73.46	73.43	73.27 pCt.
H	10.21	10.45	10.28 »

In meinen Händen war also unstreitig die Säure von Mylius, was ausserdem noch durch ihre besonders leichte Löslichkeit in Alkohol bestätigt wurde. Die alkoholische Lösung krystallisirte aber, wie früher, weder beim Verdunsten noch Verdünnen mit Wasser; nur beim Zufügen von Aether begann eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, die, nach dem Waschen mit Aether und Trocknen, bei 157—175° schmolzen. Da die Krystalle aber schlecht ausgebildet waren, löste ich sie in heissem Aceton, fügte heisses Wasser hinzu und erhielt nach dem Abkühlen schöne und homogene Nadeln, die

¹⁾ Diese Berichte XIX, 376.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3041.

beim Trocknen bis zu 120° 6.51 pCt. verloren und bei $155-175^{\circ}$ schmolzen. 0.2408 g der getrockneten Krystalle gaben beim Verbrennen 0.2260 g Wasser und 0.6498 g Kohlensäure, was 73.63 pCt. Kohlenstoff und 10.42 pCt. Wasserstoff entspricht. Diese Zahlen entsprechen noch der Säure von Mylius, aber sie nähern sich gleichzeitig der Choleinsäure, $C_{25}H_{42}O_4$, die 73.89 pCt. Kohlenstoff und 10.34 pCt. Wasserstoff erfordert. Dieses führte zur Voraussetzung, dass die Desoxycholsäure nichts anderes als Choleinsäure sei, welche eine geringe Menge irgend einer Beimengung enthält — z. B. eine Fettsäure, oder Glyco-, oder Taurocholsäure, — die die Krystallisation aus Alkohol hindert und den Schmelzpunkt erniedrigt. Durch besondere Versuche überzeugte ich mich jedoch, dass eine solche Beimengung nicht vorhanden ist. Trotzdem ist es mir nicht gelungen, mittelst Krystallisation die Desoxycholsäure in die Choleinsäure überzuführen. Daher griff ich zur Oxydation und behandelte 1 g der zu untersuchenden Säure nach der Methode von Hammarsten mit Chromsäure in essigsaurer Lösung, wobei eine Dehydrosäure erhalten wurde, die nach dem Reinigen und Umkrystallisiren 0.55 g wog und in Form von bei $182-185^{\circ}$ schmelzenden Tafeln erschien, die alle die Dehydrocholeinsäure charakterisirenden Eigenschaften zeigte¹⁾. Beim Trocknen fand kein Verlust statt.

0.2152 g der Dehydrosäure gaben beim Verbrennen 0.1889 g Wasser und 0.5868 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C ₂₅	74.62	74.36 pCt.
H ₃₅	9.45	9.74 »
O ₄	15.93	

Um vollkommen davon überzeugt zu sein, wurde 1 g der fraglichen Säure noch mit dem Chromsäuregemisch oxydirt. Hierbei wurde die Cholansäure erhalten, die dann in die Diäthylcholansäure übergeführt wurde, deren charakteristische Krystalle vom Schmelzpunkt $129-131^{\circ}$ keinen Zweifel mehr aufkommen liessen.

Die letzten die Identität der Desoxycholsäure mit der Choleinsäure ziemlich überzeugend feststellenden Resultate waren noch nicht vollständig abgeschlossen, als meine Säure aus dem Alkohol plötzlich zu krystallisiren begann (wohl in Folge des eingetretenen kalten Herbstwetters). Dem Aussehen und anderen Eigenschaften nach sahen aber die Krystalle der wasserfreien Choleinsäure nicht ähnlich, sondern erwiesen sich als identisch mit der wässrigen Choleinsäure. Es musste daher jetzt die Frage aufgeklärt werden, warum die wasserfreie Choleinsäure sich so bedeutend von der wässrigen Säure unter-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3040.

scheide, dass sogar ein so ausgezeichneter Beobachter wie Mylius zwei verschiedene Säuren vor sich zu haben glaubte. In Anbetracht der schönen, vollkommen homogenen Krystalle beider Säuren konnte von dem Vorhandensein einer Beimengung nicht die Rede sein. Es blieb daher nichts übrig, als beide Säuren sorgfältig zu vergleichen und zu versuchen, sie mittelst Krystallisation in einander überzuführen.

Die getrocknete wässrige Choleinsäure wurde in absolutem Aether gelöst, wobei 1 Theil der Säure 790 Theile Aether bei 18° erforderte. Das Baryumsalz der Säure brauchte zur Lösung 1100 Theile Wasser. Dieselben, mit der wasserfreien Choleinsäure schon früher¹⁾ ausgeführten Bestimmungen hatten bei 20° für die Säure und Aether das Verhältniss 1 : 750 und für das Baryumsalz und Wasser 1 : 1200 ergeben, was, wie zu sehen, mit dem Vorhergehenden ziemlich übereinstimmt. Die Löslichkeit der wässrigen Choleinsäure in Alkohol ist dagegen dreimal grösser, als die der wasserfreien. Diese Resultate sind also nicht entscheidend. Sodann wurde eine Lösung der wasserfreien Choleinsäure in schwachem Alkohol bei Zimmertemperatur stehen gelassen; die sich allmählich ausscheidenden Fractionen wurden jede besonders untersucht, wobei sich herausstellte, dass dieselben alle dasselbe Aussehen und dieselbe Schmelztemperatur, 185—190°, zeigten. Dieselben Resultate ergaben sich, als an Stelle des Alkohols zum Lösen Aceton genommen wurde. Die Krystalle waren wasserfrei und schmolzen bei 185—187°. Zur entgegengesetzten Ueberführung löste ich die wässrige Choleinsäure in absolutem Alkohol und Aceton, erhielt aber in beiden Fällen Krystalle mit Krystallisationswasser, die nach dem Trocknen bei 155—175° schmolzen. Auch aus dem Baryum- und Bleisalz der wässrigen Säure erhielt ich immer wieder die wässrige Choleinsäure, während aus den Salzen der wasserfreien Säure auch die wasserfreie Säure erhalten wurde. Nach vielen Versuchen gelang es mir aber, in dem Eisessig ein Lösungsmittel zu finden, das den Uebergang aus der wasserfreien Choleinsäure in die wässrige gestattete. In diesem Lösungsmittel löst sich die wasserfreie Choleinsäure beim Erwärmen gut auf, während nach dem Erkalten sich reichlich nierenförmige Krystalle oder sphärische Aggregate ausscheiden, die beim Trocknen einen bedeutenden Verlust aufweisen und bei 155 bis 170° schmelzen. Als ich dieselben in siedendem Alkohol löste und siedendes Wasser zusetzte, entstand in Folge der sich in Tropfen ausscheidenden Säure eine Emulsion, als aber wieder Alkohol bis zum vollständigen Lösen zugesetzt und die Lösung bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen wurde, so schieden sich anfangs Krystalle der wasserfreien Choleinsäure vom Schmelzpunkt 186—190° aus, jedoch in geringer Menge, worauf dann eine reichliche Ausscheidung der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1140.

charakteristischen Krystalle der wässrigen Choleinsäure von der entsprechenden Schmelztemperatur folgte. Ebenso wie die wasserfreie Choleinsäure verhält sich auch die wässrige zum Eisessig, was übrigens nach dem Angeführten vorauszusehen war. Durch den Eisessig wird also der Unterschied zwischen den beiden Säuren aufgehoben. Nachdem auf diese Weise die Hauptsache aufgeklärt und die Identität der 3 Säuren, die Desoxycholsäure mit eingeschlossen, bewiesen war, mussten nur noch einige untergeordnete Punkte erklärt werden. Zuerst der den Wassergehalt betreffende. Um zu entscheiden, ob die Choleinsäure nicht ebenso wie die Cholsäure, nach den Angaben von Mylius, die Eigenschaft habe, beim Krystallisiren an Stelle des Wassers Alkohol und andere Lösungsmittel zurückzuhalten, verfuhr ich folgendermaassen: ein zweischenkliges, unter einem stumpfen Winkel gebogenes Glasrohr wurde an dem einen Ende zugeschmolzen und 0.2—0.3 g der zu untersuchenden Säure hineingebracht. Darauf wurde aus dem Rohre die Luft ausgepumpt und auch das andere Ende zugeschmolzen. Der Schenkel mit der Säure wurde dann in eine siedende Kochsalzlösung getaucht, während der andere Schenkel mit Wasser oder Eis abgekühlt wurde.

Anderthalb Stunden genügten, um das ganze Krystallisationsproduct in den abgekühlten Schenkel überzudestilliren. Dieser Schenkel wurde darauf abgebrochen und sein Inhalt untersucht. Hierbei stellte es sich heraus, dass die aus schwachem Alkohol umkrystallisirte wässrige Choleinsäure unstreitig Wasser enthält und zwar im Mittel 6.40 pCt., was $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser entspricht, d. h. der Formel $C_{25}H_{42}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, die 6.24 pCt. erfordert. Wahrscheinlicher ist es, dass die Säure 2 Moleküle Wasser enthält, da sie leicht verwittert. Die wässrige aus Aceton, sei es durch Zufügen von Wasser oder Verdunsten auskrystallisirte Choleinsäure enthält zweifellos Krystallisationsaceton, im Mittel 7.5 pCt., was etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Molekül Aceton entspricht; die Formel $C_{25}H_{42}O_4 + \frac{1}{2}C_3H_6O$ verlangt 6.67 pCt. Aceton. Auch hier ist es wohl richtiger, dass ein ganzes Molekül Aceton vorhanden ist, was 12.50 pCt. entspräche, da sehr leicht Verwitterung stattfindet.

Sowohl die wässrige als auch die wasserfreie Choleinsäure enthält beim Auskrystallisiren aus Eisessig Krystallisationsessigsäure, im Mittel 9.7 pCt., was etwas weniger als ein Molekül ausmacht; die Formel $C_{25}H_{42}O_4 + C_2H_4O_2$ verlangt 12.87 pCt. Essigsäure. Es muss bemerkt werden, dass die Essigsäure enthaltenden Krystalle zuerst so lange unter einer Glasglocke mit Aetzkali gehalten worden waren, bis kein Essiggeruch mehr zu bemerken war, dann erst wurden sie in das zweischenklige Rohr gebracht, in welchem so reine Krystalle von Essigsäure erhalten wurden, dass sie erst bei 17° schmolzen. Nach

Mylius wird die Cholsäure unter diesen Bedingungen wasser- und essigsäurefrei erhalten.

Zweitens musste aufgeklärt werden, woher bei der Verbrennung der wässerigen Choleinsäure immer etwas weniger Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden wird, als bei der wasserfreien Säure und als nach der Formel zu erwarten wäre. Durch diesen Umstand ist auch Mylius irre geleitet worden. Zur Controle dieser Thatsache verbrannte ich unter möglichst gleichen Bedingungen die beiden vollständig reinen Säuren:

1. 0.2085 g der wasserfreien bei 117° getrockneten Säure gaben bei der Verbrennung 0.1978 g Wasser und 0.5640 g Kohlensäure.

2. 0.2024 g der wässerigen bei 117° getrockneten Choleinsäure gaben bei der Verbrennung 0.1869 g Wasser und 0.5455 g Kohlensäure.

	Berechnet			Gefunden	
	für $C_{25}H_{42}O_4$	für $C_{24}H_{40}O_4$	für $C_{25}H_{40}O_4 + \frac{1}{4}H_2O$	I.	II.
C	73.89	73.46	73.44	73.86	73.51 pCt.
H	10.34	10.21	9.91	10.50	10.22 »

Wenn ich nicht gewusst hätte, dass beide Säuren identisch sind, so würde ich natürlich für die wässerige Choleinsäure die Formel von Mylius oder $C_{25}H_{40}O_4 + \frac{1}{4}H_2O$ gewählt haben, in Anbetracht dieses Umstandes blieb aber nichts anders übrig als vorauszusetzen, dass die wässerige Choleinsäure bei den Temperaturen, bei welchen ich und Mylius sie getrocknet hatten, nicht das ganze Krystallisationswasser oder die dasselbe vertretende Substanz ausscheide. Zur Controle unterwarf ich die bereits analysirte Säure in einem Schiffchen einem 5stündigen Erwärmen bei 140—145°.

Der Verlust erreichte hierbei 7.7 pCt. an Stelle der 6.34 pCt., ohne dass die Säure sich bräunte.

0.1850 g der so getrockneten Säure gaben beim Verbrennen 0.1760 g Wasser und 0.5030 g Kohlensäure, was 74.16 pCt. Kohlenstoff und 10.54 pCt. Wasserstoff entspricht. Es war also jetzt sogar mehr Kohlenstoff gefunden worden, als die Formel $C_{25}H_{42}O_4$ verlangt. Beim Lösen der auf diese Weise getrockneten Säure in Ammoniak hinterblieb eine geringe Trübung, was darauf hindeutet, dass die Säure bereits angefangen hatte in das Dyslysin überzugehen, d. h. ausser dem Krystallisationswasser auch schon Constitutionswasser zu verlieren.

Beim Ausscheiden des letzten Restes des Krystallisationswassers beginnt augenscheinlich bereits die Zersetzung der Säure, was ja nicht selten sowohl bei mineralischen, als auch organischen Salzen und Säuren, die Krystallisationswasser enthalten, beobachtet wird.

Durch das oben Mitgetheilte erklärt sich auch die Erniedrigung des Schmelzpunktes, die grössere Löslichkeit in Alkohol, die geringere

Krystallisationsfähigkeit und alles andere, was die wässrige Choleinsäure von der wasserfreien unterscheidet. Die wässrige Choleinsäure enthält eben eine geringe Menge von Krystallisationswasser oder einer anderen Substanz, die durch Trocknen nicht entfernt werden kann. Zur Bekräftigung will ich das bekannte Beispiel der normalen Schwefelsäure anführen, deren Eigenschaften durch einen Zusatz von $\frac{1}{12}$ Molekül Wasser so stark verändert werden. An und für sich hat die wasserfreie Choleinsäure scharf bestimmte und unveränderliche Eigenschaften, wenn sie aber erst mittelst eines Lösungsmittels mit einem Gehalt von Krystallisationswasser oder einer anderen Substanz erhalten wird, so findet sofort eine bedeutende Veränderung in den Eigenschaften nicht nur der Säure selbst, sondern was am allermerkwürdigsten, auch in denen ihrer Derivate statt, wie es die angeführten Beispiele des Blei- und Baryumsalzes beweisen. Nebenbei will ich bemerken, dass das der wässrigen Choleinsäure entsprechende Baryumsalz allem Anscheine nach nicht nur mit 3, sondern auch mit 2 Molekülen Wasser krystallisieren kann ($Ba = 68.5$): übrigens sind die Bedingungen hierzu noch nicht ganz aufgeklärt.

Die wesentliche Veränderung, die die wässrige Choleinsäure beim Erwärmen bis auf 145° erleidet, veranlasste mich dasselbe auch mit der Cholsäure vorzunehmen und zwar zur Aufklärung der streitigen Frage über deren Zusammensetzung. Die tetraëdrische, bei 125° getrocknete Cholsäure (wobei der Verlust nur 8.6 pCt. betrug, da die Säure schon etwas verwittert war) wurde 5 Stunden hindurch bis auf 145° erwärmt. Es fand hierbei noch ein kleiner Verlust statt, so dass der Gesamtverlust 9.3 pCt. betrug. 0.3347 g einer solchen, weder gelb gewordenen noch geschmolzenen Säure gaben beim Verbrennen 0.3013 g Wasser und 0.8684 g Kohlensäure, was 70.75 pCt. Kohlenstoff und 10.01 pCt. Wasserstoff entspricht. Obgleich also etwas mehr Kohlenstoff erhalten wurde, als die Strecker'sche Formel der Cholsäure verlangt, so ist der Unterschied doch zu gering, und es muss angenommen werden, dass die Temperatur von 145° zur Zersetzung der Cholsäure zu niedrig ist. Dieses veranlasste mich das Verhalten beider Choleinsäuren, ebenso wie der tetraëdrischen Cholsäure beim Erwärmen genauer zu erforschen. Zur Vergleichung wurden in ein Luftbad drei Schiffchen mit den abgewogenen und bei 125° getrockneten Säuren gebracht. Alle drei Stunden wurden die Schiffchen herausgenommen und gewogen. Die Temperatur des Luftbades stieg von 145° bis auf 165° , bei letzterer wurden die Schiffchen so lange gehalten, bis nach 3stündigem Erwärmen der Verlust nicht über 0.5 Milligramm betrug. Die Tabelle zeigt die Resultate zweier Versuche:

	Temperatur	Wasserfreie Choleinsäure	Wässrige Choleinsäure	Tetraëdrische Cholsäure	Bemerkung
I.	125°	0.3283 g	0.3284 g	0.235 g	Die wässrige Choleinsäure schmolz, die beiden anderen Säuren wurden weich, schmolzen darauf und wurden allmählich gelb, jedoch unbedeutend.
	145—150°	0.3288 »	0.3238 »	0.2323 »	
	160°	0.3186 »	0.3206 »	0.2306 »	
	160°	0.3114 »	0.3195 »	0.2290 »	
	160°	0.3082 »	0.3188 »	0.2280 »	
	165°	0.3066 »	0.3184 »	0.2277 »	
	165°	0.3061 »	0.3180 »	—	
	Gesamtverlust	0.0222 g = 6.76 pCt.	0.0104 g = 3.16 pCt.	0.0073 g = 3.10 pCt.	
II.	125°	0.232 g	0.2118 g	0.2174 g	
	155°	0.2284 »	0.2074 »	0.2167 »	
	165°	0.2128 »	0.2060 »	0.2129 »	
	165°	0.2110 »	0.2051 »	0.2111 »	
	165°	0.2106 »	—	0.2106 »	
	Gesamtverlust	0.0214 g = 9.22 pCt.	0.0064 g = 3.02 pCt.	0.0068 g = 3.12 pCt.	

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die wasserfreie Choleinsäure selbst bei 150° noch keinen Verlust erleidet, dann aber, wenn derselbe erst begonnen hat, so geht er auch bedeutend schneller vor sich als bei den beiden anderen Säuren; letztere verlieren 3 pCt., während der Verlust der ersteren im Mittel 8 pCt. beträgt. Anfangs wusste ich nicht, wodurch dies bedingt wird, bald aber bemerkte ich, dass aus der wasserfreien Choleinsäure sich noch eine feste Substanz ausschied, die sich als halbkristallinischer Anflug in der Glasröhre ansetzte, die das Zugrohr des Luftbades bildete.

Zur Controle erwärme ich in dem oben beschriebenen Schenkelrohre die wasserfreie Choleinsäure in einem Glycerinbade bis auf 170 bis 188°. In dem abgekühlten Schenkel erhielt ich hierbei in der That einen festen Anflug, der sich aber nur zu Beginn der Destillation bildete. Die beiden anderen Säuren gaben keinen Anflug. In Folge der zu geringen Menge des Anfluges konnte ich mich nur überzeugen, dass er keine Fettsäure darstellt, in Ammoniak und Alkohol unlöslich, aber in Aether löslich ist, dass er also die Eigenschaften einer Dyslysin ähnlichen Substanz besitzt. Wenn man diesen Verlust fürs erste nicht beachtet und annimmt, dass alle drei Säuren ungefähr 3 pCt. verlieren, so ist es leicht einzusehen, dass dieser Verlust etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser auf 1 Molekül Säure entspricht.

In der That muss die Choleinsäure zur Bildung des Anhydrids, nach der Berechnung, 2.22 pCt. verlieren, und die Cholsäure nach der Strecker'schen Formel 2.21 pCt. Für die wässrige Cholein- und die Cholsäure ist ein solches Resultat vollkommen verständlich, da dieselben ausser $\frac{1}{2}$ Molekül Constitutionswasser auch noch den Rest des Krystallisationswassers verlieren, was aber die wasserfreie Choleinsäure anbetrifft, so wäre ihr originelles Verhalten beim Erwärmen vollkommen räthselhaft, wenn nicht ähnliche Beispiele bekannt wären. Ich will wieder die normale Schwefelsäure anführen, die beim Erwärmen zuerst Anhydrid ausscheidet und in das beständigere System $H_2SO_4 + \frac{1}{12}H_2O$ übergeht, das dann beim weiteren Erwärmen wieder in Wasser und Anhydrid zerfällt. In unserem Falle findet augenscheinlich ganz dasselbe statt: anfangs scheidet die wasserfreie Choleinsäure eine Dyslysin ähnliche Substanz aus, die sich ganz oder theilweise verflüchtigt, und dann erst entweicht wieder Wasser unter Bildung eines nicht flüchtigen Anhydrids. Dass in allen drei Fällen sich wirklich ein Anhydrid, der Gleichung: 2 Moleküle Säure \rightarrow 1 Molekül Wasser = Anhydrid entsprechend, bildet, ist sowohl durch die Untersuchung der Eigenschaften der entstehenden Substanzen, als auch durch deren Analyse bestätigt worden. Die Anhydride aus der wasserfreien und der wässrigen Choleinsäure sind untereinander identisch. In siedender Ammoniaklösung bleibt das Anhydrid der Choleinsäure unveränderlich und fast unlöslich, das Anhydrid der Cholsäure schwillt hierbei auf, bleibt aber auch fast unlöslich; in siedendem Alkohol und Aether ist ersteres fast unlöslich, letzteres dagegen löst sich in bedeutender Menge. Um die Anhydride in die entsprechenden Säuren überzuführen, müssen sie mit einer alkoholischen Aetzkalklösung gekocht werden, wobei das Anhydrid der Choleinsäure zum vollständigen Uebergange sehr viel Zeit braucht. Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

		Gefunden (Mittel aus je 2 Analysen):	
Ber. für $C_{50}H_{82}O_7$		für das Anhydrid der wasserfreien	der wässrigen Choleinsäure
C	75.57	75.76	75.68 pCt.
H	10.32	10.33	10.27 >
		Gefunden	
	Berechnet für $C_{48}H_{78}O_9$	für $C_{50}H_{82}O_3$	für das Anhydrid d. Cholsäure
C	72.18	72.64	72.76 pCt.
H	9.78	9.92	9.84 >

Die Formel von Strecker $C_{48}H_{78}O_9$ stimmt augenscheinlich mit den Resultaten der Analyse nicht überein, daher schlage ich auf Grund des Mitgetheilten und der letzten, höchst interessanten Arbeit von Mylius¹⁾ vor, der Cholsäure endgültig die Formel $C_{25}H_{42}O_6$

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2000.

zuzuschreiben, welche allen bisher bekannten Thatsachen in Betreff dieser Säure entspricht. Nach dieser Formel habe ich auch die Zusammensetzung des Anhydrids berechnet. In der erwähnten Arbeit hat Mylius gezeigt, dass die Cholsäure drei Alkohol-Hydroxyle enthält und durch den Verlust von 6 Wasserstoffatomen in die Dehydro-säure übergeht. Die Zusammensetzung dieser Säure wird unter Zugrundelegung der Formel $C_{25}H_{42}O_5$ der Formel $C_{25}H_{36}O_5$ entsprechen, d. h. gerade der von Hammarsten gefundenen. Zur Begründung seiner Formel führt Hammarsten 14 höchst übereinstimmende Analysen an; ich hielt es daher für zu gewagt, an einem solchen Fundamente zu rütteln, und habe immer für diese Formel gestanden, an deren Richtigkeit jetzt wohl nicht gezweifelt werden kann. Am merkwürdigsten ist es aber, dass in der Arbeit von Strecker ¹⁾ sich eine Bestätigung der von mir vorgeschlagenen Formel findet. Strecker hat nämlich gefunden, dass die ein Molekül Wasser enthaltende Cholsäure die letzten Spuren Wasser selbst bei 140° nur sehr schwierig verliert, aber schon bei 145° gelb wird, schmilzt und sich zu zersetzen beginnt. Er analysirte daher die Säure ohne sie vorher zu trocknen, mitsammt dem Krystallisationswasser, wobei er folgendes fand:

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$	für $C_{25}H_{42}O_5 + H_2O$	
C	67.61	68.18	68.34 pCt.
H	9.86	10.00	10.00 »

Ein ähnliches, noch überzeugender für meine Formel sprechendes Beispiel nehme ich aus der letzten Arbeit von Mylius (l. c. 2003), der folgende Analysen des Mono- und Diacetylderivats der Cholsäure giebt:

Ber. für $C_{24}H_{39}(C_2H_3O)O_5$		Gefunden
C	69.33	68.71 pCt.
H	9.33	9.54 »
Ber. für $C_{24}H_{38}(C_2H_3O)_2O_5$		Gefunden (Mittel aus 3 Anal.)
C	68.29	67.73 pCt.
H	8.95	9.17 »

Dass die Analysen der Theorie nicht entsprachen, schrieb er der Unreinheit seiner Präparate zu. Es erklärt sich dies jedoch viel einfacher. Sein Monoderivat ist nämlich ein Diderivat und sein Diderivat ein Triderivat, wie sich dies sofort herausstellt, wenn man die Berechnung nach der Formel $C_{25}H_{40}(C_2H_3O)_2O_5$ ausführt, die 68.77 pCt. Kohlenstoff und 9.09 pCt. Wasserstoff verlangt, und nach der Formel $C_{25}H_{39}(C_2H_3O)_3O_5$ mit 67.88 pCt. Kohlenstoff und 8.76 pCt. Wasserstoff. Die Uebereinstimmung der Theorie mit den Versuchsdaten ist in diesem Falle ganz überraschend.

¹⁾ Gmelin VII, 2035.

Die erhaltenen Resultate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Die wasserfreie Cholsäure (wenn sie überhaupt existirt) ¹⁾ entspricht der Formel $C_{25}H_{42}O_5$, die 71.09 pCt. Kohlenstoff und 9.95 pCt. Wasserstoff verlangt.

2. Die wässrige oder irgend eine Krystallisationssubstanz enthaltende Cholsäure, entspricht nach dem Trocknen bei 175° der Formel $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{n}H_2O$ (oder einer anderen Substanz), welche darauf hinweist, dass das $\frac{1}{n}$ Molekül Krystallisationssubstanz sich nur beim Zersetzen der Säure ausscheidet, woher bei der Analyse der auf gewöhnlichem Wege getrockneten Säure immer niedrigere Resultate erhalten werden, als die Theorie erwarten lässt.

3. Die Cholsäure enthält, wie Mylius gezeigt hat, 3 Alkohol-Hydroxyle und verliert 6 Wasserstoffatome, indem sie in die Dehydrocholsäure übergeht, deren Formel folglich $C_{25}H_{36}O_5$ sein wird.

4. Die wasserfreie Choleinsäure existirt unstreitig und entspricht sicher der Formel $C_{25}H_{42}O_4$.

5. Die wässrige oder eine andere Krystallisationssubstanz enthaltende Choleinsäure entspricht, nach dem Trocknen bei 175° , der Formel $C_{25}H_{42}O_4 + \frac{1}{n}H_2O$.

6. Die Choleinsäure enthält zwei Alkohol-Hydroxyle und verliert vier Wasserstoffatome bei ihrem Uebergange in die Dehydrocholeinsäure, deren Formel $C_{25}H_{38}O_4$ ist.

7. Die Desoxycholsäure von Mylius ist mit der wässrigen Choleinsäure identisch.

8. Das viertel Molekül Wasser, das ich früher der Formel der Cholsäure und einigen anderen Säuren beifügte, und dessen Rolle ganz unverständlich war, hat jetzt nach Ersetzung desselben durch $\frac{1}{n}H_2O$ einen ganz bestimmten Sinn und Bedeutung erhalten.

9. Die Anhydride der Chol- und Choleinsäure werden durch lang andauerndes Erwärmen der Säuren im Luftbade bis auf 165° erhalten.

Da ich früher ²⁾ die Voraussetzung ausgesprochen hatte, dass in der Ochsen-galle 10mal weniger Choleinsäure als Cholsäure vorhanden sei, so war es interessant, dieses Verhältniss durch einen Versuch zu controlliren. Die frische Galle wurde zu diesem Zwecke mit Bleizucker fractionirt gefällt, wobei die ersten schmutzigen und pflaster-ähnlichen Fällungen bei Seite gelassen wurden; die späteren, die

¹⁾ Ich versuchte die wasserfreie Cholsäure nach den Angaben von Mylius durch Kochen der tetraëdrischen Cholsäure mit Wasser darzustellen, erhielt aber auf diese Weise eine Säure, die beim Trocknen bis auf 140° 3.9 Wasser verlor.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3043.

reiner waren, wurden entbleit, durch Kochen mit Aetzkali verseift, mittelst Säure gefällt und ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wog 384 g. Durch Trennung der Säuren nach der bekannten Methode gelang es mir zu erhalten:

128.3 g	der reinen tetraëdrischen Cholsäure	=	73.5 pCt.
38.5 »	Choleinsäure	=	22.1 »
7.7 »	Fettsäure	=	4.4 »
Im Ganzen 174.5 g			100.0 pCt.

Die Menge der erhaltenen Säuren betrug etwa 45 pCt. des rohen Productes, die übrigen 55 pCt. waren in den Pressfiltern, den Mutterlaugen u. s. w. zurückgeblieben. Nimmt man nun an, obgleich es nicht ganz richtig sein wird, dass in diesen Abfällen dasselbe Verhältniss zwischen den Bestandtheilen sein wird, so erhält man den oben in Procenten angegebenen Gehalt derselben. Vergleicht man diese Zahlen, so sieht man, dass die Menge der Choleinsäure zu der der Cholsäure sich wie 1 : 3.3 verhält. Bei meiner früheren Voraussetzung hatte ich also die Menge der Choleinsäure zu gering geschätzt.

St. Petersburg, Forst-Institut, Januar 1887.

224. P. Latschinoff: Ueber die Krystallform der Choleinsäure.

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

Hr. M. Jerofejew, Professor der Mineralogie, war so lebenswürdig, auf meine Bitte die krystallographische Untersuchung der Krystalle der Choleinsäure auszuführen und mir das Folgende mitzutheilen, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche:

»Die Krystalle der wasserfreien Choleinsäure gehören zu den hemiëdrischen Formen des rhombischen Systems. Das Verhältniss der krystallographischen Axen ist folgendes:

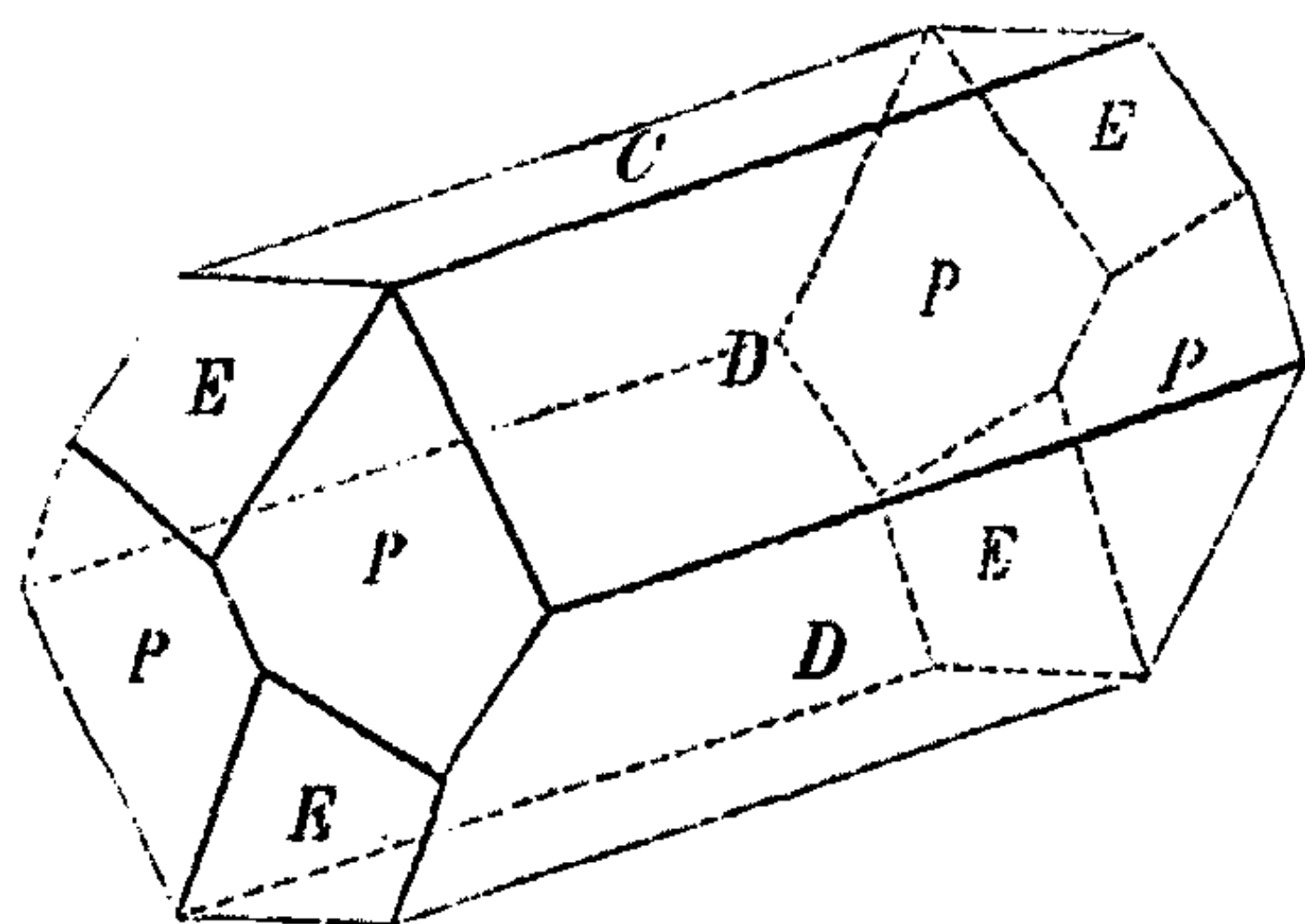
$a : b : c = 1 : 0.5057 : 1.85979$ (wo a die Länge der Makro-, b die der Brachy- und c die der Hauptaxe ist. Die beobachteten Formen sind

(001)	(101)	(012)	(111)	und	(010)	nach Miller,
$0P$	$P\infty$	$2P\infty$	P	und	$\infty P\infty$	nach Naumann,
C	D	E	P			auf der Figur.

Zur Bestimmung wurden an sechs Krystallen die Winkel gemessen, deren Grösse weiter unten angegeben ist. Die Winkel, die zur Berechnung der übrigen Winkel ebenso wie der Grösse der Axen gedient haben, sind mit einem Sternchen bezeichnet.

	Berechnet	Gemessen
$CD = (001) (101)$	—	$61^{\circ} 44' (*)$ (11 Kanten)
$DD = (101) (101)$	$56^{\circ} 32' 0''$	$56^{\circ} 43'$ (6 Kanten)
$PD = (111) (101)$	—	$60^{\circ} 8' (*)$ (7 Kanten)
$PP = (111) (111)$	$59^{\circ} 44' 0''$	$59^{\circ} 54'$ (4 Kanten)
$PD = (111) (101)$	$74^{\circ} 3' 40''$	$74^{\circ} 50'$ (2 Kanten)
$PC = (111) (001)$	$76^{\circ} 21' 33''$	$76^{\circ} 11'$ (5 Kanten)
$EC = (012) (001)$	$61^{\circ} 28' 29''$	$60^{\circ} 45'$ (2 Kanten)
$EP = (012) (111)$	$29^{\circ} 1' 0''$	$28^{\circ} 37'$ (2 Kanten)

Die Krystalle sind in der Richtung der Brachyaxe verlängert, wodurch sie horizontal-prismatisch erscheinen, wie die Figur es angeht.



Die Pyramide P (001) erscheint immer als ein Sphenoïd, und zwar als ein rechtes, auf allen beobachteten Krystallen. Um den Charakter des Sphenoïds an diesen Krystallen zu erkennen, muss man dieselben so hinstellen, dass die Fläche des Basopinakoïds horizontal und die der Brachydoma senkrecht zum Beobachter sind.

Von den Flächen der Pyramide wird dann die eine oben und rechts, die andere unten und links vom Beobachter sein, wie die Figur es angeht.

Die Krystallflächen der wasserfreien Choleïnsäure sind nicht genügend gut ausgebildet, mit alleiniger Ausnahme der Fläche des Brachypinakoïds, die auf allen Krystallen eben und glänzend ist. Der Mangel an Flächen wird dadurch bedingt, dass die Krystalle nicht parallele Verwachsungen vieler Individuen darstellen, infolge dessen es schwer wird, einen Krystall dieser Säure zu finden, der alle vier Flächen des Brachydomas und zwei des Basopinakoïds, die alle in einer Zone liegen, zeigt; dieser Bedingung entsprechen nur die ganz dünnen Krystalle. Infolge der nicht parallelen Verwachsung der Individuen erscheinen die Flächen des Sphenoïds als aus drei, vier zu einander schwach geneigten Theilen bestehend.

Die Säurekrystalle, die sich einzeln und nicht in Aggregaten ausgeschieden hatten, besaßen gut ausgebildete Flächen der Brachydoma und des Basopinakoïds, während die Flächen des Sphenoïds und der Makrodoma vollkommen abgerundet waren. Auf einigen dieser Krystalle konnten die Flächen des Makropinakoïds $(010) (\infty P \infty)$ beobachtet werden. Oefsters zeigte aber die Säure Gruppen von mit einander radial verwachsenen Krystallen, auf welchen niemals die oben

erwähnte Fläche beobachtet wurde, die daher auf der Figur auch nicht angegeben ist. Die Sphenoidflächen waren bei diesen Krystallen vollkommen ausgebildet und stellten sich glatt und glänzend dar. Nur an diesen Krystallen war es möglich, die Winkel zu messen, welche die Flächen des Sphenoids mit den anderen bildeten. Dagegen waren die Flächen der Brachydoma bei diesen Krystallen schlechter ausgebildet, als bei den vorhergehenden.

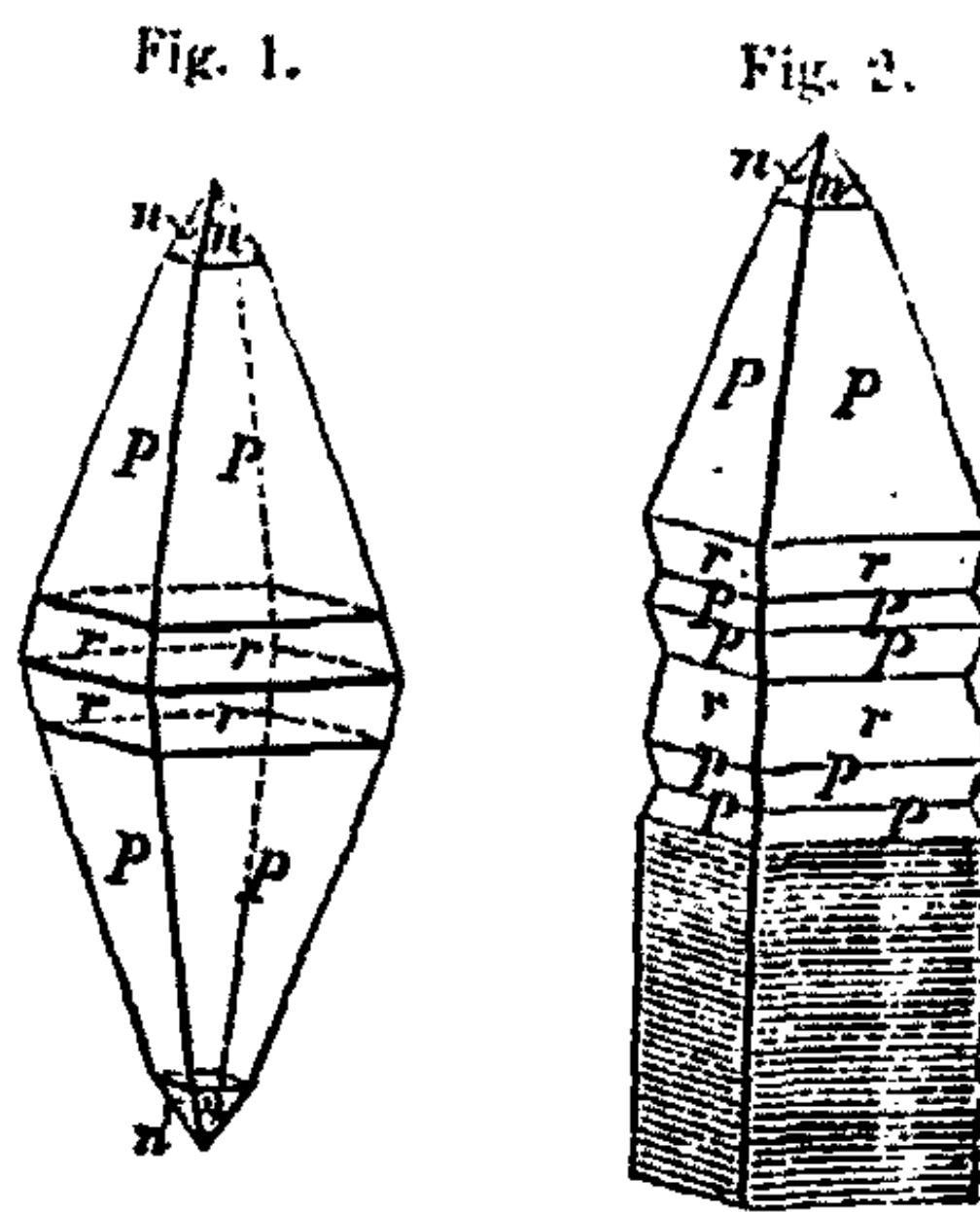
Die Krystalle der wasserfreien Choleinsäure besitzen eine sehr vollkommene Spaltbarkeit, die den Basopinakoïdflächen parallel geht. Die Härte der Krystalle ist sehr gering, denn schon mit dem Nagel werden sie geritzt.

Die Krystalle sind optisch zweiachsig, die Fläche der optischen Axen ist der Makropinakoïdfläche parallel. Ein Krystall mit stark entwickelter Brachypinakoïdfläche zeigte, als er mit dieser Fläche unter das Polarisationsmikroskop von Groth (gearbeitet von Furs) gelegt wurde, an den Grenzen des Gesichtsfeldes dieses Mikroskopes zwei Ringsysteme, d. h. die Interferenzfiguren der Krystalle des rhombischen Systems. Die positive Bisectrix des Winkels der optischen Axen ist normal zur Basopinakoïdfläche. Die Figur zeigt ausserdem keine Dispersion der Bisectrix. Weitere Untersuchungen wurden nicht angestellt, da die Krystalle eine zu unbedeutende Härte besaßen.

Die Krystalle der wässrigen Choleinsäure, die $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallisationswasser enthalten, gehören zum quadratischen System. Das Verhältniss der krystallographischen Axen dieser Säure ist $a:a:c = 1:1:2.48282\dots$, wo c die Grösse der Hauptaxe ist. Es wurden folgende Krystallformen beobachtet:

(111)	(112)	(774)
P	$\frac{1}{2}P$	$\frac{1}{4}P$
p	n	r

Die Krystalle bilden also eine Combination von drei quadratischen Pyramiden erster Ordnung. Diese Pyramiden erscheinen als vielflächig, während hemiädrische Formen kein einziges Mal beobachtet wurden. Oft waren die Krystalle auch in der Richtung der Hauptaxe aufeinander gewachsen, indem die horizontalen, mittleren und Combinationskanten frei geblieben waren, wodurch eine Menge von ein- und ausspringenden, zweiflächigen Ecken entstanden war, die



mit ihren Kanten gleichsam die Flächen des quadratischen Prismas erster Ordnung bildeten (Fig. 2). Das Prisma selbst wurde aber bei keiner Messung beobachtet. An den Krystallen wurden die folgenden Winkel gemessen und berechnet:

			Gemessen	Berechnet	
aP	(001)	(111)	74° 6' (*)	—	(9 Kanten)
PP''	(111)	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	31° 35'	31° 48' 0"	(1 Kanten)
PP'	(111)	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	85° 36'	85° 41' 45"	(4 Kanten)
an	(001)	(112)	60° 33'	60° 19' 45"	(3 Kanten)
ar	(001)	(774)	80° 52'	80° 45' 17"	(4 Kanten).

Infolge der oben erwähnten Aufwachsung aufeinander, die nicht vollkommen parallel vor sich gegangen, reflectirten die Krystalle bei der Messung von ihren Flächen eine Menge von verschwimmenden Bildern des Signals, wodurch die Messung zu ungenügendem Resultate führte. Die Krystalle besaßen eine sehr vollkommene Spaltbarkeit, die der Basopinakoid-Fläche OP (001) parallel ging. Das Vorhandensein dieser Spaltbarkeit wird dadurch bedingt, dass von den gemessenen Winkeln die Mehrzahl solche sind, die von dieser letzteren Fläche mit denen der Pyramide gebildet werden.

Optisch sind die Krystalle einaxig und negativ.

St. Petersburg, Forst-Institut, Februar 1887.

225. B. Rathke: Ueber die Constitution der Melamine.

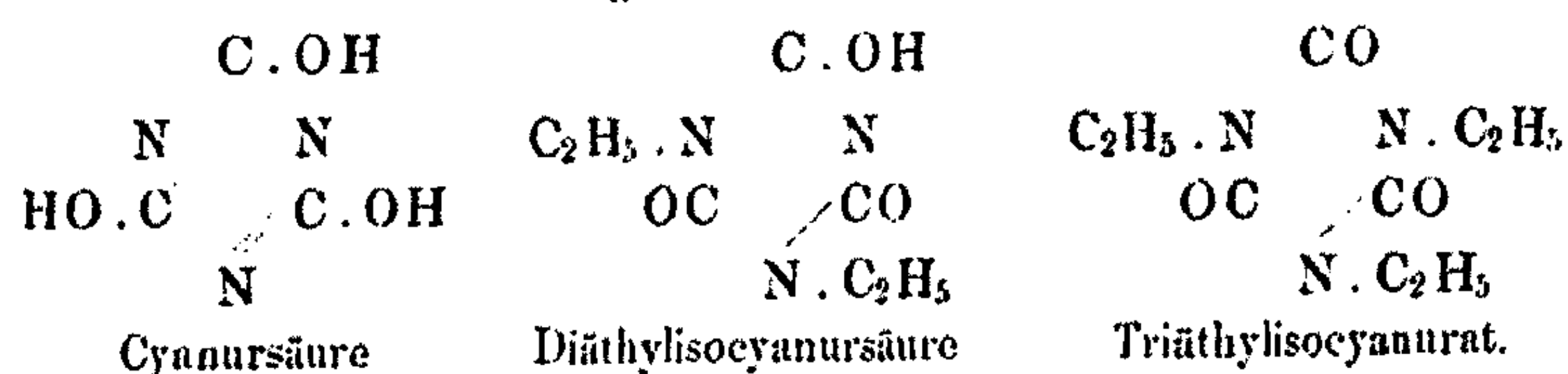
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 29. März.)

Indem ich in den folgenden Aufsätzen meine Beobachtungen über einige Verbindungen aus der Gruppe der Melamine mittheile, muss ich zunächst einige Worte bezüglich ihrer Constitution und Formulierung vorausschicken.

Während über die Natur der Cyanursäureäther und substituirten Melamine, der normalen sowohl wie der Isoverbindungen, kaum jemals ein Zweifel bestehen konnte, erschien es weniger sicher, welcher der beiden Klassen die Cyanursäure und das Melamin selbst zuzuzählen sind, und in den letzten zwei Jahren ist diese Frage mehrfach erörtert

worden¹⁾, am Eingehendsten von A. W. Hofmann. Jetzt ist diese Frage meines Erachtens entschieden, und zwar im Sinne des genannten Forschers, durch die Beobachtung Ponomarew's, dass cyanursaures Silber mit Jodalkylen sich umsetzend nicht, wie man früher meinte, ausschliesslich Isocyanurat, sondern daneben auch normalen Cyanursäureäther erzeugt, und zwar um so mehr des letzteren, je niedriger die Temperatur gehalten wird. Da bekanntlich die normalen Aether in der Wärme sich leicht in die Isoäther verwandeln, nicht aber umgekehrt, so müssen erstere die primären Producte der Umsetzung sein, d. h. Cyanursäure ist $(C(OH):N)_3$; die wichtige Beobachtung Ponomarew's hat Hofmann am Aethyläther bestätigen können und hat ihr durch seine Untersuchung der Diäthylisocyanursäure eine erwünschte Ergänzung hinzugefügt. Die normale Diäthyleyanursäure (aus normalem Triäthyleyanurat durch Natronlauge erhalten) verwandelt sich in der Wärme in Diäthylisocyanursäure, und deren bewegliches Wasserstoffatom ist ebenfalls (wie die drei Wasserstoffatome der Cyanursäure) ein Hydroxylwasserstoff; denn das Silbersalz bei Zimmertemperatur mit Jodäthyl umgesetzt erzeugt, neben Triäthylisocyanurat, einen isomeren Aether, welcher durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure, unter Abspaltung eines Aethyls als Chloräthyl, in die Säure zurückverwandelt wird. Für diese darf somit die unsymmetrische Constitution als erwiesen gelten.



Sehr zu beachten ist dabei der Umstand, dass der durch die Wärme bewirkte Uebergang aus der normalen in die Isostellung sich nur auf diejenigen Theile des Moleküls erstreckt, in welchen an Stelle des beweglichen Wasserstoffs das nicht mehr bewegliche Alkyl getreten ist. Darin finde ich eine wichtige Bestätigung der Annahme, an welcher ich in Uebereinstimmung mit früheren Ausführungen²⁾ bis zu ihrer etwaigen Widerlegung durch neue Thatsachen glaube festhalten zu müssen: dass nämlich eine Isomerie der Formen $.C(OH):N.$ und $.CO.NH.$, resp. $.C(NH_2):N.$ und $.C(NH).NH.$ nicht thatsächlich, sondern nur in unserer Vorstellung besteht und erst durch Eintritt organischer Radicale Wirklichkeit empfängt: mit anderen Worten,

¹⁾ Vergl. besonders: Hofmann, diese Berichte XVIII, 2781, 3217; XIX, 2084; Ponomarew, XVIII, 3261; Rathke, XVIII, 3108. Klason, Journ. f. prakt. Chemie, 33, 124.

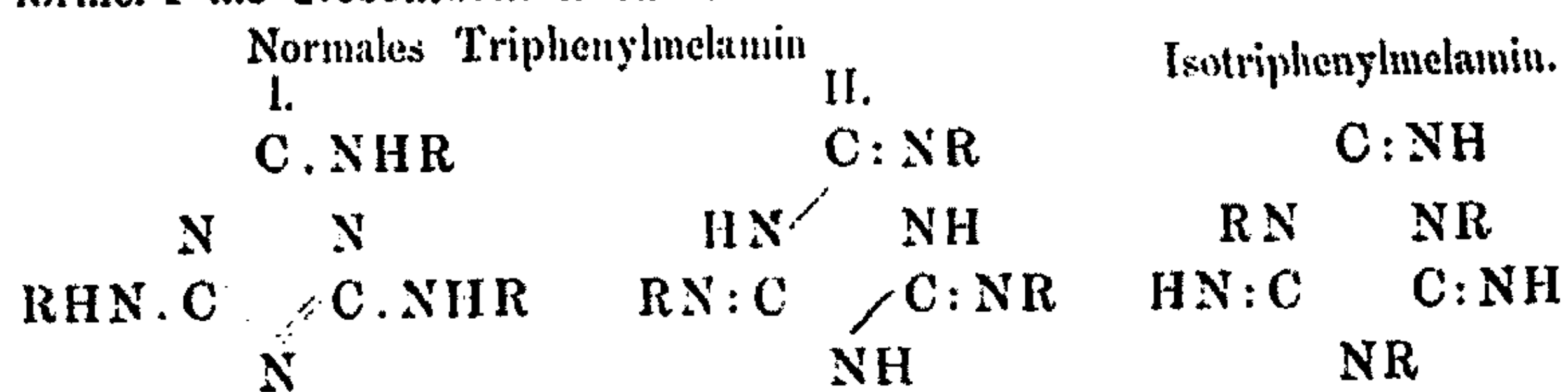
²⁾ Rathke, diese Berichte XVIII, 3110.

dass die Verbindungen: Cyansäure, Thiocyansäure, Cyanursäure, Cyanamid, (Phenylecyanamid), Melamin etc. immer nur in einer Form existenzfähig sind. Allerdings hat Klason¹⁾ Beobachtungen angekündigt, aus denen hervorgehen soll, dass Cyamelid die wahre Isocyanursäure sei, dass ferner Cyansäure und Thiocyansäure in Lösung als Nitrile, dagegen wasserfrei oder in dissociirtem Zustande der Lösung als Imide vorhanden seien, und dass dieses Verhältniss bei Dicyanverbindungen durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Isomeren sich augenfällig darthun lasse. Nähere Mittheilungen, welche ein Urtheil über die Beweiskraft dieser Beobachtungen gestatteten, sind aber meines Wissens bisher nicht erfolgt und müssen abgewartet werden.

In dem Folgenden werde ich mich daher im Allgemeinen der Hofmann'schen Schreibweise bedienen, da aber, wo es das Verständniss erleichtert, mir gestatten, auch die »Imidformeln« zu gebrauchen.

Und ich halte es für erlaubt, noch einen Schritt weiter zu gehen. Bedenkt man, mit welcher Leichtigkeit die Gruppe .CS.NHR durch Wanderung eines Wasserstoffatoms in .C(SH):NR übergeht (ich erinnere an die Schwefelharnstoffe) und umgekehrt, so darf man voraussetzen, dass mit gleicher Leichtigkeit auch die Gruppe .C(NHR):N. in .C(NR).NH. sich verwandelt und umgekehrt. Und in der That wissen wir durch die Untersuchungen Hofmann's²⁾, dass der Polymerisation des Phenylecyanamids entweder zu normalem oder (im Entstehungszustande) zu unsymmetrischem Triphenylmelamin eine solche Verschiebung des Wasserstoffatoms vorausgehen muss, mögen wir nun dem Phenylecyanamid die Formel CN.NHC₆H₅ oder HN:C:NC₆H₅ ertheilen; und das bei einem Vorgange, der schon bei Wasserbadtemperatur sich vollzieht. Danach ist es denn ziemlich gleichgültig, welche der beiden letzteren Formeln wir wählen.

In gleicher Weise erscheint es statthaft und unter Umständen zweckmässig, dem normalen Triphenylmelamin neben der Nitrilformel I als Nebenform noch eine Imidformel II zuzutheilen.



Dadurch tritt die nahe Beziehung der normalen zu den Isomelaminen augenfälliger hervor; der eigentlich wesentliche Unter-

¹⁾ Klason, Journ. f. prakt. Chemie 33, 124—129.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 3233.

schied zwischen ihnen besteht darin, dass die Alkyle bei ersteren in den Seitenketten, bei den Isomelaminen hingegen im Ringe selbst stehen.

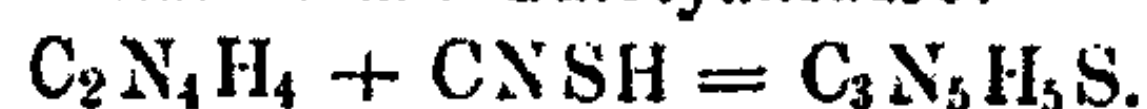
Diese Betrachtung mag vielleicht zunächst als ein müssiges Spiel erscheinen. Indess, wenn es mir auch fern liegt, ihr eine grosse Bedeutung beizumessen, so wird sich im Folgenden doch zeigen, dass durch sie Entstehung und Umwandlung gewisser Verbindungen viel leichter verständlich werden — ganz ebenso, wie für das Verständniss der mittelst Acetessigester ausgeführten Synthesen die Bezugnahme auf eine »Nebenform« des letzteren sich nützlich erwiesen hat.

226. B. Rathke: Ueber Thiammelin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 29. März.)

Eine Untersuchung, welche ursprünglich auf ein anderes Ziel gerichtet war, führte mich vor einiger Zeit zu einer Synthese des Thiammelins $C_3N_5H_5S = (CN)_3(NH_2)_2SH$, welche ich bereits in Kürze mitgetheilt habe ¹⁾. In derselben entsteht dieser Körper durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Thiocyan Säure:



Inzwischen ist die gleiche Verbindung von Klason ²⁾ dargestellt worden, indem er die aus Cyanchlorid durch Ammoniak erhaltene Verbindung $(CN)_3(NH_2)_2Cl$ auf Kaliumhydrosulfid einwirken liess. Die Angaben Klason's lassen keinen Zweifel an der Identität der auf den beiden verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen. — Im Besitz einer etwas grösseren Menge von Thiammelin habe ich das Verhalten desselben näher untersucht und einige Derivate dargestellt.

Man erhält das Thiammelin durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Thiocyan Säure, welche aus einem Salze in Freiheit gesetzt wird. Zuerst wendete ich Rhodansilber an, welches in einer Lösung von Dicyandiamid suspendirt durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Einfacher und ergiebiger ist folgendes Verfahren. Man löst ein Molekül Dicyandiamid und mindestens 2 Moleküle Rhodan ammonium in wenig Wasser, setzt in der Kälte die dem Ammoniumsalz äquivalente Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure hinzu, erhitzt längere Zeit im Wasser-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3106.

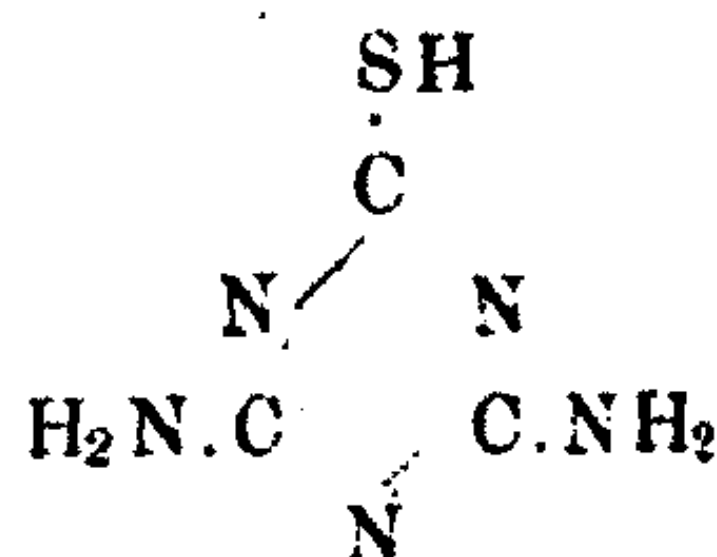
²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 33, 296.

bade und dampft zuletzt zu einem dicken Brei ein. Dieser enthält das Thiammelin in Gestalt seines schwerlöslichen Sulfoeyansäure-Salzes. Man löst in viel kochendem Wasser, filtrirt von etwas ausgeschiedener Persulfoeyansäure und setzt darauf Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu. Die Flüssigkeit geseht sogleich zu einem dicken Brei zarter mikroskopischer Nadelchen, welche nach dem Erkalten abgesogen nur einen schwachen gelblichen Stich haben. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Fortkochen des Ammoniaks noch etwas davon. Zu weiterer Reinigung wurde das Product in verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von vielem kochendem Wasser gelöst und mit Thierkohle gekocht. Beim Erkalten wird das in der Kälte sehr schwerlösliche schwefelsaure Salz in farblosen Krystallen gewonnen, aus diesen die Base durch Ammoniak in der eben beschriebenen Weise. Ich erhielt beispielsweise aus 4 g Dicyandiamid 4.8 g rohes Thiammelin, d. i. 47 pCt. der theoretischen Ausbeute, welche sich durch die Reinigung nur wenig verminderten. Etwa die Hälfte des Dicyandiamids wird in anderer Weise verändert, indem es unter dem Einfluss der Sulfoeyansäure (wie unter dem jeder anderen Säure) ein Molekül Wasser aufnimmt, um in eine Base, das Dicyandiamin überzugehen, welches mittelst seiner charakteristischen Kupferreaction (rosenrother Niederschlag durch Kochen mit Kupfervitriol und Natron) leicht nachgewiesen werden konnte.

Ueber das Thiammelin hat Klason a. a. O. schon einige Angaben gemacht, denen ich Weiteres hinzufügen kann. Es ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser. Von Natronlauge wird es augenblicklich aufgenommen, dagegen bedarf es von Ammoniakflüssigkeit grosser Mengen zur Lösung und fällt beim Fortkochen des Ammoniaks wieder vollständig aus. Es wird in sehr feinen, biegsamen, wollenförmlichen Nadelchen oder Fäden erhalten, wenn man die heisse verdünnte Lösung in Natronlauge mit einem Ueberschuss von Essigsäure vermischt. Im reinen Zustande ist es vollkommen farblos. — Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten.

	Berechnet	Gefunden
C	25.13	25.27 pCt.
H	3.50	3.56 »
N	49.00	49.11 »
S	22.38	21.94 »

Das Thiammelin



kann als Säure fungiren, indem der Wasserstoff der SH-Gruppe durch Metall ersetzt wird. Mit höchst concentrirter Kalilösung übergossen verwandelt es sich sofort in ein Haufwerk kurzer, derber Kryställchen, welche durch Wasser leicht in Lösung gehen. Seine ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt scheidet das Silbersalz als weissen, gallertartigen Niederschlag aus. — Den starken Säuren gegenüber verhält es sich als einsäurige Base und giebt mit ihnen wohlcharakterisirte Salze, deren einige hier näher beschrieben werden sollen. Mit Essigsäure vermag es dagegen keine Verbindung einzugehen.

Charakteristisch ist folgende Reaction. Wird eine Lösung des Thiammelins in kochendem Wasser mit Kupfervitriol versetzt, oder die Lösung seiner Salze mit Kupfervitriol und Ammoniak, so entsteht ein canariengelber, flockiger Niederschlag, zwischen welchem einzelne farblose Nadelchen zu erkennen sind (wahrscheinlich durch Oxydation entstandenes Ammelin).

Die am meisten charakteristischen Salze sind die der Schwefelsäure und Oxalsäure, beide in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem dagegen äusserst schwer löslich, beide sehr gut krystallisirt. Das schwefelsaure Thiammelin bildet glänzende Blättchen von der Zusammensetzung $(C_3N_5H_5S)_2, H_2SO_4 + 3H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 120° . In dem krystallisirten Salz wurden gefunden 12.12 pCt. Wasser (berechnet 12.33) und 22.52 pCt. Schwefelsäure (ber. 22.39).

Das oxalsaure Thiammelin krystallisirt in Nadeln. Ueber Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet ist es wasserfrei und hat die Zusammensetzung $(C_3N_5H_5S)_2, C_2H_2O_4$. Das frische Salz scheint 1 Molekül Wasser zu enthalten. — Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab

	Berechnet	Gefunden
Oxalsäure	23.93	24.01 pCt.
O	37.29	37.11 »
S	17.02	16.90 »

Das salpetersaure Salz wird erhalten durch Auflösen von Thiammelin in mässig warmer, höchst verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit einem Filz langer haarfeiner Nadeln des Salzes. Es ist aber fast unmöglich, eine partielle Oxydation zu vermeiden, welche zu gleichzeitiger Ausscheidung eines pulverigen Niederschlags führt.

Das Chlorwasserstoff-Salz fand ich leicht löslich. Wird seine Lösung wiederholt im Wasserbade abgedampft, so verliert es einen Theil der Säure und löst sich nun nicht mehr vollständig in Wasser. Auf Zusatz von Platinchlorid bleibt seine Lösung zunächst klar; denn trübt sie sich plötzlich und lässt einen dicken braungelben Niederschlag fallen — offenbar ein Zersetzungsproduct.

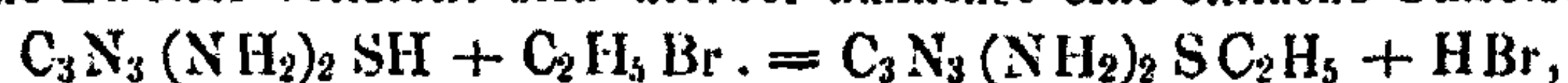
Mit starker Salzsäure auf 130° erhitzt, verwandelt sich das Thiammelin in Cyanursäure unter Abspaltung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff



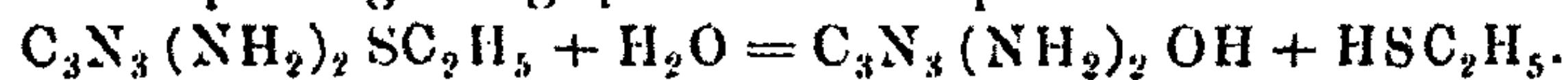
Durch Barytwasser wird es unter gleichen Umständen nur schwierig angegriffen, doch wurde ebenfalls das Auftreten von Ammoniak und Schwefelwasserstoff bemerkt.

Wie bereits angeführt wurde, kann das Thiammelin sich mit Basen verbinden. Diese Verbindungen können nicht wohl anders gedeutet werden, als dass in ihnen das Metall mit Schwefel vereinigt ist, doch war es wünschenswerth, einen Nachweis dafür zu erbringen, indem man das Metall durch Alkyl ersetzte; das Product müsste dann ein Derivat des Mercaptans sein. Zu diesem Behuf wurde das oben erwähnte Silbersalz mit Aethylbromid auf 140° erhitzt. Neben Bromsilber war eine gummiartige Masse entstanden, welche in Wasser leicht löslich ist und mit Natronlauge gekocht Mercaptan abspaltet als $\text{NaS}(\text{C}_2\text{H}_5)$, welches dann durch Säure unter Entwicklung des bekannten Geruchs zerlegt wird. Gegen Säuren ist die Verbindung beständig. Sie ist ein Bromid und giebt, mit Silberoxyd digerirt, eine stark alkalische Flüssigkeit. Ihr kommt vermuthlich die Zusammensetzung $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ zu, wobei es unentschieden bleiben mag, ob das Aethylbromid an Stickstoff oder an Schwefel (zu einer dem Triäthylsulfidbromid $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ vergleichbaren Substanz) gebunden ist; das Letztere ist das Wahrscheinlichere. Ein zu näherer Untersuchung einladendes Product konnte nicht erhalten werden.

Aber auch schon das Thiammelin selbst reagirt mit Aethylbromid. Ohne Zweifel vollzieht sich hierbei zunächst eine einfache Umsetzung:



doch wird unter den Bedingungen des Versuchs durch die freie Säure das Mercaptid sogleich gespalten in Mercaptan und Ammelin:



Das primäre Product (Diamidothiocyanursäures Aethyl-) ist inzwischen von Klason¹⁾ erhalten worden durch Einwirkung von Ammoniak auf Thiocyanursäureäther; er fand auch, dass dasselbe durch Säuren leicht in der angegebenen Weise gespalten wird.

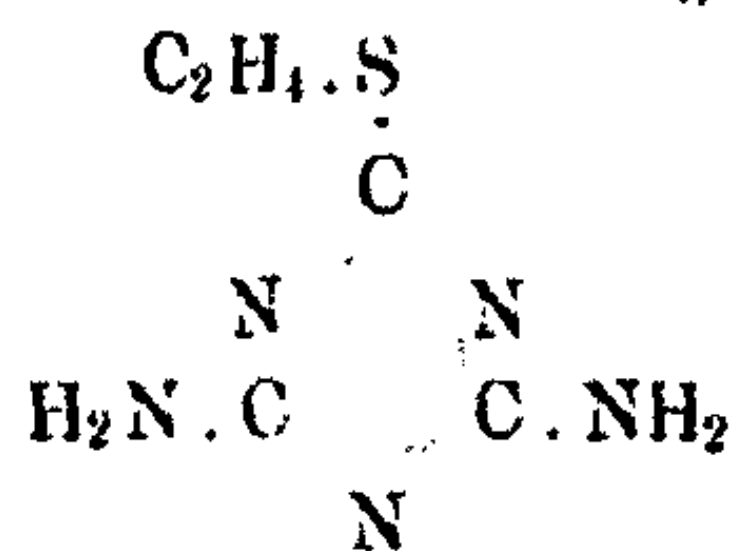
Ich habe Thiammelin mit Aethylbromid und (da dieses allein nur wenig einwirkt) unter Zusatz von Alkohol 3 Stunden lang auf 110° erhitzt. Die von einem körnig-krySTALLINISCHEN Salz abgegossene Flüssigkeit roch stark nach Mercaptan, die Dämpfe färbten Bleipapier gelb. Das Salz (bromwasserstoffsäures Ammelin) wurde in heissem Wasser gelöst und durch Ammoniak die Base gefällt, wobei kein Mercaptangeruch mehr auftrat. Es fiel ein farbloser, krySTALLINISCHER

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 33, 299.

Niederschlag, der sich als schwefelfrei erwies. In warmer Salpetersäure gelöst, lieferte er beim Erkalten die charakteristischen Krystalle des salpetersauren Ammelins. Analysirt wurde das (bisher noch nicht beschriebene) Platinsalz, welches beim Verdunsten der Lösung in schönen wasserfreien Nadeln anschießt, die ziemlich schwer löslich sind. Dasselbe hinterliess beim Glühen 29.58 pCt. Platin (berechnet 29.34). — Den bereits bekannten Eigenschaften des Ammelins kann ich noch hinzufügen, dass seine Lösung in heissem Barytwasser beim Erkalten ein sehr schwer lösliches Baryumsalz krystallisiren lässt, welches durch Kohlensäure zerlegt wird.

Anders als das Aethylbromid verhält sich Aethylenbromid gegen Thiammelin. Es erzeugt damit eine vergleichsweise beständige Verbindung, wenn beide unter Zusatz von Weingeist mehrere Stunden auf 110—120° erhitzt werden. Dieselbe, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, wird erst nach mehrfachem Umkrystallisiren in schönen farblosen Säulen erhalten und ist zuweilen schwierig zu befreien von einem Nebenproduct, das mit ihr zugleich in Lösung geht und beim Erkalten sich in Häuten und amorphen Massen ausscheidet. Ferner findet sich noch bromwasserstoffsäures Ammelin, das in die Mutterlange geht und der auch hier nicht zu vermeidenden Spaltung von einem Theil der Verbindung seine Entstehung verdankt; das daraus gewonnene Platinsalz hinterliess 29.09 pCt. Platin (berechnet für Ammelinplatinchlorid 29.34 pCt.).

Die neue Verbindung, welche als bromwasserstoffsäures Aethylthiammelin bezeichnet werden mag, hat die Zusammensetzung $C_3H_8N_5SBr$ und wahrscheinlich folgende Constitution:



Sie krystallisirt wasserfrei. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
N	28.06	28.50 pCt.
S	12.80	12.41 »
Br	31.95	31.55 »

Die Verbindung reagirt neutral. Durch Kochen mit Chlorsilber wird sie in das bedeutend leichter lösliche Chlorwasserstoff-Salz verwandelt; durch salpetersaures Silber wird das Brom sofort quantitativ gefällt. Es kann also nicht zweifelhaft sein, dass ein Bromwasserstoff-Salz vorliegt und nicht etwa das Brom an Kohlenstoff gebunden ist. Die freie Base darzustellen ist mir nicht gelungen. Kocht man nämlich die Lösung des Salzes mit Silberoxyd, so entsteht eine stark al-

kalische Flüssigkeit, die indess eine namhafte Menge Silber gelöst enthält; ähnlich bei Anwendung von Kalk, worauf ich nicht näher eingehen will. — Wird die Lösung des Bromwasserstoff-Salzes mit Bromwasser versetzt, so scheidet sich ein schwerlösliches Perbromid in schönen orangefarbenen Krystallnadeln aus. Beim Abdampfen im Wasserbade entlässt dasselbe das aufgenommene Brom wieder, ein kleiner Theil erfährt aber eine tiefergehende Veränderung (Oxydation?) und verwandelt sich in einen sehr schwer löslichen Körper, welcher aus kochendem Wasser in silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Anscheinend das gleiche Product entsteht durch Kochen der Aethylenverbindung mit verdünnter Salpetersäure. Seine Zusammensetzung habe ich wegen der mühsamen Beschaffung des Materials noch nicht feststellen können, denke aber darauf zurückzukommen.

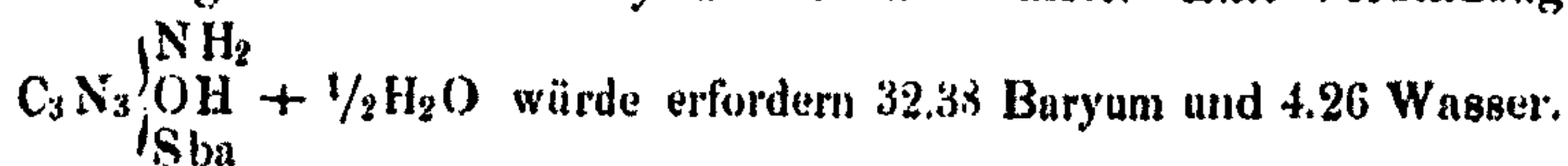
Dem Thiammelin bin ich zuerst begegnet, indem ich das Verhalten des Dicyandiamids zu Schwefelkohlenstoff studirte. in der Erwartung, dadurch Aufschluss über seine Constitution zu erhalten. Schwefelkohlenstoff allein wirkt selbst bei 150° nicht ein. Als dagegen unter Zusatz von Weingeist auf die gleiche Temperatur während einiger Stunden erhitzt worden war, öffnete sich das Rohr unter starkem Druck und es entwichen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Neben einem braunen stinkenden Oel (nach dem Geruch zu urtheilen Rhodanäthyl) fand sich als Hauptproduct sulfocyanosaures Guanidin. Seine Entstehung ist wohl so zu interpretiren, dass das Dicyandiamid durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff Thiodicyandiamin¹⁾ $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ erzeugt hat, welches aber, wie ich früher gezeigt habe, schon nahe über 100° sich umlagert zu dem isomeren sulfocyanosauren Guanidin.

Endlich war ein gelblicher, amorpher Körper entstanden, unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, welcher bei näherer Untersuchung als Thiammelin erkannt wurde. Die oben mitgetheilten Analysen von oxalsaurem Salz sind mit dieser Substanz ausgeführt worden. Da das Thiammelin die Elemente von Dicyandiamid und Sulfocyanensäure enthält (welche hier aus Schwefelkohlenstoff entstanden ist), so war damit der Weg zu seiner Synthese gewiesen.

Dem Thiammelin war endlich in sehr geringer Menge noch eine Substanz beigemischt, welche beim Auflösen des ersteren in kochender Oxalsäure zurückblieb, durch kochendes Barytwasser in Lösung ging und durch Essigsäure wieder in mikroskopischen Blättchen gefällt wurde. Die Lösung in Barytwasser schied beim Erkalten in verstopftem Kölbchen ein äusserst schwer lösliches Baryumsalz in langen, schwach gelblichen Nadeln aus, deren Menge (0.2 g) zu einer Analyse

¹⁾ Rathke, diese Berichte XI, 962; Bamberger, diese Berichte XVI, 1459.

nur eben ausreichte. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor sein Krystallwasser bei 120°. Auf 100 Theile wasserfreie Substanz wurden gefunden 32.68 Baryum und 4.96 Wasser. Eine Verbindung

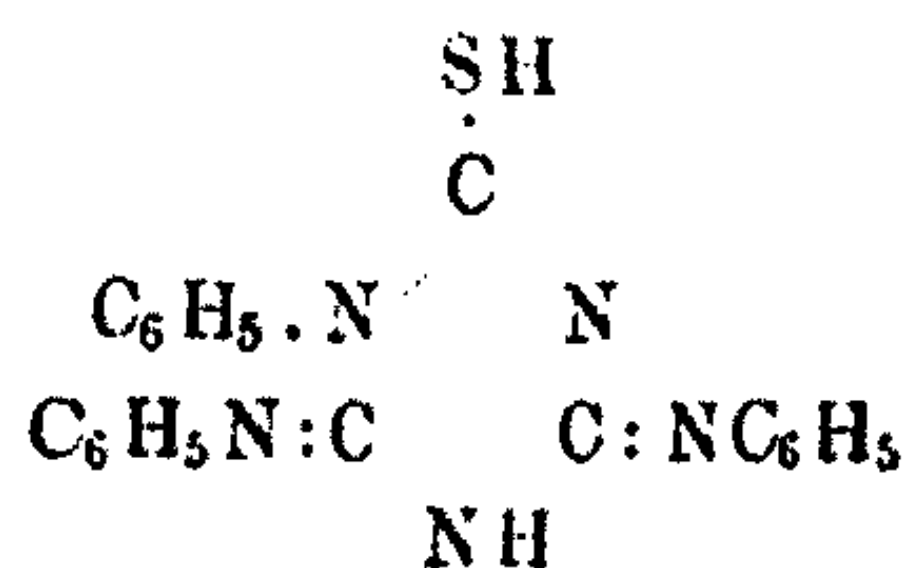


Eine solche könnte entstehen durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Kohlenoxysulfid oder aus Thiammelin durch Austausch einer Amidgruppe gegen ein Hydroxyl. Mehrfache Versuche, einen solchen Austausch auf anderem Wege herbeizuführen, blieben erfolglos.

227. B. Rathke: Ueber Triphenylthiammelin und ein drittes Triphenylammelin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]
(Eingegangen am 29. März.)

Vor einigen Jahren habe ich¹⁾ eine schwefelhaltige Basis $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, das Triphenylthiodicyandiamin, beschrieben, welche sich durch Vereinigung von Diphenylguanidin mit Phenylsenföl bildet. Erhitzt man diese Substanz auf 150°, so schmilzt sie unter Zersetzung; das eine der hierbei entstehenden Producte hat für mich jetzt ein erneutes Interesse gewonnen, da es sich als phenylirtes Thiammelin erwiesen hat, welches in seinem chemischen Verhalten mit dem Thiammelin selbst die grösste Aehnlichkeit zeigt. Im Folgenden wird der Nachweis geführt werden, dass es wahrscheinlich die durch nachstehende Formel ausgedrückte unsymmetrische Constitution besitzt



und zu dem bereits bekannten Tetraphenylmelamin in naher Beziehung steht.

Es ist gleichgültig, ob man nur eben zum Schmelzen erhitzt, oder längere Zeit bei der Temperatur von 140—150° erhält. Es ist dann

¹⁾ Diese Berichte XII, 774.

eine weiche, gelbe Masse entstanden, welche enthält: Diphenylschwefelharnstoff und Phenylthiammelin, beide löslich in Kalilauge und durch Kohlensäure daraus fällbar; schwefelfreie Basen, leicht löslich in wässriger Salzsäure; endlich Sulfoziansäure an diese Basen gebunden. Folgendes Trennungsverfahren fand ich am zweckmässigsten. Die Schmelze wird in wenig Alkohol gelöst, mit einem namhaften Ueberschuss von concentrirter Kalilauge vermischt und in Wasser gegossen. Eine zähe Masse scheidet sich aus; in die davon getrennte Flüssigkeit wird ein Strom von Kohlensäure geleitet, die flockige Ausscheidung in Alkohol unter Zusatz der erforderlichen Menge Kali gelöst, und kochend mit concentrirter Salzsäure versetzt. Es fällt das chlorwasserstoffsäure Phenylthiammelin in kleinen Blättchen aus, welche in Alkohol wie in Wasser selbst bei Kochhitze fast unlöslich sind und daher von dem Diphenylschwefelharnstoff durch Ausziehen mit heissem Wein-geist leicht befreit werden können.

Auch die schwefelfreien Basen haben für uns Interesse. Sie sind enthalten in der zähen Masse, welche von Kali ungelöst gelassen wurde. Dieselbe zeigt ein sehr eigenthümliches Verhalten; sie ist nämlich sehr leicht löslich in Alkohol, sehr leicht auch in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, erfährt aber in diesen Lösungen allmählich (besonders in der Wärme) eine Veränderung, und es entsteht eine Basis, welche fast unlöslich in Alkohol und deren Salzsäuresalz fast unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich aber in Alkohol ist. Durch dieses Verhalten und durch ihren Schmelzpunkt, der bei 217° liegt, ist dieselbe bereits charakterisirt als Tetraphenylmelamin und wurde als solches erwiesen durch eine Chlorbestimmung des Salzsäuresalzes (gefunden 7.45, berechnet 7.61 pCt. Chlor). Das Tetraphenylmelamin hat A. W. Hofmann¹⁾ dargestellt durch Erhitzen von Diphenylguanidin. Ich muss sogleich bemerken, dass in der hierbei entstehenden Schmelze diese Base ebenfalls noch nicht fertig gebildet sein kann, denn sie löst sich sehr leicht in Alkohol und scheidet erst im Laufe einiger Tage die schwer löslichen Krystalle aus, welche auch keineswegs das Hauptproduct bilden²⁾.

Den Vorgang wird man daher in folgender Weise interpretiren dürfen. Das Ausgangsmaterial, das Additionsproduct von Phenyläenfö und Diphenylguanidin, zerfällt bei seinem Schmelzpunkt zunächst

¹⁾ Diese Berichte VII, 1737.

²⁾ Das Hauptproduct ist vielmehr eine in Alkohol leicht lösliche Base $C_6H_5N : C \left\langle \begin{array}{c} NH \\ N \cdot C_6H_5 \end{array} \right\rangle C : N C_6H_5$, entstanden durch Vereinigung von je 1 Mol. Phenylcyanamid und Diphenylcarbinid. Nach einer Untersuchung des Herrn R. Oppenheim, über welche bald berichtet werden soll, bildet dieselbe sich auch, wenn das obige Additionsproduct von Diphenylguanidin und Phenylsenfö mittels Quecksilberoxyd entschweifelt wird.

wieder
amidi
Gleich

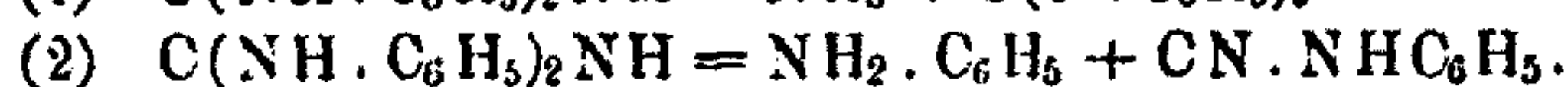
1
kühl
verbi
kühlen
Theil
harns
Menge

100 g
eines
saure
2 Mo
1 Mol
hitze
man
150°
unter
action
weil
zugun

1
schrei
diesel
der s
bereits
das A
länger
entsch
mit d
gewün

1
und w
farblo
mehr
Natri
löst s
ziemlic
krysta

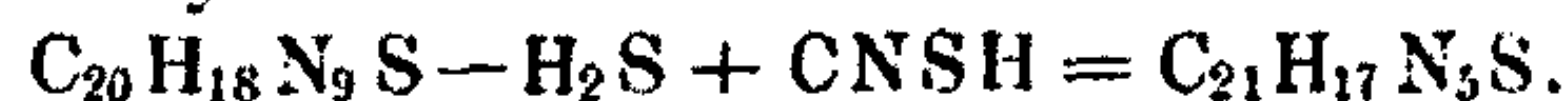
wieder in diese beiden Componenten; darauf weiter das Diphenylguanidin (ebenso als wenn es für sich allein erhitzt wird), theils nach Gleichung (1), theils nach Gleichung (2):



Durch Vereinigung von 2 Molekülen Phenyleyanamid mit 1 Molekül Diphenylcarbimid entsteht sodann Tetraphenylmelamin. Ferner verbindet sich in unserem Fall 1 Molekül Phenylsenföl mit 2 Molekülen Phenyleyanamid zu 1 Molekül Triphenylthiammelin; ein grösserer Theil des Senföls vereinigt sich aber mit Anilin zu Diphenylschwefelharnstoff. Daneben entstehen noch andere Producte in beträchtlicher Menge, über welche ich keine Auskunft zu geben vermag.

Die Ausbeute an Phenylthiammelin lässt sehr zu wünschen. Aus 100 g der Verbindung von Diphenylguanidin mit Senföl (oder auch eines Gemisches beider) wurden ca. 15 g des schwer löslichen salzsauren Salzes gewonnen. Etwa das gleiche Resultat erhielt ich, als ich 2 Moleküle des krystallisirten (hydratischen) Phenyleyanamids mit 1 Molekül Phenylsenföl im Kölbchen eine Stunde lang im Oelbad erhitzte. Auf einem dritten Wege wird die Verbindung erhalten, wenn man Tetraphenylmelamin mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 150° erhitzt; es tritt Schwefel an die Stelle der Atomgruppe $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, unter gleichzeitiger Bildung von Phenylsenföl. Leider hat diese Reaction (welche auch nicht glatt verläuft) nur ein theoretisches Interesse, weil das Tetraphenylmelamin selbst nur schwer in grösserer Menge zugänglich ist.

Durch die schwierige Beschaffung des Materials bin ich im Fortschreiten der Arbeit sehr gehindert worden; schliesslich aber, als dieselbe schon fast beendet war, wurde eine ergiebigere Darstellung der schwefelhaltigen Base aufgefunden, und zwar gelegentlich der bereits erwähnten Untersuchung des Hrn. Oppenheim. Wird nämlich das Additionsproduct von Phenylsenföl und Diphenylguanidin durch längeres Kochen mit Rhodanquecksilber in alkoholischer Lösung entschweifelt, so verbindet sich der hierbei bleibende Rest des Moleküls mit der gleichzeitig freiwerdenden Sulfoeyansäure und erzeugt das gewünschte Phenylthiammelin:



Das Triphenylthiammelin ist löslich in kaustischen Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure oder Essigsäure in farblosen Flocken gefällt. In dieser Weise erhält man es aus seinem mehr erwähnten Chlorwasserstoffsalt, nachdem dasselbe in wässriger Natronlauge aufgelöst worden ist. Die Base schmilzt bei 238°. Sie löst sich sehr schwer in Alkohol, selbst in der Wärme, dagegen ziemlich leicht in Chloroform, aus dem sie beim Verdunsten in Blättchen krystallisirt. Besonders charakteristisch ist das Chlorwasserstoff-

salz. Es fällt in glänzenden quadratischen Blättchen nieder, wenn die Base in Alkohol gelöst wird, dem man zur Erleichterung der Lösung etwas Kalilauge zugesetzt hat, und zu der heissen Lösung überschüssige Salzsäure hinzugesetzt wird. Es ist unlöslich in Wasser und äusserst schwer löslich selbst in kochendem Alkohol. Bei seiner Analyse wurden die für die Formel $C_{21}H_{17}N_5S, HCl$ erfordernten Zahlen gefunden:

	Berechnet	Gefunden
C	61.77	61.86 pCt.
H	4.42	4.72 »
N	17.22	17.51 »
S	7.86	7.64 »
Cl	8.72	8.30 »

Das schwefelsaure Salz bildet kurze Nadelchen, welche ebenfalls schwerlöslich in Alkohol sind, wengleich löslicher als das Chlorwasserstoffsalz. Mit Essigsäure geht die Base keine Verbindung ein, sie wird aus ihrer Lösung in Natronlauge durch Essigsäure unverändert gefällt — ganz wie Thiammelin selbst.

Die Analogie beider tritt ferner darin hervor, dass auch die phenylirte Verbindung nicht nur als Base, sondern auch als schwache Säure fungiren kann. Mit höchst concentrirter alkoholischer Kalilösung übergossen verwandelt sie sich in ein Haufwerk farbloser Nadeln, die durch Alkohol oder Wasser in Lösung gehen. Auch in alkoholischem Ammoniak löst die Verbindung sich leichter als in reinem Alkohol. Wird diese Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, so fällt ein amorpher, hell eigelber Niederschlag, welcher getrocknet tiefer gelb erscheint, in hohem Grade elektrisch ist und sonderbarer Weise sich in Chloroform zu einer tief gelben, klaren Flüssigkeit löst, die zu einem spröden Harz eintrocknet. Durch verdünnte Salpetersäure wird ihm das Silber entzogen. Eine Silberbestimmung wurde so ausgeführt, dass der Glührückstand (welcher Schwefelsäure zurückhält) aufgelöst und das Silber als Chlorsilber gefällt wurde. Es wurde gefunden 22.89 pCt. Silber; für die Formel $C_{21}H_{16}N_5S Ag$ berechnen sich 22.59 pCt.

Durch rauchende Salzsäure bei 150° wird das Phenylthiammelin kaum, durch Schwefelkohlenstoff nicht verändert.

Das gewöhnliche, wie das Phenylthiammelin haben in Constitution und Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit den Schwefelharnstoffen. Um so mehr verdient es hervorgehoben zu werden, dass ihre Silbersalze beim Kochen mit Ammoniak nicht im Geringsten geschwärzt werden.

Die erwähnte Aehnlichkeit beruht darauf, dass in den Harnstoffen

NH.
|
C
|
die Gruppe CS durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms in die
NR.

at

w

er

ve

ve

ur

H

ha

lö

we

W

St

Se

gu

fol

wa

lan

Ve

ma

sto

ist

lös

des

ans

Ba

da

sie

un

wi

ind

Sil

Lö

ver

da

wie

At

C₂

De

N.
 auch den Thiammelinen eigene Gruppe $\begin{matrix} \text{C} \\ \vdots \\ \text{SII} \end{matrix}$ überzugehen vermag,
 NR.

worauf dann dieser Wasserstoff durch Metalle oder Alkoholradicale ersetzt wird und so die Bildung von salzartigen Verbindungen oder von Mercaptiden ermöglicht. Durch Alkalien werden letztere leicht verseift unter Entwicklung von Mercaptan, es entsteht die der ursprünglichen Schwefelverbindung entsprechende Sauerstoffverbindung. Hier tritt aber wieder ein Unterschied hervor. Während z. B. Diphenylharnstoff nicht mehr (wie Diphenylthioharnstoff) in Kalilauge löslich ist, lösen sich sowohl Ammelin als Triphenylammelin (das unten beschrieben werden soll) leicht in kaustischen, nicht in kohlsauren Alkalien. — Werden die Mercaptide durch Ammoniak zersetzt, so tritt an die Stelle von SC_2H_5 der Ammoniakrest NH_2 , oder indirect an Stelle von Schwefel die Imidgruppe; aus Diphenylschwefelharnstoff wird Diphenylguanidin, aus Triphenylthiammelin wird Triphenylmelamin. Die folgenden Seiten enthalten die experimentelle Ausführung dieser Verwandlungen.

Wird Triphenylthiammelin mit Bromäthyl und Weingeist 2 Stunden lang nicht über 100° erhitzt, so geht es in Lösung. Wird diese nach Verdunsten des Bromäthyls mit kochendem Wasser versetzt, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Krystallisation vom bromwasserstoffsaurem Mercaptid: $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SC}_2\text{H}_5, \text{HBr}$. Dieses Salz ist in Wasser selbst in der Kochhitze sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in kaltem Alkohol, aus dem es durch Verdunstung des Lösungsmittels in schönen, farblosen, stark lichtbrechenden Prismen, anscheinend triklinisch, krystallisirt. Es reagirt neutral. Die freie Base fällt aus der alkoholischen Lösung durch Ammoniak oder Kali, dann Wasser. (Erwärmen ist zu vermeiden.) Aus Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt sie gut. Sie schmilzt unter kochendem Wasser zu gelblichen Tropfen, die beim Erstarren wieder weiss werden. Der Schmelzpunkt der trockenen Base liegt indess über 100° und lässt sich übrigens nicht bestimmen.

In dem Bromwasserstoff-Salz wurde (durch directe Fällung mit Silbersalz) gefunden 16.12 pCt. Brom, berechnet 16.65 pCt.

Wird das Salz mit überschüssiger Kalilauge in alkoholischer Lösung eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann mit Wasser versetzt und der Alkohol fortgekocht, so bleibt Alles in Lösung, weil das Mercaptid verseift worden ist. Essigsäure fällt sodann unter Entwicklung von Mercaptan einen flockigen Niederschlag von Triphenylammelin. Die Reaction drückt sich in folgender Gleichung aus: $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_2\text{H}_5) + \text{KHO} = \text{K}.\text{SC}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{N}_5\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{OH})$. Der neue Körper löst sich sehr schwer in Alkohol, besser in Chloro-

form, das ihn aber auch nur in mikroskopischen Kryställchen zurücklässt. Am schönsten erhält man ihn durch Fällung aus heisser alkoholischer Lösung, sei es dass man ihn durch Kali in Lösung gebracht hat und diese mit Essigsäure neutralisirt, oder dass man das (in Alkohol ziemlich leicht lösliche) salzsaure Salz durch kohlensaures Natron zersetzt. Er bildet dann kleine, farblose Krystallblätter, unter denen sich viele schwalbenschwanzförmige Zwillinge finden. Die Abwesenheit von Schwefel wurde durch die Natriumprobe nachgewiesen. Der Schmelzpunkt liegt bei 275° (uncorr.). Das Chlorwasserstoff-Salz ist in kaltem und heissem Wasser fast gleich schwer löslich; in Alkohol löst es sich ziemlich leicht und krystallisirt daraus in kurzen Nadeln. Es reagirt stark sauer. Die heisse alkoholische Lösung mit Platinchlorid versetzt lässt beim Erkalten hübsche Kryställchen des Platinsalzes fallen. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Schwefelsäure-Salzes. In verdünnter Schwefelsäure löst die Base sich beim Kochen leicht auf; beim Erkalten treten einzelne hübsche Kryställchen auf, das Uebrige erstarrt zu einer elastisch-harten transparenten Gallerte, welche sich mit dem Messer schneiden lässt. Ein Stück davon auf den Objectträger gebracht zerfällt allmählich in sechseitige Täfelchen und so auch die Gallerte bei nochmaligem Anwärmen im Reagirglas.

Ich habe mich mit einer Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Base (gefunden 19.75, berechnet 19.77 N) und einer Glühung des Platinsalzes begnügt (gefunden 17.22, berechnet 17.38 Pt).

Dieses Triphenylammelin kann auch aus dem Tetraphenylmelamin erhalten werden, indem in demselben $\text{NH.C}_6\text{H}_5$ durch OH (oder NC_6H_5 durch O) ersetzt wird. Es geschieht das durch Erhitzen des letzteren mit rauchender Salzsäure auf 140° während 4 Stunden. Aus 3 Theilen wurden so 2 Theile des Ammelins erhalten; ein kleiner Theil erfährt eine tiefer gehende Veränderung, welche weiter fortschreitet, wenn die Temperatur auf $150\text{--}160^{\circ}$ gesteigert wird. Schmelzpunkt, Löslichkeit in Natronlauge, Gestalt der aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällten Krystalle, Schwerlöslichkeit des Salsäure-Salzes, endlich das eigenthümliche Verhalten des Schwefelsäure-Salzes liessen keinen Zweifel an der Identität mit der dem Triphenylthiammelin entstammenden Substanz.

Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf $150\text{--}160^{\circ}$ wird dieses Triphenylammelin (und natürlich auch das Tetraphenylmelamin) in eine Säure verwandelt, welche bei $285^{\circ}\text{--}289^{\circ}$ (uncorr.) schmilzt, in kaltem Wasser mässig schwer, in heissem leicht löslich ist und daraus in hübschen, platten Nadeln krystallisirt. In Ammoniak löst sie sich leicht auf, entlässt dasselbe aber wieder, wenn im Wasserbade zur Trockne gedampft wird, so dass wieder saure Reaction eintritt. Mangel an Material und der Schluss des Semesters haben mir

Analyse und genauere Untersuchung desselben bisher unmöglich gemacht; gleichwohl geben diese lückenhaften Beobachtungen für die Deutung aller hier beschriebenen Verbindungen einen wichtigen Anhalt.

Zunächst für die Vergleichung meines Triphenyl-Ammelins mit den sonst bekannten. Es sind bereits zwei Verbindungen der gleichen Zusammensetzung von A. W. Hofmann¹⁾ aufgefunden worden. Die eine erhielt dieser Forscher aus dem von ihm beschriebenen »asymmetrischen Triphenylmelamin« durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure, wobei eine Imidgruppe abgespalten und durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird. Dass dasselbe in Alkalien löslich wäre, wird nicht angegeben. Der Schmelzpunkt liegt bei 265°, dadurch scheint die Identität mit meiner (bei 275° schmelzenden) Verbindung zwar noch nicht ganz ausgeschlossen; wohl aber durch das Verhalten gegen concentrirte Salzsäure bei 150°. Dabei erhielt Hofmann eine Säure, die Diphenylisocyanursäure, welche bei 261°, also 25° niedriger als die meine schmilzt und in Wasser »fast unlöslich« ist. — Noch mehr differirt das in gleicher Weise aus Triphenylisomelamin gewonnene Ammelin. Dasselbe ist höchst empfindlich gegen verdünnte Salzsäure und spaltet bei längerem Kochen damit ein zweites Imid ab, worauf das Salzsäure-Salz der neuen Verbindung in Lösung geht; durch Erhitzen endlich mit concentrirter Salzsäure geht es in das neutrale Triphenylisocyanurat über. Meine Verbindung dagegen erweist sich selbst gegen rauchende Säure sehr widerstandsfähig, geht durch Kochen mit dieser nicht in Lösung und wird endlich durch energischere Einwirkung derselben in eine Säure verwandelt.

Triphenylmelamin. Das aus Triphenylthiammelin durch Aethylbromid erhaltene Mercaptidsalz wurde mit alkoholischem Ammoniak behandelt, wodurch in dem ersteren die Gruppe SH gegen Amid ausgetauscht werden musste. Beim Oeffnen des mehrere Stunden auf 100° erhitzten Rohres machte sich ein intensiver Geruch nach Mercaptan bemerklich. Es wurde zur Trockne gedampft, mit Alkohol aufgenommen und längere Zeit unter Zusatz von Natron gekocht, um einen kleinen Rest des Mercaptids in das Ammelin zu verwandeln, dann in Wasser gegossen und der Alkohol weggekocht. Die alkalische Flüssigkeit musste alles als Nebenproduct entstandene Triphenylammelin gelöst enthalten; es fand sich nur wenig davon; der von ihr getrennte Niederschlag stellt das Hauptproduct dar. Es bildet mikroskopische Nadelchen und ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt wurde zu 185—188° gefunden. Von wässriger Chlorwasserstoffsäure wird nichts aufgenommen, erst nach

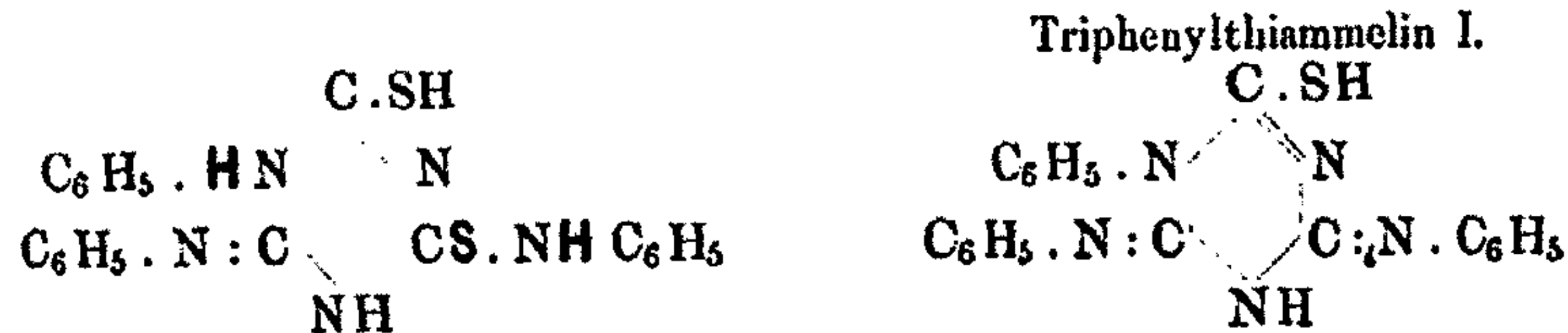
¹⁾ Vergl. diese Berichte XVIII, 3224, 3229.

Hinzufügen von Alkohol findet Lösung statt. Das Platinsalz ist sehr leicht löslich in Alkohol und krystallisirt nicht gut. Dass die Verbindung eine Basis ist, ergibt sich sofort daraus, dass in ihrer alkoholischen Lösung Schwefelsäure einen sehr schwerlöslichen krystallinischen Niederschlag erzeugt, der nach Zusatz von Ammoniak wieder verschwindet. — Befriedigende Analysen dieser Verbindung vermag ich leider noch nicht beizubringen; offenbar war sie noch nicht ganz rein, die Menge aber, über welche ich zur Zeit verfüge, ist zu gering, um eine weitere Reinigung damit vornehmen zu können. Ich hoffe diese Lücke bald auszufüllen.

Diese Verbindung ist verschieden von den drei bereits bekannten Triphenylmelaminen. Das normale schmilzt bei 228° und hat keinen basischen Charakter. Das Triphenylisomelamin stimmt mit dem meinen allerdings im Schmelzpunkt (185°) überein, löst sich aber in Salzsäure, was das meine nicht thut, und erzeugt damit leicht Salmiak; meine Verbindung dagegen tritt an Salzsäure, mit der sie im Wasserbade abgedampft wird, kein Ammoniak ab. Hofmann's asymmetrisches Triphenylmelamin endlich schmilzt bei 217° . — Besonders aber sind, wie eben gezeigt wurde, die aus den beiden letzten dargestellten Ammeline ganz verschieden von meinem Triphenylammelin, welches zwar bisher nicht direct aus dem Triphenylmelamin erzeugt wurde, aber diesem dennoch genau entsprechen muss, weil es durch eine ganz analoge Reaction (Austausch von SC_2H_5 gegen OH , respective gegen NH_2) gewonnen worden ist.

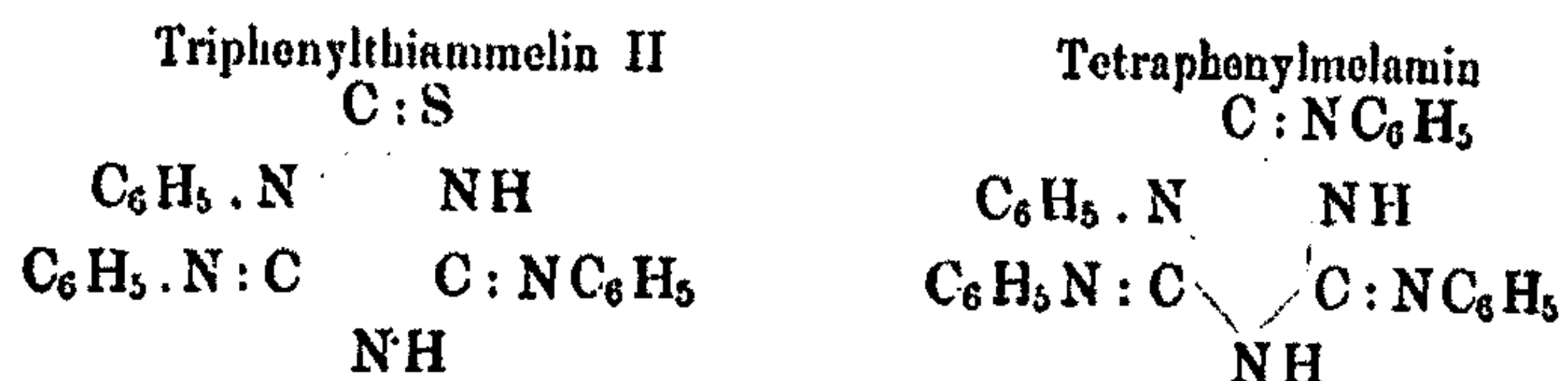
Ueber die Constitution dieser Verbindungen giebt folgende Betrachtung Aufschluss.

Phenylsenföl verbindet sich mit Diphenylguanidin, aber nicht mehr mit Triphenylguanidin¹⁾; daraus folgt, dass die Bindung der beiden Atomcomplexe nur durch NH , aber nicht durch NC_6H_5 bewirkt werden kann. Dem Triphenylthiodicyandiamin muss also die Formel $\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ gegeben werden (und nicht, wie ich früher geschrieben habe, $\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$). Werden diesem die im Schema bezeichneten Atome als Schwefelwasserstoff entzogen und wird darauf Sulfocycansäure angelagert (bei Entschwefelung durch Rhodanquecksilber), so kommen wir zu der Formel I für Phenylthiammelin.

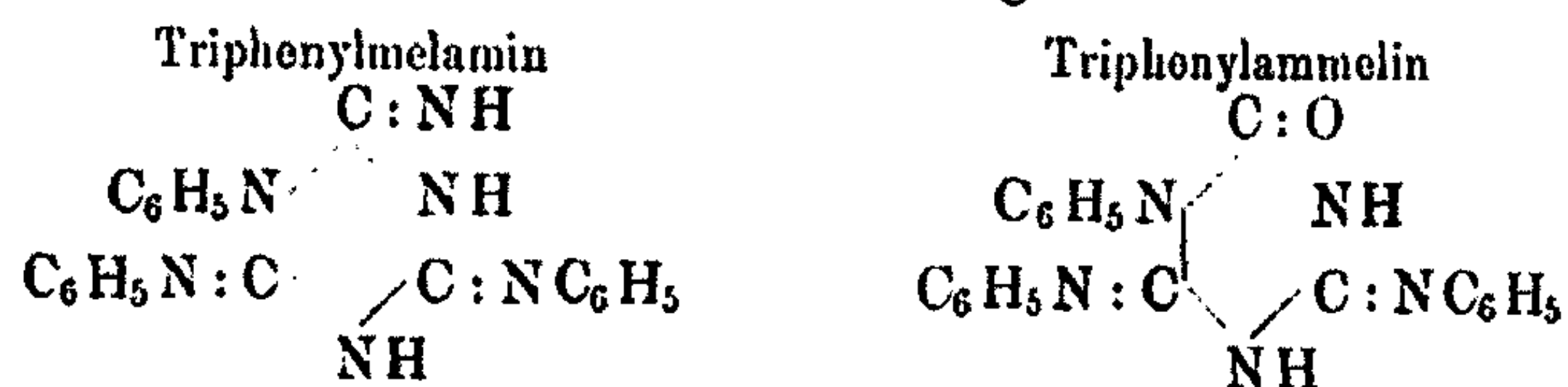


¹⁾ Rathke, diese Berichte XII, 774.

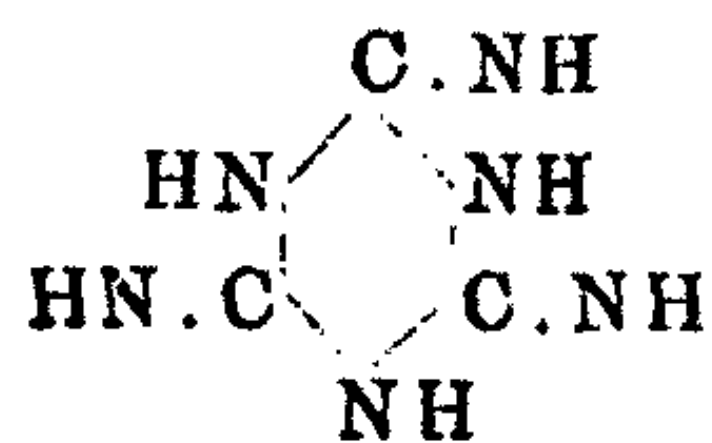
Dagegen führt die Entstehung des letzteren: 1. durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Phenylecyanamid; 2. aus Tetraphenylmelamin durch Schwefelkohlenstoff (Austausch von NC_6H_5 gegen Schwefel) zu Formel II, neben welche ich die daraus sich ableitende Formel des Tetraphenylmelamins setze.



Die Formeln I und II bezeichnen, wie ich in der Einleitung ausgeführt habe, eine und dieselbe Substanz, sie sind nur unwesentlich von einander verschieden. Von Bedeutung ist es, dass überall nur ein Phenylimid dem Ringe selbst angehört. Ersetzen wir, hindurchgehend durch das Mercaptid 1. Schwefel durch NH; 2. Schwefel durch Sauerstoff, oder statt dessen im Tetraphenylmelamin NC_6H_5 durch Sauerstoff (Erhitzen mit Salzsäure), so gelangen wir von der Formel II weiter zu einem Ausdruck für die Constitution der übrigen oben beschriebenen Verbindungen.



(Alle diese Ausdrücke lassen sich natürlich durch Verschiebung von einem Wasserstoffatom auch auf die Form I bringen.) Werden von der Imidform des Melamins



diejenigen Triphenylmelamine abgeleitet, welche als Polymere des Phenylecyanamids zu betrachten sind (und man übersieht leicht, dass das meine zu ihnen gehören muss), so zeigt sich, dass es deren 4 geben kann, nämlich:

- a) 3 Phenyl ausserhalb des Ringes, normal;
- b) 2 Phenyl ausser, eines in dem Ring;
- c) 1 Phenyl ausser, 2 in dem Ring;
- d) 3 Phenyl im Ring; Triphenylisomelamin.

Durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff werden alle NC_6H_5 , welche ausserhalb des Ringes stehen, abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt. So entsteht

aus a: Cyanursäure,
 aus b: Phenylisocyanursäure,
 aus c: Diphenylisocyanursäure,
 aus d: Triphenylisocyanurat.

Die Kenntniss aller der Verbindungen, welche unter a, c und d aufgeführt sind und mehrerer Zwischenglieder verdanken wir den bewundernswerthen Untersuchungen von Hofmann; es fehlten noch die Glieder der Gruppe b, bis auf das Tetraphenylmelamin, welches ich derselben glaube zurechnen zu müssen. Die Lücke wird durch die von mir aufgefundenen Verbindungen ausgefüllt. Es bleibt freilich noch der Nachweis zu führen, dass die gegen 290° schmelzende Säure die Zusammensetzung einer Monophenylcyanursäure hat. Ich hoffe denselben bald nachholen zu können, da jetzt ein Weg zu reichlicherer Darstellung der Ursubstanz, nämlich des Phenylthiammelins gefunden ist. Die Publication der bisherigen Resultate noch länger zu verschieben, mochte ich mich nicht entschliessen, weil dieses Feld jetzt von mehreren Fachgenossen bearbeitet wird.

228. C. Paal: Ueber die Constitution der Pyrotritarsäure.
 [Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]
 (Eingegangen am 30. März.)

Vor einiger Zeit berichtete ich¹⁾ über eine neue Bildungsweise des Pyrotritarsäureesters aus dem von Weltner²⁾ dargestellten Acetylacetessigester. Dieselbe ist vollkommen analog derjenigen des Phenylmethylfurfurancarbonsäureesters³⁾ aus Acetophenonacetessigester. Da auch das Verhalten der Pyrotritarsäure gegen Reductionsmittel, gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin u. s. w. die Ansicht, dieselbe sei eine ungesättigte Ketonsäure, unwahrscheinlich machte, so nahm ich für diese Säure die Constitution einer α -Dimethylfurfuran- β -carbonsäure an. Bezüglich der Carbopyrotritarsäure gelangte L. Knorr⁴⁾ bei seiner Untersuchung des Diacetbernsteinsäureesters gleichzeitig zu demselben Resultate. Er erklärte die Carbopyrotritarsäure für eine α -Dimethylfurfuran- β -dicarbonsäure. Die von Knorr und mir in

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2765.

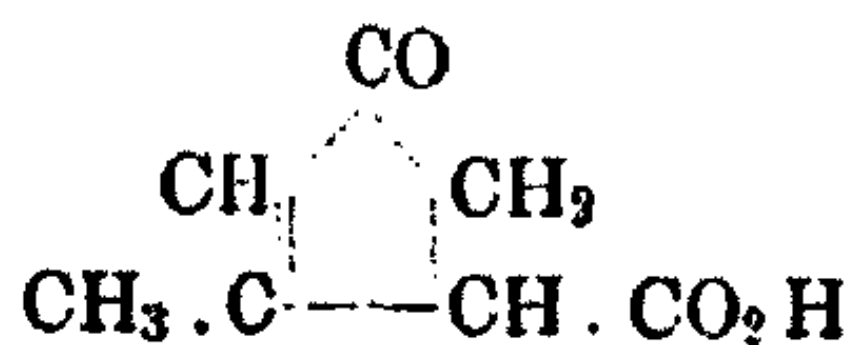
²⁾ Diese Berichte XVII, 66.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2756.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2863.

der Folge mit Diacetbernsteinsäureester, Acetophenonacetessigester, Acetophenonaceton und Acetylaceton ausgeführten Pyrrol- und Thiophen-Synthesen konnten gleichfalls als Stütze für unsere Anschauung gelten.

Während ich in Gemeinschaft mit Hrn. F. Dietrich mit der Untersuchung einiger Derivate der Pyrotritar Säure beschäftigt war (siehe die nachstehende Abhandlung), erschien eine Mittheilung R. Fittig's¹⁾ über eine Synthese der Pyrotritar Säure aus Acetessigester und Bernsteinsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Auf Grund dieser Synthese gab R. Fittig der Pyrotritar Säure folgende Constitution:



der zufolge sie eine ungesättigte Ketonsäure und zugleich ein Derivat des Pentamethylens wäre.

Das Studium der Bromderivate der Pyrotritar Säure einerseits, das Verhalten einer durch Kohlensäureabspaltung aus Pyrotritar Säure, durch Wasserabspaltung aus Acetylaceton darstellbaren Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ andererseits hat uns — Hrn. Dietrich und mich — zu Ergebnissen geführt, die keineswegs für die Richtigkeit der Fittig'schen Formel sprechen, wenn auch zugegeben werden muss, dass vorläufig die Bildung einer Dimethylfurfurancarbonsäure aus Acetessigester und Bernsteinsäure, ohne die Annahme complicirter Umlagerungen, nicht wohl verständlich ist.

Lässt man Brom unter den geeigneten Bedingungen auf Pyrotritar Säure einwirken, so erhält man Tetrabrompyrotritar Säure $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_3$. Trägt man diese Säure in überschüssiges Brom ein, so entsteht ein Additionsproduct und zwar Tetrabrompyrotritar Säuretetra-bromid $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_8\text{O}_3$. Dasselbe geht, wie auch die Tetrabrompyrotritar Säure, bei der Behandlung mit Natriumamalgam in saurer Lösung glatt in Pyrotritar Säure über.

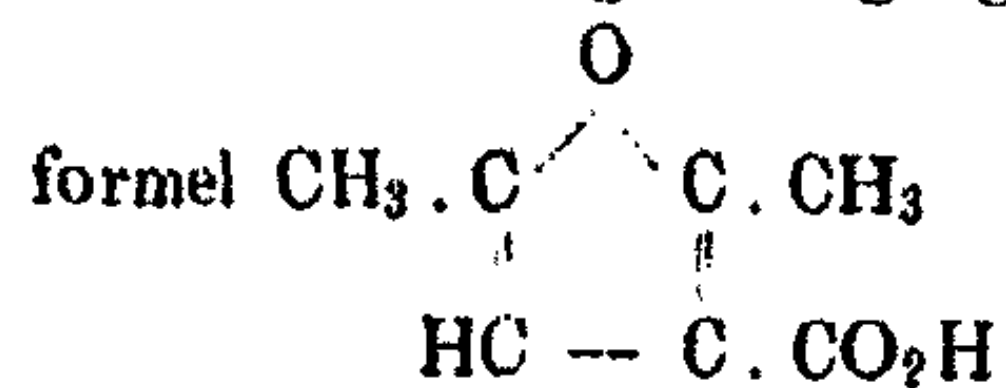
Wird ein Gemisch von Tetrabrompyrotritar Säure und überschüssigem Brom in geschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt, so bildet sich Pentabrompyrotritar Säure, $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}_3$. Diese Verbindung ist nicht im Stande Brom zu addiren. Das beim Zusammenbringen von Tetrabrompyrotritar Säure mit Brom anfänglich entstandene Tetra-bromid hat demnach bei höherer Temperatur das addirte Brom wieder abgespalten, während gleichzeitig Substitution von Brom stattgefunden hat.

Aehnliche Verhältnisse wie bei der Tetrabrompyrotritar Säure finden sich auch bei der Brenzschleimsäure (Furfurancarbonsäure). Wie

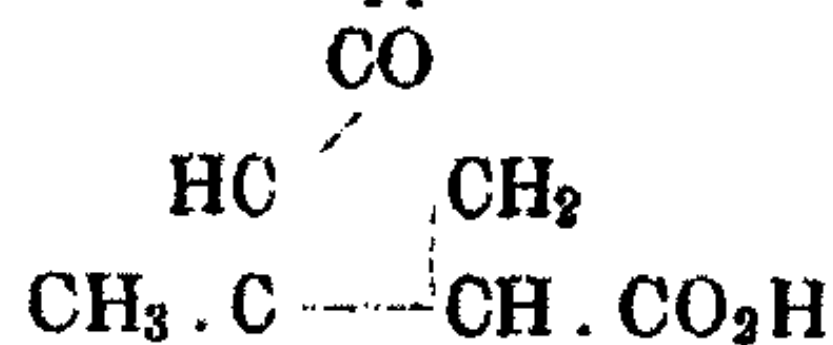
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2526, 3410.

Tönnies¹⁾ gezeigt hat, bildet die Säure mit Brom in der Kälte ein Tetrabromid, welches beim Erhitzen oder durch Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Brenzschleimsäure zurückgeführt werden kann.

Das eben geschilderte Verhalten der Tetrabrompyrotritar Säure gegen Brom und die glatte Ueberführung des gebildeten Additionsproductes in Pyrotritar Säure mittels Natriumamalgam ist leicht verständlich bei Zugrundelegung der von mir angenommenen Furfuran-



Ein Körper von der angenommenen Constitution kann, indem die zwei doppelten Bindungen in zwei einfache übergehen, vier Atome Brom aufnehmen, ohne dass dadurch nach unserer Vorstellung die ringförmige Anordnung der Atome im Molekül eine Veränderung erleiden wird. In der Formel, welche R. Fittig der Pyrotritar Säure zuschreibt, findet sich nur eine doppelte Bindung:



Eine Verbindung von solcher Structur kann allerdings auch 4 Atome Brom aufnehmen, die Addition würde aber eine Sprengung des Ringes zur Folge haben. Die neue Verbindung müsste als eine der Fettreihe angehörige, achtfach gebromte, gesättigte Ketonsäure aufgefasst werden. Dass aber eine solche Säure bei der Reduction in saurer, wässriger Lösung wieder in eine Verbindung von der Constitution, wie sie Fittig für die Pyrotritar Säure annimmt, überzugehen vermöge, erscheint mir sehr unwahrscheinlich.

Behandelt man Acetylaceton mit wasserentziehenden Mitteln, so geht es in eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ über. Derselbe Körper entsteht als Nebenproduct, wenn man Carbopyrotritar Säure behufs Ueberführung in Pyrotritar Säure destillirt.

Je nachdem man nun die Pyrotritar Säure als Dimethylfurfurancarbonsäure oder, nach R. Fittig, als Methyltetryloncarbonsäure auf fasst, ist der neue Körper entweder Dimethylfurfuran



In letzterem Falle war zu hoffen, dass die Verbindung durch Reduction

¹⁾ Diese Berichte XI. 1086.

in einen Kohlenwasserstoff — Methylpentamethylen — überführbar sei, dass ferner dieselbe als ketonartiger Körper mit Phenylhydrazin oder mit Phosphorpentachlorid Verbindungen zu liefern im Stande sei, wie sie für die Ketone charakteristisch sind.

Es ist uns nicht gelungen, die eben erwähnten Umsetzungen auszuführen.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entstehen hauptsächlich harzige Körper neben einer geringen Menge eines sauerstoffhaltigen Oels, Phenylhydrazin ist selbst bei hoher Temperatur ohne Einwirkung, Phosphorpentachlorid bewirkt totale Zersetzung ebenso wie concentrirte Salz- oder Schwefelsäure.

Durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser im Einschmelzrohr erhält man aus der neuen Verbindung wieder Acetylaceton. Die ähnlich verlaufende Bildung des Acetylacetons aus Pyrotritar Säure gilt für R. Fittig (loc. cit.) als eine Stütze für seine Ansicht, dass die Bildung der Pyrotritar Säure aus Acetylacetessigester, der Carbopyrotritar Säure aus Diacetbernsteinsäureester ein der Acetoncondensation analoger Process sei, während die Spaltung der Condensationsproducte in Aceton mit Hülfe verdünnter Mineralsäuren der Entstehung des Acetylacetons aus Carbopyrotritar Säure entsprechen würde.

Bei unserer geringen Kenntniss des Furfurans und vor allem seiner Homologen und deren chemischen Verhaltens ist indessen Fittig's Einwurf nicht begründet.

Auf Grund der oben angedeuteten Versuche halte ich auch jetzt noch die von mir für die Pyrotritar Säure angenommene Structurformel für die wahrscheinlichere und den bis jetzt aufgefundenen Thatsachen (mit Ausnahme der R. Fittig'schen Synthese) besser entsprechende, wenn auch eine endgiltige Lösung der Frage über die Constitution dieser Säure erst von weiteren Untersuchungen zu erwarten ist.

229. F. Dietrich und C. Paal: Ueber einige Derivate der Pyrotritar Säure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. März.)

Die Derivate der Pyrotritar Säure sind bis jetzt, ihre Salze ausgenommen, noch wenig untersucht worden. Die Ursache liegt wohl darin, dass viele Reagentien auf die Säure gar nicht einwirken, während wieder andere zu weit gehende Zersetzungen hervorrufen. So ist Essigsäureanhydrid bei Temperaturen bis 270° gänzlich wirkungslos,

auch haben wir uns vergeblich bemüht, die Pyrotritorsäure durch Natrium in alkoholischer Lösung in ein Reductionsproduct überzuführen, desgleichen wird sie von concentrirter Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure in der Kälte nicht verändert. Erhitzt man dagegen die Pyrotritorsäure mit Jodwasserstoff, so verharzt sie zum grössten Theil, daneben entsteht ein flüchtiges, in Alkali unlösliches Oel, aber in so geringer Menge, dass es nicht untersucht werden konnte.

Nachdem schon früher nachgewiesen wurde, dass Hydroxylamin und Phenylhydrazin in der Kälte und bei 100° auf die Säure nicht einwirken, wurde sie mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt, wobei Verkohlung eintrat. Von besserem Erfolge begleitet, als die angedeuteten Versuche, war die Einwirkung von Brom und von Phosphorpentachlorid.

Einwirkung von Brom auf Pyrotritorsäure.

Vor einiger Zeit hat C. Böttinger¹⁾ über das Verhalten der Pyrotritorsäure gegen Brom und Wasser berichtet und dabei neben Bromoform ein flüchtiges Bromketon erhalten, dasselbe aber nicht näher untersucht.

Wir bemühten uns zuerst vergeblich, durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung der Säure in Chloroform zu einem Additionsproduct zu gelangen. Die Lösung wird erst nach einigen Tagen entfärbt, das Reactionsproduct bildet eine klebrige, in Alkali unlösliche Masse. Dagegen gelingt es durch Einwirkung von Bromdampf eine wohlcharakterisirte Bromverbindung herzustellen.

Tetrabrom-Pyrotritorsäure, $C_7H_4Br_4O_3$.

Behufs Darstellung dieses Körpers brachten wir reine, sorgfältig getrocknete Pyrotritorsäure in Mengen von 2—4 g in dünner Schicht auf Schalen ausgebreitet in einen Exsiccator, der sich durch eine aufgelegte Glasplatte verschliessen liess. Am Boden des Gefässes befand sich eine Schicht trockenen Broms.

Die Dämpfe kamen langsam mit der Säure in Berührung, wobei sie sich roth färbte und grosse Mengen von Bromwasserstoff entstanden.

Wir überliessen die Säure bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur 24 Stunden der Einwirkung des dampfförmigen Broms.

Dann wurde die rothgefärbte Masse herausgenommen und über Natronkalk im luftleeren Raum von anhängendem Bromwasserstoff und Brom befreit.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 317.

Das fast weiss gewordene Reactionsproduct lösten wir unter schwachem Erwärmen in wenig Eisessig und überliessen die Lösung in flachen Schalen bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung.

Die neue Säure scheidet sich in derben, weissen, in einander verwachsenen Krystallen ab, die durch Waschen mit wenig Essigsäure von anhängender, klebriger Substanz befreit werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur vollständigen Reinigung wird die Säure aus Benzol und dann aus Chloroform-Ligroin umkrystallisirt. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Essigsäure, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Aus ihren Lösungen in Alkohol, Essigsäure und Aceton wird sie durch Wasser ölig abgeschieden, erstarrt aber nach kurzer Zeit krystallinisch. Aus Benzol krystallisirt die Tetrabrompyrotritisäure bei langsamer Verdunstung in klaren, gut ausgebildeten, an beiden Enden zugespitzten Prismen, die Benzol enthalten und nach kurzer Zeit verwittern. Sowohl die benzolhaltigen als die verwitterten Krystalle zeigen den Schmelzpunkt der reinen Säure 161—162°. Löst man die Säure in heissem Chloroform und setzt Ligroin im Ueberschuss zu, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung langer, glänzender, zu Büscheln vereinigter Nadeln oder Spiesse, die ebenfalls an freier Luft rasch unter Abgabe von Chloroform matt und undurchsichtig werden. Lässt man die Chloroform enthaltenden Krystalle in der Mutterlauge ein bis zwei Tage stehen, so verwandeln sie sich vollständig in grosse, rhomboëderähnliche, chloroformfreie Krystalle vom Schmelzpunkt 161—162°. Denselben Schmelzpunkt zeigen auch die Krystall-Chloroform enthaltenden Nadeln.

Die reine Säure schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen im Proberröhrchen unzersetzt. Die Schmelze ist anfangs amorph, wird aber später krystallinisch.

Die Salze der Tetrabrompyrotritisäure sind durchaus unbeständig. Behandelt man die Säure mit wässrigem Ammoniak, Natronlauge, Sodalösung oder Barytwasser, so erhält man braune Lösungen, die auf Zusatz von Mineralsäuren keine Fällung geben. Aether entzieht der sauren Lösung nur harzige Producte.

Wie wir uns durch einen quantitativen Versuch überzeugten, ist sämtliches Brom nach dem Auflösen der Säure in Sodalösung als Bromnatrium vorhanden. Anilin und Phenylhydrazin bewirken eine ähnliche Zersetzung. Giebt man die Basen zu einer ätherischen Lösung der Bromverbindung, so fällt alsbald bromwasserstoffsäures Anilin resp. Phenylhydrazin in reichlicher Menge aus.

Auch die Darstellung des Aethylesters gelang nicht. Die Säure wird in alkoholischer Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoff nicht esterificirt.

	Gefunden			Ber. f. $C_7H_4Br_4O_3$
	I.	II.	III.	
C	19.01	19.11	20.31	18.42 pCt
H	— ¹⁾	1.14	1.02	0.87 »
Br	70.54	70.28		70.17 »

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes ergab stets zu hohe Resultate.

Dass Verbrennungsanalysen bei bromreichen Substanzen ungenaue Zahlen für Kohlenstoff liefern, ist bereits mehrfach beobachtet worden, so u. A. von Mauthner und Suida²⁾ bei der Analyse der Tribromacrylsäure.

Kocht man eine alkoholische Lösung der Tetrabrompyrotritisäure mit berechneten Mengen Jodkalium und molekularem Silber, so bemerkt man alsbald die Bildung reichlicher Mengen von Jodsilber. Das Reactionsproduct ist eine amorphe Säure, welche beständige Salze liefert und vorläufig nicht näher untersucht wurde.

Die Ueberführung der Tetrabrompyrotritisäure in Pyrotritisäure gelingt leicht und fast quantitativ, indem man 1 Theil der Bromverbindung in 3—4 Theilen Alkohol löst, Wasser bis zur beginnenden Trübung zusetzt und mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuert. Hierauf wird unter Kühlung 4 procentiges Natriumamalgam in beträchtlichem Ueberschuss eingetragen, wobei genau darauf zu achten ist, dass die Lösung stets schwach sauer bleibt. Nach einigen Stunden ist die Reduction vollendet.

Nach dem Neutralisiren wird der Alkohol verdunstet, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Pyrotritisäure im Wasserdampfstrom destillirt. Durch Umkrystallisiren erhielten wir sie in vollkommen reinem Zustande.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5O_3$
C	59.71	60.00 pCt.
H	5.55	5.71 »

Die Ergebnisse der Analyse der Tetrabrompyrotritisäure, ihr chemisches Verhalten, besonders die Fähigkeit Brom zu addiren (s. u.) führen mit Recht zur Annahme, dass sie aus der Pyrotritisäure nach folgender Gleichung entstanden sei:



Tetrabrompyrotritisäuretetra-bromid, $C_7H_4Br_4O_3$.

Trägt man Tetrabrompyrotritisäure in gut getrocknetes überschüssiges Brom ein, so löst sie sich unter Erwärmung darin auf, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung der neuen Bromverbindung. Nach dem Verdunsten

¹⁾ Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

²⁾ Wiener Monatshefte f. Ch. 1881, S. 111.

des Bromüberschusses wird das Reactionsproduct entweder in wenig Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser als schweres, weisses, aus Nadelchen bestehendes Pulver gefällt, oder auf porösen Platten ausgebreitet und durch Uebergiessen mit wenig Eisessig und Chloroform von den leichter löslichen Nebenproducten befreit.

Die auf die eine oder die andere Art gereinigte Substanz krystallisirt man schliesslich aus heissem Benzol um, dem etwas Ligroïn zugesetzt wird.

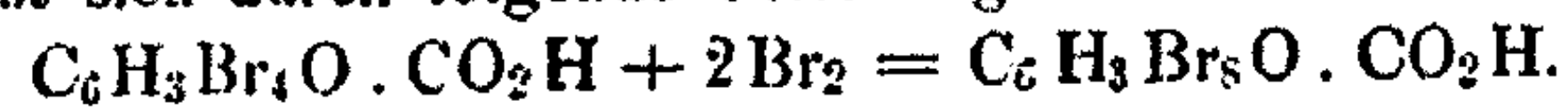
Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Säure in kleinen, meist schwach bräunlich gefärbten, harten Kryställchen ab, die fest an den Wänden des Krystallisirgefässes haften und sich nur schwer in heissem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, leicht in Eisessig, gar nicht in Wasser und Ligroïn lösen.

Aus einer mit Ligroïn versetzten Lösung der neuen Säure in Chloroform krystallisiren bei langsamer Verdunstung aneinander gewachsene, undeutlich ausgebildete, kurze Prismen vom Schmelzpunkt 179—180°. Geringe, durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigungen drücken übrigens den Schmelzpunkt erheblich herab, so beobachteten wir denselben mehrfach bei 168—170°. Die Bromverbindung schmilzt unter starker Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff zu einem braunen Harz, aus dem sich nichts Krystallisirbares isoliren lässt. Die Ausbeute an Tetrabrompyrotritaräuretetra-bromid lässt zu wünschen übrig, es entstehen ungefähr 30—40 pCt. der theoretischen Menge. Seine Salze sind nicht existenzfähig. Beim Auflösen in ätzendem oder kohlen-saurem Alkali erleidet die Säure eine tiefgreifende Zersetzung.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam in der bei der Tetrabrompyrotritaräure beschriebenen Art wurde Pyrotritaräure in guter Ausbeute erhalten.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_4Br_8O_3$
C	—	—	10.82 pCt.
H	0.92	0.66	0.52 »
Br	81.85	82.09	82.47 »

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, auch nur annähernd mit dem berechneten Kohlenstoffgehalt stimmende Zahlen bei der Analyse zu erhalten, es ergaben sich stets 3—4 pCt. über die theoretische Menge. Die Ursache liegt wohl in der auf ein Mal erfolgenden Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff beim Erhitzen der Substanz. Die Ergebnisse der Wasserstoff- und Brom-Bestimmungen, sowie die glatte Ueberführbarkeit des neuen Körpers in Pyrotritaräure lassen indess keine Zweifel über die Zusammensetzung desselben. Seine Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Pentabrompyrotritar säure, $C_6H_2Br_5O \cdot CO_2H$.

Tetrabrompyrotritar säure wird mit überschüssigem Brom im zugeschmolzenen Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entweichen beträchtliche Mengen Bromwasserstoff. Nach dem Verdunsten des unangegriffenen Broms erstarrt der Rückstand zu einer krystallinischen Masse, die in wenig Eisessig gelöst wird. Auf Zusatz von Wasser fällt die neue Verbindung in weissen, glänzenden Blättchen aus, die sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser und Ligroin ausgenommen, leicht lösen. Aus Chloroform-Ligroin scheidet sie sich in glänzenden, rhomboederähnlichen Gebilden, aus Schwefelkohlenstoff-Ligroin in schönen, lanzettförmigen Krystallen ab. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der Theorie.

Die Säure erweicht bei 190° und schmilzt scharf bei 197° . Sie schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen im Proberöhrchen zum Theil unzersetzt unter geringer Bromwasserstoffentwicklung. Aus der Schmelze lässt sich ein Theil der Säure unverändert wiedergewinnen.

Ebenso wenig wie die beiden vorstehend beschriebenen Bromderivate liefert auch diese Verbindung beständige Salze.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_3Br_5O_3$
C	17.06	17.15	15.70 pCt.
H	0.80	0.70	0.56 >
Br	74.89	—	74.76 >

Auch bei dieser Säure gab die Verbrennungsanalyse für Kohlenstoff zu hohe Zahlen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyrotritar säure.

Wie Wislicenus und Stadnicki¹⁾, die Entdecker der Pyrotritar säure, fanden, wirkt Phosphorpentachlorid auf dieselbe bei 100° unter Bildung des Chlorids $C_6H_7O \cdot COCl$ ein, das mit Wasser in Pyrotritar säure und Salzsäure zerfällt.

Anders gestaltet sich die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Säure, wenn man bei höherer Temperatur im Einschmelzrohr operirt. Es entsteht in diesem Falle eine Substanz von der Zusammensetzung $C_7H_6Cl_2O_2$, die man sich aus der Pyrotritar säure durch Aufnahme zweier Chloratome und Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden denken kann:



Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Constitution dieses Körpers mit Sicherheit zu ermitteln und möchten wir uns daher das Studium desselben noch für einige Zeit reserviren.

Zur Darstellung der neuen Substanz verfährt man zweckmässig in folgender Weise: 1 Theil Pyrotritar säure wird mit 4 Theilen Phos-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 146. 306.

phorpentachlorid und 2 Theilen Phosphoroxychlorid (ohne Zusatz des letzteren verläuft die Reaction minder glatt) im zugeschmolzenen Rohr $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf 160 — 170° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Salzsäure. Den Röhreninhalt, eine gelb bis braun gefärbte Flüssigkeit, giesst man in Eiswasser, schüttelt behufs Zersetzung des Phosphoroxychlorids tüchtig um und extrahirt mit Aether nach kurzer Zeit das ölige Reactionsproduct. Die ätherische Lösung wird zuerst mit Eiswasser, dann zweimal mit verdünnter Sodalösung gewaschen, hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Die neue Verbindung stellt nach dem Verdunsten des Aethers (zuletzt im Vacuum) ein gelbes, schweres Oel von höchst eigenthümlichem, stechendem Geruch dar, das mit den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, in allen Verhältnissen mischbar ist. Die Ausbeute ist bei vorsichtigem Arbeiten beinahe quantitativ.

Bei der Destillation geht eine geringe Menge eines farblosen Oels bei 230 — 235° über, während die Hauptmenge unter Salzsäurebildung verharzt. Dieselbe Zersetzung findet auch bei der Destillation im luftverdünnten Raum statt.

Das Destillat besitzt nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung.

Beim Stehen an feuchter Luft verwandelt sich die Chlorverbindung in Pyrotritarsäure, daneben entsteht auch viel Harz.

Natronlauge löst die Verbindung in der Kälte nicht, beim Kochen tritt Lösung ein, die von einer vollständigen Zersetzung begleitet ist. Alkoholisches Kali verwandelt das Oel unter Abscheidung von Chlorkalium in eine in Wasser unlösliche, dicke Flüssigkeit, die wir bis jetzt nicht in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge darstellen konnten, da beim Arbeiten mit grösseren Mengen die Reaction eine zu heftige wird, die dann eine Zerstörung der angewandten Substanz zur Folge hat.

Auch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei höherer Temperatur bewirken keine glatte Umbildung. Neben viel Harz entsteht ein leichtflüchtiges Oel, dessen Menge zur Untersuchung leider nicht ausreichte.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6Cl_2O_2$
C	43.07	43.52 pCt.
H	3.14	3.11 "
Cl	36.80	36.78 "

Durch Einwirkung von Jodkalium auf eine alkoholische Lösung der Chlorverbindung bei Gegenwart von feinvertheiltem Kupfer oder Silber hofften wir zu einer Verbindung $C_7H_6O_2$ zu kommen. In der That gelingt es auf diese Weise, das Chlor aus der Verbindung zu entfernen, die Reaction geht aber noch weiter bis zur Bildung des

Pyrotritar Säureäthylesters, der durch eine Analyse und durch Verseifung leicht identificirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{15}O_3$
C	63.18	64.28 pCt.
H	7.18	7.14 »

Die Bildung des Pyrotritar Säureesters beobachteten wir auch bei der Behandlung der Chlorverbindung mit Natriumamalgam in verdünnt alkoholischer Lösung neben Pyrotritar Säure, die vermuthlich aus dem Ester durch Verseifung entstanden ist.

Das Verhalten unserer Verbindung gegen Alkali und gegen Jodkalium und Silber schliesst die Annahme, dieselbe sei ein Säurechlorid, vollständig aus.

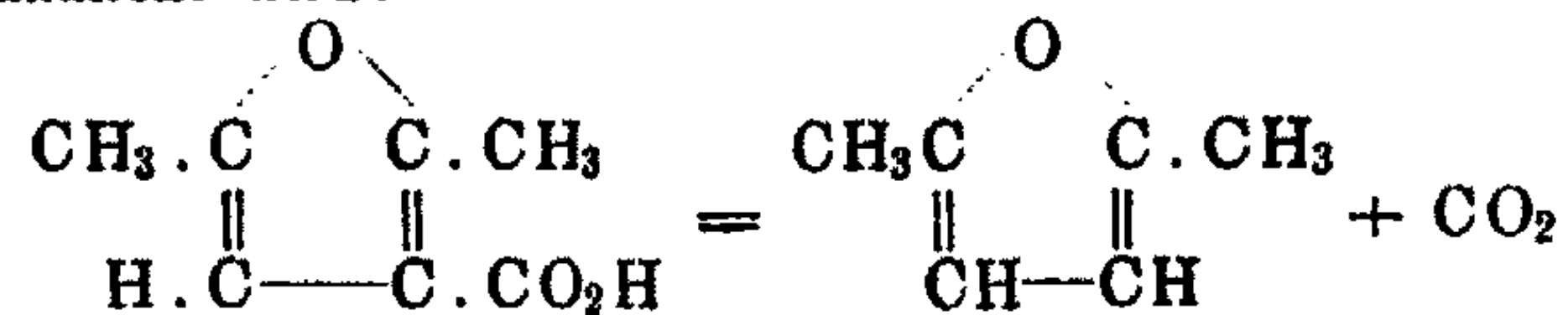
Aber auch die Vermuthung, dass ein lactonartiger Körper vorliege, erscheint nicht sehr wahrscheinlich, wenn man seine Unlöslichkeit in Natronlauge und das Verhalten desselben gegen alkoholisches Kali in Betracht zieht.

Verhalten der Pyrotritar Säure bei der Destillation.

Die für unsere Versuche nöthige Pyrotritar Säure stellten wir uns aus Carbopyrotritar Säure dar, welche letztere sich nach der schönen Methode L. Knorr's¹⁾ leicht aus Diacetbernsteinsäureester bereiten lässt.

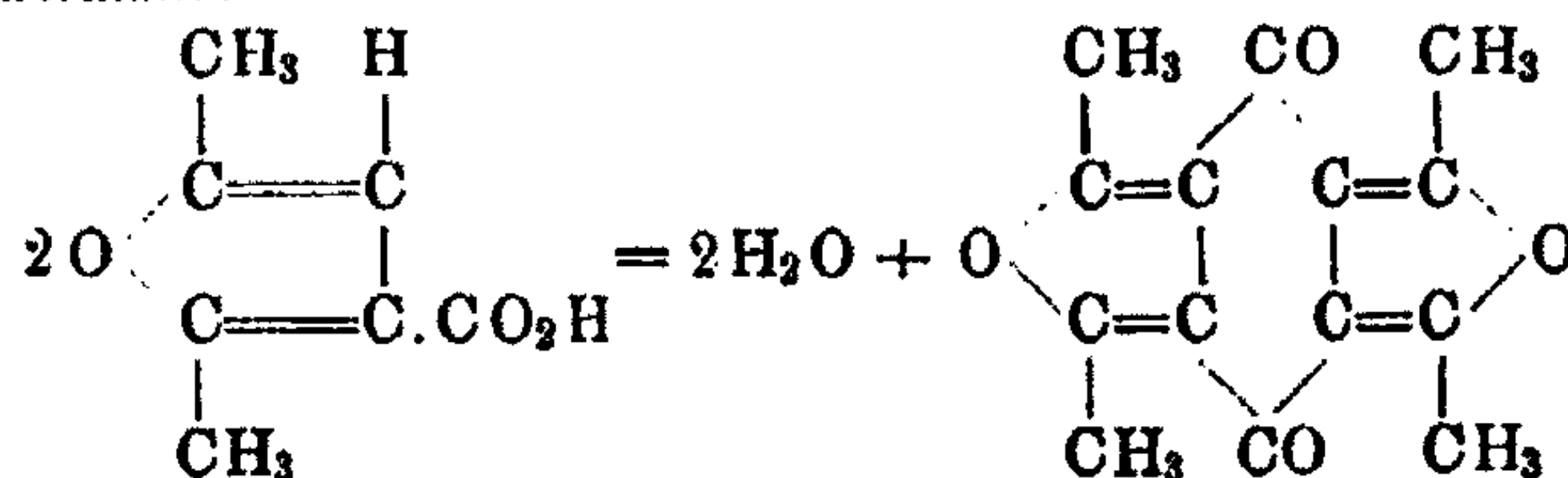
Die Carbopyrotritar Säure zerfällt bei der Destillation, wie schon Harrow²⁾ fand, in Pyrotritar Säure und Kohlensäure.

Hierbei beobachteten wir das Auftreten zweier Nebenproducte, des Dimethylfurfurans, dessen Bildung durch folgende Formelgleichung veranschaulicht wird:



und einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_6O_2$, der jedoch nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften die verdoppelte Formel $C_{14}H_{12}O_4$ zukommen muss.

Ihre Entstehung aus Pyrotritar Säure (Uvinsäure) deuten wir uns folgendermaassen:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 2863.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 158.

und bezeichnen den neuen Körper als Uvinon. Seine Bildungsweise wäre demnach analog derjenigen des Anthrachinons aus Benzoësäure und vielleicht auch mit der Entstehung des Pyrokolls aus Pyrrocarbonsäure vergleichbar.

α -Dimethylfurfuran, C_6H_8O .

Zur Destillation der Carbopyrotritar Säure bedienten wir uns einer Retorte, die mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbunden war, welche wiederum durch ein weites, knieförmig gebogenes Glasrohr mit einer zweiten, ebensolchen Vorlage in Verbindung stand. An die zweite Vorlage war ein nach aufwärts gerichteter Kühler angesetzt.

Erhitzt man die in der Retorte befindliche Carbopyrotritar Säure (in Portionen von 50—100 g), so destilliren Pyrotritar Säure, Uvinon und Dimethylfurfuran über. Die beiden ersteren sammeln sich in der ersten Vorlage an, während das leicht flüchtige Furfuran sich neben wenig Pyrotritar Säure in der zweiten Vorlage condensirt. Es wird mit Natronlauge gewaschen und über Natrium destillirt, wobei es genau bei 94° übergeht.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 5—7 pCt. der Theorie.

Auch bei der Destillation von reiner Pyrotritar Säure bildet sich Dimethylfurfuran, besonders wenn die Destillation rasch geleitet wird und Ueberhitzung stattfindet, indessen ist die Ausbeute noch geringer.

Aus Acetonylaceton erhielten wir Dimethylfurfuran, indem wir ersteres in Portionen von 3 g mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid (letzteres ist weniger geeignet) aus Fractionskölbchen destillirten.

Die gesammelten Destillate wurden mit Wasser gewaschen und über Natrium destillirt. Durch 1—2 mal wiederholte fractionirte Destillation bekamen wir das Dimethylfurfuran als eine bei 93 — 96° siedende Flüssigkeit, die sich in jeder Hinsicht identisch mit dem aus Pyrotritar Säure erhaltenen, leichtflüchtigen Nebenproducte erwies.

Die Ausbeute betrug 25 pCt. der theoretischen Menge.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Dimethylfurfuran ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit (Sdpt. 94°) von charakteristischem Geruch, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, in allen Verhältnissen mischbar mit den meisten anderen üblichen Lösungsmitteln, durch concentrirte Mineralsäuren wird es, besonders in der Wärme, verharzt.

	Gefunden		Ber. für C_6H_8O
C	75.01	75.38	75.00 pCt.
H	— ¹⁾	8.35	8.33 »

Das Dimethylfurfuran verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, selbst als wir die Mischung im Rohr 1 Stunde auf 150° erhitzen;

¹⁾ Die Wasserstoffbestimmung verunglückte.

ebensowenig wird es durch Erhitzen mit reinem Wasser auf 170° verändert. Säuert man jedoch das Wasser mit Salzsäure schwach an, so wird Acetonylaceton zurückgebildet.



Bringt man Dimethylfurfuran zu einer Mischung von Phosphor-penta- und -oxychlorid, so wird es vollständig verharzt.

Bei 1—2ständigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschmelzrohr auf 150 — 170° wird es zum grössten Theil in harzige Körper umgewandelt, daneben erhielten wir in sehr geringer Menge ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, unregelmässig siedendes Oel, das sich halogenfrei, aber, einer Verbrennungsanalyse zufolge, stark sauerstoffhaltig erwies.

	Gefunden
C	80.18 pCt.
H	11.22 »

Schliesslich sei erwähnt, dass wir durch Destillation von Pyrotritarensäure oder deren Calciumsalz über erhitztem Kalk eine eigenthümlich riechende, von 50 — 200° siedende Flüssigkeit erhielten, die von Natrium unter Harzbildung und Wasserstoffentwicklung energisch zersetzt wird. Aus der erwähnten Flüssigkeit schieden wir durch Destillation ein von 80 — 100° siedendes Oel ab, das durch den charakteristischen Geruch auf das Vorhandensein von Dimethylfurfuran hinweist.

Das Auftreten eines flüchtigen Oels bei der Destillation der Pyrotritarensäure über Kalk hat schon vor längerer Zeit C. Böttinger¹⁾ beobachtet. Desgleichen erwähnt L. Knorr (loc. cit.) eines flüchtigen Oels, dass er beim Erhitzen von Carbopyrotritarensäure mit Natronkalk erhielt. Es ist anzunehmen, dass auch dieser Körper kein reines Dimethylfurfuran darstellt.

Uvinon, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Dasselbe entsteht, wie schon erwähnt, bei der Destillation der Carbopyrotritarensäure resp. der Pyrotritarensäure und geht hauptsächlich gegen Ende der Destillation mit Pyrotritarensäure gemengt in die Vorlage über. Das gesammte Destillat behandelt man hierauf zur Lösung der Säure mit verdünnter Natronlauge, kocht das ungelöste mit wenig concentrirter Natronlauge aus und krystallisirt den Rückstand hierauf aus siedendem Eisessig um. Der neue Körper krystallisirt daraus in gelblichen, mehrere Zoll langen, zu Bündeln vereinigten, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 247.5° , die Aehnlichkeit mit dem aus Eisessig krystallisirten Anthrachinon zeigen.

¹⁾ Die Notiz findet sich in der Dissertation von Haiss, über Ditolypropionsäure, München 1872.

Die Ausbeute ist gering. Wir erhielten aus 1 kg Carbopyrotritar-säure gegen 20 g Uvinon. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Benzol, etwas leichter in heissem Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unzer-setzt mit prachtvoll grüner Fluorescenz. Es sublimirt in feinen, gelben Nadeln. Durch Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge bei Gegen-wart von Zinkstaub wird es nicht verändert.

Erhitzt man Uvinon mit Eisessig und Zinkstaub und giesst die Lösung in Wasser, so scheidet sich ein leicht veränderliches, in Natron-lauge lösliches Reductionsproduct ab, das wir aber bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten konnten. Destillirt man Uvinon über er-hitztem Zinkstaub, so verkohlt es zum grössten Theil, eine geringe Menge geht unzersetzt in die Vorlage über.

Wir hofften durch schmelzendes Kali eine Spaltung des Uvinons in Pyrotritar-säure bewerkstelligen zu können, indess tritt hierbei voll-ständige Verkohlung ein. Dieselbe Wirkung zeigt ein Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid, wenn man es mit Uvinon erhitzt.

Salzsaures Hydroxylamin verwandelt in alkoholischer Lösung beim Erhitzen auf 150° das Uvinon theilweise in einen in Natronlauge löslichen Körper, der aus der alkalischen Lösung durch Mineral-säuren gefällt wird. Der schlechten Ausbeute wegen konnte auch dieser Körper nicht näher untersucht werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$
C	68.86	68.68 pCt.
H	4.97	4.92 »

Octobrom-Uvinon, $C_{14}H_4Br_8O_4$. Zur Darstellung desselben er-hitzten wir Uvinon mit überschüssigem Brom im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde auf 100°. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Bromwasserstoff. Die neue Verbindung scheidet sich aus ihrer Lösung im überschüssigen Brom beim langsamen Erkalten in grossen, roth-gelben Prismen mit aufgesetzter Pyramide ab. Bei rascher Ver-dunstung des Broms erhält man die Substanz in mikroskopisch kleinen, gelben Kryställchen. Sie ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln und verkohlt bei sehr hoher Temperatur unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4Br_8O_4$
Br	73.15	72.73 pCt.

Lässt man Brom in der Kälte auf Uvinon einwirken, so erhält man unter Entwicklung von viel Bromwasserstoff noch bromreichere Verbindungen. Wahrscheinlich hat in der Kälte nicht nur Substitution, sondern auch eine theilweise Addition von Brom stattgefunden. Im

Uebrigen zeigen die so erhaltenen Körper in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Octobromvinon.

Gefunden		
	I.	II.
Br	79.21	75.03 pCt.

230. Emil Fischer und Julius Tafel: Oxydation der mehrwerthigen Alkohole.

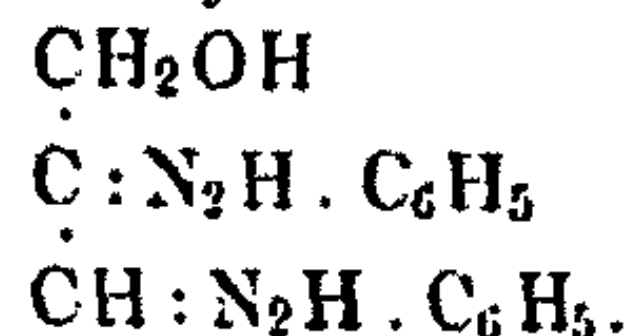
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. März 1887.)

Als Oxydationsproducte der mehrwerthigen Alkohole hat man bisher nur Säuren gefunden; die dabei höchst wahrscheinlich zuerst entstehenden Aldehyde oder Ketone sind aus Mangel an geeigneten Methoden nicht beobachtet, geschweige denn isolirt worden. Eine einzige Ausnahme bildet der Mannit. Aus diesem erhielt G o r u p - B e s a n e z ¹⁾ eine Zuckerart, die sogenannte Mannitose, welche nach den Untersuchungen von D a f e r t ²⁾ und dem Verhalten gegen Phenylhydrazin identisch mit Lävulose ist.

Wie bereits in der vorhergehenden Mittheilung ³⁾ über die Hydrazinderivate der Zuckerarten kurz erwähnt ist, haben wir infolge dieses Resultates die anderen mehrwerthigen Alkohole, das Glycerin, den Erythrit und Dulcit mit Salpetersäure oxydirt und zum Nachweis der Aldehyd- oder Ketonalkohole das Phenylhydrazin benutzt.

In allen diesen Fällen wurden Hydrazinderivate gewonnen, welche den Verbindungen der Zuckerarten in Zusammensetzung, Bildungsweise und Eigenschaften durchaus entsprechen. So erhielten wir aus dem Glycerin ein prachtvoll krystallisirtes Product von der Formel



Dasselbe entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus Glycerinaldehyd $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$ oder dem isomeren Keton $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 118, 273.

²⁾ Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1884.

³⁾ Diese Berichte XX, 821.

Auf demselben Wege wurde aus dem Erythrit die Verbindung $C_4H_6O_2(N_2H \cdot C_6H_5)_2$ und aus dem Dulcit ein Isomeres des Phenylglucosazons gewonnen.

Es scheint uns zweckmässig, die Namen dieser Producte dem Phenylglucosazon nachzubilden. Wir nennen deshalb das Glycerinderivat Phenylglycerosazon, die Erythritverbindung Phenylerythrosazon.

Wir schlagen ferner für diese grosse Klasse von Hydrazinderivaten, welche sämmtlich Abkömmlinge des Glyoxaldiphenylhydrazins sind, den Sammelnamen Osazone vor, welcher bezeichnender und sicherer ist, als das in der früheren Mittheilung gebrauchte Wort Azon.

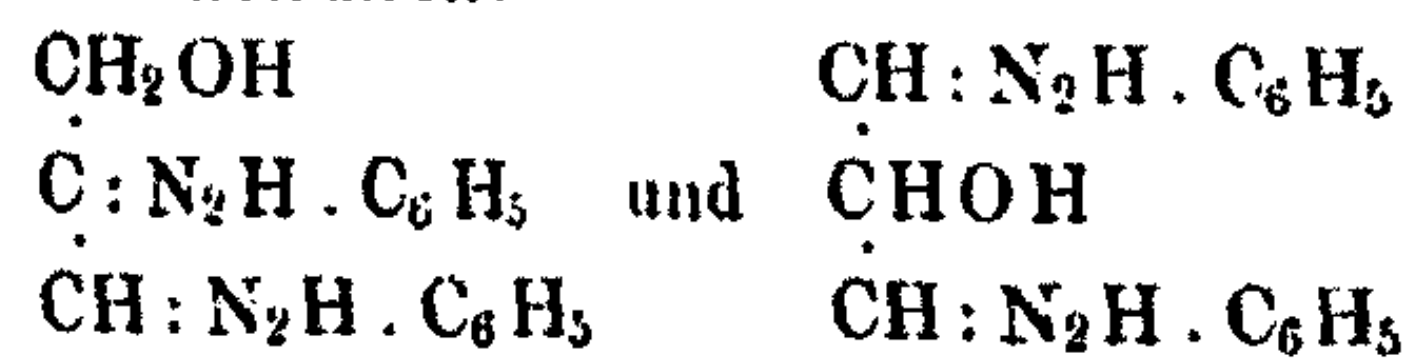
Phenylglycerosazon.

50 g Glycerin wurden mit 100 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.18 auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 5 bis 10 Minuten trat eine lebhaftere Reaction ein, welche durch Kühlen mit Wasser so gemässigt wurde, dass nach 15 bis 20 Minuten die Gasentwicklung beendet war. Die Flüssigkeit reducirt jetzt nach dem Uebersättigen mit Alkali Fehling'sche Lösung in gelinder Wärme sehr stark. Eine maassanalytische Bestimmung ergab, dass ihr Reductionsvermögen gleich war einer Lösung von 4.3 g Traubenzucker. Zur Entfernung der salpetrigen Säure wurde die Flüssigkeit zunächst mit etwas Harnstoff behandelt, dann mit Natronlauge neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert und jetzt mit einer Lösung von 50 g salzsaurem Phenylhydrazin und 75 g krystallisiertem Natriumacetat versetzt. Sie färbt sich dabei sofort gelbroth, trübt sich bald und scheidet im Laufe von 24 Stunden in reichlicher Menge ein rothbraunes dickes Oel ab, welches bei Wintertemperatur nach 1 bis 2 Tagen sich in eine teigartige Masse verwandelt. Behandelt man dieselbe mit kleinen Mengen kalten Benzols, so geht der ölige Theil in Lösung, während eine gelbe, krystallinische Substanz zurückbleibt. Dieselbe wurde filtrirt und mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die reine Verbindung bildet glänzende, reingelbe, langgestreckte Blättchen, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_4O$ haben:

	Gefunden	Berechnet
C	67.16	67.16 pCt.
H	6.11	5.97 »
N	20.81	20.90 »

Das Phenylglycerosazon schmilzt bei 131° und zersetzt sich gegen 170° unter Gasentwicklung. In heissem Wasser ist es sehr wenig, in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich. Von Benzol wird es in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte viel schwerer aufgenommen. Es reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Für die Verbindung kann man a priori folgende beiden Constitutionsformeln construiren:



Wir geben der ersteren den Vorzug aus folgenden Gründen: die Substanz besitzt die gelbe Farbe, welche den Hydrazinderivaten der α -Diketone, des Glyoxals, des Benzils, der Dioxyweinsäure eigenthümlich ist, während die γ -Diketone z. B. das Acetylaceton farblose Hydrazinverbindungen liefern. Hydrazinderivate der β -Dialdehyde sind allerdings bisher nicht bekannt, aber man weiss, dass die β -Diketone nicht zwei Moleküle Hydrazin fixiren, sondern sich mit einem Molekül der Base zu Pyrazolen vereinigen.

Phenylerythrosazon.

Erythrit wird bei einer Temperatur von 40—50° von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.18 sehr langsam angegriffen; rasch erfolgt dagegen die Oxydation bei höherer Temperatur. Erwärmt man 5 g des Alkohols mit 10 g Salpetersäure derselben Concentration auf dem Wasserbade, so beginnt nach 5 bis 10 Minuten eine lebhafte Gasentwicklung. Die Reaction vollzieht sich ohne weitere Wärmezufuhr im Laufe von etwa 20 Minuten. Die Flüssigkeit reducirt jetzt Fehling'sche Lösung sehr stark. Nach dem Erkalten wurde sie mit wenig Harnstoff versetzt, mit Natronlauge neutralisirt und dann eine Lösung von 10 g salzsaurem Phenylhydrazin und 15 g krystallisirtem Natriumacetat zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich schon in der Kälte orangegelb und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von rothgelben Flocken. Die Menge derselben betrug nach 20 Stunden nur 0.5 g. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schied die Mutterlauge während 1½ Stunden 3 g desselben Productes ab. Der Niederschlag wurde zunächst mit kaltem Benzol ausgelaugt und dann aus kochendem Benzol mehrmals umkrystallisirt. Die Verbindung hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	64.24	64.43 pCt.
H	6.22	6.04 "
N	18.58	18.79 "

Das Phenylerythrosazon schmilzt bei 166—167° (uncorr.) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Es löst sich in heissem Wasser sehr schwer, etwas leichter in Aether und heissem Benzol. Von Alkohol, Aceton und Eisessig wird es sehr leicht aufgenommen. Aus heissem Benzol und Chloroform krystallisirt es beim Erkalten in feinen Nadeln, welche zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Es reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Aehnlich verläuft die Oxydation des Dulcits mit Salpetersäure. Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurde aus der Oxydationsflüssigkeit ein Hydrazinderivat abgeschieden, welches die Zusammensetzung $C_{13}H_{22}N_4O_4$ hat. Wir lassen es unentschieden, ob die Verbindung mit dem Phenylgalaktosazon und Phenylglucosazon isomer oder mit einem derselben identisch ist.

Ebenso unvollständig ist die Untersuchung des Glycols, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure auch ein Product liefert, das Fehling'sche Lösung reducirt.

Ganz andere Resultate ergab die Untersuchung des

Isodulcit.

Die krystallisirte Verbindung hat die Formel $C_6H_{14}O_6$ und wird deshalb dem Dulcit und Mannit zur Seite gestellt. Diese Ansicht ist nicht richtig; denn der Isodulcit unterscheidet sich von den beiden anderen sechswerthigen Alkoholen durch sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und Phenylhydrazin. Er gleicht darin den Zuckerarten oder besser gesagt den Aldehyd- bzw. Ketonalkoholen. Bei 100° verliert er bekanntlich ein Molekül Wasser und verwandelt sich in das sogenannte Isodulcitan, welches man bisher dem Mannitan verglichen hat. Wir halten diesen Vergleich für wenig zutreffend und schliessen aus den Thatsachen, dass der Isodulcit ein Aldehyd- oder Ketonalkohol von der Formel $C_6H_{12}O_5$ ist, welcher sich mit Wasser in derselben Weise verbindet, wie das Chloral, die Glyoxylsäure und Mesoxalsäure.

Die Bestätigung dieser Ansicht finden wir in der Zusammensetzung der Hydrazinverbindung.

Erhitzt man 1 Theil Isodulcit¹⁾ mit einer Lösung von 3 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 5 Theilen essigsäurem Natron auf dem Wasserbade, so beginnt nach 15—20 Minuten die Abscheidung von feinen gelben Nadeln. Die Operation wurde nach 45 Minuten unterbrochen. Die Ausbeute betrug 40 pCt. des angewandten Isodulcits. Beim weiteren Erhitzen scheidet die Mutterlauge im Laufe von 1—2 Stunden noch eine grosse Menge desselben Körpers ab. Aber dieses Product ist nicht mehr rein gelb gefärbt, sondern durch ein dunkles Harz verunreinigt, dessen Entfernung durch Krystallisation einige Schwierigkeiten bietet. Der erste reinere Niederschlag wurde filtrirt, in heissem Alkohol gelöst und durch Zusatz von heissem Wasser wieder gefällt. Das reingelbe, aus feinen Nadeln bestehende Präparat hat bei 100° getrocknet die Formel $C_5H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$.

¹⁾ Das benutzte Präparat wurde uns von Hrn. Prof. Liebermann in Berlin zur Verfügung gestellt, wofür wir demselben besten Dank sagen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{27}N_4O_3$
C	63.15	63.16 pCt.
H	6.59	6.43 »
N	16.18	16.37 »

Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen bei 180° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche sich langsam unter Gasentwicklung zersetzt. Sie ist in Alkohol und Aceton leicht, in heissem Wasser und Aether sehr schwer löslich. In heissem Benzol löst sie sich ziemlich schwer und krystallisirt beim Erkalten sofort in feinen gelben, meist sternförmig vereinigten Nadeln. Sie reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen und liefert beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure Phenylhydrazin.

Nach diesen Resultaten ist der Isodulcit aus der Reihe der sechswerthigen Alkohole zu streichen. Er gehört in dieselbe Reihe von Aldehyd- oder Ketonalkoholen, wie die Arabinose, welche nach den neueren Untersuchungen von Kiliani¹⁾ die Formel $C_5H_{10}O_5$ besitzt. Möglicherweise ist er nichts anderes als das Methylderivat der Arabinose. Wir werden diese Vermuthung weiter prüfen.

Der Name »Isodulcit« hat damit seine Bedeutung verloren, wir halten es aber für zweckmässig, ihn so lange beizubehalten, bis die Constitution des Körpers völlig aufgeklärt ist.

Die beiden seltenen Verbindungen $C_6H_{14}O_6$ Sorbit und Perscit haben wir nicht untersucht. Da sie die Fehling'sche Lösung nicht reduciren, so werden sie sich auch mit Phenylhydrazin nicht direct verbinden. Sie scheinen in der That, wie man bisher angenommen hat, sechswerthige Alkohole der Hexareihe zu sein.

Als fünfwerthige Alkohole findet man in den Lehrbüchern den Quercit und Pinit angeführt. Der erste gehört aller Wahrscheinlichkeit nach in die aromatische Gruppe. Ueber den letzteren ist bei den dürftigen Angaben kein sicheres Urtheil zu fällen.

Das Oxydationsproduct des Glycerins, welches mit der Hydrazinbase des Phenylglycerosazon liefert, ist, wie oben erwähnt, wahrscheinlich der Glycerinaldehyd $CH_2OH \cdot CHOH \cdot COH$ oder das isomere Keton $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$.

Um diese Frage zu entscheiden, haben wir versucht, den Glycerinaldehyd auf anderem Wege, aus dem Akrolein, darzustellen. Das Dibromakrolein wird von verdünntem Alkali, oder besser von Barytwasser leicht angegriffen, verliert dabei sein Brom und verwandelt sich in eine leicht lösliche Substanz, welche die Fehling'sche Lösung äusserst stark reducirt und alle Eigenschaften eines Aldehydalkohols besitzt. Der Eine von uns (F.) hat sich seit längerer Zeit bemüht,

¹⁾ Diese Berichte XX, 339.

aus dem Producte ein analysirbares Präparat zu isoliren, weil es möglich schien, auf diesem Wege die Synthese eines Zuckers zu realisiren.

Aber erst die Anwendung des Phenylhydrazins hat uns sichere Resultate geliefert. Aus dem Zersetzungsproducte des Bibromakroleins erhielten wir ein Osazon der Hexanreihe $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

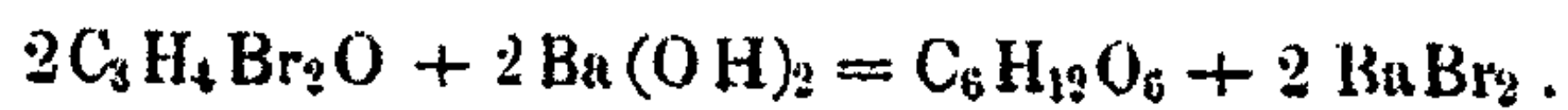
60 g reines, krystallisirtes Baryhydrat wurden in 1 L warmem Wasser gelöst, dann auf 0° abgekühlt, wobei ein grosser Theil des Baryts wieder auskrystallirte, und nun zu der heftig bewegten und dauernd durch Eiswasser gekühlten ¹⁾ Flüssigkeit 40 g frisch destillirtes Bibromakrolein zugetropft. Die Operation dauerte eine Stunde. Das Bibromakrolein löste sich dabei zum grössten Theile auf. Ein kleiner Theil blieb als harzige farblose Masse zurück, welche wahrscheinlich durch Polymerisation des Aldehyds entsteht. Aus der Lösung wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat reducirte die Fehling'sche Lösung sehr stark, bräunte sich beim Kochen mit Alkalien und entwickelte dabei ebenso, wie die Zuckerarten, den eigenthümlichen Caramelgeruch. Nach 12 Stunden wurde die klare Flüssigkeit mit einer Lösung von 70 g salzsaurem Phenylhydrazin und 100 g krystallisirtem Natriumacetat versetzt. Sie trübt sich nach einiger Zeit und scheidet allmählich ein dunkles Oel in verhältnissmässig geringer Menge ab. Nach 24 Stunden wurde die Lösung abermals filtrirt und nun auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei färbt sich die bisher gelbrothe Flüssigkeit dunkel. Als dieselbe nach zwei-stündigem Erhitzen abgekühlt wurde, schied sich ein braunschwarzer, grösstentheils krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde filtrirt und mit Aether ausgelaugt, wobei die dunkeln, harzigen Producte in Lösung gingen und ein gelbrother Rückstand blieb. Dieser wurde mehrmals mit kleinen Mengen absoluten Alkohols ausgekocht und dann aus 60 procentigem siedendem Alkohol umkrystallisirt. Für die Analyse wurde dieses Präparat bei 100° getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
C	60.72	60.36 pCt.
H	6.51	6.15 »
N	15.65	15.64 »

Die Verbindung zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem Phenylglucosazon, sie schmilzt genau bei derselben Temperatur und ist äusserlich kaum von demselben zu unterscheiden. Trotzdem zögern wir bei der Wichtigkeit der Frage, die Identität beider Producte zu behaupten und überlassen die Entscheidung späteren Versuchen.

¹⁾ Wir bedienten uns dabei eines Apparates, welcher von dem Einen von uns (T.) für ähnliche Zwecke eigens construirt wurde und später beschrieben werden soll.

So viel aber scheint uns kaum zweifelhaft, dass das beschriebene Osazon einer Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ angehört, welche aus dem Dibromakrolein unter dem Einfluss des Baryts in folgender Weise entstehen kann:



Wir werden selbstverständlich diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholen und den Process später eingehender besprechen.

231. Christian Göttig: Ueber zwei neue Hydrate des Aetzkalis aus alkoholischer Lösung.

(Eingegangen am 1. April.)

Bisher war ein Hydrat des Kaliumhydroxyds von der Zusammensetzung $KHO + 2H_2O$ bekannt, welches aus heisser, concentrirter wässriger Kalilösung in rhombischen Octaedern gewonnen wurde¹⁾.

Durch nachstehend beschriebene Versuche habe ich aus alkoholischer Lösung zwei neue Hydrate des Kaliumhydroxyds erhalten, die in Berührung mit Wasser ein ähnliches Verhalten zeigen, wie ich es kürzlich²⁾ bei der Verbindung $NaHO + 2H_2O$ beobachtete:

1. Aus einer sehr concentrirten Lösung von Aetzkali in hochprocentigem Alkohol scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur grosse säulenförmige Krystalle von der Zusammensetzung $2KHO + 9H_2O$ aus.

2. Lässt man eine mässig concentrirte Lösung von Aetzkali in hochprocentigem Alkohol bis etwa zur Hälfte unter einer Temperatursteigerung der Lösung auf über 110° versieden, so erstarrt dieselbe bei der Abkühlung zu einem dünnen Brei von sehr langen, feinen, filzigen Krystallnadeln, deren constante Zusammensetzung der Formel $2KHO + 5H_2O$ entspricht.

Zur Darstellung der ad 1 erwähnten Krystallsäulen wurde gepulvertes Kalihydrat mit 96.8 procentigem Alkohol innig verrieben und der Brei filtrirt, so dass die alkoholische Lauge ein specifisches Gewicht von 1.050—1.058 zeigte. Schon während des Filtrirens schieden sich grosse, säulenförmige Gebilde im Filtrat aus, und nach geringer Abkühlung durch kaltes Wasser erstarrte die filtrirte Lösung zu einem Krystallbrei. Bei der Analyse der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle führen die übereinstimmenden Resultate der in grösserer

¹⁾ Jahresbericht d. Chem. 1867, S. 186; Pogg. Ann. XXXIX, S. 192.

²⁾ Diese Berichte XX, 544.

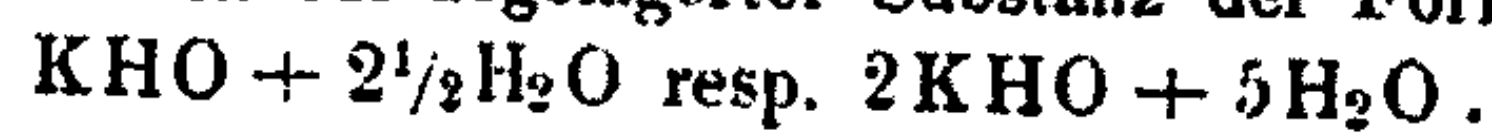
Zahl durch Titriren und durch Gewichtsanalyse ausgeführten Kali-
bestimmungen auf die Formel $\text{KHO} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ resp. $2\text{KHO} + 9\text{H}_2\text{O}$.
Von der Ausführung einer entsprechenden Anzahl Wasserbestimmungen
wurde Abstand genommen, weil das Kalihydrat, welches die letzten
Wasserreste sehr fest hält, schon bei Rothglühhitze verdampft.

	Berechnet nach der Formel $\text{KHO} + 4\frac{1}{2}\text{O}$	Gefunden durch Gewichtsbestimmung				
		I.	II.	III.	IV.	V.
K	28.5	26.93	28.1	28.35	27.32	27.8 pCt.
H ₂ O	59.1	—	—	—	—	—

Die den vorstehenden Analysen entsprechend zusammengesetzten
Krystalle schmelzen bereits unter 40°C . Im Exsiccator über Schwefel-
säure gaben dieselben nach 144 Stunden 41.5 pCt. ihres Krystall-
wassers, entsprechend etwa 3 Molekülen, ab. Die frisch bereitete und
getrocknete Substanz zeigte fast immer einen nachweisbaren Gehalt
von Kohlensäure, dessen Menge nach einigen Bestimmungen zwischen
0.3 und 1.2 pCt. variierte.

Bei Berührung kleinerer Mengen der Substanz mit Wasser wurde
die rotirende Bewegung auf dessen Oberfläche allerdings beobachtet,
doch war dieselbe weniger energisch als bei der Verbindung NaHO
 $+ 2\text{H}_2\text{O}$ und dem in dieser Abhandlung beschriebenen zweiten Hy-
drat des Aetzkalis.

Das ad 2 näher bezeichnete Hydrat gewann ich mit Benutzung
von 96.8procentigem Alkohol aus alkoholischen Kalilösungen, deren spe-
cifische Gewichte zwischen 0.980 und 0.985 variierten. Diese Lösungen
wurden in Glaseylindern im Luftbade so lange versiedet, bis das
Volumen etwa auf die Hälfte reducirt war und sich meistens schon
in ganz geringer Menge eine weisse, specifisch schwerere Schicht von
der gelblichen alkoholischen Lösung auf dem Boden des Gefässes ab-
gesetzt hatte. Der Siedepunkt steigerte sich bei dieser Behandlung
von etwa 95 auf 116°C . Während des Erkaltens beobachtet man
bald die beginnende Ausscheidung von ausserordentlich langen, sehr
dünnen Nadeln, welche sich schnell vermehren, so dass bei etwa
 35°C . die Lösung zu einem dünnen Krystallbrei erstarrt. Diese
Krystalle zeigen ein ausserordentlich charakteristisches Verhalten
während des Trocknens, indem sie vollständig verfilzen, so dass der
Habitus in annähernd trockenem Zustande mit dem der Glaswolle
einige Aehnlichkeit hat. Beim vollständigen Trocknen vereinigen sich
die Nadeln allmählich, vielleicht unter Aenderung der Krystallform,
zu einer ganz festen, harten Masse, ohne dass die Zusammensetzung
hierdurch anders zu werden scheint. Denn alle Kalibestimmungen,
welche theils durch Titriren, theils durch Gewichtsanalyse ausgeführt
wurden, entsprechen sowohl bei ganz frisch bereiteter, schnell ge-
trockneter, wie auch bei abgelagerter Substanz der Formel



Bei nachstehend angeführten Resultaten sind nur die Gewichtsbestimmungen berücksichtigt.

	Berechnet nach der Formel $\text{KHO} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
K	38.6	38.4	38.5	37.6	38.2 pCt.
H ₂ O	44.5	—	—	—	—

Dieses Hydrat, welches schon unter 50° C. zu schmelzen beginnt, enthielt in frisch bereitetem Zustande meist nur Spuren von Kohlensäure. Bei der quantitativen Bestimmung der letzteren erhielt ich bei zwei Versuchen 0.2 und 0.5 pCt.

Im Exsiccator über Schwefelsäure hatte es nach 6 Tagen 25.7 pCt. Krystallwasser, entsprechend etwa 1½ Molekülen, abgegeben, so dass die Verbindung $\text{KHO} + \text{H}_2\text{O}$ zurückblieb.

Bringt man die Substanz in frisch getrocknetem Zustande in kleinen Particelchen mit Wasser in Berührung, so rotirt sie auf dessen Oberfläche und löst sich dabei schnell auf.

Ich beabsichtige, weitere derartige Versuche auch mit anderen Substanzen auszuführen.

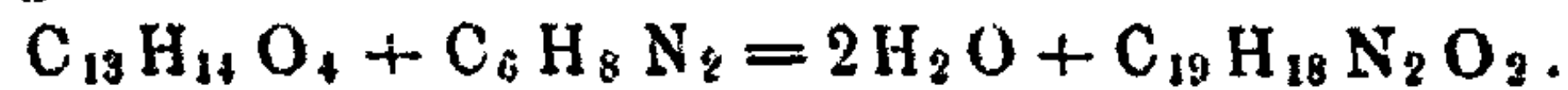
Berlin, den 30. März 1857.

232. Ludwig Knorr: Ueber die Isomerie der aus Benzoylacetessigester und Benzalacetessigester gewonnenen Pyrazol-derivate.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 18. März: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit habe ich mit Herrn A. Blank in diesen Berichten XVIII. 311, 932 einige Abkömmlinge des Pyrazolkerns $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ beschrieben, welche wir bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Benzoylacetessigester und Benzalacetessigester erhalten haben.

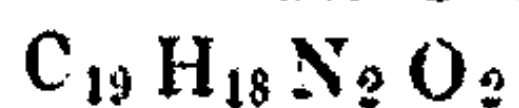
Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin reagiren nach der Gleichung:



Benzalacetessigester und Phenylhydrazin vereinigen sich im Sinne der Gleichung:



Die beiden Reactionsproducte der Formel:



stellen die Carbonsäureester isomerer tertiärer Basen von der aufgelösten Formel:



dar, welche wir mit den Namen Diphenylmethylpyrazol und Isodiphenylmethylpyrazol bezeichnet haben.

Das Diphenylmethylpyrazol ist seither von den Herren E. Fischer und C. Bülow direct aus dem Benzoylaceton gewonnen worden; das Isodiphenylmethylpyrazol habe ich durch Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Benzalaceton darstellen können.

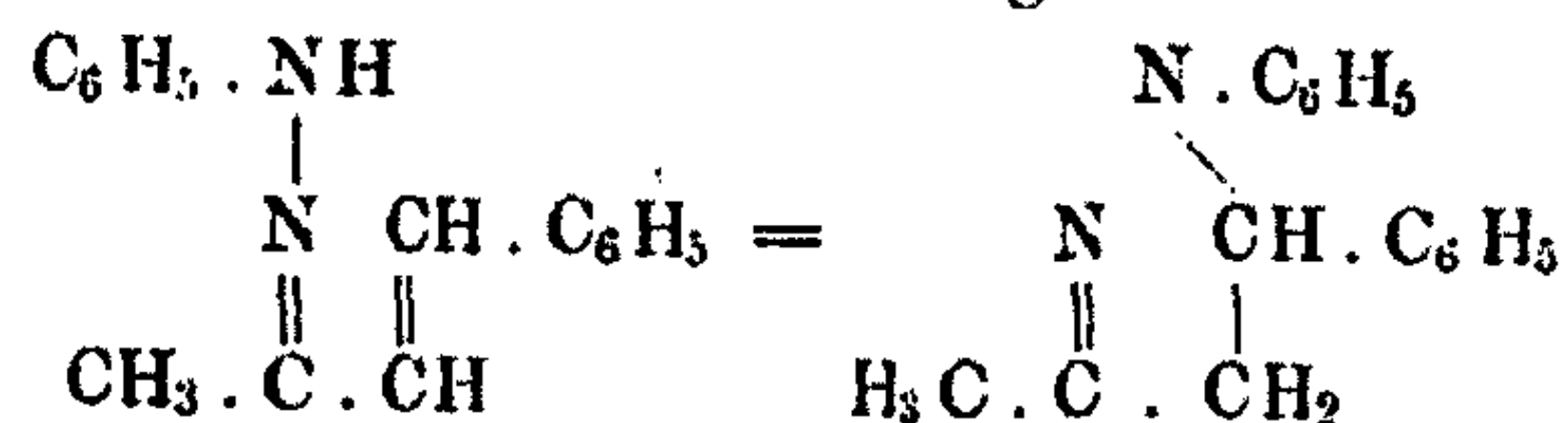
Diese Reaction verläuft in 2 Phasen, die sich genau verfolgen lassen.

Die Componenten treten zunächst unter Wasseraustritt glatt zu dem Phenylhydrazinbenzalaceton zusammen:



welches bei der Destillation 2 Atome Wasserstoff verliert unter Bildung des Isodiphenylmethylpyrazols.

Daneben findet in reichlicher Menge die Bildung des mit dem Phenylhydrazinbenzalaceton isomeren Isodiphenylmethylpyrazolins¹⁾ statt, welches durch einfache Umlagerung²⁾ des Phenylhydrazinbenzalacetons in folgender Weise entstanden gedacht werden muss.

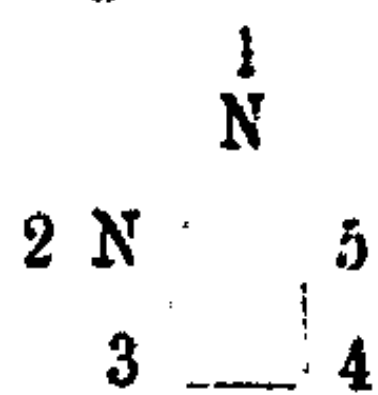


Dem Isodiphenylmethylpyrazol kann gemäss seiner Bildung aus dem Phenylhydrazinbenzalaceton nur die Formel des 1.5-Diphenyl-3-methylpyrazols³⁾

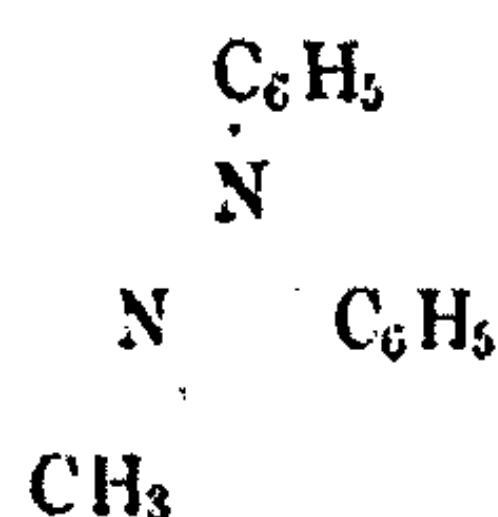
¹⁾ Die Dihydropyrazole bezeichne ich mit dem Namen Pyrazoline, da sie sich zum Pyrazol verhalten, wie Pyrrolin zum Pyrrol. Vide Nomenklatur der Pyrazolderivate, Ann. Chem. Pharm. 238, 144.

²⁾ Eine solche Umlagerung unter Pyrazolinbildung ist zuerst im hiesigen Laboratorium von den Herren Professor E. Fischer und O. Knövenagel bei dem Studium der Phenylhydrazinderivate des Acroleins und Mesitylorids beobachtet worden.

³⁾ Die Stellung der substituierenden Gruppen im Pyrazolkern bezeichne ich mit den Zahlen 1—5 im Sinne folgenden Schemas:

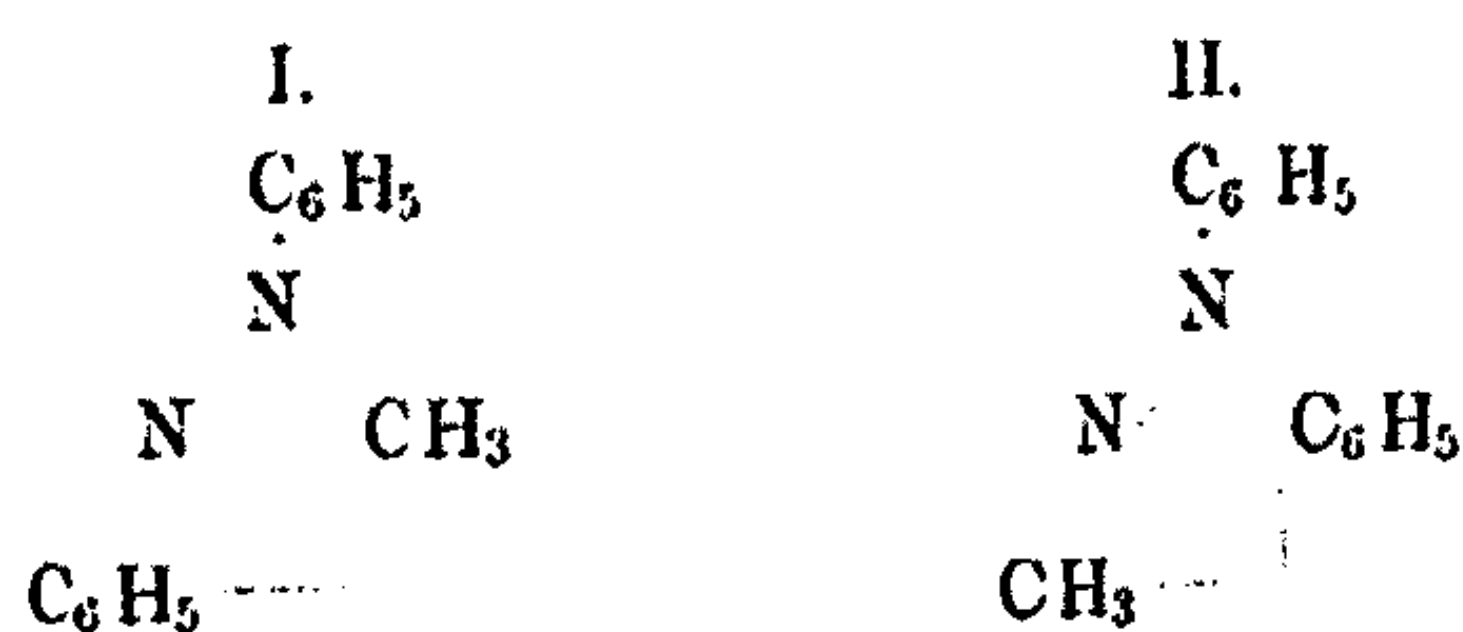


Vide Nomenklatur der Pyrazolderivate, Ann. Chem. Pharm. 238, 144.



zukommen.

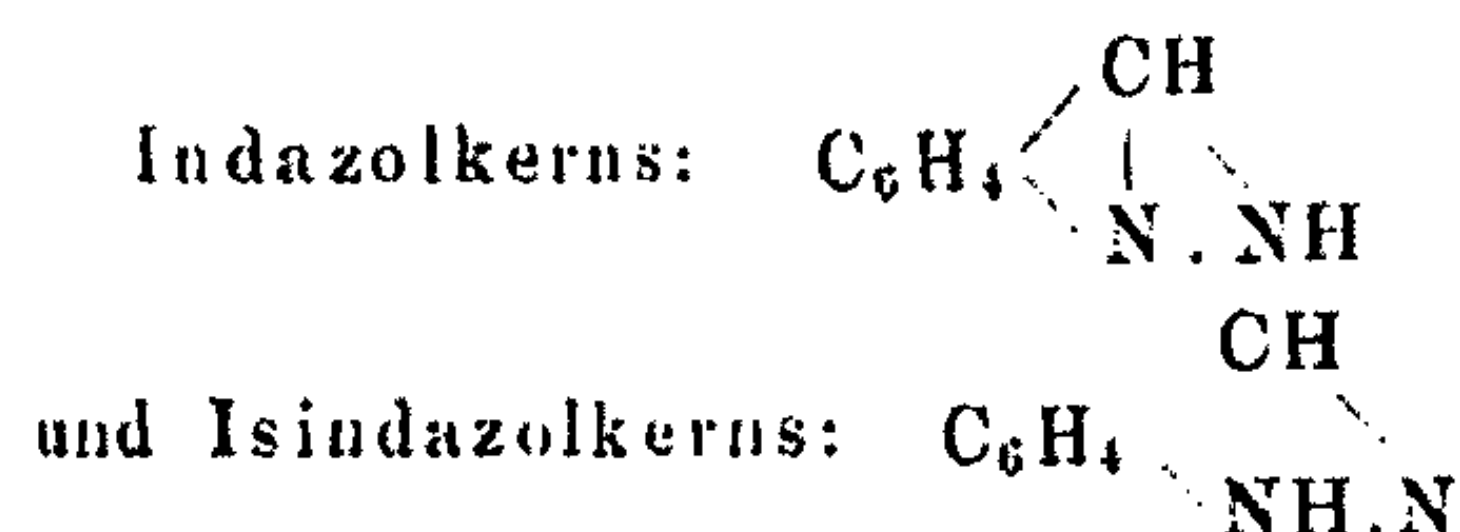
Für das Diphenylmethylpyrazol aus Benzoylacetone sind dagegen, wenn ich von der Atomverkettung des Pyrazolkernes absehe, 2 Konkurrenzformeln möglich.



Da die Formel II nun dem Isodiphenylmethylpyrazol zukommt, so muss das Diphenylmethylpyrazol aus Benzoylacetone die Formel I besitzen, vorausgesetzt, dass die den beiden isomeren Basen zu Grunde liegenden Pyrazolkerne identisch sind.

Dies wird durch das ausserordentlich ähnliche Verhalten beider Basen, die sich nicht mehr von einander unterscheiden als etwa 2 stellungsisomere Benzolderivate, überaus wahrscheinlich gemacht.

Auch hat man bei den Pyrrolderivaten, die den Pyrazolabkömmlingen wohl am nächsten stehen, eine Kernisomerie bis jetzt nicht beobachtet. Doch findet sich bei dem Indazol, das sich zum Pyrazol wie Indol zum Pyrrol verhält, eine solche Kernisomerie, indem E. Fischer und J. Tafel¹⁾ Derivate des



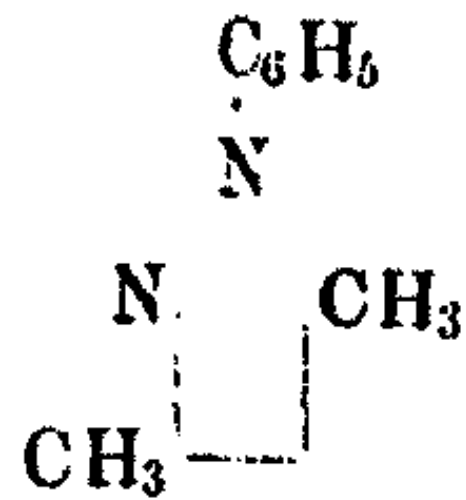
kennen gelehrt haben.

Es liess sich deshalb a priori nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die Isomerie der beiden Diphenylmethylpyrazole durch die Stellung der substituierenden Gruppen oder durch verschiedene Atomverkettung der Pyrazolkerne bedingt sei.

Diese Frage musste sich durch den Vergleich der Einwirkungsproducte des Phenylhydrazins auf Acetylacetessigester und Aethylidenacetessigester entscheiden lassen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 227, 303.

Beruhete die Verschiedenheit der beiden Diphenylmethylpyrazole auf Stellungsisomerie, so musste hier in beiden Fällen dasselbe Phenylmethylpyrazol



erhalten werden; lag dagegen eine Kernisomerie der beiden Diphenylmethylpyrazole vor, so mussten auch die beiden Phenylmethylpyrazole verschieden sein.

Das Experiment hat in ersterem Sinne entschieden. Es entstehen auch hier zunächst Phenylmethylpyrazolcarbonsäureester, aus denen sich durch Verseifung die Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren und aus diesen durch Kohlensäureabspaltung die Phenylmethylpyrazole gewinnen lassen. Der Vergleich dieser 3 Verbindungen und verschiedener ihrer Derivate hat mit Sicherheit die Identität beider Reihen dargethan.

Es ist somit für das Diphenylmethylpyrazol aus Benzoylaceton die Formel des 1,3-Diphenyl-5-methylpyrazols erwiesen.

Im Folgenden gebe ich kurz das experimentelle Material dieser Arbeit.

Phenylhydrazinbenzalaceton.

Das Phenylhydrazinbenzalaceton erhält man beim Vermischen äquivalenter Mengen von Phenylhydrazin und Benzalaceton als krystallinische Masse.

Am besten verfährt man in der Weise, dass man die alkoholischen Lösungen beider Componenten vermischt und die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet.

Nach kurzer Zeit erstarrt die Reactionsmasse unter Ausscheidung gelber, flacher Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 156° und die Zusammensetzung des Phenylhydrazinbenzalacetons besitzen.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$	Gefunden
C	81.4	81.1 pCt.
H	6.7	6.9 »

Das Phenylhydrazinbenzalaceton ist unlöslich in Wasser und Alkali, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. In Mineralsäuren löst es sich etwas mit gelber Farbe.

Umwandlung des Phenylhydrazinbenzalacetons bei der
Destillation.

In kleinen Mengen erhitzt scheint das Phenylhydrazinbenzalacetone unzersetzt zu destillieren; es verwandelt sich aber dabei in ein Gemenge des 1.5-Diphenyl-3-methylpyrazols und 1.5-Diphenyl-3-methylpyrazolins.

Erhitzt man eine grössere Menge im Destillirkölbchen, so tritt plötzlich Reaction ein, die Masse bleibt ohne äussere Wärmezufuhr im Sieden und nach beendigter Reaction destillirt unter geringer Zersetzung ein dickes, hellgelbes, grün fluorescirendes Oel über, das in der Vorlage nach einiger Zeit Krystalle abscheidet. Die Hauptmenge des Oeles ging bei 760 mm Druck zwischen 345 und 355° über (Thermometer ganz im Dampf). Die Analyse des rohen Oeles zeigte, dass es ein Gemenge des Pyrazolderivates mit dem Pyrazolinderivat darstellt.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{16}H_{14}N_2$	für $C_{16}H_{16}N_2$	
C	82.1	81.4	82.3 pCt.
H	6.0	6.8	6.6 »

Die Isolirung der beiden Bestandtheile des Oeles gelingt leicht.

Löst man das frisch destillirte Oel in Aether, so krystallisirt aus dieser Lösung das Diphenylmethylpyrazolin nach kurzer Zeit in grossen derben Prismen, welche nach dem Waschen mit Aether den Schmelzpunkt 114° zeigen und die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2$ besitzen:

	Berechnet	Gefunden
C	81.4	81.4 pCt.
H	6.8	6.8 »

Das Diphenylmethylpyrazolin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zerlegt werden; es gleicht seinem Isomeren, das ich mit Herrn Blank früher bei der Reduction des 1.3-Diphenyl-5-methylpyrazols mit Natrium und Alkohol gewonnen habe im gesammten Verhalten, unterscheidet sich aber von diesem durch den Schmelzpunkt 114° (die isomere Base schmilzt bei 109°) und die blaue Fluorescenz seiner Lösungen.

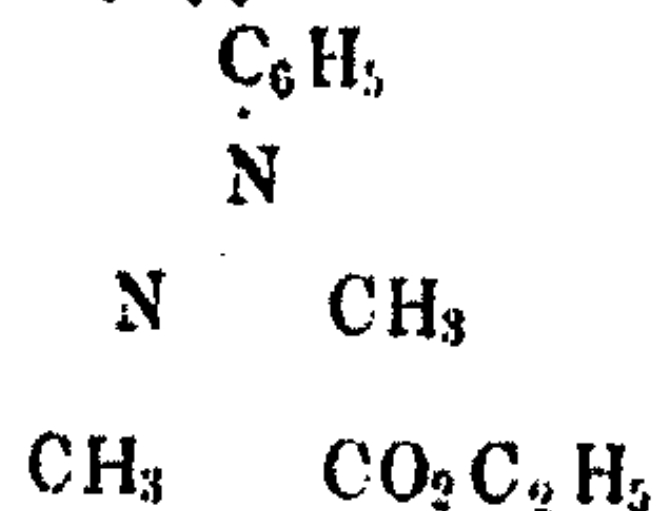
Saure Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure, salpetrige Säure verwandeln das 1.5-Diphenyl-3-methylpyrazolin in einen violett-rothen unbeständigen Farbstoff (Pyrazolinreaction).

Aus den letzten Mutterlaugen der Pyrazolinbasen wurde das 1.5-Diphenyl-3-methylpyrazol isolirt und durch seinen Siedepunkt und den Schmelzpunkt des Jodmethylates mit der früher als Isodiphenylmethylpyrazol bezeichneten Base identificirt.

Die Isolirung der Pyrazolbase gelingt am besten in folgender Weise: das Basengemisch wird in starker überschüssiger Schwefelsäure gelöst und zur warmen Lösung Natriumnitrit zugefügt, bis die

anfangs auftretende Rothfärbung wieder verschwunden ist. Die Pyrazolinbase wird dabei vollständig zerstört und in ein schmieriges Harz verwandelt. Aus der von dem Harz abgegossenen schwefelsauren Lösung wird das Diphenylmethylpyrazol durch Wasser gefällt, durch Aufnehmen mit Aether isolirt und durch Destillation gereinigt.

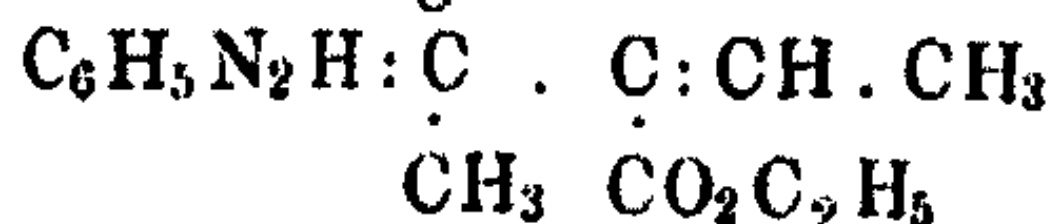
1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureester.



1. Darstellung aus Aethylidenacetessigester.

30 Theile Aethylidenacetessigester wurden mit 20 Theilen Phenylhydrazin unter guter Kühlung gemischt.

Es resultirte ein dickes, hellgelbes Oel, das wahrscheinlich den Phenylhydrazinäthylidenacetessigester

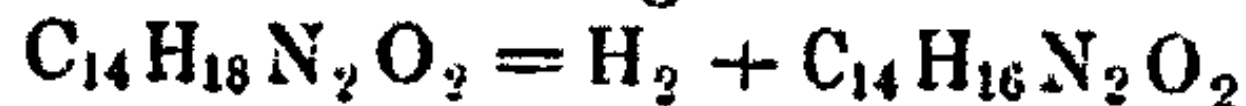


darstellt.

Das Oel wurde durch Aufnehmen in Aether vom ausgeschiedenen Wasser befreit und im Vacuum der fractionirten Destillation unterworfen. Beim Erhitzen trat plötzlich lebhafte Wasserstoffentwicklung ein und die Masse blieb ohne Wärmezufuhr im Sieden. Nach beendeter Reaction destillirte das dunkelgefärbte Oel nahezu constant bei 286° (bei 260 mm Druck) über. Das hellgelb gefärbte Destillat erstarrte nach einiger Zeit zu farblosen Krystallen, die zwischen Filtrirpapier abgepresst den Schmelzpunkt 68° zeigten und nach dem Ergebniss der Analyse ziemlich reinen Phenylmethylpyrazolcarbonäureester darstellen.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	Gefunden
C	68.8	68.2 pCt.
H	6.6	6.5 »

Die Entstehung des Esters aus dem Phenylhydrazinäthylidenacetessigester wird durch die Gleichung



illustrirt.

2. Darstellung aus Acetylacetessigester.

Acetylacetessigester und Phenylhydrazin in äquivalenten Mengen gemischt, reagiren mit grosser Heftigkeit.

Dabei wird der Acetylacetessigester zum grössten Theil zerlegt und aus der Reactionsmasse krystallisirt nach Zusatz von Aether Acetylphenylhydrazin in grosser Menge.

Mässigt man dagegen die Reaction durch vorsichtiges Kühlen, so kann die Bildung des Acetylphenylhydrazins fast völlig vermieden werden.

17 Theile sorgfältig gereinigten Acetylacetessigesters und 11 Theile Phenylhydrazin wurden unter sehr sorgfältiger Kühlung allmählich gemischt und die Reaction dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Die Reaktionsmasse wurde sodann direct der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei 250^{mm} Druck destillirte die Hauptmenge zwischen 260 und 280°. Dieser Theil enthält den Phenyldimethylpyrazolcarbonsäureester, der bei diesem Verfahren nicht so rein gewonnen wird, wie bei der Darstellung aus Aethylidenacetessigester.

Die nach beiden Methoden bereiteten Ester liefern bei der Verseifung mit alkoholischem Kali dieselbe Phenyldimethylpyrazolcarbonsäure, aus deren Silbersalz durch Erhitzen mit Jodäthyl der Ester leicht regenerirt wurde. Ein so vorbereitetes Präparat vom Schmelzpunkt 70° zeigte den der Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2$ entsprechenden Stickstoffgehalt

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N 11.5	11.9 pCt.

Mit Wasserdämpfen ist der Phenyldimethylpyrazolcarbonsäureester nur wenig flüchtig: er löst sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Pyrazolreaction (siehe Annalen Chem. Pharm. 238. p. 200) zeigt er in ausgezeichneter Weise.

1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure.

Kocht man den Phenyldimethylpyrazolcarbonsäureester mit überschüssigem alkoholischem Kali bis sich eine Probe auf Wasserzusatz nicht mehr trübt, so scheidet sich beim Erkalten der Reaktionsmasse das Kalisalz der Phenyldimethylpyrazolcarbonsäure in verfilzten Nadeln aus.

Mit Alkohol gewaschen und in vacuo getrocknet, entspricht das Salz der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_2O_2K$.

Berechnet	Gefunden
K 15.4	15.0 pCt.

Aus der wässrigen Lösung des Salzes, sowie aus der mit Wasser versetzten und durch Eindampfen vom Alkohol befreiten Mutterlauge desselben, fällt verdünnte Schwefelsäure die Phenyldimethylpyrazolcarbonsäure als harzige Masse aus, die sich zu festen Klumpen zusammenballen lässt. Beim Erwärmen mit Essigsäure wird das Harz sofort krystallinisch und erscheint aus starker Essigsäure oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt 197° und der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden ¹⁾	
		I	II
C	66.7	66.5	66.3 pCt.
H	5.6	5.7	5.9 »
N	13.0	13.1	—

Die Phenyl-dimethylpyrazolcarbonsäure ist nahezu unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Sie krystallisiert am besten aus verdünntem Alkohol oder Eisessig. Aus der alkalischen Lösung wird sie durch Kohlensäure gefällt; ihr Ammoniaksalz zersetzt sich beim Kochen. Aus der Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes fällen Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalze amorphe, unlösliche Niederschläge.

Das Silbersalz zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_2O_2Ag$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	33.4	33.1 pCt.

Durch Erhitzen desselben mit Jodäthyl bei 100° konnte, wie oben schon erwähnt, der Phenyl-dimethylpyrazolcarbonsäureester regeneriert werden.

1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol.

Die Phenyl-dimethylpyrazolcarbonsäure giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt stürmisch ein Molekül Kohlensäure ab und verwandelt sich in das Phenyl-dimethylpyrazol, ein Oel, das bei 754 mm Druck bei 273° destilliert (Thermometer ganz im Dampf).

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	76.7	76.5	76.8 pCt.
H	7.0	7.0	7.0 »

Die Substanz der Analyse I stammt vom Acetylacetessigester, die der Analyse II vom Aethylidenacetessigester ab.

Die Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer ergab:

Gefunden	Berechnet als Mittel zweier Versuche
5.95	5.95

Das Phenyl-dimethylpyrazol stellt eine schwache tertiäre Base dar, die sich leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt und denselben einen stechenden und zum Niessen reizenden Geruch ertheilt. Die Base ist unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; sie löst sich in starken Säuren und wird daraus durch Wasser wieder gefällt.

¹⁾ Analyse I wurde mit der aus Acetylacetessigester, Analyse II mit der aus Aethylidenacetessigester bereiteten Säure ausgeführt.

Von ihren Salzen ist das Chloroplatinat besonders charakteristisch. Man erhält es als krystallinische Masse vom Zersetzungspunkte 186° , wenn man die Base mit Platinchloridlösung digerirt. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung erscheint das Salz in Prismen. Im Vacuum getrocknet enthält es 4 Moleküle Krystallwasser, von denen es bei 100° 3 Moleküle abgibt, während das 4. Molekül erst bei 130 bis 140° entweicht¹⁾.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
für $(C_{11}H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4 \cdot 4aq$				
Pt	23.5	23.2	23.3	—
H ₂ O	8.7	9.1	—	—
Wasserverlust bei 100°	6.7	—	—	6.8

Als tertiäre Base ist das Phenyl-dimethylpyrazol indifferent gegen salpetrige Säure und bildet ein Jodmethylat von der Formel $C_{13}H_{15}N_2J$. Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol verwandelt es sich in das Phenyl-dimethylpyrazolin.

Darstellung des Phenyl-dimethylpyrazols aus dem Acetylaceton.

In analoger Weise wie Diphenyl-methylpyrazol aus Benzoylaceton erhalten wird, entsteht das Phenyl-dimethylpyrazol, wenn man Acetylaceton mit Phenylhydrazin reagiren lässt.

Eine Probe des nach dem Verfahren von Combes bereiteten Acetylacetons²⁾ wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt.

Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Reaktionsmasse konnte durch Abblasen mit Wasserdampf ein Oel isolirt werden, das sich durch die Pyrazolreaction und die Eigenschaften des Platinsalzes als das Phenyl-dimethylpyrazol zu erkennen gab.

Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Aethylidenaceton führte, wie später gezeigt werden soll, nicht zum Phenyl-dimethylpyrazol, sondern zum Phenyl-dimethylpyrazolin.

Jodmethylat des Phenyl-dimethylpyrazols.

Das Phenyl-dimethylpyrazol wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol 4 Stunden auf 110° erhitzt; die rothgefärbte Reaktionsmasse wurde durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt und nach dem Wegkochen des Methylalkohols mit Alkali versetzt. Chloroform entzog der alkalischen Lösung das Jodmethylat als ein Oel, das beim Uebgiessen mit Aether sofort krystallinisch erstarrte.

¹⁾ Ein ähnliches Verhalten zeigt das Chloroplatinat des 1, 3-Diphenyl-5-methylpyrazols von der Formel $(C_{16}H_{14}N_2)_2PtCl_6 \cdot aq$, welches sein Krystallwasser ebenfalls erst bei $130 - 140^{\circ}$ abgibt.

²⁾ Compt. rend. 103, 814—817.

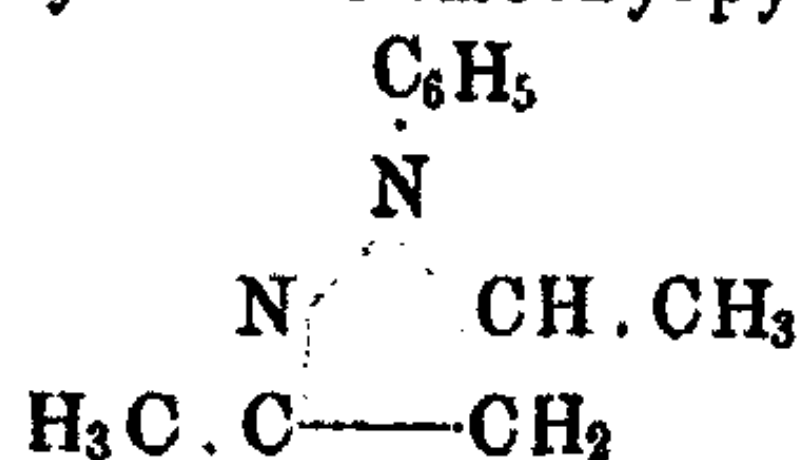
Durch Fällen aus Alkohol mit Aether wurde ein Präparat vom Schmelzpunkt 190° und der Zusammensetzung $C_{12}H_{15}N_2J$ gewonnen.

	Berechnet	Gefunden
N	8.9	9.0 pCt.

Das Jodmethylat löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwieriger in starkem Alkali, leicht in Alkohol und Chloroform; in Aether ist es unlöslich; beim Schmelzen zerfällt es in die Componenten; durch Silberoxyd wird es in wässriger Lösung in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt. Das Chloroplatinat dieser Base besitzt den Zersetzungspunkt 220° und die Zusammensetzung $(C_{12}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.8	24.7 pCt.

1-Phenyl-3.5-Dimethylpyrazolin,



Fügt man zur siedenden alkoholischen Lösung des Phenyl-dimethylpyrazols allmählig einen grossen Ueberschuss von metallischem Natrium hinzu, so verwandelt sich die Pyrazolbase in die um 2 Wasserstoffatome reichere Pyrazolinbase, welche nach dem Verjagen des Alkohols leicht durch Uebertreiben mit Wasserdampf isolirt werden kann. Sie siedet bei 760 mm Druck gegen 290° (Thermometer ganz im Dampf).

Nach dem Ergebniss der Analyse ist die so erhaltene Base nicht völlig rein.

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2$	Gefunden
C	75.9	75.6 pCt.
H	8.0	7.7 »

Das Phenyl-dimethylpyrazolin theilt den schwach basischen Charakter des Phenyl-dimethylpyrazols, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Empfindlichkeit gegen oxydirende Mittel (Pyrazolinreaction) sowie durch seinen eigenthümlichen Geruch, der an den Duft von halbwelken Rosenblättern erinnert und besonders deutlich an der stark verdünnten wässrigen Lösung der Base wahrgenommen werden kann.

Darstellung des 1-Phenyl-3.5-Dimethylpyrazolins aus dem Aethylidenaceton (Crotonsäureketon).

Ebenso wie Diphenylmethylpyrazolin aus dem Benzalaceton, so liess sich das Phenyl-dimethylpyrazolin aus dem Aethylidenaceton durch Einwirkung des Phenylhydrazins gewinnen. Die Bildung des 1-Phenyl-3.5-Dimethylpyrazols konnte dabei nicht beobachtet werden.

Das Aethylidenaceton entsteht nach den Versuchen von C. Beyer¹⁾ in reichlicher Menge, wenn man ein Gemisch äquivalenter Mengen von Paraldehyd und Aceton mit gasförmiger Salzsäure sättigt.

Die so gewonnene Reaktionsmasse liefert mit Phenylhydrazin und überschüssiger starker Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt direct das Phenylmethylpyrazolin.

Bessere Ausbeuten erzielte ich nach folgendem Verfahren: das rohe Condensationsproduct von Paraldehyd und Aceton wurde in Aether aufgenommen, durch Schütteln mit Alkali von der Salzsäure befreit und dann im Vacuum destillirt. Das Destillat wurde unter sorgfältigem Kühlen mit überschüssigem Phenylhydrazin vermischt und die Reaction auf dem Wasserbad beendet. Die Reaktionsmasse wurde dann in überschüssiger starker Schwefelsäure gelöst und diese Lösung mit Wasser stark verdünnt. Es liess sich dann das Phenylmethylpyrazolin leicht aus der sauren Lösung durch Abblasen mit Wasserdampf isoliren. Die so bereitete Base zeigt den charakteristischen Rosenblättergeruch und den Siedepunkt des oben beschriebenen Phenylmethylpyrazolins. Sie siedet bei 760 mm Druck gegen 290° unter geringer Zersetzung (Thermometer ganz im Dampf). Es empfiehlt sich daher, die Base durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen.

Die Analyse gab auf die Formel $C_{11}H_{14}N_2$ stimmende Zahlen.

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2$	Gefunden
C	75.9	75.5
H	8.0	8.1
N	16.1	16.2

Die Base scheint nach dem Ergebniss der Analyse frei zu sein von ihren Homologen, die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Crotonaldehyd und Mesityloxyd entstehen müssen. Das Aethylidenaceton scheint demnach in der That das Hauptproduct der Condensation von Paraldehyd mit Aceton darzustellen, was mit den Erfahrungen C. Beyer's gut übereinstimmt.

Meinem Assistenten, Herrn Max Wenzing, spreche ich für seine werthvolle Hülfe meinen herzlichsten Dank aus.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

¹⁾ Journal f. pr. Chem. 32, 125—128. Referat: diese Berichte XVIII, 559.

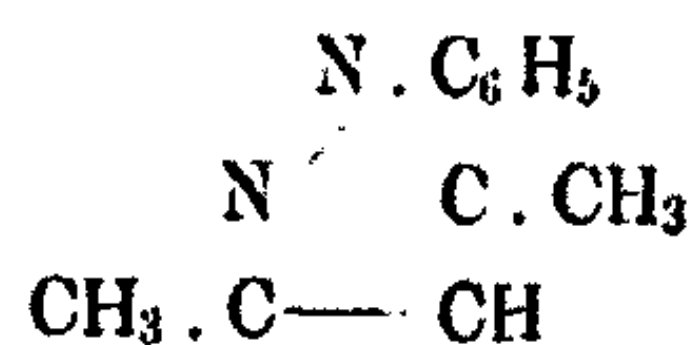
233. Ludwig Knorr: Ueber eine Umwandlung des
Cinnamylhydrazins.

[Vorläufige Mittheilung.]

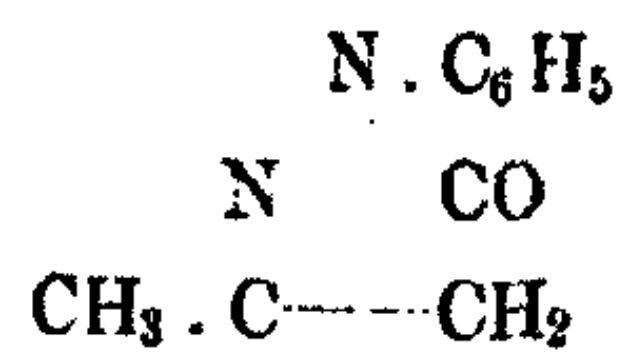
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die β -Diketone führt zur Gewinnung sauerstofffreier Pyrazolbasen. So z. B. vereinigen sich Acetylaceton und Phenylhydrazin zu dem 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol:

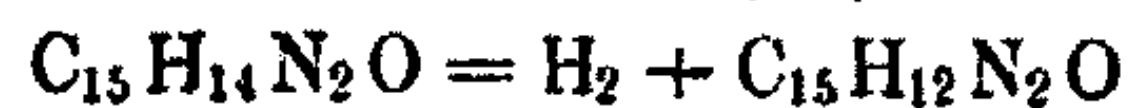


Ersetzt man das Diketon durch eine β -Ketonsäure z. B. durch den Acetessigester, so resultirt bei der Einwirkung des Phenylhydrazins ein sauerstoffhaltiges Pyrazolderivat, das Phenylmethylpyrazolon¹⁾ der Formel:



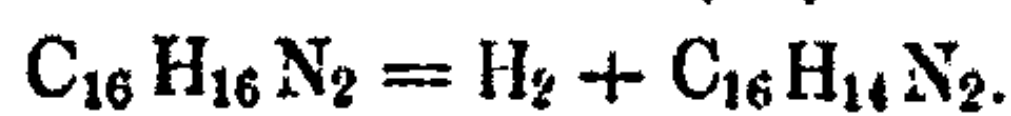
Es lag nahe zu versuchen, ob auch der Bildung von Pyrazolderivaten aus den ungesättigten Ketonen die Bildung von Pyrazolonderivaten²⁾ bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Säuren der Acrylsäurereihe entspricht.

Zu diesem Zwecke studirte ich das Verhalten des Cinnamylhydrazins in der Wärme; dasselbe verwandelt sich in der That bei der Destillation in eine hochschmelzende Substanz der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, welche also aus dem Cinnamylhydrazin nach der Gleichung:



entsteht.

Diese Umwandlung entspricht ganz der Bildung der 1,5-Diphenyl-3-methylpyrazols aus dem Phenylhydrazinbenzalaceton:

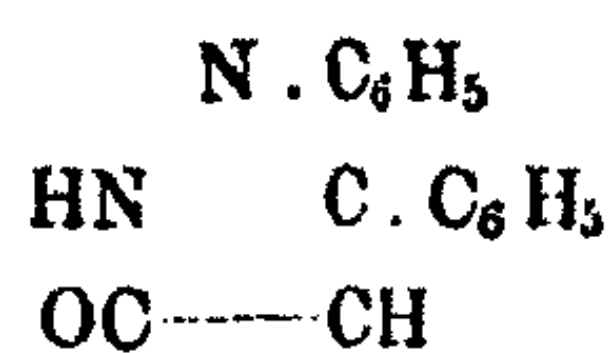


Das Umwandlungsproduct des Cinnamylhydrazins dürfte dem entsprechend wahrscheinlich als das 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon³⁾ der Formel

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 137.

²⁾ Siehe Nomenklatur der Pyrazolderivate Ann. Chem. Pharm. 238, 144.

³⁾ Vergleiche die Nomenklatur der Pyrazolderivate Ann. Chem. Pharm. 238, 145.



aufzufassen sein.

Das Cinnamylhydrazin wurde durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Zimmtsäure oder Zimmtsäureester auf 190° dargestellt. Die Ausbeute ist nur bei Anwendung ganz reiner Zimmtsäure befriedigend. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man das Hydrazid in Nadelchen vom Schmelzpunkt 183° und der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
C	75.6	76.0 pCt.
H	5.9	6.0 »

Erhitzt man das Hydrazid im Destillirkölbchen, so tritt plötzlich lebhaftere Reaction ein und es destillirt über 300° ein bald zu Krystallen erstarrendes Oel über. Die Krystalle besitzen mit Aether gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 251° und die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	76.3	76.6	76.0	76.4	—	— pCt.
H	5.1	5.3	5.1	5.2	—	— »
N	11.9	—	—	—	11.6	11.9 »

Das Product ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, löslich in Alkalien und Säuren. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in seideweichen grün fluorescirenden Nadeln.

Eingehenderen Versuchen muss es vorbehalten bleiben, zu entscheiden, ob der Körper in der That ein Pyrazolderivat darstellt.

Ich beabsichtige, die Reaction auch bei anderen Säuren der Acrylsäurereihe zu studiren.

234. C. Stoehr: Skatol aus Strychnin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 4. April.)

Meiner Mittheilung im letzten Hefte dieser Berichte S. 810 möchte ich einen ergänzenden Nachtrag anreihen. Es wurde dort der Scatolgeruch erwähnt, den die Destillationsproducte des Strychnins mit Kalk zeigten, sowie die Fichtenholzreaction. Inzwischen ist es auch gelungen den betreffenden Körper zu isoliren.

Wie früher angegeben, wurden der ätherischen, blaugrüne Fluorescenz zeigenden Lösung des öligen, dickflüssigen Destillates die Pyridinbasen durch mehrmaliges Ausschütteln mit Salzsäure entzogen. Der Aether hinterliess nach dem Abdestilliren ein braungelbes, dickflüssiges Oel, das allmählich sich beim Stehen an der Luft noch dunkler färbte. Dieses Product wurde nach Zugabe von Wasser und etwas kohlsaurem Natron der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Das Destillat zeigte sich milchig getrübt, auf der Oberfläche schwammen gelbliche Oeltröpfchen eines Kohlenwasserstoffes — dem terpenartigen Geruch nach zu urtheilen. Bald aber machte sich in intensiver Weise fäcaler Geruch geltend. Um den Träger desselben aus den wässrigen Destillaten zu isoliren, wurden dieselben direkt mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Wasser versetzt. Sofort schieden sich rothe Flocken ab, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk rother Nadelchen erschienen; Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure beförderte und vermehrte die Abscheidung. Diese Pikrinsäureverbindung wurde abfiltrirt, durch Pressen von dem anhaftenden Kohlenwasserstoff befreit, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisirt. Sie löste sich hierin auch beim Kochen nur sehr schwer und schied sich beim Abkühlen rasch wieder in Form feiner, rother Nadeln ab.

Das so gereinigte Product wurde nun wieder mit kohlsaurem Natron in wässriger Lösung zersetzt und abermals der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Im ersten Augenblick ging ein milchiges Destillat über mit farblosen, öligen Tröpfchen; sehr rasch aber erstarrten letztere schon auf dem Weg durch das Kühlrohr zu glänzenden, weissen Blättchen. Dieselben zeigten intensiv den Geruch des Scatols, sowie dessen charakteristische Reactionen.

Die Fichtenholzreaction kam, wenn auch nicht immer gerade sehr prägnant, doch stets zur Geltung, gleichviel, ob der Span zuerst mit Salzsäure oder dem Indolderivat in Berührung kam; nach kurzer Zeit ging die rothe Färbung in ein dunkles Violett über.

Characteristischer erscheint das Verhalten gegen salpetrige Säure. Bekanntlich wird eine wässrige Lösung von Indol durch rauchende Salpetersäure oder Salpetersäure und Natriumnitrit intensiv roth gefärbt und scheidet das gleichfarbige sogenannte Nitrosoindolnitrat ab. Anders verhalten sich nach E. Fischer ¹⁾ die α - und β -Derivate des Indols; das Scatol geht beim Behandeln mit salpetriger Säure über in ein Nitrosamin. In der wässrigen Lösung des erhaltenen Productes entstand durch salpetrige Säure keine Spur von Rothfärbung; ein Tropfen concentrirter Salpetersäure erzeugte eine gelbliche Färbung und nach Zusatz von etwas Natriumnitrit schieden sich gelbliche Flocken ab. Genau ebenso verhielt sich synthetisches Scatol.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 216.

Die durch Zerlegung der Pikrinsäureverbindung mittelst kohlen-saurem Natron im Dampfstrom erhaltene Base wurde wieder in das Pikrat zurückverwandelt, dieses aus Ligroin krystallisirt und analysirt. Zu bemerken ist noch, dass diese Verbindung keine sehr stabile ist und dass das Pikrat stets schwachen Scatolgeruch zeigt.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
C	50.1	50.0 pCt.
H	4.1	3.3 »

Dem Scatol, einem specifischen Product der Eiweisszersetzung, sowohl im Darmrohr und bei Fäulnisprocessen, als auch beim Schmelzen mit Aetzkali, begegnen wir also hier zum erstenmale als Zer-setzungsproduct eines Alkaloïdes. Uebrigens möchte ich hier darauf hinweisen, dass bereits H. Goldschmitt¹⁾ beim Schmelzen von Strychnin mit Kali Producte erhielt, welche Indolreaction zeigten, auch Loebisch und Schoop²⁾ dies nachträglich bestätigen konnten. Das so erhaltene Indol verdankt offenbar seine Entstehung der energischeren Wirkung des Aetzkalis und rührt von zersetztem Scatol her, wie ja auch Indol entsteht, wenn Dämpfe von Scatol durch eine rothglühende, mit Porzellanstücken gefüllte Röhre streichen oder schon beim Erhitzen von kleinen Mengen Scatol im Reagensrohr.

Angesichts dieser Ergebnisse ist wohl die Annahme gerechtfertigt, dass von den beiden Stickstoffatomen des Strychnins das eine einem Scatol- resp. Indolkern angehört, das zweite aber einem hydrirten Pyridinkern, vielleicht einem hydrirten Methylpyridin.

Durch diese Auffassung fände auch das chemische Verhalten des Strychnins seine Erklärung. Bekanntlich zeigt dasselbe trotz seiner 2 Atome Stickstoff, doch das Verhalten eines Monamins, sowohl bei der Salzbildung und gegen Alkylhalogenide, als auch bei der Ein-wirkung von Aethylenchlorhydrin³⁾, Monochloressigsäure⁴⁾ etc. Das physiologische Verhalten wäre gleichfalls dem entsprechend und er-klärlich gegenüber den Wirkungen der in ihrer empirischen Zusammen-setzung dem Strychnin so ähnlichen Chinabasen.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass ich das Brucin in gleicher Weise zu behandeln gedenke. Nachdem Oechsner de Coninck⁵⁾ durch Destillation mit Aetzkali ein Tetrahydrochinolin daraus erhalten, erscheint die Verwandtschaft der beiden Alkaloïde,

¹⁾ Diese Berichte XV, 1977.

²⁾ Monatshefte für Chemie Bd. VII, 91.

³⁾ Messel, Ann. Chem. Pharm. 157, 7.

⁴⁾ Diese Berichte IV, 821.

⁵⁾ Compt. rend. 99, 1077.

Strychnin und Brucin, doch keine so nahe zu sein, wie dies angenommen zu werden pflegt, trotzdem sie in der Natur nebeneinander vorkommen. Vielleicht liegt auch dem Brucin ein durch die heftigere Wirkung des Kalis zerstörter Indolkern zu Grunde neben dem Atomcomplex eines Tetrahydrochinolins.

Kiel, den 1. April 1887.

235. J. H. Ziegler: Ueber das Hydrazid des Tetramethyldiamidobenzophenons.

(Eingegangen am 1. April.)

In der im letzten Heft dieser Berichte erschienenen Abhandlung F. Münchmeyer's über Condensation von Dialdehyden und Ketonen mit Hydroxylamin, bezüglich Phenylhydrazin theilt der Verfasser mit, dass das Tetramethyldiamidobenzophenon 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. Obgleich ihm die negativen Resultate seiner Versuche in der genannten Richtung selbst befremdlich erscheinen und er für die Thatsache, dass gerade jenes Keton kein Hydrazid bildet, keine Erklärung geben kann, so glaubt er doch, dass durch seine Versuche ein abweichendes Verhalten des Michler'schen Ketons constatirt sei, und stellt diese merkwürdige Anomalie am Schlusse seiner Arbeit geradezu als bewiesen hin.

Da das gesuchte Condensationsproduct wegen der Aehnlichkeit in der Constitution mit dem Auramin, diesem in den letzten Jahren zu grösserer Bedeutung gelangten gelben Baumwollenfarbstoff, ein gewisses Interesse beanspruchen kann, so habe ich dasselbe vor Kurzem dargestellt. Dabei bin ich auf keinerlei Schwierigkeiten gestossen, sondern habe gefunden, dass die Condensation hier ebenso leicht und vollständig stattfindet, wie in allen anderen Fällen.

Am einfachsten führt folgendes Verfahren zum Ziele. Man löst die einem Molekül entsprechende Menge des Ketons in einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure auf und vereinigt diese Lösung mit einer solchen der äquivalenten Menge salzsauren Phenylhydrazins. Beim Erwärmen der Mischung findet die Condensation statt, welche sich schon durch die intensive Gelbfärbung der Flüssigkeit sehr deut-

lich zu erkennen giebt. Nach kurzem Aufkochen ist die Reaction beendet. Man neutralisirt nach dem Erkalten mit Soda, wobei das Condensationsproduct in schwach gelblich gefärbten Flocken ausfällt. Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig. Ebenso leicht gelingt die Condensation in alkoholischer oder essigsaurer Lösung.

Der neue Körper ist eine wohlcharakterisirte Base, die in reinem Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure ist. Diese Lösungen besitzen eine gelbe Farbe. In Alkohol löst sie sich in der Wärme ziemlich leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in zu kleinen Drüsen vereinigten Nadelchen. In Aether ist sie ebenfalls in beträchtlicher Menge und in Eisessig leicht löslich; spielend leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol. Versetzt man die concentrirte Benzollösung vorsichtig mit Alkohol, so erhält man die Substanz in Aggregaten von prächtigen, gut ausgebildeten, fast farblosen Nadeln.

Eine Stickstoffbestimmung einer zweimal aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Probe lieferte Zahlen, welche mit der erwarteten Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ im Einklang sind.

0.3117 g Substanz gaben 45.5 cem Stickstoff bei 16° und 726 mm Barom.		
	Berechnet	
	Gefunden	
N	15.64	15.76 pCt.

Die Substanz schmilzt unzersetzt bei ca. 174—175°, also in nächster Nähe von dem Schmelzpunkt des Ketons, welcher zu 179° bestimmt ist. Diese Thatsache mag es zum Theil erklären, weshalb das Condensationsproduct von Hrn. Münchmeyer übersehen worden ist. Erhitzt man den Körper über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt er sich, wobei ein an Isonitril erinnernder Geruch bemerkbar wird.

Interessant ist das Verhalten der Base gegenüber concentrirten Säuren. Uebergiesst man sie mit concentrirter Salzsäure, so entsteht ein rothes Salz, das im Ueberschuss der Schwefelsäure mit der gleichen Farbe in Lösung geht; giebt man nun vorsichtig Wasser zu, so tritt ein Moment ein, wobei die Lösung ganz plötzlich in hellgelb überschlägt, indem offenbar ein Molekül Salzsäure abgespalten wird. Trägt man aber das Hydrazid in concentrirte Salzsäure, so zerfließt die Substanz wohl zuerst mit rother Farbe, geht aber schliesslich mit grüner in Lösung, indem das rothe Salz in der stärkeren Säure noch ein weiteres Molekül davon aufnimmt. Durch vorsichtigen Zusatz von Eis kann die grüne Lösung successive durch die rothe in die gelbe übergeführt werden. Dieses Verhalten erinnert an dasjenige des Safranins, dessen grünes Salz dem grünen, dessen blaues dem rothen und dessen rothes Salz dem gelben entsprechen würde. Die ersten zwei Salze entstehen durch successive Anlagerung von Säure an die beiden tertiären Amidogruppen, das tertiäre grüne Salz durch An-

lagerung eines weiteren Säuremoleküls an den noch geringe basische Eigenschaften zeigenden Complex, wo die Condensation stattgefunden hat.

Mit Phenol und salpetriger Säure giebt das Hydrazid des Tetramethyldiamidodiphenylketons in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaction, indem die erst prächtig grüne Schwefelsäurelösung durch blaugrün in blau übergeht.

Das Verhalten des Productes gegenüber Oxydationsmitteln ist charakteristisch. Zusatz von etwas Chloranil zu der alkoholischen Lösung erzeugt momentan eine prachtvolle Grünfärbung, die indessen bald in braun überschlägt. Die gleiche grüne Substanz wird durch Zusatz von anderen Oxydationsmitteln, wie Kaliumbichromat, Ferrichlorid u. s. w., zu den angesäuerten Lösungen des Hydrazids gebildet. Das grüne Oxydationsproduct lässt sich isoliren, wenn man die vorerst mit Soda neutralisirte verdünnte Lösung des Hydrazids in Salzsäure tropfenweise mit Kaliumbichromatlösung versetzt, wobei es sich quantitativ in grünen Flocken ausscheidet. Es löst sich mit rein grüner Farbe in Essigsäure. Gegen starke Mineralsäuren ist es unbeständig und wird davon braun gefärbt. Dieser Vorgang scheint theilweise auf einer Salzbildung zu beruhen, da nach sofortigem Zusatz von Alkali das Grün wieder auftritt. Salpetrige Säure scheint ebenfalls nur als Oxydationsmittel auf das Hydrazid einzuwirken. Diese Vorgänge bedürfen noch einer eingehenderen Untersuchung.

Zürich, den 29. März 1887.

Chemisch-analytisches Laboratorium des Polytechnikums.

286. K. Kraut: Platin oder Palladium in ammoniakhaltigem Sauerstoff.

(Eingegangen am 4. April.)

Im 136. Bande von Liebig's Annalen habe ich einen Vorlesungsversuch beschrieben, welcher bestimmt ist, die Einwirkung von Sauerstoff auf Ammoniak bei Gegenwart von Platin zu zeigen. Bei diesem, inzwischen wohl allgemein bekannt gewordenen Versuche, kann die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen der genauen Beobachtung der einzelnen hinderlich werden, indem beim Einleiten von Sauerstoff in den über dem Ammoniakwasser befindlichen Raum des Kochglases das lebhaftere Erglühen der Platinspirale, die Bildung weisser Dämpfe von

salpetersaurem Ammoniak und gefärbter von Untersalpetersäure, die Verpuffungen des Gasmengens, die Entflammung des Sauerstoffs an der Ausströmungsöffnung und das Ertönen der Harmonika rasch aufeinander folgen.

Will man einen Theil dieser Erscheinungen und namentlich die Bildung von Untersalpetersäure sicherer und in weniger aufregender Weise zur Beobachtung bringen, so empfiehlt es sich, die aus Platindraht gewundene Spirale durch ein Platin- oder Palladiumblech zu ersetzen. Man verfährt dann folgendermaassen:

Durch ein 0.2 mm dickes Palladium- oder Platinblech von etwa 1 cm Breite, 5—6 cm Länge zieht man einen Platindraht, der das Blech in ein 800—900 ccm fassendes Kochglas einzuhängen gestattet. Andererseits versieht man das Kochglas mit einem doppelt durchbohrten Kork, dessen Durchbohrungen zwei 4 mm weite, rechtwinklich gebogene Glasröhren durchdringen; das eine Glasrohr mündet unmittelbar unter dem Kork, das zweite dient zum Einleiten des Sauerstoffs und mündet 5 cm über der Flüssigkeit. Füllt man jetzt die Kochflasche zu $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ mit Ammoniakwasser von 20 pCt., hängt das Blech glühend ein, ohne es in die Flüssigkeit eintauchen zu lassen, leitet einige Secunden einen raschen Strom Sauerstoff hinzu und sperrt hierauf den Strom ab, so erhitzt sich das inzwischen unter sichtbare Glühhitze abgekühlte Blech zum dunklen Rothglühen und erzeugt weisse Nebel von salpetersaurem Ammoniak. Man leitet zum zweiten Male, wiederum nur einige Secunden, Sauerstoff ein und sieht jetzt in der Flasche gelbe Dämpfe von Untersalpetersäure erscheinen und das Blech hell erglühen. Beim dritten oder vierten Einleiten von Sauerstoff wird die Farbe des die Flasche füllenden Gases so dunkel, dass man dasselbe auf weite Entfernungen als Untersalpetersäure erkennt, und zwar ohne dass Verpuffungen oder Entflammung des Sauerstoffs die ruhige Beobachtung beeinträchtigen.

Hannover, Laboratorium der kgl. techn. Hochschule, Februar 1887.

237. S. M. Losanitsch: Analysen serbischer Mineralwässer.
(Eingegangen am 4 April.)

Serbien ist reich an Mineralwasser verschiedener Arten; nur einzelne dieser Heilquellen besitzen jedoch derartige Einrichtungen und Anstalten, dass sie regelmässig zu Heilzwecken benutzt werden.

Ich habe einige der wichtigsten dieser Wässer analysirt und erlaube mir die Resultate dieser Untersuchung mitzutheilen, in der

Hoffnung, hierdurch auch ausserhalb unserer Landesgrenze das Interesse eines gewissen Lesekreises zu erwecken.

Bestimmt wurden nur diejenigen Bestandtheile der untersuchten Wässer, welche in wägbaren Mengen in einem Kilogramm Wasser enthalten sind.

1 kg Wasser enthält Gramme	Wrnjačka banja	Bukowik	Palanka	Alexinacka banja	Ribarska banja	Wrnjačka banja	Brestowacka banja
Temperatur	28.8 R.	13 C.	—	46.5 C.	31 R.	71 R.	32 R.
Spec. Gewicht	1.0031	—	1.00257	1.00043	1.000345	1.001	1.00075
Fixe Bestandtheile . . .	2.0146	2.3576	1.612	0.2666	0.328	1.0488	0.8345
Kalium K	0.07984	0.05409	0.05518	0.00640	0.0117	0.0264	0.01402
Natrium Na	0.63704	0.79809	0.42511	0.00888	0.1039	0.3309	0.15224
Calcium Ca	0.07691	0.12901	0.10283	0.07182	—	0.0160	0.08000
Magnesium Mg	0.06562	0.01693	0.04108	0.00570	0.0092	0.0100	0.00612
Eisen Fe	0.00240	0.00499	0.00960	0.00121	—	0.0007	—
Aluminiumoxyd Al ₂ O ₃	0.00105	0.00271	0.00199	0.00279	0.0010	0.0005	0.00140
Kieselsäure SiO ₂	0.11512	0.12185	0.08983	0.02244	0.0636	0.1135	0.05211
Schwefelsäure SO ₃	—	—	—	0.01236	0.0843	0.3166	0.47787
Chlor Cl	0.04260	0.01775	0.03195	0.00570	0.0065	0.0568	0.04970
Kohlensäure CO ₂	3.61147	4.53046	3.69433	0.28814	0.0956	0.2546	0.03236
Schwefelwasserstoff . . .	—	—	—	—	0.0105	—	0.00425

238. Eug. Bamberger und O. Boekmann: Ueber β -Naphtalinaldehyd.

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

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Entscheidung einiger — auch theoretisch wichtiger — Fragen, welche ich zu erörtern gedenke, wenn ich ihrer experimentellen Lösung näher getreten sein werde, bedurfte ich grösserer Mengen von β -Naphtalinaldehyd. Derselbe ist zwar bereits dargestellt, seine Gewinnung aber auf dem Wege der bisher bekannt gewordenen Methoden

so mühevoll, dass die Ausarbeitung einer Darstellungsweise, welche grössere Quantitäten zu bereiten gestattete, die nothwendige Voraussetzung zur Lösung der gestellten Aufgabe war.

Ich habe mich derselben in gemeinsamer Arbeit mit Herrn Boeckmann unterzogen, und auf dem Wege zum β -Naphthalinaldehyd eine Reihe von bisher nicht bekannten Naphthalinabkömmlingen kennen gelernt, durch welche die nur lückenhaft untersuchte »Benzylreihe« des Naphthalins vervollständigt wird.

β -Naphthoëthiamid, $C_{10}H_7 \cdot CSNH_2$.

β -Naphtonitril $C_{10}H_7 \cdot CN$, aus β -Diazonaphthalinchlorid mittels Cyankupfer-Cyankalium dargestellt¹⁾ — eine auch hier mit gutem Erfolg anwendbare Methode — wurde einige Tage in verschlossenen Flaschen mit Schwefelammonium bei 35–40° digerirt. Beim Abkühlen oder Eindunsten scheidet sich das Naphthoëthiamid in büschelförmig angeordneten, seidenglänzenden langen Nadeln von goldgelber Farbe ab, welche bei 149° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol — auch in heissem Wasser, jedoch, wie unten gezeigt wird, nicht ohne Zersetzung.

0.1325 g (exsiccatrocken) gaben 9.1 ccm Stickstoff bei $t = 9^\circ$ und $b = 710^\circ$ mm.

Ber. für $C_{11}H_9NS$	Gefunden
N 7.5	7.71 pCt.

Bei dem Versuch, das Thiamid aus heissem Wasser umzukristallisiren, beobachteten wir die Entwicklung von Schwefelwasserstoff; nach länger fortgesetztem Kochen schieden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit statt der goldgelben Nadeln des Thiamids farblose, glänzende, bei 66–67° schmelzende Blättchen ab, welche unschwer als β -Naphtonitril erkannt wurden. Die Uebertragung des Versuchs auf α -Naphthoëthiamid und Benzoëthiamid, welche sich ebenfalls durch kochendes Wasser in Nitril und Schwefelwasserstoff spalten liessen, lehrte, dass die aromatischen Thiamide unter den beschriebenen Bedingungen die folgende im entgegengesetzten Sinne ihrer Bildung verlaufende Zersetzung erleiden:



Den gleichen Zerfall der Thiamide beim Erhitzen derselben auf höhere Temperatur hat schon vor längerer Zeit L. Henry²⁾ wahrscheinlich gemacht, welcher die Umwandlung der Amide in Nitrile beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid kennen lehrte.

¹⁾ Im Verlauf der Arbeit wurde das β -Naphtonitril von Schuchardt in Görlitz in sehr reinem Zustand bezogen.

²⁾ Diese Berichte II, 306 u. 494; siehe auch Hofmann, diese Berichte XI, 340.

Die Spaltung der beiden Naphtoëthiamide erfolgt wesentlich leichter als die des Benzoëthiamids.

β -Naphthylmethylamin, $C_{10}H_7-CH_2.NH_2$.

Die alkoholische Lösung des Naphtoëthiamids wurde durch abwechselnden Zusatz kleiner Mengen von Zinkstaub und von alkoholischer Salzsäure bei etwa 30–40° reducirt. Sobald die gelbe Flüssigkeit entfärbt ist — wozu bei Quantitäten 10–15 g immerhin mehrere Tage erforderlich sind — wird sie vom Zinkstaub abgegossen, zur Entfernung des Alkohols einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser versetzt, mit Aether, welcher Thiamid und etwa zurückgebildetes Nitril aufnimmt, ausgeschüttelt und nun durch Einleiten von Salzsäuregas das Chlorhydrat des β -Naphthylmethylamins als weisser, glänzender Krystallbrei ausgeschieden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, aus welchem es sich in breiten, atlasglänzenden, flachen Prismen absetzt, wurde das Salz analysirt:

0.166 g (bei 100° getrocknet)	gaben 0.030798 Chlor.	
	Ber. für $C_{11}H_{12}NCl$	Gefunden
	Cl 18.34	18.54 pCt.

β -Naphthylmethylaminchlorhydrat ist in Alkohol und Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure schwerlöslich; unlöslich in Aether. Es schmilzt, wie Hr. Boekmann fand, unter Bräunung bei 260–270°.

Versetzt man seine wässrige Lösung mit Platinchlorid, so fällt das Chloroplatinat in voluminösen, krystallinischen, eigelben Flocken aus, welche sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen, aus dem sie sich beim Erkalten in feinen, dendritisch verzweigten Nadelchen abscheiden. Die Zusammensetzung entspricht der Formel



0.1253 g gaben — bei 100° getrocknet	— 0.003379 Platin.	
	Ber. für $C_{22}H_{24}N_2PtCl_6$	Gefunden
	Pt 26.86	26.96 pCt.

Das Pikrat fällt beim Vermischen von Naphthylmethylaminsalzlösungen mit pikrinsaurem Ammoniak als gelber, flockiger, krystallinischer Niederschlag aus, der sich in heissem Wasser sehr viel leichter als in kaltem löst und in zolllangen, goldgelben, glänzenden Nadeln krystallisirt.

Die Base selbst, das Benzylamin der β -Naphthalinreihe, wurde durch Ausäthern der mit Natronlauge versetzten Lösung des salzsauren Salzes und Verdunstenlassen des Lösungsmittels über Schwefelsäure und Kali im Vacuum in wasserhellen, glänzenden, dicken Prismen erhalten, welche begierig Kohlensäure absorbiren, so dass zur Bestimmung des Schmelzpunkts, welcher bei 59–60° gefunden wurde, eine Probe möglichst schnell der Mitte eines grösseren Krystalls entnommen

werden musste; die Prismenflächen sind nach kurzem Verweilen an der Luft mit einer Efflorescenz des kohlensauren Salzes bedeckt.

0.1931 g (exsiccator trocken) gaben 15.5 cem Stickstoff bei $b = 725$ mm und $t = 7^{\circ}$.

Ber. für $C_{11}H_{11}N$	Gefunden
N 8.91	9.28 pCt.

β -Naphthylmethylamin ist in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas leichter löslich, und wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen; beim Versetzen seiner Salzlösungen mit Alkalien scheidet es sich in voluminösen, weissen Flocken aus. Es ist eine kräftige Base, welche aus Kupfer-, Zink- und Bleilösungen die betreffenden Metalloxyde ausfällt.

β -Naphthylmethylalkohol, $C_{10}H_7-CH_2.OH$.

Der Benzylalkohol der Naphthalinreihe entsteht aus Naphthylmethylaminchlorhydrat und salpetrigsaurem Natrium. Vermischt man wässrige Lösungen beider, welche äquimoleculare Mengen enthalten, so entsteht eine schwache Trübung; erwärmt man, so beginnt bereits bei $50-60^{\circ}$ lebhaft Stickstoffentwicklung, welche nach kurzem Kochen beendigt ist. Ein durch die Flüssigkeit getriebener Dampfstrom führt nun den gewünschten Alkohol in Form weisser Blättchen in solcher Menge mit sich fort, dass sie leicht zur Verstopfung der Kühlröhre Veranlassung geben können.

In Alkohol und Aether ist er leicht, weniger in siedendem, sehr wenig in kaltem Wasser löslich; er krystallisirt in glänzenden, bei 80° bis 80.5° schmelzenden Blättchen.

0.1723 g (exsiccator trocken) gaben 0.5258 Kohlensäure und 0.1005 Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{10}O$	Gefunden
C 83.54	83.22 pCt.
H 6.33	6.41 »

β -Naphthalinaldehyd, $C_{10}H_7-CHO$.

ist das in vorzüglicher Ausbeute entstehende Product der mit berechneten Mengen Chromsäuremischung ausgeführten Oxydation des Naphthylmethylalkohols. Die Flüssigkeit ist nach wenigen Minuten des Erwärmens rein grün und giebt den Aldehyd leicht an einen hindurchgeleiteten Dampfstrom in Form glänzender, silberweisser Blättchen ab.

0.1515 g (exsiccator trocken) gaben 0.4697 Kohlensäure und 0.0726 Wasser.

Ber. für $C_{11}H_8O$	Gefunden
C 84.61	84.55 pCt.
H 5.13	5.32 »

Der nämliche Aldehyd ist von Battershall¹⁾ durch Destillation eines Gemenges von β -naphthoösaurem und ameisensaurem Calcium und

¹⁾ Jahresb. d. Chem. 1872, 452.

kürzlich von K. E. Schulze¹⁾ durch Oxydation des »Naphtylchlorids«²⁾ resp. »Naphtylbromids« mit Bleinitrat erhalten worden. Den Angaben der genannten Forscher ist folgendes hinzuzufügen:

Der Schmelzpunkt liegt bei 60,5—61° (Battershall 59,5, Schulze 59°); der Aldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung, röthet fuchsinschweflige Säure, giebt mit Dimethylanilin und Chlorzink eine Leukobase, welche zu einem dem Bittermandelölgrün sehr ähnlichen »Naph tobittermandelgrün« oxydirbar ist, kurz Oel zeigt sich in jeder Beziehung als das völlige Analogon des Benzaldehyds.

Ich habe das eingehende Studium des β -Naphthalinaldehyds in Angriff genommen.

Dieser Untersuchung parallel wird eine andere, den bisher unbekanntem α -Naphthalinaldehyd betreffende ausgeführt, welchen ich auf analoge Weise wie den β -Aldehyd darzustellen im Begriff bin.

239. W. Will und W. Pukall: Zur Kenntniss des Aesculetins und einiger Derivate des Oxyhydrochinons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März von Hrn. W. Will.)

Die chemische Natur des Aesculetins ist insoweit aufgeklärt, dass man dasselbe als ein dihydroxyirtes Cumarin erkannt hat. Unsicherheit herrscht aber noch hinsichtlich der Natur des ihm zu Grunde liegenden Trioxybenzols, sowie der Stellung des Acrylsäurerestes.

Die anfängliche Annahme, dass, wie das Daphnetin von der Pyrogallussäure, so das Aesculetin sich vom Phloroglucin ableite, wurde unwahrscheinlich, als H. v. Pechmann und W. Welsh³⁾ fanden, dass durch Condensation von Aepfelsäure mit Phloroglucin durch Schwefelsäure kein Aesculetin gebildet wird, wie man dies analog der Bildung des Daphnetins aus Pyrogallol hätte erwarten sollen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1530.

²⁾ Ich habe die Nomenclatur Schulze's nicht adoptirt, weil sie sich im Widerspruch mit der bestehenden befindet und daher nicht eindeutig ist. Wir sind gewohnt, den Complex $(C_{10}H_7)$ als »Naphtyl« zu bezeichnen (z. B. beim Naphtylamin), während Schulze diesen Namen für die Gruppe $(C_{10}H_7 \cdot CH_2)$ anwendet. Ich habe in der ganzen Abhandlung die letztere als »Naphtylmethyl« bezeichnet, daher Naphtylmethylamin = $(C_{10}H_7 \cdot CH_2)NH_2$, Naphtylmethylalkohol = $(C_{10}H_7 \cdot CH_2)OH$.
Bamberger.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1651.

Auch das durch Condensation von Acetessigester mit Phloroglucin entstehende, in der Seitenkette substituirte Dioxycumarin zeigte keine Verwandtschaft mit dem Aesculetin, während sonst die auf analoge Weise erhaltenen substituirten Cumarine mit den von demselben Phenol sich ableitenden nichtsubstituirt in ihrem ganzen Verhalten, namentlich aber in den Farbenreactionen die grösste Aehnlichkeit darboten.

W. Will und K. Albrecht¹⁾ haben dann den Triäthyläther des Phloroglucins dargestellt und gezeigt, dass derselbe nicht identisch ist mit dem Triäthoxybenzol, welches durch Destillation des Kalksalzes der aus Aesculetin erhaltenen Triäthoxybenzoesäure resultirt.

Dadurch war bewiesen, dass das Aesculetin kein Phloroglucin-derivat sei, und da auch der Triäthyläther der Pyrogallussäure bekannt und mit dem aus Aesculetin gewonnenen Aether nicht identisch ist, so blieb nach den jetzigen Theorien nur die Annahme, dass letzterer identisch sein müsste mit dem Triäthyläther des Oxyhydrochinons, dass das Aesculetin ein Derivat des Oxyhydrochinons sei. Es galt nun die aus dem Aesculetin dargestellten Körper mit den entsprechenden, aus dem Oxyhydrochinon erhaltenen zu vergleichen.

Nun ist aber das Oxyhydrochinon eine äusserst schwer zugängliche Substanz.

Die Methode, nach welcher Barth und Schreder²⁾ dasselbe erhalten haben, liefert nur nach sehr umständlichen Operationen ein reines Product, und die Eigenschaften der so erhaltenen Substanz laden wenig dazu ein, sie als Ausgangsproduct zur Herstellung der erwähnten Verbindungen zu wählen. Es fragte sich, ob man nicht aus einem anderen, leichter zugänglichen und zur Verarbeitung tauglicheren Material von bekannter Zusammensetzung zu diesen Körpern gelangen könne. Ein hierzu brauchbares Product schien sich uns nun in der That in einer in der Farbstoffindustrie geschätzten Verbindung darzubieten.

Durch die Einwirkung von Diazobenzol auf Resorcin ist zuerst von Baeyer und Jäger³⁾ ein Azofarbstoff erhalten worden, welcher dann von Typke⁴⁾, Wallach⁵⁾, Wallach und Fischer⁶⁾, Meyer und Kreis⁷⁾, Liebermann und Kostanekki⁸⁾ näher untersucht worden ist. Das Resultat dieser Untersuchungen ist, dass bei dieser Reaction hauptsächlich ein Benzolazoresorcin entsteht, in welchem der Diazoest zu

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2108.

²⁾ Wiener Monatshefte 4, 176.

³⁾ Diese Berichte XIII, 151.

⁴⁾ Diese Berichte X, 1576.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 24.

⁶⁾ Diese Berichte XV, 2816.

⁷⁾ Diese Berichte XVI, 1329.

⁸⁾ Diese Berichte XVII, 130 und 877.

einer der Hydroxylgruppen in der Parastellung sich befindet, welchem also die Zusammensetzung:



Dass bei derartigen Amido- und Oxyazokörpern, welche nach obiger Reaction entstehen, der Diazoest stets in die Parastellung zu einer der substituierenden Gruppen eintritt (für den Fall, dass diese Stellung nicht schon durch eine andere Gruppe substituirt ist), ist durch eine Reihe von Untersuchungen, namentlich von Nietzki¹⁾, Nölting und Witt²⁾, Nölting und Kohn³⁾, Meyer und Kreis⁴⁾, Liebermann⁵⁾, Liebermann und Kostanecki⁶⁾ u. a. unzweifelhaft bewiesen worden. Neben diesem Hauptproduct der Reaction entstehen noch in geringerer Menge Disazoverbindungen und, wie wir gefunden haben, ein Isomeres, von dem in einer zweiten Arbeit die Rede sein soll.

War es möglich in dem Benzolazoresorcin die Azogruppe — etwa durch Reduction und darauf folgende Diazotirung — durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen, so musste man zum Oxyhydrochinon gelangen.

Da aber das bereits von Weselsky⁷⁾, dann von A. Fèvre⁸⁾ durch Reduction von Mononitroresorcin, endlich von R. Meyer und H. Kreis⁹⁾ aus dem Benzolazoresorcin, wenn auch nur in seinem Chlorhydrat, erhaltene Amidoresorcin eine höchst unbeständige Verbindung zu sein scheint, und uns zunächst die Aethyläther des Oxyhydrochinons interessirten, so wählten wir als Ausgangsproduct die Aethylderivate des Benzolazoresorcins, um dann mit diesen die Arbeit in dem angedeuteten Sinne durchzuführen.

Para-Benzolazoresorcin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Was zunächst die Darstellung des reinen Benzolazoresorcins anlangt, so wurde dasselbe nach dem bekannten Verfahren durch Mischen einer wässrigen Lösung von Resorcin (200 g in 2 Liter Wasser) mit einer wässrigen Lösung von Diazobenzolchlorid (168 g Anilin, 153 g Kaliumnitrit in überschüssiger stark verdünnter Salzsäure) unter Eiskühlung dargestellt. Das mit essigsaurem Natron ausgefällte Rohproduct wurde in verdünntes Alkali eingetragen, wobei die Disazo-

¹⁾ Diese Berichte X, 667.

²⁾ Diese Berichte XVII, 77.

³⁾ Diese Berichte XVII, 351.

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Diese Berichte XVI, 2863.

⁶⁾ loc. cit.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 6.

⁸⁾ Compt. rend. 96, 790.

⁹⁾ loc. cit.

verbindungen grösstentheils ungelöst bleiben, und der wieder ausgefällte, getrocknete und fein gepulverte Farbstoff einige Stunden mit kaltem Alkohol digerirt. Dabei löst sich das Benzolazoresorcin, während noch kleine Mengen von Disazoverbindungen zurückbleiben. Die concentrirte Lösung wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abgepresst und getrocknet.

Der so erhaltene Farbstoff soll nach den bisherigen Erfahrungen aus reinem *p*-Benzolazoresorcin bestehen. Bei der sofort zu beschreibenden Aethylirung hat sich indess gezeigt, dass die so erhaltene Substanz noch ein isomeres Benzolazoresorcin in kleiner Menge enthält.

Das reine *p*-Benzolazoresorcin erhielten wir leicht, indem wir die heissgesättigte Lösung des Farbstoffs in absolutem Alkohol mit concentrirtem alkoholischem Kali versetzten. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, aus welchem durch Absaugen das reine Kalisalz des Benzolazoresorcins in schönen rothen Nadeln, die an der Luft leicht Kohlensäure anziehen, erhalten wird. Das Salz löst sich in Wasser mit hell orangerother Farbe. Die fast schwarze Mutterlange enthält neben einer nicht unbeträchtlichen Menge von *p*-Benzolazoresorcinkalium das leicht lösliche Kalisalz der isomeren Modification, durch dessen Gegenwart in dem Rohproduct die tief dunkelbraune Färbung der alkalischen und alkoholischen Lösung des letzteren bedingt wird.

Man erhält das reine Para-Benzolazoresorcin in feinen, kurzen, dunkelrothen Nadeln, wenn man die concentrirte alkoholische Lösung mit Wasser fällt. Dieselben schmelzen bei 170°. Löst man dagegen eine kleine Quantität dieses Farbstoffs in einer grossen Menge (circa 3 g in $\frac{3}{4}$ Liter) eines sehr verdünnten heissen Alkohols (circa 35–40procentig) auf und lässt langsam erkalten, so erhält man lange rothgelbe, die ganze Flüssigkeit durchsetzende Nadeln, welche genau bei 161° schmelzen. Die eine Modification lässt sich durch veränderte Krystallisationsbedingungen beliebig oft in die andere überführen, vorausgesetzt, dass man den Farbstoff in ganz reinem Zustande hat. In den verschiedenen Abhandlungen über diesen Körper sind stets verschiedene Schmelzpunkte für denselben angegeben worden. So fanden Baeyer und Jäger 166°, Typke 161°, Wallach 161°, Wallach und Fischer 167–168°, Meyer und Kreis 165°, Liebermann und Kostanecki 168°.

Diese Widersprüche finden durch das vorstehend beschriebene Verhalten des Körpers ihre Lösung. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$	Gefunden
C ₁₂ 67.28	67.23 pCt.
H ₁₀ 4.67	4.84 >
N ₂ 13.08	13.25 >
O ₂ 14.97	— >
100.00	

Aethylierung des Para-Benzolazoresorcins.

Zur Aethylierung wurde der von den Disazoverbindungen befreite, aber noch nicht durch das Kalisalz gereinigte Farbstoff verwendet. 100 g Benzolazoresorcine wurden mit 107.5 g Jodäthyl und 52.3 g Kalihydrat bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct besteht aus einem Gemenge von wenig noch unverändertem Farbstoff, dem Mono- und Diäthyläther desselben, sowie aus kleinen Mengen der Aether des isomeren Ortho-Benzolazoresorcins.

Para-Benzolazomonoäthylresorcine, $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_2(OH)(OC_2H_5)$.

Zur Reingewinnung des Monoäthyläthers saugt man die sich beim Erkalten des Reactionsgemisches reichlich ausscheidenden Krystalle ab, wäscht das Jodkalium mit Wasser aus und krystallisirt zwei bis dreimal aus Alkohol, in welchem sie in der Kälte schwer löslich sind, um. Auf diese Weise erhält man den Körper in prachtvoll glänzenden, derben, dem Alizarin ähnlichen Krystallen, welche bei 87° schmelzen, leicht löslich sind in heissem, schwer in kaltem Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_2(OH)(OC_2H_5)$		
C ₁₄	69.42	69.39 pCt.
H ₁₄	5.78	6.11 "
N ₂	11.57	12.05 "
O ₂	13.23	-- "
	100.00	

Die Farbe der Substanz ist roth, aber mit entschieden gelber Nüance. Sie ist im Gegensatz zu dem ursprünglichen Farbstoff nur sehr schwer löslich in wässrigem Alkali, fast gar nicht in concentrirtem und lässt sich dieser Lösung fast vollständig durch Schütteln derselben mit Aether wieder entziehen. Es ist daher ausserordentlich schwierig, dieselbe von dem gleichzeitig gebildeten Diäthyläther durch Schütteln der ätherischen Lösung des Gemisches mit verdünntem Alkali abzutrennen. Auch durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig kann der Diäthyläther nur unter grossen Verlusten rein gewonnen werden.

Para-Benzolazodiäthylresorcine, $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_3(OC_2H_5)_2$.

Die eben beschriebene Schwierigkeit bei der Reingewinnung dieses Körpers kann mit Leichtigkeit dadurch umgangen werden, dass man das Product der ersten Aethylierung noch einmal derselben Operation unterwirft. Man erhält so ein fast reines Diäthylproduct, welches sich beim Erkalten des Reactionsgemisches in Krystallen ausscheidet

und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol völlig rein erhalten wird, während eine kleine Menge des gleichzeitig entstandenen Diäthyläthers des isomeren Farbstoffes in den Mutterlaugen zurückbleibt. Die Verbindung krystallisirt in gelbrothen Nadeln, deren Farbe noch mehr zum Gelb hinneigt, als die des Monoäthyläthers. Mit der Zahl der eintretenden Aethylgruppen nimmt die Färbekraft ab.

Der Körper schmilzt bei 70.5° , ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Wasser und wässrigem Alkali. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3(OC_2H_5)_2$		Gefunden
C ₁₆	71.11	70.86 pCt.
H ₁₈	6.66	6.72 >
N ₂	10.37	10.60 >
O ₂	11.86	--- >
100.00		

Es ist bereits erwähnt worden, dass unter den Producten der Aethylierung des nur oberflächlich gereinigten Benzolazoresoreins sich noch die Aethylderivate eines Isomeren desselben vorgefunden haben. Um den Zusammenhang dieser Abhandlung nicht zu stören, haben wir es für zweckmässiger gehalten, die Ergebnisse des Studiums dieser Körper und ihrer Derivate in einer zweiten Arbeit niederzulegen.

Reduction des Para-Benzoluzodiäthylresoreins.

Amidodiäthylresorein, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH_2$.

Der reine Diäthyläther (10 g) wurde in wenig heissem Alkohol gelöst und in eine auf dem Wasserbade erhitzte Lösung von 16.6 g Zinnchlorür in überschüssiger concentrirter Salzsäure vorsichtig einfließen gelassen. Es tritt augenblicklich Entfärbung der Farbstofflösung ein. Die wasserklare Flüssigkeit wird zur Verjagung des Alkohols und des Ueberschusses von Salzsäure eingedampft. Das Gemisch der Zinndoppelsalze von Anilin und Amidodiäthylresorein, welche nicht von einander getrennt werden konnten, wird in viel Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Während das Zinndoppelsalz des Amidodiäthylresoreins durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert wird, ist die Lösung des Chlorhydrats äusserst leicht oxydirbar. Es erwies sich daher als zweckmässig, die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung der Chlorhydrate des Anilins und der neuen Base entweder sogleich mit kohlensaurem Natron zu fällen und das Basengemisch mit Aether auszuschütteln oder die Flüssigkeit zunächst im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom auf ein kleineres Volumen einzudampfen. Man suspendirt darauf den farblosen öligen Rückstand, welcher nach der Vertreibung des Aethers hinterbleibt, in Wasser und treibt das bei weitem flüchtigere Anilin im

Wasserdampfströme ab, indem man die Operation so lange fortsetzt, bis das Destillat mit Chlorkalklösung nicht mehr eine violette, sondern nur noch eine hell rosenrothe Färbung annimmt. Man nimmt dann das zurückgebliebene, nur wenig braun gefärbte Oel neuerdings mit Aether auf und erhält nach der Vertreibung desselben die Base in fast reinem Zustande. Da sich dieselbe indess bald unter Braunfärbung zersetzt, so übergiesst man das Oel mit concentrirter Salzsäure, worauf die ganze Masse zu schönen farblosen Krystallen des Chlorhydrats, die in Wasser äussert leicht löslich sind, erstarrt. Das trockene Salz lässt sich beliebig lange aufbewahren. Durch die grosse Löslichkeit einerseits und die Zersetzlichkeit der wässerigen Lösung andererseits sind bei dem beschriebenen Verfahren immerhin erhebliche Verluste bedingt. Man verfuhr daher auch so, dass die ätherische Lösung der Base vorsichtig mit Kali getrocknet und dann mit Salzsäuregas gefällt wurde. Man erhält nach beiden Methoden gleich zusammengesetzte Chloride, welche aber auffallender Weise in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten Abweichungen von einander zeigen. Das aus Aether gefällte Salz erweist sich nämlich als in mancher Beziehung unbeständiger. Es oxydirt sich viel leichter an feuchter Luft, seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid augenblicklich tief blau gefärbt. Silbernitratlösung wird sogleich unter Spiegelbildung reducirt. Alles dieses gilt zwar auch von der zweiten Modification, jedoch in weit geringerem Maasse. Der Hauptunterschied aber ist, dass die aus Aether erhaltene Modification mit Platinchlorid nur eine tief braunschwarze Färbung erzeugt, während die andere ein schönes Platindoppelsalz liefert. Beim Uebergiessen der freien Base mit Salzsäure erhält man gewöhnlich ein Gemisch beider Modificationen. Sehr rein kann man die beständigere derselben durch Eindampfen der wässerigen Lösung im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom auf ein geringes Volumen oder durch Umkrystallisation aus wenig mässig verdünnter, heisser Salzsäure gewinnen. Man erhält so schöne, derbe, farblose, metallglänzende Nadeln, während die andere Form immer nur als graues krystallinisches Pulver erhalten werden konnte. Beide Modificationen lassen sich durch veränderte Krystallisationsbedingungen leicht in einander überführen. Löst man die beständigere Form in wenig concentrirter Salzsäure und kühlt schnell ab, so scheidet sich das graue Pulver der zweiten, leichter veränderlichen aus. Beide Formen schmelzen bei 198°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6H_2(OC_2H_5)_2NH_2 \cdot HCl$	α -Verbdg.	β -Verbdg.
Cl	16.32	16.23	16.15 pCt.
N	6.43	6.68	—

Das Platindoppelsalz der α -Verbindung bildet grüngelbe Nadeln, welche bei 169.5° schmelzen und, dem Lichte ausgesetzt, sich schnell

rein gelb färben. Die Substanz krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden	
für $(C_{10}H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$			
Pt	24.41	24.36	24.24 pCt.
H ₂ O	4.43	4.30	—

Die wasserfreie, bei 100° getrocknete Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.54	25.51 pCt.

Die über die beiden Modificationen der Chlorhydrate mitgetheilten Beobachtungen stehen in der chemischen Litteratur nicht vereinzelt da. Ein ganz analoges Verhalten haben R. Nietzki und O. N. Witt¹⁾ bei dem Chlorhydrat des Ortho-Diamidodiphenylamins beobachtet. Auch hier giebt dieselbe Base (je nach der Darstellung) zwei gleich zusammengesetzte salzsaure Salze, von denen das eine leichter oxydirbar ist, als das andere, das eine die Platinverbindung liefert, während die Lösung des anderen durch dies Reagens nur eine rothe Farbe annimmt.

Zur Isolirung der freien Base wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Durch Abkühlen in Eis erhält man dann nach einiger Zeit den weissen Niederschlag in schönen, breiten, farblosen Krystallnadeln, welche bei 32° schmelzen. Man saugt schnell ab und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser. Die Krystalle färben sich an der Luft schnell dunkelbraun. Der Siedepunkt der Verbindung wurde bei 250 bis 252° gefunden. Die Analyse lieferte die folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_8H_3(O C_2H_5)_2NH_2$	Gefunden
C ₁₀	66.29	66.24 pCt.
H ₁₅	8.28	8.55 >
N	7.73	8.22 >
O ₂	17.70	— >
	100.00	

Die Salze des Amidodiäthylresorcins mit Mineralsäuren, sowie mit Oxalsäure und Weinsäure sind sämmtlich in Wasser ausserordentlich leicht löslich, und ihre Lösung leicht oxydirbar. Aus diesem Grunde konnte auch das schwefelsaure Salz, welches in ganz feinen seidenglänzenden Nadeln anschießt, nicht analysenrein erhalten werden.

Die Base wurde näher characterisirt durch die Darstellung einiger Derivate.

Bibromamidodiäthylresorcins, $C_8HBr_2(OC_2H_5)_2NH_2$, entsteht beim Zusammenbringen einer Lösung von Brom in Eisessig mit einer eben solchen Lösung des Chlorhydrats der Base bei ge-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1403.

wöhnlicher Temperatur. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in schwach bräunlich gefärbten, glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche bei 112° schmelzen. Die Verbindung ist gegen schwache Oxydationsmittel, z. B. gegen Eisenchlorid, völlig unempfindlich. Alkoholische Kalilauge greift sie nicht an; mit Säuren bildet sie schön krystallisirende Salze, von denen das salzsaure Salz in Wasser schwer löslich ist. Durch Natriumbichromat und Schwefelsäure wird sie zum einem in gelben Nadeln krystallisirenden Chinon oxydirt. Salpetrige Säure verwandelt ihre Salze in die Diazoverbindung, welche mit Resorcin und Alkali eine tief carminroth gefärbte Lösung giebt, aus der Säuren einen Azofarbstoff fällen. Platinechlorid giebt ein schönes Doppelsalz.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3Br_2(OC_2H_5)_2NH_2$	Gefunden
Br 47.19	46.93 pCt.

Acetylamidodiäthylresorcin, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH(C_2H_3O)$,

entsteht durch gelindes Erwärmen des Chlorhydrates mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Füllen mit Wasser. Es bildet asbestartige ausserordentlich beständige Nadeln, die aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden können. Schwache Oxydationsmittel, sowie salpetrige Säure in Eisessiglösung greifen die Substanz nicht an. Der Körper schmilzt bei 120.5°.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH(C_2H_3O)$	Gefunden
C ₁₂	64.57	64.20 pCt.
H ₁₇	7.62	7.71 „
N	6.27	6.55 „
O ₃	21.54	— „
	100.00	

Benzoylamidodiäthylresorcin, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH(COC_6H_5)$.

wird erhalten durch Erwärmen des Chlorhydrats mit überschüssigem Benzoylchlorid. Man verjagt das Benzoylchlorid mit Wasserdämpfen, wäscht das zurückbleibende dickflüssige Product mit verdünntem Alkali, löst in wenig Alkohol, giesst von dem schwerlöslichen krystallinischen Rückstande ab und erhält so beim Erkalten lange weisse, glanzlose Nadeln, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt der wohlcharacterisirten, beständigen Substanz liegt bei 113.5°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{17}H_{19}(OC_2H_5)_2NH(COC_6H_5)$		
C ₁₇	71.57	71.56 pCt.
H ₁₉	6.66	6.86 »
N	4.91	5.28 »
O ₃	16.86	— »
	100.00	

Der in Alkohol schwerlösliche Rückstand wurde aus viel Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisirt und in kleinen glänzenden prismatischen Krystallen erhalten. Er ist wahrscheinlich das Dibenzoylproduct der Base. Der Schmelzpunkt wurde bei 171° gefunden.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
für $C_{21}H_{23}(OC_2H_5)_2N(COC_6H_5)_2$			
C ₂₁	74.03	73.51	73.68 pCt.
H ₂₃	5.91	6.67	6.67 »
N	3.79	—	— »
O ₄	16.47	—	— »
	100.00		

Der erste Plan dieser Arbeit zielte nun darauf hinaus, in der vorbeschriebenen Base mittelst der Griess'schen Reaction die Amidogruppe durch ein Hydroxyl zu ersetzen. Es hat sich hierbei aber dieselbe Schwierigkeit gezeigt, welche bereits einer Reihe von Forschern bei den Versuchen, Amidogruppen durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, theils beim Arbeiten mit Diaminen, theils mit Amidophenolen und deren Aethern begegnet ist. Es gelang uns zwar, die Diazoverbindung in reinem Zustande zu isoliren, allein die Zersetzung derselben mit Wasser verläuft anders wie beim Diazobenzol; das Diäthoxyhydrochinon konnte aus den Zersetzungsproducten nicht isolirt werden. Die diesbezüglichen Versuche sind im Zusammenhang in der folgenden Arbeit beschrieben worden.

Dagegen lehrte die nähere Untersuchung der Oxydationsproducte der Base einen anderen Weg zur Darstellung der Aether des Oxyhydrochinons kennen.

Es wurde schon kurz erwähnt, dass die wässerige Lösung des salzsauren Amidodiäthylresorcins sich äusserst leicht oxydirt. Schon an der Luft bläut sie sich rasch. Versetzt man die Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht sofort eine tiefblaue Färbung, welche nach einiger Zeit verschwindet, indem ein violettbrauner Niederschlag entsteht, der sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk kleiner, glänzender Nadeln ausweist. Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers verfährt man am besten so, dass man die Lösung von je 5 g des Chlorhydrates der Base in ca. 2 L. Wasser mit einer verdünnten

Eisenchloridlösung (12 g $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{ aq}$) versetzt. Nach etwa einer Stunde ist der fein krystallinische Niederschlag abgesetzt. Je concentrirter die Lösungen angewandt wurden, je mehr schwarze, nicht-krystallinische Nebenproducte setzten sich ab. Der Körper ist leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig zu reinigen und bildet dann dunkelstahlblaue, lange, glänzende Nadeln, welche bei 170° schmelzen und zum Theil unzersetzt sublimiren. Er löst sich schwer in Aether, leicht in heissem Alkohol und Eisessig mit tiefblauer Farbe, woraus er sich beim Erkalten fast vollständig wieder abscheidet. In Wasser, wässerigen Alkalien und Säuren ist die Substanz vollkommen unlöslich; von den letzteren wird sie bei längerem Kochen zerstört. Reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zinnchlorür und Salzsäure entfärben die alkoholische Lösung des Farbkörpers schnell unter Abscheidung weisser Krystallnadelchen, die sich an der Luft sogleich wieder blau färben. Die Analyse der schwer verbrennlichen Verbindung ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ stimmen.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	Gefunden	
C_{13}	65.25	65.02	65.15 pCt.
H_{21}	6.34	6.61	6.52 „
N	4.22	4.42	4.49 „
O_2	24.19	—	— „
	100.00		

Versucht man sich eine Vorstellung von der Reaction zu machen, welcher dieser Körper seine Entstehung verdankt, so findet man zunächst, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung, wie sie die Analyse anzeigt, sich bilden muss, wenn zwei Moleküle Amidodiäthylresorcin unter Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff und unter Abspaltung von einem Molekül Ammoniak und einem Molekül Aethylalkohol sich vereinigen nach der Gleichung:



Die Hypothese, dass der Vorgang sich so vollzieht, wird gestützt durch die Thatsache, dass sich aus den Mutterlaugen des Farbkörpers durch eine, bei den grossen Flüssigkeitsmengen allerdings mühsame fractionirte Destillation reiner Aethylalkohol isoliren lässt und dass dieselben nach dem Eindampfen und Uebersättigen mit Aetznatron reichliche Mengen von Ammoniak entwickeln. Der Vorgang wird klarer durch die Erwägung, dass zunächst ein Molekül Amidodiäthylresorcin oxydirt werden wird, wobei unter Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff und Abspaltung von Ammoniak und Aethylalkohol ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$ entstehen muss. Das ist die Zusammensetzung eines Oxäthylchinons, dessen Bildung, da der Aether eines Paraamidoresorcins vorliegt, nichts Ueberraschendes

hat. Die Chinone vereinigen sich nun, wie in einer ganzen Reihe von Untersuchungen gezeigt worden ist¹⁾, in glatter Reaction mit Ammoniak und Amidobasen unter Bildung von Körpern, welche mit dem oben beschriebenen grosse Aehnlichkeit besitzen. Es bleiben dabei, wie aus den neueren der angeführten Arbeiten hervorgeht, die Chinonsauerstoffatome völlig intact, während ein oder mehrere Reste der Amidobase ebensoviele Wasserstoffatome des Benzolringes substituiren. Diese meist gefärbten und, falls die Amidoreste keine freien Hydroxylgruppen enthalten, neutralen Verbindungen besitzen die Fähigkeit durch Reduction unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in ungefärbte Körper überzugehen, die meist schon an der Luft durch Oxydation den ursprünglichen Farbkörper zurückliefern.

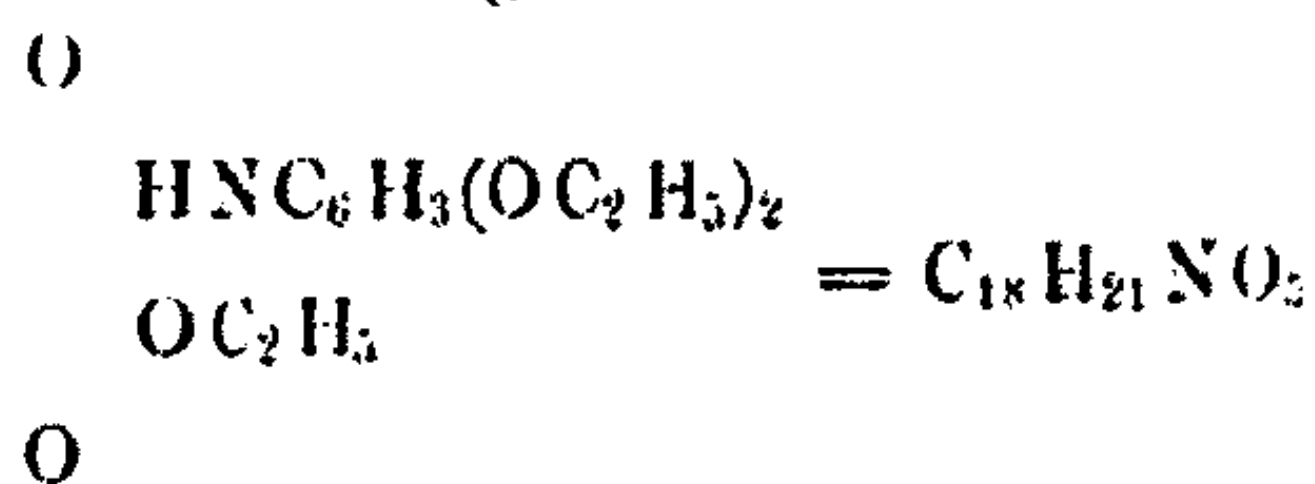
Die erwähnten Reactionen wurden von den verschiedenen Forschern auf verschiedene Weise ausgeführt, theils durch Einwirkung des Chinons in alkoholischer Lösung, theils in Eisessiglösung auf die Base, theils -- wie namentlich beim Paraamidophenol -- unter Anwendung einer schwach sauren wässerigen Lösung des Salzes der Base. Unter Einhaltung der letzteren Bedingungen erhielten Zincke und Hedebrand²⁾ aus Paraamidophenol durch Condensation mit Benzochinon die Verbindung $C_6H_2[NHC_6H_4(OH)]_2O_2$ ³⁾. Wenn bei der von uns ausgeführten Oxydation des Amidodiäthylresorcins zuerst ein Oxäthylchinon entstand, so waren die Bedingungen, unter denen die genannten Forscher arbeiteten, gegeben und der Vereinigung eines Moleküls des Chinons mit einem Molekül noch intacter Base stand nichts im Wege. Der oben beschriebene, bei 140° schmelzende Körper zeigt in der That alle Eigenschaften, welche von einer solchen Verbindung zu erwarten waren. Wir erinnern nur an die charakteristische, stahlblaue Färbung der Krystalle, die Löslichkeit derselben in concentrirter Schwefelsäure mit tief blauer Farbe, die Schwerlöslichkeit in Alkohol, Aether, Eisessig, die Schwerverbrennlichkeit, die Fähigkeit zum Theil unzersetzt zu

¹⁾ Woskresenski, Journ. für prakt. Chem. 34, 251. -- Hesse, Ann. Chem. Pharm. 114, 306. -- A. W. Hofmann, Compt. rend. 56, 1143, Jahresber. f. Chem. 1863, 415. -- Wiechhaus, Diese Berichte V, 851. -- Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 13. -- Carstanjen, Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 50. -- Schultz, Diese Berichte X, 1792. -- Anschütz und Schultz, Ann. Chem. Pharm. 196, 51. -- Zincke (Plimpton, Hof. Wülffing, Breuer), Diese Berichte XI, 1998; XII, 1641; XIV, 92. -- Knapp und Schultz, Ann. Chem. Pharm. 210, 173. -- Baltzer, Diese Berichte XIV, 1899. -- Liebermann und Jacobson, Ann. Chem. Pharm. 211, 75. -- Zincke und Hedebrand, Diese Berichte XVI, 1555; Ann. Chem. Pharm. 226, 60. -- Zincke, Diese Berichte XVIII, 786; XIX, 2493.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 70.

³⁾ I. c. ist, wie wir glauben, irrtümlich die Formel $C_6H_2[NH_2C_6H_3(OH)]_2O_2$ abgedruckt.

sublimiren, die Reducirbarkeit und die leichte Oxydirbarkeit des Reactionsproductes. Dazu kommt, dass sich die Substanz nach der von Baltzer¹⁾ auf das α -Naphthochinonanilid angewandten Methode durch Kochen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure leicht zersetzt in Amidodiäthylresorcin und eine in Alkali leicht lösliche Materie, welche ein monoäthylirtes Tetraoxybenzol sein müsste, deren Untersuchung aber noch nicht abgeschlossen ist. Es sind dies alle Eigenschaften, welche dieser Körperklasse zukommen, so dass kein Zweifel übrig bleibt, dass eine Verbindung von Amidodiäthylresorcin mit Aethoxychinon vorliegt, welche die folgende Constitution besitzt:



Nach der Erklärung der Entstehung dieses Körpers haben wir es also mit zwei aufeinander folgenden Processen zu thun, erstens mit der Oxydation der Base und zweitens mit der Vereinigung des gebildeten Oxydationsproductes mit dem überschüssigen Amidokörper. Das erste Oxydationsproduct ist aber der Aethyläther des Oxychinons, aus welchem voraussichtlich leicht die gesuchten Aether des Oxyhydrochinons gewonnen werden mussten. Es war daher vor Allem zu versuchen, ob durch veränderte Oxydationsbedingungen nicht die Gesamtmenge der Base in das Chinon übergeführt werden könne.

Zur Darstellung von Chinon aus Anilin empfiehlt R. Nietzki²⁾ neuerdings die Oxydation so vorzunehmen, dass zu der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure unter guter Kühlung eine concentrirte Lösung von Natriumbichromat allmählich zugegeben wird. Da sich hierbei gleichzeitig Chinhydrin und Hydrochinon neben harzigen Producten bilden, so ist es nach demselben Forscher zweckmässig, das Ganze mit schwefliger Säure zu reduciren, das Hydrochinon der Flüssigkeit mit Aether zu entziehen, und dieses dann wieder mit Chromsäuremischung zu Chinon zu oxydiren.

Nach diesem Verfahren gelang die Darstellung des Aethoxychinons aus Amidodiäthylresorcin nicht. Die Flüssigkeit färbt sich sofort blau und scheidet bei weiterem Zusatz harzige Massen aus, aus welchen kein Chinon oder Hydrochinon isolirt werden konnte. Dagegen liefert eine kleine Modification des Nietzki'schen Verfahrens ein sehr gutes Resultat. Lässt man nämlich unter Anwendung der von Nietzki³⁾ für die Benzochinondarstellung empfohlenen Mengen

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1839.

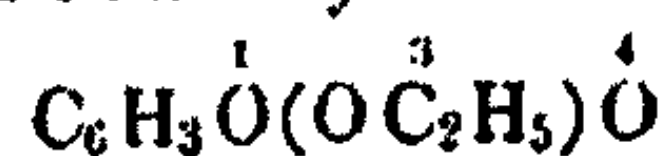
²⁾ Diese Berichte XLX, 1467.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1467.

von Bichromat und Schwefelsäure eine Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Salzes des Amidodiäthylresorcins in die verdünnte (ca. 100 ccm Wasser auf 1 g Base) Chromsäuremischung unter Kühlung (die Oxydationen wurden immer zwischen 10—20° C ausgeführt) und beständigem Umschwenken der Mischung tropfenweise einfließen, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche nur kaum nennenswerthe Mengen von Harz enthält und der das gebildete Aethoxychinon leicht mit Aether entzogen werden kann. Dasselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers in schönen gelben Nadeln, in fast reinem Zustande und in nahezu quantitativer Ausbeute.

Vielleicht lässt sich diese Abänderung des Nietzki'schen Verfahrens auch zur Darstellung von Benzochinon aus Anilin mit Vortheil verwerthen.

Aethoxychinon,



Das nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Aethoxychinon wurde zur völligen Reinigung bei etwa 60—70° der Sublimation unterworfen. Man erhält so lange, gelbe, glänzende Nadeln, welche den Krystallen des Benzochinons sehr ähnlich sehen und bei 117° schmelzen. Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$	Gefunden	
C ₆ 63.15	62.41	63.30 pCt.
H ₃ 5.26	5.54	5.79 »
O ₂ 31.59	—	—
100.00		

Der Körper besitzt nicht mehr den unangenehmen, stechenden Geruch des Benzochinons und unterscheidet sich in dieser Beziehung auch von dem von Mühlhäuser ¹⁾ aus dem Anisidin durch Oxydation gewonnenen, für Methoxychinon gehaltenen Chinon. Die Substanz riecht schwach aromatisch aber immerhin noch chinonartig. Sie löst sich mässig in warmem Wasser, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, erleidet beim Kochen aber gleichzeitig Zersetzung. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether und können wie das Benzochinon aus Ligroin umkrystallisirt werden. Bringt man eine Spur des Körpers in Wasser oder Alkohol mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung des Chlorhydrats des Amidodiäthylresorcins zusammen, so erhält man, namentlich beim Erwärmen die charakteristische Blaufärbung, welche die Bildung des oben beschriebenen Condensationsproductes anzeigt. Andererseits liefert auch dieses, in Eisessig gelöst und zu der oben beschriebenen Chromsäuremischung getropft, das Aethoxychinon, wenn auch nicht so

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 251.

glatt, wie die Base. Sollte noch ein Zweifel gewesen sein hinsichtlich der Stellung der Amidogruppe in dem Amidodiäthylresorcin, so würde die Thatsache, dass so leicht ein Chinon daraus erhalten wird, denselben beseitigen, da bis jetzt Chinone mit ähnlichen Eigenschaften wie das Benzochinon nur aus Paraverbindungen dargestellt worden sind.

Aethoxyhydrochinon, $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)(OH)$.

Sättigt man die wässrige Lösung des Aethoxychinons mit schwefliger Säure und schüttelt mit Aether aus, so bleibt beim Abdunsten des letzteren ein öliger, rasch erstarrender Rückstand. Der Körper kann leicht aus Benzol oder auch aus wenig Wasser, welches etwas schweflige Säure enthält, umkrystallisirt werden. Er bildet im reinen Zustande derbe, fast farblose Prismen, welche bei 112.5° schmelzen. Beim Erhitzen sublimirt die Substanz nicht eben leicht in feinen Blättchen, deren Schmelzpunkt aber stets niedriger und nicht constant gefunden wurde. Die Analyse zeigt, dass der Monoäthyläther des Oxyhydrochinons vorliegt:

Ber. für $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)OH$	Gefunden
C ₈ 62.33	62.15 pCt.
H ₁₀ 6.49	6.72 „
O ₃ 31.18	—
100.00	

Der Körper zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften des Hydrochinons. Die Krystalle lösen sich leicht in wässrigem Alkali, in Wasser, Alkohol, Aether, nur mässig in Benzol. Die wässrige Lösung mit wenig Eisenchlorid versetzt, giebt eine dunkelbraune Färbung, welche auf Zusatz von mehr Eisensalz in eine hellgelbe umschlägt und dann an Aether reines Aethoxychinon abgiebt. Silbernitrat wird schon in der Kälte schnell reducirt, Ammoniak, sowie Sodalösung färben die Flüssigkeit grün und nach einiger Zeit braun. Eisenoxydsalz ruft keine Veränderung hervor.

Triäthoxyhydrochinon, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$ (1. 3. 4).

Das Aethoxyhydrochinon lässt sich durch Aethylirung leicht in einen neutralen Körper überführen. 1 Theil der Substanz wurde mit 0.72 Theilen Kalihydrat und 2.02 Theilen C_2H_5J bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler gekocht. Aether nimmt nach dem Verjagen des Alkohols und nach dem Zusatz von etwas verdünntem Alkali eine neutrale Substanz auf, welche beim Abdunsten des Aethers als farbloses Oel zurückbleibt. Mit Eis gekühlt wurde dasselbe rasch fest. Man erhält den Körper nach dem Pressen zwischen kaltem Fliesspapier, Lösen in Alkohol und Füllen mit Eiswasser leicht rein

in langen, weissen, glänzenden Nadeln, welche genau bei 34° schmelzen. Die Analyse zeigt, dass der Triäthyläther eines Trioxybenzols vorliegt:

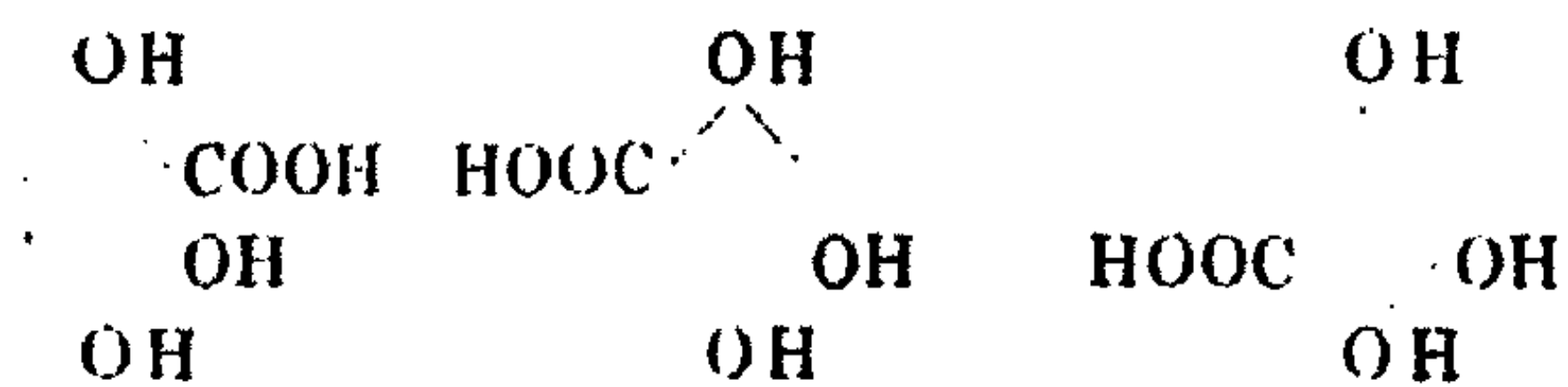
	Berechnet für $C_6H_3(O C_2H_5)_3$ (1. 3. 4)	Gefunden
C ₁₂	68.57	68.53 pCt.
H ₁₅	8.57	9.13 "
O ₃	22.86	— "
	100.00	

Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether und können leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden.

Somit ist denn auch der dritte und letzte Triäthyläther eines Trioxybenzols, welcher unseren jetzt herrschenden Theorien nach möglich ist, nämlich der dem Oxyhydrochinon entsprechende gewonnen worden, und der aus diesen Theorien gefolgerte Schluss, dass derselbe mit dem aus dem Aesculetin gewonnenen neutralen Triäthoxybenzol, welches verschieden war von dem Triäthylphloroglucin und dem Triäthylpyrogallol, identisch sein müsse, hat sich vollkommen bestätigt. Wir waren in der Lage beide neben einander vergleichen und so die Identität mit Sicherheit feststellen zu können.

Das Aesculetin ist also in der That ein Derivat des Oxyhydrochinons und seine Constitution somit bis auf die Stellung, an welcher der Acrylsäurerest in den Benzolring eingreift, vollständig aufgeklärt.

Aber auch hinsichtlich dieser letzten Frage dürfte man nun bald Aufschluss erhalten können. Vom Oxyhydrochinon lassen sich drei Monocarbonsäuren ableiten, welchen die Formeln:



zukommen.

Der Triäthyläther einer derselben ist aus dem Aesculetin durch Oxydation der Triäthyläsculetinsäure erhalten worden. Wir werden versuchen, eine oder mehrere dieser Säuren auf synthetischem Wege darzustellen und zwar aus einem Material, welches über die Stellung der Hydroxylgruppen keinen Zweifel lässt. Geeignet dazu erscheint z. B. die β -Resorcylsäure, aus welcher man auf demselben Wege wie wir aus dem Resorcin zu dem Triäthyläther des Oxyhydrochinons gelangt sind, eine Triäthoxychinoncarbonsäure wird darstellen können. In der That haben vorläufige Versuche gezeigt, dass sich diese Resorcincarbonsäure mit Leichtigkeit in eine Benzolazoverbindung überführen lässt, in einen rothen Farbstoff, der

leicht reducirt und äthylirt werden kann, und über dessen Abbau wir demnächst berichten werden.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Ergebnisse lassen erkennen, dass man vom Resorcin mit Hilfe von Diazobenzol leicht zu Derivaten des Oxyhydrochinons gelangen kann. Es liegt somit natürlich nahe, das Trioxyphenol selbst auf dem analogen Wege zu isoliren. Derartige Versuche sind im Gange, wenn auch noch nicht abgeschlossen. Man kann dabei ausgehen von dem eben beschriebenen Aethoxyhydrochinon, aus welchem nach den bekannten Methoden die Aethylgruppe abgespalten werden muss, oder von einem Monoäthylbenzolazoresorcin, welches die Oxäthylgruppe zur Azogruppe in der Parastellung enthält, oder endlich vom Benzolazoresorcin selbst, indem man die bezeichneten Körper demselben Verfahren, welches vorstehend für den Abbau der Diäthylverbindung beschrieben worden ist, unterwirft. Zunächst wurde das oben näher charakterisirte Benzolazononoäthylresorcin reducirt und daraus ein

Monoäthylamidoresorcin. $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)NH_2$,

erhalten. Man erhält die Verbindung in analoger Weise wie das Diäthylderivat durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Versetzen des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Filtrats mit pulverigem kohlensaurem Natron. Dabei füllt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit mit einer reichlichen Menge schöner farbloser breiter Nadeln, die sich schnell zu Boden setzen, abfiltrirt, in schwefelwasserstoffhaltiger verdünnter Salzsäure gelöst und wieder mit einer Sodalösung ausgefällt werden. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren in dieser Weise ist die ausserordentlich luftempfindliche Substanz vollkommen rein. Man wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus und trocknet in gelinder Wärme an einem vor Luftzug geschützten Orte. In trockenem Zustande sind die Krystalle nur schwach bräunlich gefärbt und lassen sich beliebig lange aufbewahren.

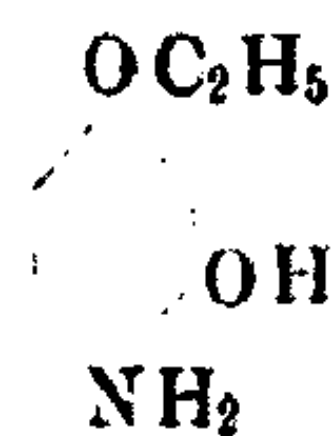
Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
	für $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)NH_2$	
C ₈	62.74	62.37 pCt.
H ₁₁	7.81	7.29 „
N	9.15	9.39 „
O ₂	20.30	— „
	100.00	

Die Substanz schmilzt glatt bei 148°, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und wird leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. Mit Säuren bildet sie schön krystallisirende, in Wasser

sehr leicht lösliche Salze. Die Lösungen dieser letzteren färben sich an der Luft schnell violettroth unter Bildung eines Farbkörpers, der aus viel heissem Alkohol in rothen Nadelchen krystallisirt, bei 257° schmilzt und sich in Säuren mit violettrother Farbe löst. Ob dieser Körper ein Chinonanilid oder eine complicirter zusammengesetzte Verbindung darstellt, soll erst die weitere Untersuchung ergeben. Die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes der Base giebt mit Platinchlorid kein Platindoppelsalz, sondern nur eine tief dunkelbraune Färbung; Eisenchlorid wirkt in derselben Weise ein.

Die Oxydation der Base mit einer Mischung von Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure scheint ein anderes Chinon zu liefern als das Amidodiäthylresorcin. Wir erhielten nach dem oben für dieses beschriebenen Verfahren bis jetzt nur Spuren desselben. Daraus könnte man schliessen, dass dem monoäthylirten Amidoresorcin die Constitution



zukommt, und dass aus ihm das bei der Oxydation leicht veränderliche Oxychinon gebildet wird. Wir hoffen bei geeigneter Abänderung der Oxydationsbedingungen dasselbe in besserer Ausbeute rein darstellen zu können und beabsichtigen auch das Para-Amidoresorcin selbst in Bezug auf sein Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln zu untersuchen.

Wir bemerken noch, dass wir Herrn Dr. K. Albrecht für vielfache freundliche Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit besten Dank schulden.

240. W. Pukall: Zur Kenntniss der Griess'schen Reaction in ihrer Anwendung auf Amidophenole und über einige Derivate des Orthobenzolazoresorcins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März 1887 von Hrn. W. Will.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist bereits darauf hingewiesen worden, dass die Darstellung und das Studium des aus dem *p*-Benzolazodiäthylresorcin erhaltenen Amidodiäthylresorcins zu dem Zwecke unternommen wurde, um durch Ersetzung der Amidogruppe in demselben durch einen Wasserrest zu einem Diäthylderivat des Oxyhydro-

chinons zu gelangen. Von den beiden Wegen, die zu diesem Ziele führen konnten, versagte der durch die Diazoverbindung hindurchführende vollständig.

Wie die Untersuchungen von A. W. Hofmann¹⁾, Hollemann²⁾, Henry³⁾, Ladenburg⁴⁾, Griess und Caro⁵⁾, Rudolph⁶⁾ u. a. an verschiedenen Diaminen gezeigt haben, wirkt die salpetrige Säure auf Amidverbindungen nicht immer in dem Sinne, dass mit Wasser in die entsprechenden Phenole umsetzbare Diazoverbindungen, sondern andere, beständige, stickstoffhaltige Producte entstehen. Nach Ladenburg⁷⁾ und Nietzki⁸⁾ ist die Einwirkung des genannten Agens auf die Diamine der Ortho- und Metareihe insofern charakteristisch, als bei den ersteren immer nur je ein Molekül in Reaction tritt unter Bildung von Verbindungen, die Griess⁹⁾ unter dem Namen Azimidoverbindungen zusammenfasst, während bei den letzteren stets je zwei Moleküle zu Körpern, welche dem Phenylenbraun analog constituirt sind, zusammentreten. Die Paradiamine hingegen lassen sich nach Nietzki¹⁰⁾ analog den Monaminen in Diazoverbindungen verwandeln. Nach einem etwas modificirten Verfahren gelingt es indess auch, wie Griess¹¹⁾ gezeigt hat, die Metadiamine in Diazoverbindungen überzuführen.

Es sind indess auch Fälle bekannt geworden, wo die Griess'sche Reaction auf substituirte Monamine, namentlich aber auf Mono- und Diamidophenole resp. deren Aether angewandt, nicht in dem erwarteten Sinne verlief; wenigstens konnte aus dem Reactionsproduct durch Kochen mit Wasser das entsprechende Phenol nicht gewonnen werden. So erhielt Wroblewski¹²⁾ aus einigen substituirten Diazotoluolen beim Kochen mit Wasser keine Oxytoluole, sondern substituirte Kohlenwasserstoffe, Liebermann¹³⁾ beobachtete nach dem Kochen des Productes der Einwirkung der salpetrigen Säure auf β -Amidonaphtol nur eine harzige Masse, Post¹⁴⁾ konnte bei derselben Reaction

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 249.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1865, 557.

³⁾ Diese Berichte V, 200.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 1209; IX, 219.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 278.

⁶⁾ Diese Berichte XII, 1296.

⁷⁾ Diese Berichte IX, 219.

⁸⁾ Diese Berichte XII, 2237.

⁹⁾ Diese Berichte XV, 1878.

¹⁰⁾ l. c.

¹¹⁾ Diese Berichte XIX, 317.

¹²⁾ Diese Berichte VII, 1061.

¹³⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 235.

¹⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 68.

mit *o-p*-Diamidophenol lediglich eine vollständige Zersetzung des letzteren constatiren. Nietzki¹⁾ gelang es weder von dem Tetraoxäthylamidodiphenyl noch von einem Diamidodiäthylhydrochinon zu den entsprechenden Phenolen zu gelangen. Endlich bemühten sich Mühlhäuser²⁾, Magatti³⁾, Baessler⁴⁾ vergebens die Amidogruppe im Amidodimethylhydrochinon durch einen Wasserrest zu ersetzen. Auch führten die Versuche des Letzteren mit dem Tetramethoxydiamidodiphenyl ebensowenig zu dem gewünschten Resultat, als die neuerdings von Nietzki und Preusser⁵⁾ mit einem Diamidhydrochinon angestellten.

Da viele der genannten Forscher es verschmäht haben, ihre bei dem Diazotirungs- und dem darauf folgenden Zersetzungsprocess mit Wasser gemachten Beobachtungen mitzuthellen, und es nicht uninteressant schien, den Ursachen des Versagens einer so wichtigen und allgemein anwendbaren Reaction nachzuforschen, so habe ich, auf die Veranlassung des Hrn. Dr. W. Will hin, die Erscheinungen bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das *p*- und *o*-Amidodiäthylresorcin, das Reactionsproduct und die Zersetzungsproducte desselben beim Kochen mit Wasser einem näheren Studium unterzogen,

Die Methode der Darstellung grösserer Mengen von Paraamidodiäthylresorcin, sowie die Eigenschaften desselben sind schon in der vorhergehenden Abhandlung näher beschrieben worden.

Lässt man auf eine in Eis gekühlte saure Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Amidodiäthylresorcin (5 g Chlorhydrat) eine wässrige Lösung von Natriumnitrit (1.5 g) einwirken, so färbt sich die ganze Flüssigkeit momentan tief blau, welche Farbe indess schnell einem schmutzigen Dunkelbraun Platz macht. Nach dem Verdünnen und Erhitzen entweicht Stickstoff, während sich neben verhältnissmässig geringen Mengen eines eigenthümlich riechenden, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles braune harzige Massen in reichlicher Menge abscheiden. Letztere lösen sich zum Theil in Alkali. Die alkaliunlösliche Hauptmenge, aus der kein einheitlicher Körper isolirt werden konnte, wird von concentrirter Schwefelsäure leicht mit tief blauer Farbe aufgenommen. Schüttelt man die saure Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung sich vollzog, so lange sich noch etwas löst mit Aether und übersättigt die klare Lösung nach dem Verjagen des Aethers mit Alkali, so erhält man unter Gasentwicklung eine neue Menge des vorhin erwähnten flüchtigen Oeles und des Harzes, so dass

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 146 u. 150; Diese Berichte XII, 41.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 255.

³⁾ Diese Berichte XIV, 70.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2129; Inaug. Dissert. Berlin 1882, p. 83.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 2247.

angenommen werden muss, dass ein Theil der organischen Substanz als eigenthümliche Base an die Säure gebunden war.

Aus der in Alkali löslichen Substanz konnten durch Behandlung der ätherischen Lösung mit Kalkwasser oder Bleiacetat und Wiederausfällen der gelösten organischen Materie nur ganz geringe Mengen eines in feinen Blättchen krystallisirenden Körpers, welcher constant bei 54.5° schmilzt, isolirt werden. Durch Zusatz einer geringen Menge Zinnchlorür zu der Lösung des Amidodiäthylresorcins in überschüssiger verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wurde die Verharzung zwar aufgehoben, aber es konnte auch hier nach der Zersetzung mit Wasser ausser dem neutralen, flüchtigen Oel kein einheitliches Product erhalten werden; es fanden sich auch in diesem Falle kleine Mengen der Substanz nach dem Kochen an die Säure gebunden vor.

Die reine Diazoverbindung, welche nach einem sogleich zu beschreibenden Verfahren erhalten wurde, gab bei der Zersetzung mit Wasser oder verdünnten Säuren mit oder ohne Zusatz von wenig Zinnchlorür oder von anderen schwach reducirend oder oxydirend wirkenden Agentien im Wesentlichen dieselben Producte.

Diazodiäthylresorcinchlorid, $C_6H_3(O C_2H_5)_2 N_2 Cl$.

Deutete die Blaufärbung d. h. die Bildung des Chinonanilids in der sauren Lösung des Amidodiäthylresorcins durch die salpetrige Säure einerseits darauf hin, dass durch die letztere Oxydation bewirkt, dass die Diazoverbindung vielleicht gar nicht oder nur in geringer Menge gebildet werde, so führte andererseits die Beobachtung, dass Brom auf die wässrige Lösung der Salze der Base lediglich oxydirend wirkt, während in Eisessig ein schönes Dibromderivat in fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden konnte, zu der Annahme, dass die leichte Oxydation in beiden Fällen durch die Gegenwart von Wasser herbeigeführt werde. Man liess daher zunächst in Eisessig, dann in absolutem Alkohol in der Kälte salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure) einwirken und endlich, da der Erfolg auch hier ausblieb, in absolutem Aether. Da das Chlorhydrat der Base von letzterem nicht aufgenommen wird, so ist es zweckmässig, dasselbe fein zu pulvern und unter Umrühren Salpetrigsäureanhydrid darauf wirken zu lassen. Die Substanz bläht sich zunächst stark auf, ohne ihre Farbe zu ändern und sinkt dann, nachdem sie eine hellgrüne Farbe angenommen hat, als harte grobkrystallinische Masse zu Boden. An dieser Stelle ist die Operation zu unterbrechen, denn bei fernem Einleiten von Salpetrigsäuregas verschwindet die Substanz allmählich, indem sie wahrscheinlich in Gestalt von Nitro- oder Nitrosoverbindungen von dem Aether aufgenommen wird. Man wäscht die krystallinische Masse, die nur bei Temperaturen, die 0° wenig übersteigen, beständig ist, mit absolutem Aether, presst zwischen Fließ-

papier ab und trocknet über Schwefelsäure. Alle diese Operationen sind in der Kälte auszuführen. Die trockene Substanz ist braun, schmilzt bereits bei Zimmertemperatur unter Stickstoffentwicklung und zeigt, auch bei raschem Erhitzen, keine explosiven Eigenschaften. Zwei in der Kälte abgewogene Proben des Rohproducts wurden in einem Raume, dessen Temperatur 0° C. betrug, mit auf diese Temperatur abgekühltem Bleichromat gemischt und vorsichtig der Verbrennung unterworfen. Wie unter diesen Umständen zu erwarten stand, gaben die Analysen nur annähernd stimmende Zahlen, aus denen indess, namentlich aus dem Stickstoffgehalt, ersichtlich ist, dass die Diazoverbindung vorlag.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2N_3Cl$	Gefunden	
C ₁₀	52.51	49.95	— pCt.
H ₁₃	5.68	6.63	— „
N ₂	12.25	—	11.05 „
Cl	15.53	—	— „
O ₂	14.03	—	— „
	100.00		

Der Körper löst sich sehr leicht in Wasser mit grünlich gelber Farbe und entwickelt beim Erhitzen mit demselben Stickstoff. Die Zersetzungsproducte hingegen sind dieselben, wie die bereits beschriebenen. Platinchlorid färbt die concentrirte wässrige Lösung zunächst stark dunkelbraun; erst nach einiger Zeit setzen sich geringe Mengen eines sehr unreinen krystallinischen Niederschlags ab. Durch Versetzen mit einer wässrigen Lösung von Resorcin und Uebersättigen mit Alkali entsteht eine tief rothgelb gefärbte Lösung, aus welcher Säuren einen schönen, carminrothen Azofarbstoff fällen, dessen Beschreibung weiter unten gegeben werden wird. Die Reaction ist so scharf, das auch die geringsten Mengen der Diazoverbindung in wässriger Lösung damit nachgewiesen werden können. Alkalien zersetzen die Lösung des Diazokörpers schon in der Kälte unter Abscheidung braunen Harzes und des neutralen Oeles.

Da das zuletzt erwähnte Zersetzungsproduct bei jeder Zersetzungsoperation, namentlich beim Erhitzen der wässrigen Lösung der Diazoverbindung mit etwas verdünntem Alkali, in kleiner Menge auftrat, so wurde es gesammelt und durch Destillation gereinigt, wobei die geringe Menge Flüssigkeit zwischen 222—229° als ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, das in einer Kältemischung zwar etwas dickflüssiger wurde, aber nicht erstarrte, überging. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel des Diäthylresorcins stimmen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}(OC_2H_5)_2$	Gefunden	
C ₁₀	72.28	71.69	71.83 pCt.
H ₁₄	8.43	8.48	8.63 „
O ₂	19.29	—	— „
	<hr/> 100.00		

Zum Vergleiche mit diesem Körper wurde das zuerst von Barth und Senhofer¹⁾ beschriebene Diäthylresorcin dargestellt.

Diäthylresorcin, $C_{10}H_{14}(OC_2H_5)_2$.

15 g Resorcin wurden mit 15.2 g Kalihydrat und 42.4 g Jodäthyl in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction am Rückflusskühler gekocht. Das von dem in verdünntem Alkali schwerlöslichen Monoäthylresorcin nur sehr schwierig ganz zu befreiende Reactionsproduct wurde dann noch einmal mit der Hälfte der angegebenen Mengen Jodäthyl und Aetzkali der Aethylirung unterworfen. Nach dem Verjagen des Alkohols hinterblieb ein Oel, welches in Aether aufgenommen und einige Zeit mit verdünntem Alkali geschüttelt wurde. Der vom Aether getrennte Rückstand wurde alsdann getrocknet und fractionirt, wobei die weitaus grösste Menge zwischen 228 und 230° C. als farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit überging. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}(OC_2H_5)_2$	Gefunden
C ₁₀	72.28	72.37 pCt.
H ₁₄	8.43	8.79 „
O ₂	19.29	— „
	<hr/> 100.00	

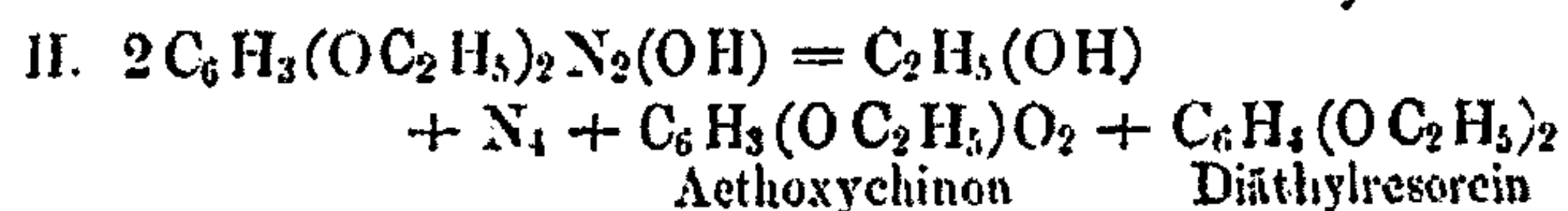
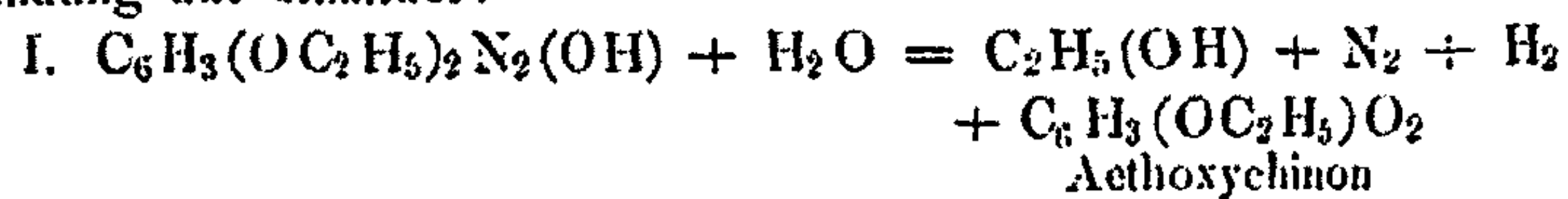
Der Körper ist ausserordentlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, wird in einer Kältemischung dickflüssig aber nicht fest und besitzt einen höchst charakteristischen, unangenehmen Geruch. Der Siedepunkt wird von Barth und Senhofer²⁾ zu 235—236° angegeben, konnte indess bei sorgfältigster Fractionirung immer nur als zwischen 228—230° liegend beobachtet werden. Salpetrige Säure, sowie solche enthaltende Salpetersäure wirken auf die ätherische Lösung der Substanz unter lebhafter, bald verschwindender Grünfärbung der Lösung ein. Eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid greift das Oel nicht an. Alle diese Eigenschaften, namentlich auch der nicht zu verkennende Geruch kommen dem oben beschriebenen, bei der Zersetzung der Diazoverbindung erhaltenen neutralen Oele in demselben Maasse zu, so dass über die Identität beider kein Zweifel aufkommen konnte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 122.

²⁾ L. c.

• Die Beobachtung, dass bei der Zersetzung der Diazoverbindung mit Wasser oder verdünnten Säuren stets eine kleine Menge der organischen Substanz als an die vorhandene Säure gebunden sich vorfand, führte zu der Vermuthung, dass durch irgend welche reducirende Einflüsse ein Theil des Diazokörpers in die ihm entsprechende Hydrazinverbindung übergeführt werde. Alle Versuche aber nach dem von E. Fischer ¹⁾ für die Darstellung des Phenylhydrazins aus Diazobenzol angegebenen Verfahren, die dem Diazodiäthylresorcin entsprechende Hydrazinverbindung zu isoliren, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit dieser Base und der leichten Löslichkeit ihrer Salze im Wasser. Versetzt man die nach dem erwähnten Verfahren erhaltene klare schwefelsaure oder salzsaure Lösung derselben mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, so scheiden sich unter Gasentwicklung und Auftreten des charakteristischen Geruchs nach Diäthylresorcin alsbald harzige Massen aus. Zersetzt man indess die Salze in Gegenwart von Resorcin mit Alkali, so entsteht eine dunkel gelbrothe Färbung, aus welcher Säuren einen Farbstoff fällen, welcher mit dem aus der Diazoverbindung durch Condensation mit Resorcin entstehenden Azokörper identisch zu sein scheint. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bei der Abscheidung der Hydrazinverbindung der Diazokörper zurückgebildet wird.

Obwohl nun auf Grund dieser Beobachtungen sich noch keineswegs eine stichhaltige Aufklärung der Processe, welche bei der Zersetzung der Diazoverbindung des Amidodiäthylresorcins mit Wasser sich vollziehen, geben lässt, so ist doch die Wahrscheinlichkeit, dass dieselben gleichzeitig aus Oxydations- und Reductionsvorgängen bestehen, eine sehr grosse. Für die ersteren sprechen die stark reducirenden Eigenschaften der Diazoverbindung, welche wie das Amidodiäthylresorcin, wahrscheinlich das Bestreben hat, sich unter Abspaltung einer Aethylgruppe und des Diazorestes in das Aethoxychinon zu verwandeln, für die letzteren das Vorhandensein einer basischen Verbindung unter den Zersetzungsproducten, welche ihren Reactionen nach nichts weiter ist, als die durch Reduction des Diazokörpers entstandene Hydrazinbase. Die Oxydation kann in zweierlei Weise vor sich gehend gedacht werden; einmal mit Hülfe eines Moleküls Wasser, im anderen Falle durch die Wirkung je zweier Moleküle der Diazoverbindung auf einander:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 78.

o
E
ou
pl
G
bi
bi
J
st
di
st
M-
no^e
ria
sic
de^h
sa^e
i

i
Di
bil
bel
Wi
ein
ueq

alk
am
auc
bef
hyc
sch
All
Nic
sta
kry

XV

Das nach diesen beiden Gleichungen gebildete, in siedendem Wasser obnehin wenig beständige Aethoxychinon kann sich nun leicht unter Einfluss des Wassers in Hydrochinon resp. Chinhydrin verwandeln oder vielleicht auch sich mit noch unzersetzter Diazoverbindung zu complicirten verharzten, stickstoffhaltigen Producten verbinden. Der nach Gleichung I frei werdende Wasserstoff aber könnte das Auftreten der basischen, d. h. der Hydrazinverbindung, welche nur an Säuren gebunden beständig ist, erklären:



Gleichung II macht die Bildung des substituirt Kohlenwasserstoffs, des Diäthylresorcins neben Chinon wahrscheinlich. Dass auch die Hydrazinverbindungen durch gelinde Oxydation in Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können, ist bekannt¹⁾. Auch die geringe Menge abgespaltenen Aethylalkohols ist im Stande, reducirend auf die noch unzersetzte Diazoverbindung einzuwirken.

Indessen ist, wie bereits bemerkt, das bis jetzt gesammelte Material noch zu dürftig, um eine endgültige Entscheidung der gesammten, sich an den vorgeführten Process knüpfenden Fragen herbeizuführen; der Zweck dieser Mittheilung kann daher nur der sein, die Aufmerksamkeit auf diese Dinge hinzulenken.

Tetraäthyl-diresorcin, $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Da die Vermuthung nahe lag, dass sich bei der Zersetzung des Diazodiäthylresorcins mit Wasser event. ein Derivat des Diresorcins bilden könnte, so wurde, obwohl in diesem Falle wohl nur ein dem bekannten Diresorcin Isomeres zu erwarten war, doch der, meines Wissens noch unbekannt, Tetraäthyläther des gewöhnlichen Diresorcins zur Vergleichung mit den aus der Diazoverbindung gewonnenen neutralen Producten dargestellt.

2 g Diresorcin wurden mit 2 g Kalihydrat und 5.6 g Jodäthyl in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction am Rückflusskühler erhitzt. Die Ausbeute an neutralem Aether ist auch hier wieder eine viel lohnendere, wenn man das vom Jodkalium befreite Reactionsproduct noch einmal mit der halben Menge Kalihydrat und Jodäthyl kocht. Nach dem Vertreiben des Alkohols schüttelt man die in Aether gelöste Substanz so lange mit verdünntem Alkali, als dasselbe, mit einer Säure versetzt, noch einen erheblichen Niederschlag hervorbringt. Der vom Aether befreite zähflüssige Rückstand erstarrt alsbald krystallinisch. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man den Körper rein in

¹⁾ E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190. 101; Baeyer, diese Berichte XVIII, 89; Zincke, diese Berichte XVIII, 786.

schönen, grossen, farblosen Blättern, deren Schmelzpunkt bei 110° gefunden wurde. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{19}H_6(O C_2H_5)_4$		Gefunden
C ₂₀	72.72	72.69 pCt.
H ₂₆	7.88	8.14 >
O ₄	19.40	—
100.00		

Die Substanz löst sich leicht in Aether, ist aber fast unlöslich in kaltem Alkohol; ganz unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Diäthylresorcinparaazoresorcin,
 $C_6H_3(O C_2H_5)_2 N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Zum Beweise dafür, dass die oben beschriebene Diazoverbindung wirklich vorlag, und zur besseren Charakterisirung derselben wurde die Eigenschaft der Diazokörper, sich mit Phenolen leicht zu Azofarbstoffen zu vereinigen, benutzt. Man vermischte zu diesem Zwecke die wässrige Lösung des Diazodiäthylresorcins mit einer eben solchen von Resorcin (auf 1 g des Diazochlorids ca. 0.5 g Resorcin). Die Flüssigkeit verändert sich äusserlich nicht, auch Natriumacetat ruft keine Veränderung hervor. Erst auf Zusatz von Aetzalkalien fällt sofort ein grünbrauner Niederschlag, der sich im Ueberschuss leicht mit prachtvoll gelb- bis braunrother Farbe auflöst — eine Reaction, auf deren Schärfe hinzuweisen sich bereits an anderer Stelle Gelegenheit bot. Man kann sich mit Hülfe derselben auch leicht überzeugen, dass das Diazodiäthylresorcin auch in wässriger Lösung mit salpetriger Säure gebildet wird. Der stark verunreinigte Farbstoff aber, den man aus einer solchen Lösung gewöhnlich erhält, deutet auf nicht unerhebliche Nebenreactionen hin. — Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung des Farbstoffes einen voluminösen, schön carminrothen Niederschlag, der zur Reinigung zweckmässig noch einmal in stark verdünntes Alkali eingetragen wird, wobei kleine Mengen ungelöst bleiben. Man erhält aus wenig Alkohol lebhaft grün schillernde, kurze, derbe Prismen, deren Schmelzpunkt bei 193.5° liegt und die beim Zerreiben ein dunkelbraunrothes Pulver liefern. Fällt man dagegen die Lösung in viel Alkohol mit Wasser oder die stark verdünnte Lösung in Alkali mittelst Kohlensäure, so gewinnt man den Farbstoff in kleinen rothbraunen Nadelchen, deren Schmelzpunkt unverändert ist, die aber den erwähnten Lichteffect nicht hervorrufen. Der Körper ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkali, Alkohol und Aether. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_3(O C_2H_5)_2 N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$	Gefunden
C ₁₆	63.57	63.21 pCt.
H ₁₈	5.96	6.19 „
N ₂	9.27	9.67 „
O ₄	21.20	— „
	100.00	

Da die Ausbeute an Farbstoff der berechneten Menge ziemlich nahe kam, so geht daraus hervor, dass das Paradiäthylresorcinchlorid in ziemlich reinem Zustande vorlag.

Derivate des Orthobenzolazoresorcins.

In der vorhergehenden Abhandlung ist bereits darauf hingewiesen worden, dass unter den Producten der Aethylierung des von den Diazoverbindungen befreiten, sonst aber nur oberflächlich gereinigten Parabenzolazoresorcins zwei Körper in kleinen Mengen aufgefunden wurden, deren Analyse ergab, dass sie aus einem zweiten Mono- und einem zweiten Diäthylderivat eines Benzolazoresorcins bestanden. Obwohl die Theorie zwei Monoäthylderivate des Parabenzolazoresorcins anzeigt, so ist nach ihr doch nur ein Diäthyläther möglich. Der neue Monoäthyläther ging aber beim weiteren Aethyliren glatt in das neu aufgefundene Diäthylderivat über, und beide erwiesen sich somit als die Abkömmlinge eines dem bekannten Paraderivat isomeren, neuen Benzolazoresorcins. Die zahlreichen Untersuchungen¹⁾ über die Stellung der Azogruppe im ein- und mehrfach durch Amido- oder Hydroxylgruppen substituirten Benzolring haben keinen Zweifel darüber gelassen, dass der Diazorest überall da in die Parastellung zu einer Amido- oder Hydroxylgruppe eintritt, wo dieselbe noch nicht durch eine andere Gruppe in Anspruch genommen worden ist. Nichtsdestoweniger sind aber auch solche Phenole oder Amidoverbindungen, in denen die Parastellung bereits von anderen Gruppen besetzt worden ist, im Stande, mit derselben Leichtigkeit Azofarbstoffe zu erzeugen, wie die mit freier Parastellung. In diesem Falle wählt der Diazorest die Orthostellung zu einem Hydroxyl oder einer Amidogruppe. Ausnahmen von dieser Regel sind bisher nicht bekannt geworden, namentlich auch solche nicht, wo die Azogruppe trotz der freien Parastellung im Benzolring neben der Para- auch die Orthostellung zum Eintritt wählte, obwohl Liebermann¹⁾ die Ansicht ausgesprochen hat, dass bei der Darstellung vieler Azokörper neben dem Hauptproducte Isomere in kleiner Menge

¹⁾ C. Liebermann, Diese Berichte XVI, 2864. — R. Meyer und H. Kreis, Diese Berichte XVI, 1332. — Nölting und Kohn, Diese Berichte XVII, 351. — Liebermann und Kostanecki, Diese Berichte XVII, 130. — Nölting und O. N. Witt, Diese Berichte XVII, 77. — Griess, Diese Berichte XVII, 338.

entstehen können, bei welchen dann die Azogruppe eine andere als die Parastellung innehaben müsste. Ein solcher Fall scheint hier vorzuliegen. Dass der isomere Farbstoff in der That nur in kleiner Menge in dem Rohproduct vorhanden gewesen sein kann, beweist die Ausbeute an dem neutralen Aether. Bei der Verarbeitung von ca. 700 g des rohen Benzolazoresorcins wurden etwa 35 g jener Substanz gewonnen. Da nun bisher noch kein einziger Fall bekannt geworden ist, wo der Diazoest in die Metastellung eingriff, so liegt die Annahme nahe, dass die sofort zu beschreibenden Aether die Aethyl-derivate eines Orthobenzolazoresorcins sind, worauf auch das Verhalten der aus dem Diäthyl-derivat durch Reduction gewonnenen Amidoverbindung in manchen Beziehungen hinzudeuten scheint. Einen positiven Beweis für die Orthostellung der Azogruppe beizubringen ist bisher ebenso wenig gelungen, wie die Abscheidung und Reindarstellung des Orthobenzolazoresorcins selbst.

Orthobenzolazomonoäthylresorcin.



Zur Gewinnung dieses Körpers nimmt man das vom Alkohol und dem nach einmaligem Kochen mit Jodäthyl und Kalilauge beim Erkalten meist auskrystallisirenden Parabenzolazomonoäthylresorcin befreite Aethylirungsproduct des rohen Benzolazoresorcins mit Aether auf, wäscht mit Wasser und darauf mit verdünntem Alkali. Die fast schwarz gefärbte Lösung des ersten Auszugs wird mit Säuren zerlegt und mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdunsten des letzteren hinterbleibt eine zähe, harzige Masse, welche mit viel stark verdünntem Alkohol (etwa 40procentig) in der Kälte ausgezogen wird. Aus der stark getrühten, vom Ueberschusse des Alkohols befreiten oder mit Wasser versetzten Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit carminrothe Flocken ab, die aus feinen, verülzten Krystallnadeln bestehen. Diese werden von der Mutterlauge getrennt und aus ganz verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die Substanz schliesslich in schönen, carminrothen, glänzenden Krystallnadeln, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzen und bei 150° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf ein monoäthylirtes Benzolazoresorcin stimmen:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})$	Gefunden
C ₁₄	69.42	69.28 pCt.
H ₁₄	5.78	5.97 "
N ₂	11.57	11.76 "
O ₂	13.23	— "
	100.00	

Der Körper ist ausserordentlich leicht löslich in Alkohol und Aether und, im Gegensatz zum Parabenzolazomonoäthylresorcin, auch in Alkalien, aber unlöslich in Wasser. Die alkalische Lösung ist tief dunkel braunroth gefärbt, genau wie die des rohen Benzolazoresorcins, ebenso die in Alkohol. Da das Kali oder Natronsalz des reinen Parabenzolazoresorcins sich in Wasser mit hell rothgelber Farbe löst, ebenso der reine Farbstoff in Alkohol, so entbehrt die Annahme, dass das isomere Orthobenzolazoresorcin die bezeichnete Färbung der Lösungen des Rohproductes bedingt, wohl nicht einer gewissen Berechtigung. Es ist in der vorhergehenden Abhandlung bereits darauf hingewiesen worden, dass das Parabenzolazoresorcin sich durch das in wenig absolutem Alkohol schwer lösliche Kalisalz leicht rein erhalten lässt und dass das in dem genannten Lösungsmittel leicht lösliche Kalisalz des isomeren Orthoderivates in der Mutterlauge verbleibt. Es besteht in Folge dessen kaum ein Zweifel, dass bei Anwendung genügend grosser Quantitäten des Rohfarbstoffs das Orthobenzolazoresorcin sich auf diesem Wege wird rein erhalten lassen.

Durch weitere Aethylirung geht das Orthobenzolazomonoäthylresorcin glatt über in

Orthobenzolazodiäthylresorcin,



Dieser Körper ist, sofern die Aethylirung mit dem rohen Benzolazoresorcin vorgenommen wird, ein steter Begleiter des isomeren Parabenzolazodiäthylresorcins. Die Trennung beider von einander ist nicht eben leicht. Sie gelingt am besten durch Lösen des Gemisches der beiden neutralen Aether in Alkohol oder wenig Eisessig und schnelles Abkühlen unter Vermeidung jeder Erschütterung der Flüssigkeit. Aus der letzteren schießt dann fast reines Parabenzolazodiäthylresorcin an. Wird dann die Mutterlauge schnell abgegossen, so setzt sie alsbald eine grössere Quantität der Orthodiäthylverbindung in schönen rubinrothen Täfelchen ab. Man krystallisirt aus wenig Eisessig und schliesslich aus wenig absolutem Alkohol um. Man erhält die Substanz dann in prachtvollen grossen, glänzenden Tafeln, welche denen des Azobenzols sehr ähnlich sehen, bei 90° schmelzen und aus ätherischer Lösung bei langsamem Verdunsten in beliebiger Grösse erhalten werden können. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
	für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O C}_2\text{H}_5)_2$	
C ₁₆	71.11	71.26 pCt.
H ₁₈	6.66	6.70 „
N ₂	10.37	10.77 „
O ₂	11.86	— „
	<hr/> 100.00	

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löst sich aber leicht in Aether, heissem Alkohol und Eisessig, aus welchem letzteren Lösungsmitteln er sich beim Erkalten fast vollständig wieder abscheidet.

Orthoamidodiäthylresorcinchlorhydrat,
 $C_6H_3(O C_2H_5)_2NH_2 \cdot HCl$.

Unterwirft man das *o*-Benzolazodiäthylresorcin in derselben Weise wie die isomere Paraverbindung mittelst Zinnchlorür und Salzsäure der Reduction, so geseht die klare Flüssigkeit nach dem Verjagen des zur Lösung des Azokörpers benutzten Alkohols und nach dem Erkalten zu einem aus farblosen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Man saugt ab und löst die Krystalle in warmem Wasser, das mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung vermischt wird. Nach dem Filtriren und Versetzen mit concentrirter Salzsäure scheidet sich der Körper fast vollständig in schönen, farblosen Nadeln wieder ab. Dieselben bestehen aus reinem Orthoamidodiäthylresorcinchlorhydrat, welche Verbindung auf diese Weise in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden kann. In den Mutterlaugen ist das abgespaltene Anilin leicht nachweisbar. Die beschriebenen Krystalle verkohlen bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen und färben sich an feuchter Luft leicht roth bis braun, lassen sich aber, vor Luftzug geschützt, bei gelinder Wärme unzersetzt trocken erhalten. Sie lösen sich leicht in Wasser und können daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden werden. Die wässerige Lösung oxydirt sich leicht an der Luft unter Rothfärbung. Platinchlorid färbt die Lösung schmutzig braun, ohne ein Doppelsalz abzuscheiden, Eisenchlorid, rothes Blutlaugensalz, verdünnte Chromsäuremischung rufen schmutzig braune Niederschläge hervor. Wässerige oder kohlen saure Alkalien trüben die Lösung unter allmählicher Abscheidung eines rothen Niederschlages. Die Analyse ergab:

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3(O C_2H_5)_2NH_2 \cdot HCl$	
Cl 16.32	16.24 pCt.

Orthoamidodiäthylresorcin, $C_6H_3(O C_2H_5)_2NH_2$.

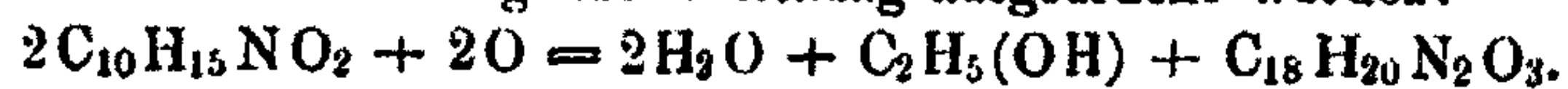
Zur Abscheidung der in feuchtem Zustande äusserst leicht veränderlichen freien Base wird die wässerige Lösung des reinen salzsauren Salzes mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit Kalkwasser oder kohlen saurem Natron gefällt. Die ganze Flüssigkeit füllt sich alsbald mit schönen, farblosen, flimmernden Krystallblättchen, welche abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und an einem vor Luftzug geschützten Orte in gelinder Wärme getrocknet werden. Die Krystalle färben sich dann nur wenig bräunlich, schmelzen bei 124° und lassen sich in diesem Zustande beliebig lange aufbewahren. Sie

besitzen ebenso stark basische Eigenschaften wie das *p*-Amidodiäthylresorcin und geben mit Mineralsäuren schöne in Wasser etwas weniger leicht lösliche Salze als die der isomeren Paraverbindung. Die Base löst sich leicht in Alkohol und Aether ist aber unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{15}(OC_2H_5)_2NH_2$	Gefunden
C ₁₀	66.29	66.16 pCt.
H ₁₅	8.28	8.56 „
N	7.73	7.89 „
O ₂	17.70	—
	100.00	

Oxydationsproduct des Orthoamidodiäthylresorcins,
 $C_{18}H_{20}N_2O_3$.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass bei den Versuchen zur Abscheidung der freien Base aus dem Chlorhydrat mit wässerigen Alkalien, selbst mit Kalkwasser und kohlen-saurem Natron, ohne die Gegenwart von Schwefelwasserstoff, theilweise Oxydation unter Bildung eines rothen, flockigen Niederschlags stattfindet. Diese Oxydation wird wesentlich unterstützt und glatt zu Ende geführt, wenn man einen Luftstrom während ca. 1—2 Stunden durch die Flüssigkeit hindurchtreibt. Der voluminöse rothe Niederschlag ist nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol vollkommen rein und bildet dann schöne, tief braunroth gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 207° gefunden wurde. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Substanz konnte nur auf diese Weise erhalten werden; alle schwachen Oxydationsmittel, selbst rothes Blutlaugensalz rufen eine weitgehendere Zersetzung des Amidokörpers hervor. Die Analyse ergab, dass diese Verbindung dem an anderer Stelle beschriebenen Oxydationsproduct des Paraamidodiäthylresorcins nur insofern analog ist, als die Bildung des Farbkörpers durch Zusammentritt zweier Moleküle der Base unter Austritt von Alkohol und vier Atomen Wasserstoff stattgefunden hat. Eine Abspaltung von Ammoniak unter Aufnahme von einem Atom Sauerstoff ist dagegen unterblieben. Der Process kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Die Analyse lieferte folgende Zahlen, die sich am besten auf die Formel $C_{18}H_{20}N_2O_3$ vereinigen lassen.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_3$	Gefunden	
C ₁₈	69.23	69.32	69.32 pCt.
H ₂₀	6.41	6.42	6.52 „
N ₂	8.97	—	9.22 „
O ₃	15.39	—	— „
	100.00		

Die Substanz löst sich leicht in heissem Alkohol und Aether, ist aber ganz unlöslich in Wasser und Alkalien. Verdünnte Säuren nehmen selbst beim Kochen nur ganz geringe Quantitäten des Farbkörpers auf und färben sich roth. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit tief braunrother Farbe, die durch Zusatz von mehr Säure in tief Blau und schliesslich in Blaugrün übergeht. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser erfolgt der Farbenwechsel in umgekehrter Richtung. Die Substanz ist ungemein beständig. Sie sublimirt zum Theil unzersetzt und wird selbst von concentrirter wässeriger Kalilauge in der Siedehitze nicht angegriffen. Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff und schwefelige Säure, entfärben die alkoholische Lösung zwar vorübergehend; beim Zutritt von Luft wird die ursprüngliche Substanz jedoch schnell regenerirt.

Ein eingehenderes Studium dieses interessanten Körpers musste indes; Angesichts des geringen zu Gebote stehenden Materials einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Ich will nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass die beschriebene Substanz in manchen Beziehungen Analogien mit den von Th. Zincke und Hebebrand¹⁾ aus Orthoamidophenol und einem aus Orthokresol erhaltenen Amidokresol, welches die Hydroxyl- und Amidogruppe in der Orthostellung enthielt, durch Oxydation mit Benzochinon gewonnenen Farbkörpern zeigt. Indess besitzen jene Substanzen noch deutlich basischen Charakter und entwickeln beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien Ammoniak. Dem vorliegenden Körper können basische Eigenschaften kaum noch zugeschrieben werden, auch greift ihn verdünntes oder concentrirtes Alkali nicht an.

Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Orthoamidodiäthylresorcinchlorhydrat.

Die Diazotirung des salzsauren Orthoamidodiäthylresorcins auf die beim Paraamidodiäthylresorcin ausführlich beschriebene Weise verläuft nicht ganz so glatt, wie bei dem letzteren, gleichwohl aber wird die Diazoverbindung gebildet. Das grau gefärbte krystallinische Reactionsproduct ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, löst sich leicht in Wasser zu einer grünlich-gelben Auflösung und zersetzt sich beim raschem Erhitzen unter leichtem Verpuffen. Da die Verbindung indess nie frei von kleinen Mengen des salzsauren Amidodiäthylresorcins erhalten werden konnte, so musste eine Analyse unterbleiben. Durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Gemisches mit Salzsäure kann das unangegriffene Chlorhydrat leicht wiedergewonnen werden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 60.

S
t
g
v
w
r
F
w

in
di
R
ge
ne
zu
we
ge
lo:
so
sä

Be

Diäthylresorcinorthoazoresorcin,
 $C_6H_3(OC_2H_5)_2N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Vermischt man die wässrige saure oder neutrale Lösung des Diazokörpers mit wässriger Resorcinlösung, so ist äusserlich keine Veränderung wahrzunehmen. Erst auf Zusatz von Alkali fällt ein schmutzig graubrauner Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit prachtvoll carminrother Farbe klar auflöst. Salzsäure ruft den erwähnten missfarbenen Niederschlag wieder hervor. Derselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, schwach rothgelb gefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 182.5° gefunden wurde. Die Analyse bestätigte die Annahme, dass ein mit dem aus Paradiazodiäthylresorcin und Resorcin gewonnenen isomeren Azokörper vorliegt:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$		
C ₁₆	63.57	63.29 pCt.
H ₁₈	5.96	6.16 "
N ₂	9.27	9.33 "
O ₄	21.20	—
	100.00	

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether mit schwach braunrother Farbe und ist unlöslich in Wasser. Von concentrirtem Alkali wird sie leicht unter Rothgelbfärbung desselben aufgenommen. Erst beim Verdünnen schlägt diese Färbung in ein prachtvolles Carminroth um. Die gute Ausbeute an diesem Farbstoff bewies, dass der weitaus grösste Theil des salzsauren Orthoamidodiäthylresorcins in die Diazoverbindung übergeführt war. Man erhält diesen Farbstoff übrigens auch — wenn auch weniger rein — wenn man in wässriger Lösung diazotirt und mit Resorcin und Alkali behandelt.

Die Versuche, das Orthodiazodiäthylresorcin durch Kochen mit Wasser in das entsprechende Phenol überzuführen und somit die Constitution dieser Reihe von Verbindungen endgültig aufzuklären, führten zu keinem Resultat. Zwar entweicht reichlich Stickstoff, die Harzbildung ist nur gering, aber es konnte doch kein einheitliches Product isolirt werden, namentlich da nur geringe Mengen des Orthoamidodiäthylresorcins zu Gebote standen. Wasserdämpfe treiben aus der Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung der Diazoverbindung vorgenommen wurde, geringe Mengen eines in Wasser mit gelber Farbe löslichen, geruchlosen Körpers über, der an ein Chinon erinnerte. Die Versuche, ein solches durch vorsichtige Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure zu erhalten, blieben indess ohne Erfolg.

Aus der vorstehenden Untersuchung geht somit hervor, dass in Bezug auf die Anwendung der Griess'schen Reaction auf das Para-

und Orthoamidodiäthylresorcin zum Ersatz der Amido- durch Diazo- gruppen keineswegs ein Ausnahmefall von der allgemeinen Regel vorliegt, sondern dass die Ursachen des Misslingens der vollständigen Durchführung derselben in der Umsetzung der Diazoverbindungen mit Wasser, welche durch gleichzeitig nebenherlaufende Oxydations- und Reduktionsvorgänge beeinflusst wird, zu suchen sind. Es ist gezeigt worden, dass die Bildung der Diazoverbindungen nicht nur bei Ausschluss, sondern auch bei Gegenwart des Wassers, wenn in letzterem Falle auch unter gleichzeitiger Entstehung zahlreicher Nebenproducte, stattfindet.

241. W. Müller-Erbach: Die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von der Temperatur.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. März.)

Wenn man für eine beliebige Temperatur t_1 aus dem Dampfdruck von chemisch gebundenem Wasser die Temperatur t_2 ermittelt, für welche unverbundenes Wasser dieselbe Spannung besitzt, so sehe ich in $t_1 - t_2$ den Maassstab für die Festigkeit der chemischen Verbindung des Wassers. Bei allen bisher darauf untersuchten festen Salzen nimmt der Werth $t_1 - t_2$ mit steigender Temperatur ab, bei den wässrigen Lösungen der Salze wächst er dagegen bis 100° um einen geringen Betrag sowohl nach den Untersuchungen ihres Dampfdrucks von Wüllner als auch nach den späteren von Tamman. Eine ähnliche Zunahme zeigt sich bei der verdünnten Schwefelsäure. Regnault fand die relative Spannung derselben innerhalb der Temperaturgrenzen von $5-35^\circ$ ganz unregelmässig ab- oder zunehmend. Der aus dem Dampfdruck der Säuren von verschiedenem Wassergehalt bestimmte Werth $t_1 - t_2$ ist dagegen regelmässig für höhere Wärmegrade grösser, er wächst nur ungleich, nämlich bei den concentrirten Säuren viel schneller.

Wird nun die Stärke der chemischen Anziehung des Wassers in Wirklichkeit durch den Werth $t_1 - t_2$ gemessen, so liess sich erwarten, dass beispielsweise für Kupfervitriol und Schwefelsäure, die in denselben Raum eingeschlossen sind, eine Gleichheit in der Wasseranziehung nur für eine ganz bestimmte Temperatur bestehen kann, weil für die Schwefelsäure jener Werth durch Erwärmen wächst, während er für Kupfervitriol abnimmt. Und in der That ist es leicht durch

einen einfachen Versuch nachzuweisen, dass ein solcher mit der Temperatur wechselnder Gleichgewichtszustand existirt. Bringt man in eine mit eingeriebenem und angefettetem Stöpsel verschliessbare weite Flasche ein Reagenzglas mit $\text{CuSO}_4 + 3$ bis $4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, nachdem man vorher die Flasche etwa zum vierten Theil mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.418 gefüllt hat, so wird das Gewicht des Kupfervitriols bei 12° schon im Laufe eines Tages merklich grösser, während es sich bei 50° in wenig Stunden deutlich verringert. Auch Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.427 ist schon zu verwenden, sie giebt weniger Wasser ab und der Versuch erfordert dann längere Zeit, erweist sich aber leicht bei 32° bereits umkehrbar. Das Innere der umschliessenden Flasche ist gegen die atmosphärische Feuchtigkeit hinreichend abgeschlossen. Nach einem speciellen Versuche wurde eine Flasche von 31 mm Durchmesser an der Oeffnung in 7 Tagen nicht 6 mg schwerer, obgleich sie zwei Tage in einem ganz mit Feuchtigkeit gesättigten Raume gestanden hatte. Da nun eine solche Wassermenge, wenn sie in der Flasche selbst an einem Tage verdunstet, die übrigen in demselben Raume bestimmten Spannungswerthe nicht irgend merklich verändert, so kommt die Störung durch von aussen eindringenden Wasserdampf gar nicht in Betracht. Es handelt sich daher bei dem beschriebenen Versuche nur um eine durch die umgebende Luft vermittelte Wechselwirkung zwischen dem Wasser des Kupfervitriols und dem der Schwefelsäure. Bei der niedrigeren Temperatur überwiegt die Anziehung des Kupfersalzes und die stärkere Dampfspannung entzieht der Schwefelsäure das Wasser, während bei der höheren Temperatur das Gegentheil geschieht.

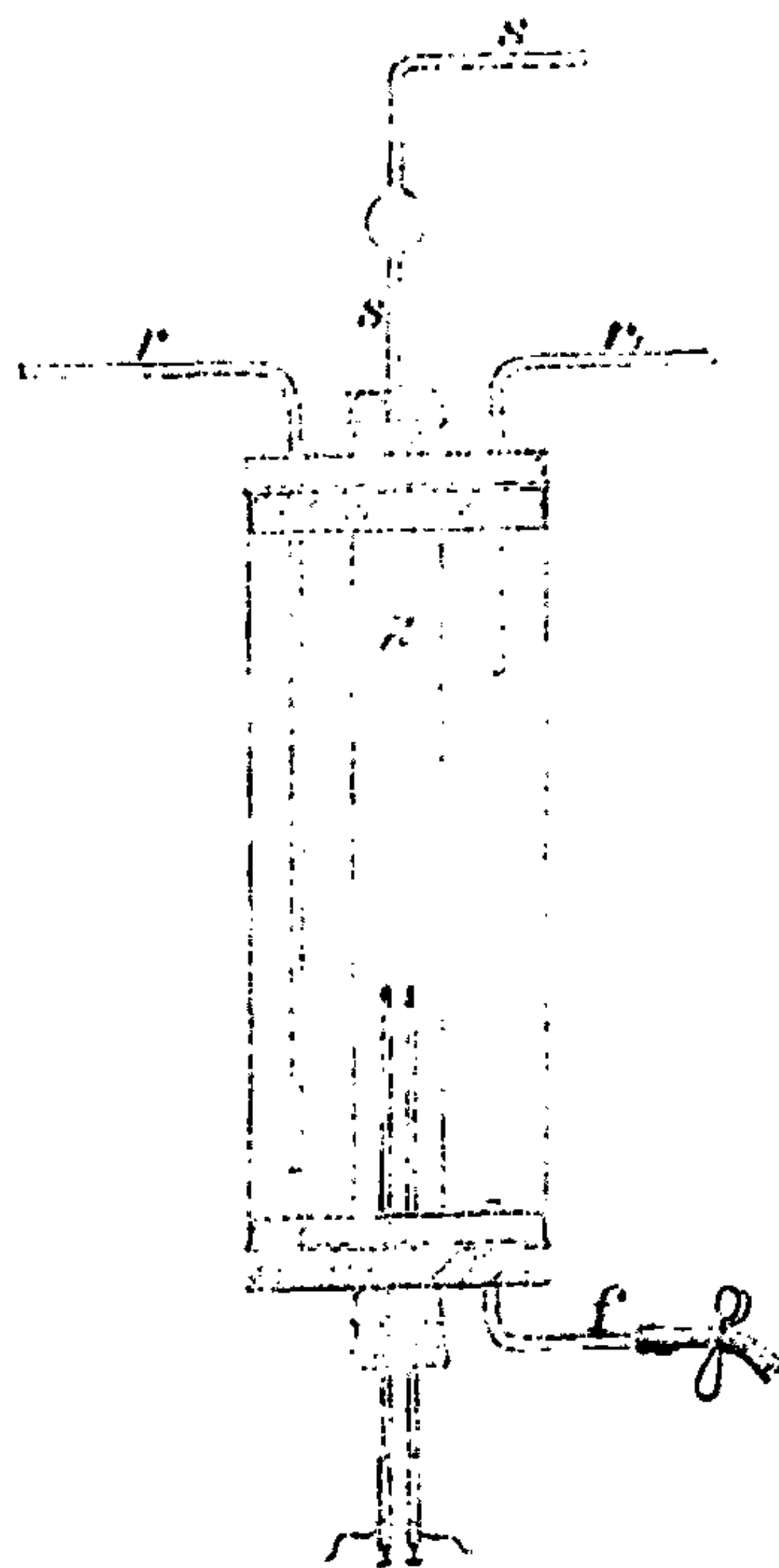
Ohne directe Berührung der concurrirenden Stoffe findet ein mit dem Wärmegrad wechselnder Austausch von Wasser statt, und so giebt sich die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von der Temperatur durch einen leicht ausführbaren Versuch mit der grössten Deutlichkeit zu erkennen.

Ueber die absoluten Werthe des bei den angegebenen Temperaturen von der Schwefelsäure wie vom Kupfervitriol ausgehenden Dampfdrucks werde ich in einer ausführlichen Abhandlung weitere Mittheilungen machen. Benutzt man Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.408, so geht noch bei 27° das Wasser von der Schwefelsäure an das Kupfersalz, aber beim Erhitzen bis 70° verlor das letztere wieder Wasser und zwar 17 Milligramm in weniger als einer Stunde. Je verdünntere Säure man verwendet, desto leichter giebt diese natürlich das Wasser ab und um so höher liegt die Temperatur für die Umkehrung der Reaction.

242. Max Rosenfeld: Darstellung von Chlorknallgas für Versuchszwecke.

(Eingegangen am 20. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit dem in der nachstehenden Figur abgebildeten elektrolytischen Apparate lassen sich bei Anwendung eines Stromes von zwei Bunsen'schen Elementen Glaskugeln oder Röhren ungemein schnell mit richtig zusammengesetztem Chlorknallgas füllen.



Der Apparat besteht aus einem 18 mm weiten und 17 cm hohen Glasrohre *z*, in dessen unterer Oeffnung mittels eines Kautschukpfropfens zwei Kohlenelektroden befestigt sind, und dessen obere Oeffnung einen mit einer 14 cm hohen zweiseitigen Kugelhöhre *s* versehenen Pfropfen trägt. Dieses Zersetzungsgefäß ist mit einem 4,5 cm weiten Cylinder umhüllt, in welchen drei Röhren *r*, *r*₁ und *f* hineinragen.

Zur Ausführung der Operation füllt man die Röhre *z* zu zwei Drittel mit einer Mischung aus gleichen Volumina Salzsäure und Wasser, welche in der Hitze mit Kochsalz gesättigt wurde, fügt noch so viel Salzsäure hinzu, dass bei dem nachfolgenden Erhitzen der

Flüssigkeit eine geringe Menge festen Kochsalzes ausgeschieden bleibt, und leitet sodann aus einem Glaskolben Wasserdampf durch die Röhre in den Cylinder ein. Der Elektrolyt soll nach hinlänglichem Erhitzen nicht mehr als drei Viertel des Zersetzungsrohres *z* erfüllen. Zum Abfluss des im Cylinder sich ansammelnden Wassers dient das mit Schlauch und Quetschhahn versehene Röhrechen *f*.

Wird nun bei ununterbrochenem Einleiten von Wasserdampf der Strom von zwei Bunsen'schen Elementen durch die im Rohre *z* befindliche Flüssigkeit geleitet, so tritt eine so lebhaft Gasentwicklung ein, dass schon nach Verlauf dreier Minuten eine an der Röhre *s* befestigte Glaskugel auf die übliche Weise zur Explosion gebracht werden kann. Die Hofmann'sche Kugelhöhre, mit welcher der experimentelle Beweis ausgeführt wird, dass Chlor und Wasserstoff sich ohne Volumveränderung mit einander vereinigen, ist nach zehn

Minuten langem Einleiten vollständig mit Chlorknallgas gefüllt. Zur Belichtung hänge ich diese Röhre in einen Holzkasten ein, welcher in der Höhe der Kugel mit einer kleinen Glasscheibe versehen ist. Diese Vorsicht halte ich deshalb für unbedingt geboten, weil mir jüngst, nachdem der Versuch einigemal ganz normal verlaufen war, eine Röhre bei der Belichtung mit Magnesium unter heftiger Explosion mit solcher Gewalt zertrümmert wurde, dass die weggeschleuderten Splitter eine Fensterscheibe in mehr als 1 Meter Entfernung durchlöcherten.

Soll zum Behufe der Darstellung grösserer Mengen von Chlorknallgas der elektrolytische Apparat längere Zeit ununterbrochen in Verwendung stehen, so muss dem Elektrolyten, damit er nicht alkalisch wird, von Zeit zu Zeit Salzsäure zugefügt werden.

Teschen, im März 1887.

243. Julius Thomsen: Ueber Hrn. G. A. Hagemann's kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

(Eingegangen am 25. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten Band 20 Seite 556 ff. versucht Hr. Hagemann meine Untersuchungen über die partiellen Zersetzungen in wässriger Lösung so wie diejenigen Hrn. Ostwald's einer Kritik zu unterwerfen und zwar darzuthun, dass die Grundlage für die Berechnung sämtlicher Versuche unrichtig sei. Er gelangt zu dem Schluss, dass 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.

Es ist äusserst schwierig herauszufinden, wie Hr. Hagemann zu diesem Schluss gelangt, denn seine sogenannte Kritik ist im höchsten Grade unklar und verworren, seine Formeln befriedigen nicht die Hauptforderung der Homogenität der Glieder mathematischer Formeln und er verwirft schlechthin einen Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, welcher bis jetzt von allen Forschern auf dem Gebiete der physikalisch-chemischen Untersuchungen als Grundlage benutzt wird.

So schreibt Hr. Hagemann Seite 558, indem er durch ein der Reaktionsformel vorangesetztes C die Contraction bezeichnet, welche die reagirenden Lösungen durch die Reaction erleiden, z. B. durch

» $C(\text{Na}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_5)$ die Contraction, welche die beiden wasserfreien Basis- und Säuremoleküle bei ihrer Verbindung hervorrufen«, folgendes:

»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:

$$C(\text{N}_2\text{O}_5, \text{Aq}) + C(\text{Na}_2\text{O}, \text{Aq}) - C(\text{Na}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_5) - C(\text{Na}_2\text{ON}_2\text{O}_5, \text{Aq}).$$

Auf analoge Weise finden wir, dass die Volumenänderung bei der Reaction $\text{Na}_2\text{O Aq}, \text{SO}_3 \text{Aq}$, wenn die Contractions wie oben bezeichnet werden, aus den folgenden Volumenänderungen zusammengesetzt sind:

$$C(\text{Na}_2\text{O}, \text{Aq}) + C(\text{SO}_3, \text{Aq}) - C(\text{Na}_2\text{O}, \text{SO}_3) - C(\text{Na}_2\text{OSO}_3, \text{Aq}).$$

In dem ersten Beispiele wird schlechthin die »Reaction« wässriger Lösungen von Natron und Salpetersäure durch die 4 genannten Contractions angegeben. Man darf wohl annehmen, dass Hrn. Hagemann's Ansicht diejenige ist, dass die Contraction, welche die genannte Reaction hervorbringt, durch die bezeichneten 4 Contractions bestimmt wird. Nun ist es aber nicht die Contraction, sondern dieselbe mit negativem Vorzeichen, welche aus dem oben genannten Ausdruck hervorgeht, denn es ist unverwerflich:

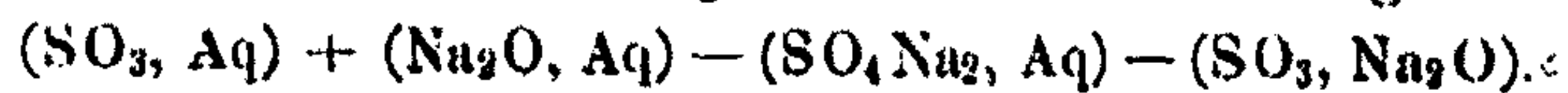
$$C(\text{N}_2\text{O}_5, \text{Aq}) + C(\text{Na}_2\text{O}, \text{Aq}) - C(\text{Na}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_5) - C(\text{Na}_2\text{ON}_2\text{O}_5, \text{Aq}) = C(\text{Na}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_5) + C(\text{Na}_2\text{ON}_2\text{O}_5, \text{Aq}) - C(\text{Na}_2\text{O Aq}, \text{N}_2\text{O}_5 \text{Aq}).$$

In dem zweiten Beispiele werden ferner Volumenänderung und Contraction als gleichwerthige Grössen angenommen; in der gewöhnlichen wissenschaftlichen Sprache wird dagegen die Contraction als eine negative Volumenänderung angegeben. Hr. Hagemann lässt aber die Contraction als eine positive Volumenänderung in seinen Beispielen eintreten, folglich muss auch die Volumenänderung durch die Reaction der wässrigen Lösungen von Natron und Schwefelsäure als eine Contraction aus der Formel hervorgehen. Aber auch in dieser Beziehung irrt sich Hr. Hagemann; denn es wird nicht die Contraction, sondern dieselbe mit negativem Vorzeichen, welche durch die 4 Contractions ihren Ausdruck findet.

Der Hauptfehler der Kritik Hrn. Hagemann's ist demnach, dass er fortwährend plus und minus mit einander verwechselt, und so geschieht es denn, dass er in seinen Berechnungen über die Wärmetönung, welche die Reaction von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreies Natron begleitet, den Werth 62831° findet, während die experimentellen Daten ohne diese Verwechslung von plus und minus den Werth 125587° geben. Hr. Hagemann argumentirt in der folgenden Weise (S. 559):

»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

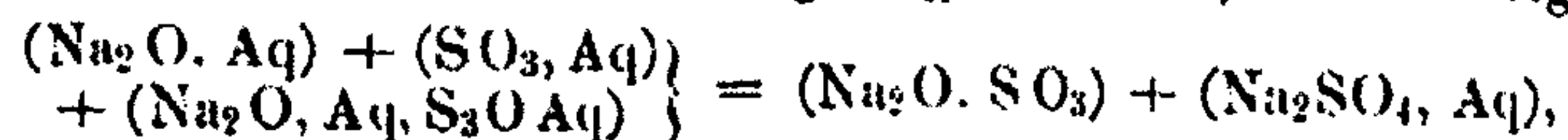
nachgewiesen wurden. Die Wärmetönung bei der Reaction $(\text{SO}_3 \text{ Aq}, \text{Na}_2\text{O Aq})$, die gleich 31378° gefunden wurde, ist daher gleich:



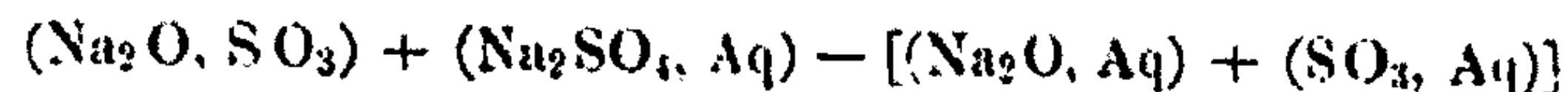
Unter Benutzung der bekannten Daten berechnet dann Hr. Hagemann die Wärmetönung der Reaction $(\text{SO}_3, \text{Na}_2\text{O})$ gleich 62831° .

Nun macht Hr. Hagemann hier gerade denselben Fehler wie in den oben besprochenen Beispielen; denn es ist nicht die Wärmetönung der Reaction $(\text{SO}_3 \text{ Aq}, \text{Na}_2\text{O Aq})$, sondern dieselbe mit negativem Vorzeichen, welche aus den 4 Grössen resultirt; die Wärmetönung der Reaction $(\text{SO}_3, \text{Na}_2\text{O})$ wird folglich um 2mal 31378° grösser als nach der Berechnung Hrn. Hagemann's, d. h. sie wird 125587° anstatt 62831° .

Bekanntlich wird, der allgemeinen Wärmetheorie zufolge, die Wärmetönung stets dieselbe, wenn ein System von Körpern von einem Zustand in einen anderen versetzt wird, und unabhängig von der Art der Prozesse, durch welche die Aenderung zu Stande gekommen ist, wenn nur, von denselben Körpern ausgehend, gleiche Producte erreicht werden. Wenn z. B. die drei Körper ein Molekül Schwefelsäureanhydrid, ein Molekül Natronanhydrid und ein bestimmtes Quantum Wasser den Anfangszustand bilden und aus denselben eine wässrige Lösung von Natriumsulfat resultirt, so bleibt die summarische Wärmetönung stets dieselbe, unabhängig von der Art der Reactionen, durch welche die Natronsulfatlösung dargestellt wird; man hat folglich



und daraus folgt dann, dass die Neutralisationswärme der wässrigen Lösungen gleich der Differenz



wird, und nicht, wie Hr. Hagemann erachtet, gleich der umgekehrten Differenz.

Aber Hr. Hagemann scheint nicht den besprochenen Fundamentalsatz als gültig erkennen zu wollen; denn sonst würde er nicht zu dem S. 559 angegebenen Schluss, »die Aviditätsformel ist falsch in ihrer Grundlage, und alle daraus abgeleiteten Aviditätszahlen sind unrichtig« — gelangt sein. Die Sachlage ist aber, dass die Grundlage der Deductionen Hrn. Hagemann's falsch ist, weil er stets minus und plus verwechselt.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen. März 1887.

244. F. Raschig: Ueber das Verhalten der salpetrigen zur
schwefligen Säure. II.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 14. März.)

In der vorigen Mittheilung¹⁾ wurde gezeigt, dass Hydroxylamin beim Behandeln mit schwefliger Säure in saurer Lösung in Amidosulfonsäure übergeht:



Es lässt sich daraus schliessen, dass die Tendenz der schwefligen Säure, mit Stickstoffverbindungen unter Austritt eines an Schwefel gebundenen Wasserstoffatoms und einer an Stickstoff gebundenen Hydroxylgruppe zu Condensationsproducten zusammenzutreten, nicht beschränkt ist auf diejenigen Fälle, in denen das Reaktionsgemisch alkalisch reagirt. Man durfte also erwarten, dass der gleiche Reaktionsverlauf, welcher für die Einwirkung der salpetrigen auf schweflige Säure in alkalischer Lösung gilt, sich auch in saurer Lösung wieder zeigen würde; nur musste das Endproduct ein anderes sein. Von dieser Anschauung ausgehend, konnte man mit Hülfe des schon neu-lich erwähnten Reactionsschemas die Veränderungen, welche freie salpetrige Säure durch freie schweflige Säure erleiden musste, vorhersagen:

—	—	—	4. $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$ Nitrilosulfonsäure.
—	—	3. $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ Hydroxylamin- disulfonsäure.	7. $\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ Imido- sulfonsäure.
—	2. $(\text{HO})_2\text{NSO}_3\text{H}$ Dihydroxylamin- sulfonsäure.	6. HONHSO_3H Hydroxylamin- monosulfonsäure.	9. $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ Amido- sulfonsäure.
1. $(\text{HO})_3\text{N}$ Salpetrige Säure.	5. $(\text{HO})_2\text{NH}$ Dihydroxylamin.	8. HONH_2 Hydroxylamin.	10. NH_3 Ammoniak.

In alkalischer Lösung durchläuft die salpetrige Säure die Phasen 1. 2. 3. 4; das Kalisalz der Nitrilosulfonsäure ist das Endproduct. Vorausgesetzt, dass die Reaction in saurer Lösung den gleichen Weg einschlägt, dass also auch dabei Nitrilosulfonsäure entsteht, so wird dieselbe, da sie sich in freiem Zustande nur kurze Zeit hält, zuerst in Imidosulfonsäure (7) und schliesslich in Amidosulfonsäure (9) übergehen, welche gegen Säuren beständig genug ist, um längere Zeit in der Flüssigkeit existiren zu können. Das gleiche Resultat wird erhalten, wenn man annimmt, dass schon die auf dem Wege zur Nitrilosulfonsäure (4) entstehende Hydroxylamindisulfonsäure (3) dem Ein-

¹⁾ Diese Berichte XX. 584.

fluss der vorhandenen freien Säure unterliege und in Hydroxylaminmonosulfonsäure (6) übergehe; dann wird die letztere mit schwefliger Säure zur Imidosulfonsäure (7) zusammentreten, aus welcher ebenfalls Amidosulfonsäure (9) entstehen müsste. Gleichgültig also, ob die Reaction den Weg 1, 2, 3, 4, 7, 9 oder 1, 2, 3, 6, 7, 9 oder schliesslich auch 1, 2, 5, 6, 7, 9 einschlägt, so muss doch, sofern überhaupt ein Condensationsvorgang und keine Reduction vorliegt, immer das gleiche Endproduct, die Amidosulfonsäure, entstehen, und man wird umgekehrt schliessen dürfen, dass eine solche, eine Condensation zwischen schwefliger und salpetriger Säure annehmende Anschauung richtig ist, sowie es gelingt, durch Einwirkung der beiden aufeinander in saurer Lösung die Amidosulfonsäure herzustellen.

Die Producte der Einwirkung von freier salpetriger auf freie schweflige Säure sind bereits mehrfach untersucht worden: man weiss, dass dabei, je nach den Umständen, Ammoniak, Hydroxylamin, Stickstoff, Stickoxydul und Stickoxyd auftreten können: Amidosulfonsäure ist dabei noch nicht gefunden worden. Unter besonderen Bedingungen gelingt es jedoch, auch letztere aus dem Reactionsgemisch zu isoliren. Wenn man in eine eiskalte verdünnte Lösung von wässriger schwefliger Säure in sehr feinem Strahl eine ebenfalls stark verdünnte und gut gekühlte Lösung von Kaliumnitrit einfliessen lässt und das erhaltene Gemisch, welches stark sauer reagirt und noch freie schweflige Säure enthalten muss, kräftig eindampft, die freie Schwefelsäure durch kohlsauren Kalk entfernt und die Lösung weiter concentrirt, so krystallisirt zuletzt, nachdem sich grössere Mengen von schwefelsaurem Kali abgeschieden haben, amidosulfonsaures Kali heraus.

Damit ist bewiesen, dass zwischen salpetriger und schwefliger Säure in saurer Lösung eine ähnliche Condensation stattfindet, wie in alkalischer, und in der That lässt sich aus dieser Anschauung heraus das Auftreten aller der Stickstoffverbindungen, welche man bei dieser Reaction bereits beobachtet hat und bisher für Reductionsproducte der salpetrigen Säure hielt, mit Leichtigkeit erklären.

Das Ammoniak entsteht durch eine Zersetzung der Amidosulfonsäure, wie sie beim andauernden Erwärmen, also auch beim Eindampfen der Lösung davon, nicht zu vermeiden ist.

Hydroxylamin dürfte nur in solchen Fällen beobachtet werden, wo nicht genug schweflige Säure vorhanden war, um die salpetrige Säure bis in die Reihe der Sulfoderivate des Ammoniaks hin zu verwandeln. In diesem Falle muss der Condensationsprocess ganz oder theilweise bei der Hydroxylamin-disulfonsäure stehen bleiben, und diese liefert beim Kochen mit Wasser Hydroxylamin.

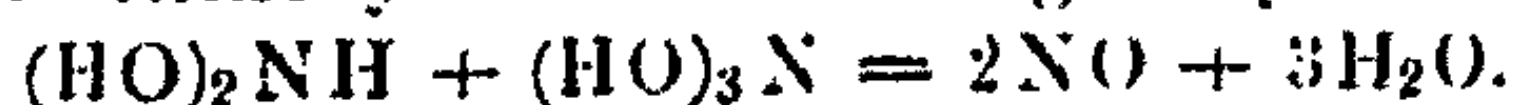
Stickoxydul entsteht in grosser Menge, wenn man eine Lösung von salpetrigsaurem Kali (oder auch von freier salpetriger Säure) in eine starke Lösung von schwefliger Säure fliessen lässt, ohne dabei

zu kühlen. Dabei tritt starke Erwärmung ein; die Reaction bleibt unter diesen Umständen in ihrer ersten Phase, bei der Dihydroxylaminsulfonsäure $(\text{HO})_2\text{NSO}_3\text{H}$ stehen, und diese zerfällt, statt sich weiter mit schwefliger Säure zu verbinden, unter dem Einflusse der höheren Temperatur und der vorhandenen freien Säure in Schwefelsäure und die hypothetische Verbindung $(\text{HO})_2\text{NH}$ (Dihydroxylamin), von der je zwei Moleküle sich zu Stickoxydul und Wasser umsetzen. Doch ist zu bemerken, dass auch, wenn eine beträchtliche Stickoxydulentwicklung zu constatiren war, die Lösung nachher noch grössere Mengen von Ammoniak enthielt; ein Theil der salpetrigen Säure war also auch dann bis in das Endproduct der ganzen Reaction übergeführt worden.

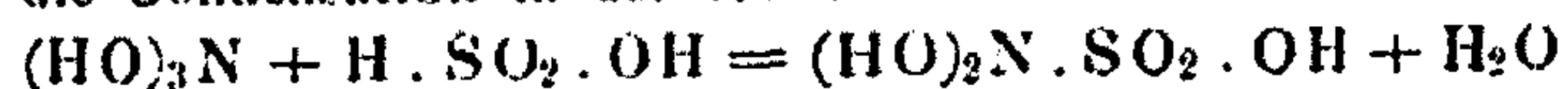
Das Auftreten von Stickstoff kann auf zweierlei Weise erklärt werden, entweder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Ammoniak oder seine Sulfoderivate, oder aber durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dihydroxylamin nach der Gleichung:



Es bleibt also nur noch zu zeigen, wie Stickoxydul bei der Reaction entstehen kann. Zu einer Erklärung dafür gelangt man, wenn man das Verhalten der drei aufeinanderfolgenden Verbindungen Ammoniak, Hydroxylamin und Dihydroxylamin zum letzten Gliede der Reihe, der salpetrigen Säure, betrachtet. Ammoniak liefert bekanntlich, mit salpetriger Säure zusammengebracht, Stickstoff, Hydroxylamin giebt damit, wie ebenfalls nachgewiesen ist, Stickoxydul, Dihydroxylamin oder was dasselbe ist, nascirendes Stickoxydul, sollte folgerichtig Stickoxydul liefern. Diese von vornherein wahrscheinliche Entstehung von Stickoxydul beim Behandeln von salpetriger Säure mit nascirendem Stickoxydul lässt sich leicht nachweisen mit Hülfe der in der vorigen Mittheilung besprochenen Salze, welche beim Ansäuern ihrer Lösung Stickoxydul entwickeln. Wird z. B. sulfazinsaures Kali in wässriger Lösung mit einer schwach essigsäuren oder schwefelsäuren Kaliumnitritlösung, welche an sich keine Gasentwicklung zeigt, versetzt, so entsteht ein farbloses Gas, welches sich an der Luft röthet, also Stickoxydul. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

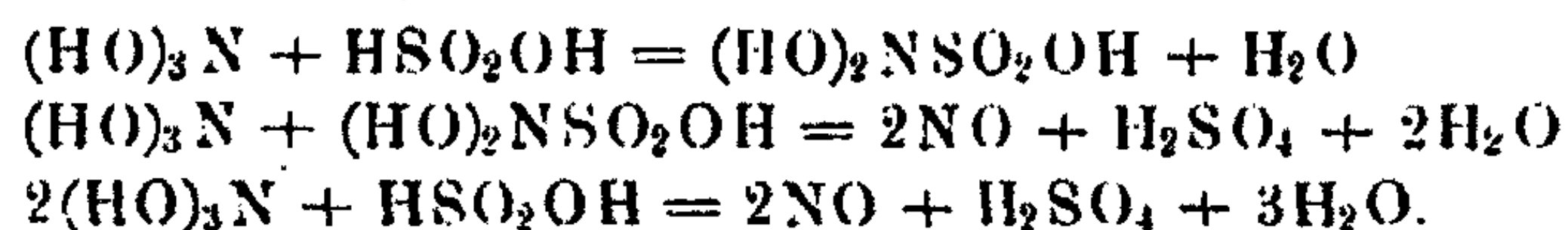


Nun tritt Stickoxydul bei der Einwirkung der salpetrigen auf schweflige Säure nur dann auf, wenn salpetrige Säure im Ueberschuss vorhanden ist, z. B. in grosser Menge dann, wenn man schweflige Säure in eine Kalium- oder Natriumnitritlösung einströmen lässt. Es ist klar, dass unter diesen Umständen wegen Mangel an schwefliger Säure die Condensation in der ersten Phase stehen bleiben muss:



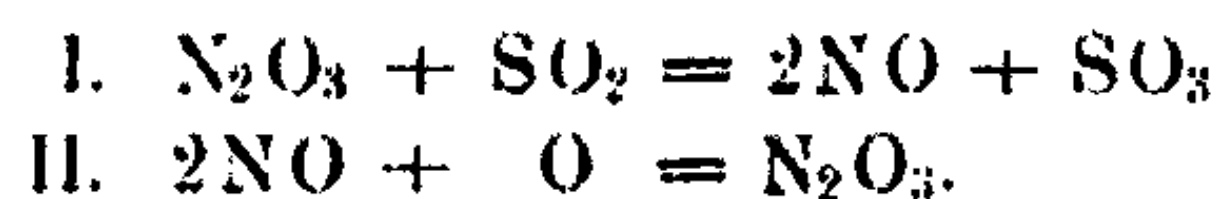
Es entsteht also Dihydroxylaminsulfonsäure, welche für sich in Stickoxydul und Schwefelsäure zerfallen würde; bei Anwesenheit von

mehr salpetriger Säure wirkt dieses nascirende Stickoxydul sofort darauf ein und es entsteht Stickoxyd. Die Bildung von Stickoxyd wird also durch die Summe von zwei Gleichungen ausgedrückt, deren jede für sich verfolgbar ist:

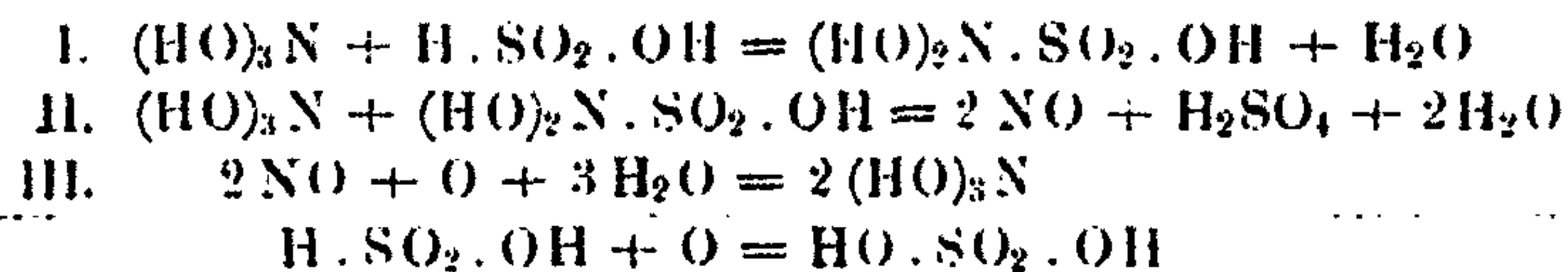


Alle beim Zusammentreffen von schwefliger mit salpetriger Säure auftretenden Erscheinungen finden also eine einfache Erklärung, sowie man annimmt, dass die salpetrige Säure nicht eine Reduction erfährt, sondern eine Condensation mit der schwefligen Säure eingeht, und dass erst secundär die Condensationsproducte derart zerfallen, dass es den Anschein gewinnt, als habe eine Reduction stattgefunden.

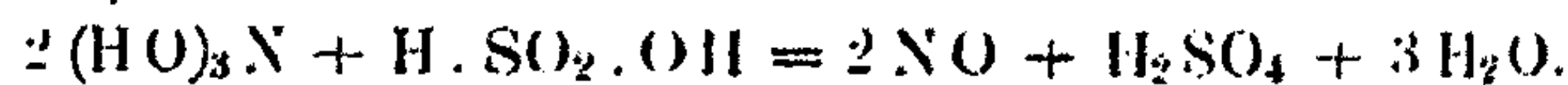
Auch der Process der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern kann auf dieselbe Weise erklärt werden. Man ist jetzt allgemein der Ansicht, dass die im Bleikammerprocess wirkende Stickstoffverbindung die salpetrige Säure ist, und dass bei der Schwefelsäurebildung zwei Prozesse neben einander herlaufen; im einen wird die schweflige Säure durch die salpetrige Säure oxydirt, im zweiten geht das bei dieser Oxydation entstehende Stickoxyd mit Hülfe von Sauerstoff wieder in salpetrige Säure über. Man hat also die beiden Gleichungen:



Will man aber den Bleikammerprocess in Einklang mit den jetzt gesammelten Erfahrungen bringen, also nicht mehr als Reductionsprocess, sondern als Condensationsprocess auffassen, so kommt man zu dem Schluss, dass die erste dieser beiden Gleichungen, nach welcher Stickoxyd entsteht, mit Zuhülfenahme von drei Molekülen Wasser in die beiden Gleichungen aufzulösen ist, welche vorhin zur Erklärung der Entstehung des Stickoxyds beim Behandeln von schwefliger mit einem Ueberschuss von salpetriger Säure dienten. Demnach besteht also der Bleikammerprocess aus drei Phasen; in der ersten tritt ein Molekül salpetriger Säure mit einem Molekül schwefliger Säure unter Wasserantritt zu Dihydroxylaminsulfonsäure zusammen, in der zweiten wird dieses Zwischenproduct durch salpetrige Säure in Schwefelsäure und Stickoxyd zerlegt, in der dritten oxydirt sich das entstandene Stickoxyd wieder zu salpetriger Säure. Diese Umsetzungen werden durch folgende drei Gleichungen ausgedrückt:



Diese Auffassung des Bleikammerprocesses stimmt in der That mit vielen Eigenthümlichkeiten desselben auf das Beste überein. Vor allen Dingen geht erst aus ihr klar hervor, weshalb wasserfreie schweflige Säure auf wasserfreie salpetrige Säure (vorausgesetzt, dass dieselbe überhaupt im Gasezustande existirt), gar nicht einwirkt. Wenn der Bleikammerprocess, wie man bisher meinte, auf einer Reduction beruht, so sieht man nicht wohl ein, weshalb eine solche Reduction nur eintritt bei Gegenwart von recht erheblichen Mengen von Wasser. In der neuen Theorie findet sich eine solche Anomalie nicht; denn hier bildet der Wasserstoff einen integrierenden Bestandtheil der in ihr fungirenden Moleküle; sowie kein Wasserstoff vorhanden ist, kann keine Condensation unter Wasseraustritt stattfinden. Aber die Praxis der Schwefelsäurefabrikanten stimmt noch weiter mit der Theorie, wie sie eben dargelegt wurde, überein. Addirt man die beiden ersten der angeführten Gleichungen, welche allein auf die Schwefelsäurebildung Bezug haben, (die dritte stellt ja nur die Regeneration der salpetrigen Säure dar), so erhält man:



Auf jedes Molekül Schwefelsäure entstehen also drei Moleküle Wasser. Dazu passt sehr gut, dass erfahrungsgemäss der Kammerprocess am glattesten vor sich geht, wenn die entstehende Rohsäure das specifische Gewicht 1.55 besitzt, was sehr genau der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Ferner kommt man erst auf Grund der neuen Theorie zu einer klaren Vorstellung über die Natur der Stickstoffverluste im Kammerprocess. Man wusste bisher nicht sicher, in welcher Form die Salpetersäure, welche permanent in die Kammer eingeführt werden muss, während theoretisch eine gewisse Menge davon zur Herstellung einer unbegrenzt grossen Menge von Schwefelsäure genügen sollte, verloren geht. Meist nimmt man an, es finde eine weitergehende Reduction der salpetrigen Säure zu Stickoxydul statt; Lunge ist dagegen geneigt, einer mechanischen Fortführung durch ungenügende Absorption der nitrosen Dämpfe im Gay-Lussacthurm und durch Lösung von salpetriger Säure in der Kammerensäure das Wort zu reden. Letztere Ansicht kann nicht gut richtig sein, weil es dann gelingen müsste, durch Vervollkommnung der Absorptionsapparate den Stickstoffverlust auf ein Minimum zu reduciren, während alle Versuche, die man in dieser Hinsicht gemacht hat, dafür sprechen, dass ein gewisser Stickstoffverlust mit dem Kammerprocess unzertrennlich verknüpft ist. Zu einer Erklärung dieser Verluste gelangt man leicht, wenn man bedenkt, dass die Dihydroxylaminsulfonsäure nur dann in Schwefelsäure und Stickoxyd übergeht, wenn jedes Molekül davon im Augenblick des Zerfalls mit einem Molekül salpetriger Säure zusammentrifft. Bleibt ein solches Zusammentreffen einmal aus, so zerfällt sie in

Schwefelsäure und Stickoxydul, und letzteres ist natürlich für den Bleikammerprocess verloren; kommt aber Dihydroxylaminsulfonsäure im Augenblick des Zerfalls gar mit schwefliger Säure zusammen, so geht der Condensationsprocess weiter, es entsteht Hydroxylaminsulfonsäure, welche ebenfalls dem Kammerprocess nicht nützen kann; es kann sogar Nitrilosulfonsäure auftreten. Man sieht, dass man, um Nebenreactionen zu vermeiden, dafür zu sorgen hat, dass jedem Molekül von Dihydroxylaminsulfonsäure möglichst oft Gelegenheit geboten ist, mit salpetriger Säure zusammenzutreffen; man muss also, — und damit stimmt die Praxis der Schwefelsäurefabrikanten überein — stets einen möglichst grossen Ueberschuss an nitrosen Dämpfen in der Kammer haben. Man hat ferner, im Fall die hier auseinandergesetzte Theorie richtig ist, zu erwarten, dass bei jedem Kammerprocess, vor Allem aber, wenn ein solcher Ueberschuss nitroser Gase nicht vorhanden ist, eine gewisse Menge von Nitrilosulfonsäure entsteht, welche natürlich, da sie gegen Säuren unbeständig ist, in Imidosulfonsäure, dann in Amidosulfonsäure übergehen und schliesslich in Gestalt von Ammoniak in Erscheinung treten muss. In der That lässt sich dies Auftreten von Ammoniak in den Bleikammern nachweisen; sobald der Betrieb so geregelt wird, dass die sich niederschlagende Kammerensäure keine salpetrige Säure, wie es gewöhnlich der Fall ist, gelöst enthält, sondern etwas schweflige Säure, ist diese Säure ammoniakhaltig. In der chemischen Fabrik Griesheim bei Frankfurt a. M. wird eine Bleikammer derartig betrieben; in der Rohsäure aus dieser Kammer wurde einmal 0.0028 pCt., in einer andern Probe 0.0139 pCt. Ammoniak gefunden.

Berlin, II. chemisches Universitätslaboratorium.

245. Karl Seubert: Nachtrag zu der Mittheilung über Zinnbromwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 8. April.)

Hr. Prof. K. Preis in Prag macht mich darauf aufmerksam, dass die Zinnbromwasserstoffsäure und einige ihrer Salze schon früher von ihm in Gemeinschaft mit B. Raýman dargestellt wurden.

Sie erhielten die Säure in farblosen feinen Nadeln von der Formel $H_2SnBr_6 \cdot 8H_2O$, das Natriumsalz zeigte die gleiche Zusammensetzung wie das von mir erhaltene.

Da die betreffende Stelle (Ann. Chem. Pharm. 223, 329) zu meinem Bedauern beim Nachschlagen der Literatur übersehen wurde, beeile ich mich, dies meiner Mittheilung über Zinnbromwasserstoffsäure (S. 794) ergänzend nachzutragen.

Tübingen, den 6. April 1887.

246. J. Chasanowitsch: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure.

(Eingegangen am 31. März.)

Ueber den Process der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure (resp. deren Methylester) liegen verschiedene einander widersprechende Angaben vor. Nach einigen Autoren sollen dabei phosphorfreie Producte entstehen, nach andern — Couper und Anschütz — phosphorhaltige. Die Angaben Ersterer stimmen mit einander nicht ganz überein; nach Chiozza¹⁾ ist das destillierte Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure Chlorbenzoylchlorid; nach Gerhardt²⁾ ist das nicht destillierte Product Chlorsalicylsäure; nach Drion³⁾ ist das destillierte Product ein Gemisch beider Chloride; nach Kolbe und Lautermann⁴⁾ soll das Destillat aus einem Gemisch von Salicylsäurechlorid, Chlorbenzoylchlorid neben wenig Salicylsäuretrichlorid bestehen. Kekulé⁵⁾ giebt an, das Destillat sei unreines Chlorbenzoylchlorid. Auch in Betreff der Bildung von Phosphoroxychlorid, der Siedepunkte des Destillats und des Verhaltens gegen Wasser differiren die Angaben sehr.

Dagegen stimmen die Angaben von Couper und Anschütz ziemlich gut überein. Nach Couper⁶⁾ tritt nur ein Molekül Phosphorpentachlorid in die Reaction und es entstehen nur Spuren von Phosphoroxychlorid. Beim Destilliren des Reactionsproductes geht bei 290° ein Körper über von der Zusammensetzung $C_7H_4Cl_3PO_3$, den er »Trichlorphosphate de Salicyle« nennt; mit Wasser behandelt liefert das Destillat Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Salicylsäure, aber

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 83, 318.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 89, 363.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 314.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 184.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 149.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 109, 370.

k
u
d
ü
s
ti
ge
F
S

b
pl
E
b
C
W
re
lä
ve
au

di
E
sä
fe
L
bi

sä
ge
ge

hu
Si

keine Chlorbenzoesäure. An der Luft zieht das Destillat Wasser an unter Bildung eines festen Körpers von der Zusammensetzung $C_7H_7PO_6$, den er als eine dreibasische Phosphorsalicylsäure betrachtete, ohne übrigens ihre rationelle Formel aufzustellen. Wird das von Couper »Trichlorphosphate de Salicyle« genannte Product der raschen Destillation unterworfen, so geht bei 300° eine Flüssigkeit über, die in geschlossenen Röhren Krystalle absetzt, für die er die empirische Formel $C_7H_4ClPO_4$ schreibt und die er als »Monochlorphosphate de Salicyle« bezeichnet.

Anschütz¹⁾ bestätigte die Beobachtungen von Couper und bezeichnet das »Trichlorphosphate de Salicyle« als *o*-Chlorcarbonylphenylorthophosphorsäuredichlorid von der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot Cl \\ \diagdown \\ O \cdot POCl_2 \end{matrix}$. Es gelang ihm die Substanz im Vacuum bei 168° überzudestilliren; bei gewöhnlichem Druck aber destillirte die Substanz, ebenso wie bei Couper, zwischen $285-295^\circ$. Beim Kochen des Productes mit Wasser erfolgte Zersetzung, und aus der wässerigen Lösung krystallisirte reine Salicylsäure aus. Dagegen ist die Substanz in viel kaltem Wasser löslich. Diese Lösung betrachtete der Forscher als eine Auflösung von Monosalicylsäureester der Phosphorsäure, hat aber denselben aus dem Wasser nicht isolirt.

Ich habe diese Untersuchung wieder aufgenommen und theile hier die von mir gefundenen Resultate kurz mit. Wird das Product der Einwirkung von 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül Salicylsäure an der Luft stehen gelassen, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Masse, welche in Wasser leicht löslich ist und beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure nach einigen Tagen warzige Krystalle bildet, die die Zusammensetzung $C_7H_7PO_6 + 3H_2O$ zeigen.

Die Analyse der Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0.226 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0.252 g Kohlensäure und 0.0845 g Wasser.

II. 0.337 g Substanz in warmer Salzsäure gelöst und mit Magnesiumgemisch gefällt ergaben 0.142 g Magnesiumpyrophosphat.

III. 0.493 g Substanz in warmer Salpetersäure gelöst und mit Magnesiumgemisch gefällt ergaben 0.205 g Magnesiumpyrophosphat.

	Berechnet für $C_7H_7PO_6 + 3H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	30.88	30.4	—	— pCt.
H	4.77	4.2	—	— »
P	11.39	—	11.7	11.6 »

Die Substanz ist identisch mit der von Couper erhaltenen und hat sich wirklich seiner Vermuthung entsprechend als eine dreibasische Säure¹ erwiesen, wie die Analysen des Blei- und Silbersalzes zeigen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 228, 314.

Die Analysen des Bleisalzes ergaben Folgendes:

IV. 0.315 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0.172 g Kohlensäure und 0.044 g Wasser.

V. 0.332 g Substanz im Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht geglüht hinterliessen 0.254 g $Pb_3(PO_4)_2$.

VI. 0.768 g Substanz auf Phosphor analysirt, den Phosphor als Magnesiumpyrophosphat bestimmt, dabei 0.177 g Magnesiumpyrophosphat gefunden.

	Berechnet für $C_7H_4PO_6Pb$	Gefunden		
		IV.	V.	VI.
C	15.92	15.24	—	— pCt.
H	0.75	1.58	—	—
P	5.88	—	5.84	6.43
Pb	58.85	—	58.50	—

VII. 0.4025 g des Silbersalzes im Porzellantiegel geglüht ergaben 0.241 g Silber.

	Ber. für $C_7H_4PO_6Ag$	Gefunden
Ag	60.10	59.87 pCt.

Somit sind die warzigen Krystalle als Monoorthocarboxylphenyl-
 COOH
 orthophosphorsäureäther $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O} \cdot \text{P} \cdot \text{O}(\text{OH})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ anzusehen. Die

Entstehung der Substanz beweist unzweifelhaft, dass dem Einwirkungs-
 product von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure wirklich die von
 $\text{CO} \cdot \text{Cl}$

Anschütz aufgestellte Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O} \cdot \text{P} \cdot \text{OCl}_2$ zukommt. Beim

Auflösen derselben in viel kaltem Wasser oder beim Stehen an der
 Luft zieht die Substanz Wasser an und verwandelt sich in Monoortho-
 carboxylphenylorthophosphorsäureäther.

Das Monochlorcarbonylphenylphosphorsäuredichlorid lässt sich
 bei jeder beliebigen Temperatur unter theilweiser Zersetzung destilliren.
 Je nach dem stärkeren oder schwächeren Erhitzen kann man die
 grössere Hälfte des Körpers schon bei 160—170° überdestilliren.
 Beim raschen Erhitzen steigt die Temperatur auf 290—300°. Auch
 beim Destilliren im Vacuum ist dieses der Fall. In jedem Falle setzt
 das Destillat in geschlossenen Gefässen Krystalle ab. Eine Analyse
 des Destillats ergab Zahlen, die Couper und Anschütz ver-
 anlassten, das Destillat als einheitliche Verbindung anzusehen.

VIII. 0.178 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0.204 g Kohlensäure und 0.035 g Wasser.

	Berechnet für $C_7H_4Cl_2PO_6$	Gefunden
C	30.77	30.67 pCt.
H	1.44	2.1

Lässt man aber das Destillat an der Luft stehen, so zieht es
 Wasser an unter allmählichem Erstarren zu einer krystallinischen Masse,

c
C
r
f
s
s
li
C
s
.
th
di
an
di
ar
24
de
mi
li
de
—
bi

die aus einem Gemisch von *o*-Carboxylphenylphosphorsäureäther und Chlorbenzoesäure besteht. Die Chlorbenzoesäure wurde aus demselben mit wenig heissem Benzol extrahiert. Die Analysen derselben ergaben folgendes Resultat:

IX. 0.274 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0.5395 g Kohlensäure und 0.093 g Wasser.

X. 0.200 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0.39 g Kohlensäure und 0.067 g Wasser.

XI. 0.221 g Substanz im Rohr mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt lieferten 0.1945 g Chlorsilber.

XII. 0.192 g Substanz mit Soda und Salpeter geschmolzen lieferten 0.174 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden			
für $C_6H_4Cl \cdot COOH$		IX.	X.	XI.	XII.
C	53.67	53.67	53.15	—	— pCt.
H	3.2	3.7	3.7	—	— »
Cl	22.68	—	—	22.1	22.4 »

Das $C_6H_4 \begin{matrix} COCl \\ O \cdot POCl_2 \end{matrix}$ erleidet daher bei der Destillation eine

theilweise Zersetzung unter Bildung von Chlorbenzoylchlorid, das durch Wasseranziehung in Chlorbenzoesäure übergeht.

Die Untersuchung über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Salicylsäure und über die aus demselben entstehenden neuen Producte wird weiter geführt. Eine vollständige Mittheilung erfolgt an anderer Stelle.

Universitätslaboratorium in Bern.

247. Th. Zincke und A. Th. Lawson: Untersuchungen über die Azoderivate des Phenyl- β -naphthylamins. I.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 12. April.)

Im Anschluss an unsere Untersuchungen über die Azoderivate¹⁾ des β -Naphthylamins haben wir auch einige vergleichende Versuche mit den Azoderivaten verschiedener β -Naphthylaminabkömmlinge angestellt, so namentlich mit den leicht zugänglichen Azoderivaten des Phenyl- β -naphthylamins.

¹⁾ Wir benutzen die gebräuchliche Bezeichnung, obgleich wir die Verbindungen als Hydrazimidoderivate ansehen.

Wie es uns scheinen wollte, zeigten diese Derivate grosse Aehnlichkeit mit denen des β -Naphtylamins, nur in dem Verhalten gegen Säuren konnten wir sofort Verschiedenheit constatiren; während alle Azoderivate des letzteren unter Freiwerden von Stickstoff und Bildung von Phenolen β -Naphtylamin regenerirten, wurde bei den Phenyl- β -naphtylaminderivaten kein Stickstoff frei und kein Phenyl- β -naphtylamin regenerirt. Wir haben dieses in der betreffenden Mittheilung¹⁾ auch kurz angedeutet, von einem eingehenderen Studium aber Abstand genommen, weil gerade Henriques mit der Untersuchung der Azoderivate des β -Naphtylamins beschäftigt war.

Erst vor Kurzem haben wir die damals gemachten Beobachtungen weiter verfolgen können und theilen, obgleich unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, das Wesentliche derselben mit, weil O. N. Witt²⁾ sich ebenfalls mit diesen Verbindungen beschäftigt und das Verhalten derselben gegen Säuren bereits klar gelegt hat.

Unsere Versuche erstrecken sich zunächst nur auf das Benzol-azo- β naphtylphenylamin, dessen Sulfoverbindung von N. O. Witt untersucht worden ist.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht, man führt in bekannter Weise mit Natriumnitrit 20 g Anilin in Diazobenzolchlorid über, verdünnt die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Alkohol und setzt sie langsam und unter gutem Umrühren zu einer noch warmen Lösung von 47 g Phenyl- β -naphtylamin in etwa 900—1000 cem Alkohol. Das Azoderivat scheidet sich sofort krystallinisch aus und ist nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Auskochen mit etwas Alkohol zu fast allen Versuchen genügend rein; es schmilzt dann bei 138—139°.

Zur völligen Reinigung krystallisirt man es zweckmässig aus heisser Essigsäure um; es bildet kleine glänzende intensiv rothe Nadeln mit dunklem Metallglanz, deren Schmelzpunkt wir bei 141 bis 142° gefunden haben, während Henriques³⁾, welcher dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Anilin auf die Nitrosoverbindung des β -Naphtylphenylamins darstellte, 128—129° angiebt.

Diese Angabe beruht auf einem Irrthum, denn als wir zum Vergleich die Verbindung nach der von Henriques angegebenen Methode darstellten, fanden wir den Schmelzpunkt der aus Alkohol und dann aus Eisessig umkrystallisirten Verbindung, welche in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten ganz mit der unsrigen übereinstimmte, bei 142°.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 802. — Lawson, Dissert., Marburg 1885.

²⁾ Diese Berichte XX, 571.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2671.

Genau in derselben Weise wie früher die Azoderivate des β -Naphthylamins haben wir jetzt das Derivat des Phenyl- β -naphthylamins bezüglich ihres Verhaltens gegen Säuren, gegen Brom, gegen Reductions- und Oxydationsmittel untersucht.

Verhalten gegen Säuren.

Während die Azoverbindungen des β -Naphthylamins durch Säuren unter Entwicklung von Stickstoff in β -Naphthylamin und Phenol gespalten werden, zerlegt sich das Benzolazo- β -naphthylphenylamin glatt in Naphthophenazin $C_{10}H_6N_2C_6H_4$ und Anilin, wie dieses bereits von O. N. Witt¹⁾ bezüglich der Sulfosäuren ausführlich dargelegt worden ist.

Bei unserem Präparat lässt sich die Zersetzung durch Kochen mit Salzsäure, besser durch Erhitzen im geschlossenen Rohr, am einfachsten aber durch Kochen mit Eisessig und Salzsäure erreichen: Man übergiesst die Azoverbindung mit etwa der 5—6fachen Menge Eisessig, setzt 1—1½ Th. concentrirte Salzsäure zu und kocht bis alles mit bräunlich gelber Farbe in Lösung gegangen ist. Auf Zusatz von Wasser fällt das Naphthophenazin in gelblich weissen Flocken und Nadelchen aus.

Bei der leichten Zugänglichkeit des Azoderivats ist diese Methode für die Darstellung grösserer Mengen des Azins gewiss ebenso praktisch, wie die von Witt, vergleichende Versuche haben wir aber nicht angestellt.

Die glatte Spaltung in ein Azin und Anilin scheint uns eine wichtige Stütze für die Ansicht zu sein, dass die Azoderivate des β -Naphthylamins als Hydrazimide aufzufassen sind, resp. vorzugsweise als solche zu reagiren vermögen.²⁾

Wir geben deshalb auch dem Benzolazo- β -naphthylphenylamin die Formel: $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ welche, wie wir glauben, die erwähnte Spaltung leichter verstehen lässt, als die sonst gebräuchliche.

Verhalten gegen Brom.

Die Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung verläuft nach unseren Versuchen genau so, wie bei den Azoderivaten des β -Naphthylamins; es wird Stickstoff frei und ein gebromtes Naphthylphenylamin, nämlich das Tetrabromderivat gebildet, während bei den β -Naphthylaminderivaten ein Bibromnaphthylamin entsteht.

¹⁾ Diese Berichte XX, 571.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3132 und XIX, 1425.

Man löst in der 15—20fachen Menge Eisessig in der Wärme auf und setzt tropfenweise Brom zu, bis die Flüssigkeit hellbräunlich geworden ist und die Entwicklung von Stickstoff aufhört. Beim Erkalten krystallisirt das schwerlösliche Tetrabromid in langen weissen seideglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 200—201° lag. Zur Analyse wurden dieselben aus heissem Chloroform umkrystallisirt, wobei sich der Schmelzpunkt auf 202—203° erhöhte.

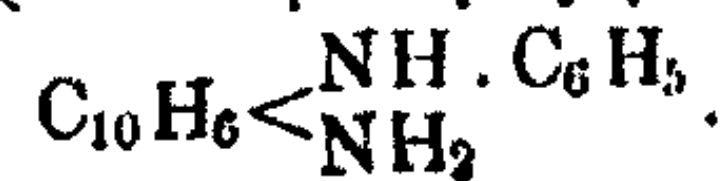
0.1881 g nach Carius behandelt gaben 0.2605 g Bromsilber.
0.4760 g gaben 11 cem Stickstoff bei 9° und 734 mm Druck.

Ber. für C ₁₆ H ₈ Br ₄ N		Gefunden
Br	59.81	58.93 pCt.
N	2.62	2.68 »

Ein Tetrabromid des Phenyl-β-naphtylamins ist bereits von Streiff¹⁾ dargestellt worden; derselbe giebt den Schmelzpunkt zu 198° an. Wir haben den Versuch von Streiff wiederholt und dabei ein Bromid erhalten, dessen Schmelzpunkt durch mehrfaches Umkrystallisiren sich auf 199—200° erhöhte; im Aussehen, in der Löslichkeit u. s. w. stimmte es ganz mit dem von uns erhaltenen überein, sodass an der Identität beider trotz der Differenz im Schmelzpunkt nicht zu zweifeln ist.

Verhalten bei der Reduction.

Die Reduction des Azoderivats²⁾ verläuft wie bei den Azoderivaten des β-Naphtylamins, man erhält Anilin und ein phenylirtes o-Naphtylendiamin (Amido-β-naphtylphenylamin):



Als Reductionsmittel haben wir Zinnchlorür benutzt und dasselbe auf die essigsäure, mit Alkohol verdünnte Lösung einwirken lassen, nach der Entfärbung setzt man Wasser und Salzsäure zu, wodurch sich das salzsaure Salz der Amidoverbindung abscheidet.

Dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter löst es sich in Alkohol und wird am besten aus Eisessig, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, umkrystallisirt. Man erhält lange, farblose, glänzende Nadeln, welche sich beim Liegen schwach violett färben.

0.1864 g lieferten 0.0980 g Chlorsilber.

Ber. für C ₁₆ H ₁₄ N ₂ HCl		Gefunden
HCl	13.49	13.36 pCt.

Das Sulfat krystallisirt ebenfalls in Nadeln und zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse.

Platinchlorid, Eisenchlorid, Chromsäure fällen aus der essigsäuren Lösung der Salze braunrothe Flocken.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 158.

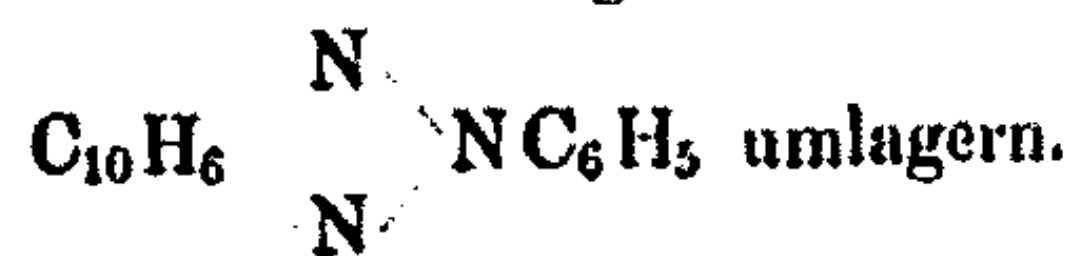
²⁾ Vergl. auch O. N. Witt u. a. O.

Die freie Base, aus dem salzsauren Salz durch Fällen mit Ammoniak erhalten, krystallisiert aus Alkohol in breiten Nadeln und Blättchen, welche bei 138—140° schmelzen und sich leicht violett färben.

Für uns hatte das Phenyl-*o*-naphtyldiamin ein besonderes Interesse: wir hofften aus demselben durch Einwirkung von salpetriger Säure das Azimid, $C_{10}H_6N_3C_6H_5$, zu erhalten, entsprechend der Bildung einfacher Azimide aus den *o*-Diaminen; als Zwischenproduct wurde eine Diazoverbindung angenommen:



Das so entstehende, unsymmetrische Azimid müsste sich dann den Beobachtungen von Griess zufolge in das symmetrische, in



Eine solche Verbindung entsteht aber auch nach dem Einen von uns bei der Oxydation des Benzolazo- β -naphtylamins und so erwarteten wir, auf diesem synthetischen Wege die bezüglich der Constitution des Oxydationsproductes gemachten Annahmen beweisen zu können.

Dies ist nicht geglückt, wir haben bei der Einwirkung von salpetriger Säure kein Azimid erhalten, sondern einen sauerstoffhaltigen Körper, dessen Natur wir noch nicht feststellen konnten.

Die Einwirkung des salpetrigsauren Natrons muss bei Ausschluss von Wasser vor sich gehen, sonst erhält man stark gefärbte, schwer zu reinigende Producte; man übergiesst das salzsaure Salz der Naphtylverbindungen mit Essigsäure und setzt viel festes, salpetrigsaures Natron hinzu, rührt von Zeit zu Zeit um und lässt längere Zeit ruhig stehen, dann wird in Wasser gegossen, das Abgeschiedene mit kaltem Alkohol von färbenden Substanzen befreit und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält dicke, schwach bräunlich gefärbte, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, welche bei 165—166° schmelzen, durch Erwärmen der Lösung mit etwas Salzsäure oder besser mit Zinnchlorür kann der anhaftende Farbstoff entfernt werden und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet die Verbindung dann farblose, kleine Nadelchen, welche bei 172—173° schmelzen.

Aus mehreren, gut stimmenden Analysen berechnet sich ein Mittel: C = 70.18, H = 4.06, N = 15.0, welches annähernd für die Formel: $C_{18}H_{13}N_3O_2$ stimmt; diese verlangt C = 71.2, H = 4.2, N = 13.9 pCt.

Wahrscheinlich ist ein Acetylderivat entstanden und die Verbindung trotz vielfachen Umkrystallisierens noch nicht rein; das Verhalten einer Nitroso- oder einer Nitroverbindung besitzt sie nicht.

Wir haben diese Versuche nicht fortgeführt, da wir zur Zeit mit der Darstellung von Orthoderivaten secundärer Aminbasen der Benzolreihe und deren Ueberführung in Azimide beschäftigt sind und die Resultate abwarten wollen.

Verhalten bei der Oxydation.

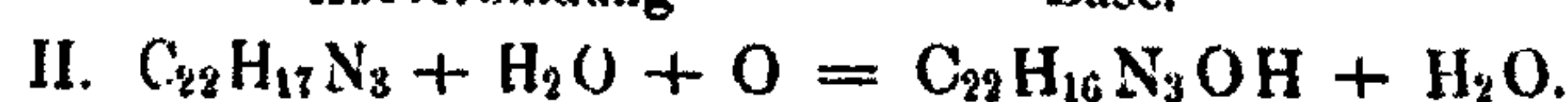
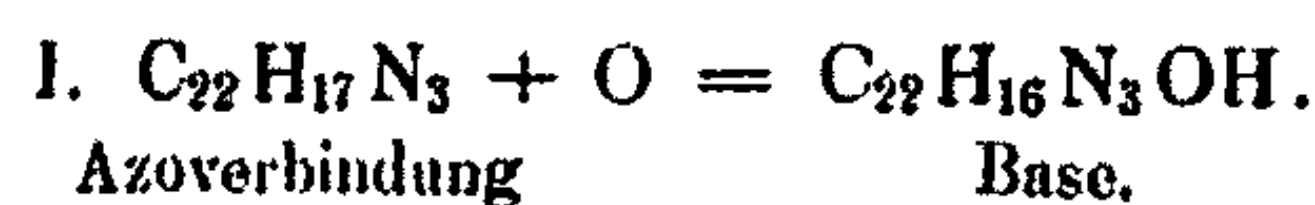
Die Azoderivate des β -Naphthylamins geben, wie der Eine von uns gefunden hat¹⁾, bei der Oxydation 2 Atome Wasserstoff ab und gehen in farblose, ziemlich indifferente Verbindungen über, in denen

die drei Stickstoffatome als $\begin{matrix} N \\ \diagdown \\ N \end{matrix} N$ angenommen werden müssen und welche daher als Azimidoderivate aufzufassen sind.

Das Benzolazo- β -phenylnaphthylamin zeigt insofern ein ganz analoges Verhalten, als es von Chromsäure glatt und leicht oxydirt wird; dabei entsteht aber nicht, wie wir voraussetzten, eine Ver-

bindung $C_{22}H_{15}N_3$, entsprechend der Formel: $C_{10}H_6 \begin{matrix} N \cdot C_6H_4 \\ \diagdown \\ N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, sondern das chromsaure Salz einer starken Base, welche gut charakterisirte Salze bildet und deren Verhalten durchaus das einer Ammoniumbase ist.

Die Oxydation verläuft demnach unter Bildung einer Hydroxylgruppe, sei es, dass der Wasserstoff im Ammoniakrest in Hydroxyl übergeht oder dass ein Molekül Wasser mit in Reaction tritt.



Die Base selbst haben wir bis jetzt nur in wässriger oder alkoholischer Lösung durch Behandeln des Chlorids mit Silberoxyd erhalten können. Die Lösung derselben zeigt grünliche Fluorescenz, schmeckt bitter und reagirt stark alkalisch; sie fällt Metallsalze und macht Ammoniak frei. Durch Neutralisiren mit Salzsäure wird das Chlorid zurück erhalten.

Erwärmt man die Lösung oder lässt sie im Vacuum verdampfen, so tritt Färbung ein und es scheidet sich ein rother, indifferenter Körper aus, welchen wir noch nicht näher untersucht haben.

Auch beim Versetzen der heissen, concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit einem sehr grossen Ueberschuss concentrirter Kalilauge scheidet sich der erwähnte, rothe Körper ab, wendet man weniger Kali an, aber immer noch eine überschüssige Menge, so krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz wieder aus.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3132.

Was die Constitution des basischen Körpers angeht, so muss in demselben eine Hydroxylgruppe und ein fünfwerthiges Stickstoffatom angenommen werden; je nach der Auffassung der verwendeten Azoverbindung können dann zwei verschiedene Formeln geltend gemacht werden. Giebt man derselben die Formel: $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ N : N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ so

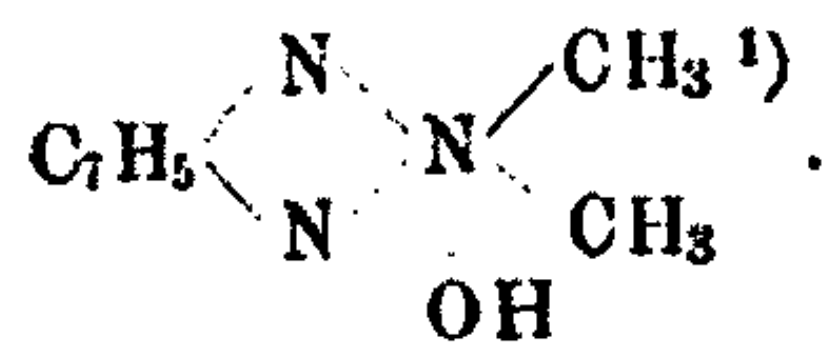
kann die Base durch $C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ N-C_6H_5 \\ N-N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ ausgedrückt werden, nimmt

man aber an, dass das Azoderivat des β -Phenylnaphtylamins auch als Hydrazimidoverbindung zu reagiren vermag, entsprechend der Formel: $C_{10}H_6 \begin{matrix} N \cdot C_6H_5 \\ N \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$ so kommt man zu dem Ausdruck

$C_{10}H_6 \begin{matrix} N & C_6H_5 \\ & N \\ N & C_6H_5 \\ & OH \end{matrix}$, welchem wir aus mancherlei Gründen den

Vorzug geben.

Die Base würde dann zu der Klasse der Azammoniumverbindungen gehören, wie wir die aus secundären Azimiden, z. B. aus Toluolazimid $C_7H_6N_3H$ durch Einwirkung von Jodalkyl entstehenden Verbindungen genannt haben und als Diphenylnaphtalinazammoniumhydroxyd zu bezeichnen sein; sie entspricht dem von uns dargestellten Dimethyltoluolazammoniumhydroxyd



Die Annahme einer Verschiebung der einen Phenylgruppe hat nichts gezwungenes, da derartiges bei der Bildung complicirterer Azimide von Griess mehrfach beobachtet worden ist.

Bei der gegebenen Auffassung des Oxydationsproductes steht überdies das Verhalten des Benzol-azo- β -Phenylnaphtylamins bei der Oxydation im Einklang mit dem des Benzol-azo- β -naphtylamins. Während im letzteren Falle ein primäres Azoderiva

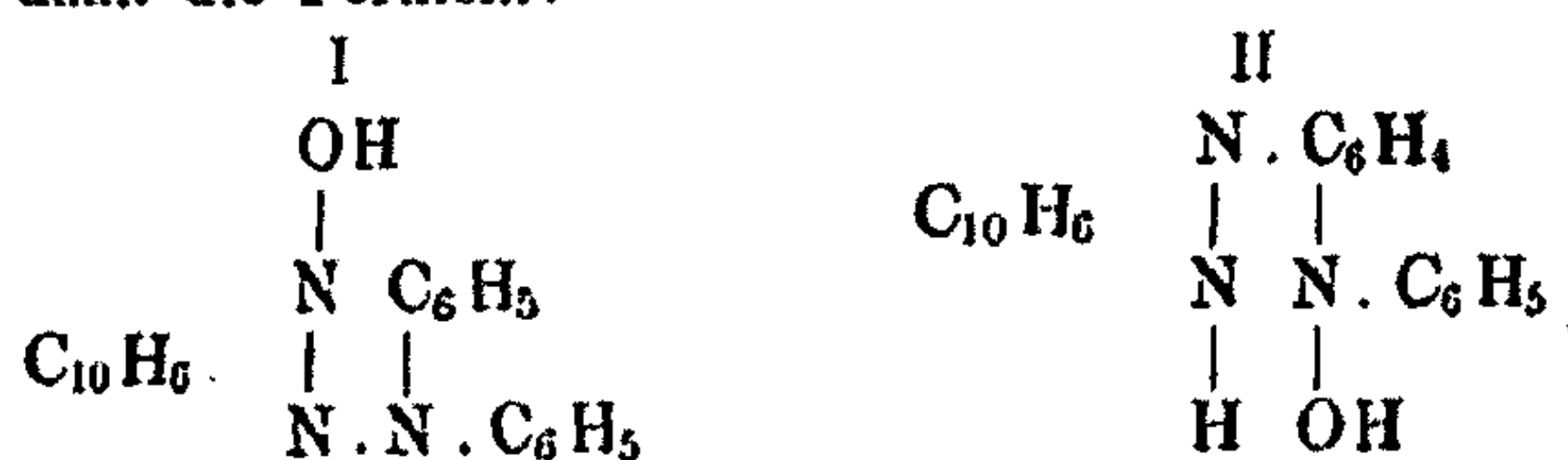
$\begin{matrix} NH_2 \\ R \\ N_2R \end{matrix}$ oxydirt wird und ein tertiäres Azimid $\ddot{R} N_3 \ddot{R}$ entsteht, unter

¹⁾ Unsere hierauf bezügliche Untersuchung ist bereits abgeschlossen und an die Redaction der »Annalen« eingesandt worden.

liegt im ersteren Falle ein secundäres Azoderivat $\overset{\text{NHR}}{\underset{\text{N}_2\text{R}}{\text{R}}}$ ¹⁾ der

Oxydation, dabei ein quaternäres Azimid $\overset{\text{R}}{\text{N}_3\text{R}_2\text{OH}}$ liefernd.

Natürlich geben wir diese theoretischen Auseinandersetzungen mit einigem Vorbehalt; sie erscheinen uns aber als die nächstliegenden. Anfangs dachten wir allerdings daran, die gleich zu beschreibenden Salze von der Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3$ abzuleiten und diese als eine tertiäre Base anzusehen. Dann hätten die Salze aber durch Alkali leicht zersetzt werden müssen, was thatsächlich nicht der Fall ist. Möglich wäre es allerdings, dass jene Base bei der Bildung die Elemente des Wassers addire und so eine Ammoniumbase liefere, für welche dann die Formeln:



in Betracht kommen können.

Ganz abgesehen davon, dass in diesen Formeln kein 5 werthiges Stickstoffatom enthalten, sind dieselben dadurch unwahrscheinlich, dass man kein Anhydrid, welches von Neuem Salze zu bilden im Stande ist, erhält, sondern einen indifferenten Körper.

Durch das Studium anderer hierher gehörigen Derivate hoffen wir übrigens die noch vorhandenen Zweifel beseitigen zu können.

Zur Herstellung des Oxydationsproductes löst man das Azoderivat des β -Phenyl-naphthylamins in etwa der zehnfachen Menge heissen Eisessig, erhitzt bis nahe zum Sieden und setzt langsam so lange eine heisse concentrirte Lösung von dichromsaurem Kali zu, bis die Flüssigkeit eine braunrothe Farbe angenommen hat. Die Einwirkung ist keine heftige und man lässt daher zweckmässig nach dem Zusatz des chromsauren Salzes einige Minuten kochen, verdünnt dann mit dem gleichen Volum heissen Wassers und stellt zum Abkühlen hin, wobei sich das Dichromat der Base in schönen gelben Nadeln abscheidet, nur ein verhältnissmässig kleiner Theil bleibt in Lösung.

Um das chromsaure Salz in andere Salze überzuführen, übergiesst man es mit Alkohol, setzt genügend Salzsäure hinzu und erhitzt bis alle Chromsäure reducirt ist; beim Erkalten, resp. nach Zusatz von Wasser scheidet sich dann der Chlorid der Base ab, aus dem leicht andere Salze: Sulfat, Nitrat etc. dargestellt werden können.

¹⁾ Die Namen und Formeln sollen nur die Herkunft der Azoderivate bezeichnen, nicht deren Constitution.

Alle von uns untersuchten Salze zeigen in wässriger und alkoholischer Lösung grünliche Fluorescenz und schmecken intensiv bitter. Denselben bitteren Geschmack zeigen auch die entsprechenden Dimethyl- und Dibenzyltoluolazammonsalze.

Das Chlorid giebt mit vielen Metallchloriden Doppelsalze, welche in Wasser wenig löslich sind, einige z. B. des Zinnchlorür-, Quecksilberchlorid- und Zinkchloriddoppelsalz lassen sich aus Alkohol umkrystallisiren.

Das Chlorid: $C_{22}H_{16}N_3Cl$ krystallisirt in gut ausgebildeten, anscheinend monoklinen, glänzenden Prismen; in Alkohol ist es leicht, in Wasser schwieriger löslich. Beim Uebergiessen mit Wasser werden die glänzenden Krystalle matt und undurchsichtig.

0.3096 g gaben 0.1173 g AgCl.

0.3021 g gaben im Schiffchen verbrannt 0.1376 g H_2O , die Kohlenstoffbestimmung verunglückte.

	Berechnet	Gefunden
Cl	9.93	9.37 pCt.
H	4.47	4.74 »

Beim Erhitzen zersetzt sich das salzsaure Salz, wobei sich ein charakteristischer Geruch bemerkbar macht (Chlorbenzol?) Mit einer Lösung von jodsaurem Kali und concentrirter Salzsäure zusammengebracht, bildet sich ein Chlorjodadditionsproduct, welches sich in krystallischen Flocken ausscheidet; in Alkohol ist es löslich, krystallisirt aber nicht gut ¹⁾.

Das Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{16}N_3Cl)_2PtCl_4$, scheidet sich als krystallinischer, schwach röthlicher Niederschlag aus, wenn die alkoholische Lösung des Doppelsalzes mit Platinchlorid versetzt wird. In Wasser ist es nur wenig löslich.

I. 0.2718 g gaben 0.075 g Wasser und 0.4995 g Kohlensäure.

II. 0.1974 g gaben 13.5 cc Stickstoff bei 8° und 751 mm Druck.

III. 0.2068 g hinterliessen beim Gleichen 0.0384 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
C	50.24	50.11 pCt.
H	3.04	3.06 »
N	7.99	8.16 »
Pt	18.45	18.57 »

Das schwefelsaure Salz, $C_{22}H_{16}N_3H.SO_4$ ist bedeutend schwerer löslich als das salzsaure Salz; man erhält es durch Ver-

¹⁾ Gelegentlich der Untersuchung der Azammonimenderivate aus Toluolazimid sind wir auf diese Bildungsweise von Chlorjodadditionsproducten organischer Basen aufmerksam geworden. Aus den Jodiden lassen sie sich leicht durch Oxydation mit Königswasser erhalten. Beobachtet sind solche Additionsproducte zuerst von Weltzien; in neuerer Zeit sind sie untersucht worden von Ostermayer und Dittmar, sowie von Dobbin und Masson.

setzen einer heissen wässrigen Lösung des letzteren mit überschüssiger Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet es sich in glänzenden durchsichtigen Prismen und Nadeln ab. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, und krystallisirt daraus in kleinen glänzenden Krystallen.

0.2194 g gaben 0.1256 g BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
SO ₃	19.1	19.6 pCt.

Das salpetersaure Salz C₂₂H₁₆N₃NO₃ ist ebenfalls schwer löslich und scheidet sich aus der heissen verdünnten Lösung des Chlorids oder Sulfats auf Zusatz von Salpetersäure in langen, flachen, glänzenden Nadeln aus; in heissem Alkohol ist es leicht löslich.

0.2194 g lieferten 28.25 ccm Stickstoff bei 9° und 742 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	14.58	15.11 pCt.

Das chromsaure Salz (C₂₂H₁₆N₃)₂Cr₂O₇ ist in Wasser sehr wenig löslich, in heisser Essigsäure löslich. Nach der oben angegebenen Methode erhält man es in langen, gelben Nadeln, welche am Licht bräunlich werden.

I. 0.2632 g gaben beim Glühen 0.0458 Chromsäure.

II. 0.1411 g gaben 0.0252 g Chromsäure.

III. 0.2151 g lieferten 18.25 Stickstoff bei 9° und 740 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cr ₂ O ₃	17.81	17.4 17.86 pCt.
N	9.77	9.93

Das pikrinsaure Salz scheidet sich in intensiv gelben, kleinen Nadelchen ab, wenn eine heisse, verdünnte, alkoholische Lösung des Chlorid mit Pikrinsäure versetzt wird. Es schmilzt bei 243° und ist in Wasser sehr wenig löslich.

248. Th. Zincke und A. Th. Lawson: Untersuchungen über Orthoamidoazoverbindungen und Hydrazimidoverbindungen. II.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. April.)

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, dass das *o*-Amidoazotoluol mit Leichtigkeit beständige und sehr charakteristische Diazoverbindungen zu geben im Stande ist. Bemerkenswerth ist das Perbromid durch seine Krystallisations-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1452.

fä
V

D
st
si
M
K

zu
a:
li

D
se

ei
si
ar

w

at

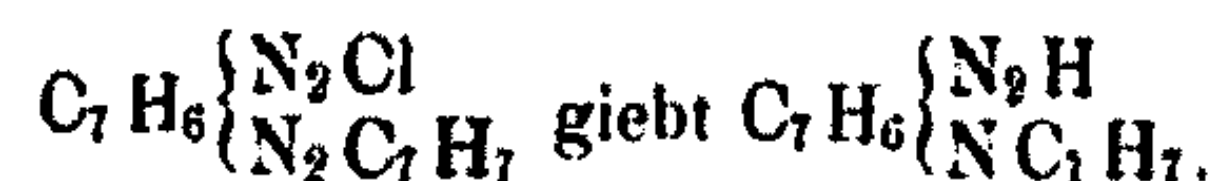
ei
P
de
er

az
di

ve
R
yl

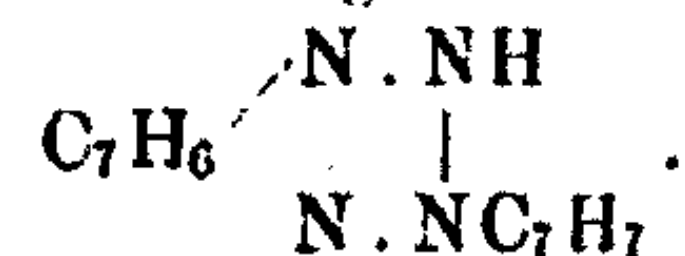
fähigkeit und das Imid durch den leichten Zerfall in N_2 und die Verbindung: $C_7H_6N_3C_7H_7$.

Das Hauptinteresse beansprucht aber das Reductionsproduct jener Diazoverbindungen; wie wir gefunden haben, gelingt es nicht, Wasserstoffatome zu addiren, die Einwirkung des Reductionsmittels beschränkt sich auf den Ersatz des negativen Bestandtheiles durch Wasserstoff. Man erhält keine Hydrazinverbindung, sondern einen indifferenten Körper, gewissermaassen ein Diazohydrür



Sieht man von der Bildung dieser letzten Verbindung ab, so liegt zunächst kein Grund vor, für die Diazoverbindungen des *o*-Amidoazotoluols eine besondere Auffassung, abweichend von der gewöhnlichen, geltend zu machen.

Mit Recht wird man aber zögern, das Reductionsproduct als ein Diazohydrür, entsprechend der Formel $C_7H_6 \begin{Bmatrix} N:NH \\ N:NC_7H_7 \end{Bmatrix}$, anzusehen, man wird vielmehr der folgenden Formel den Vorzug geben:



Bei der Bildung des Hydrürs aus den Diazoverbindungen würde eine ähnliche Verschiebung der Bindungen vor sich gehen, wie man sie bei der Bildung der Azine aus Diketonen und *o*-Diaminen annimmt.

Das Azin aus Phenanthrenchinon und *o*-Phenylendiamin wird beispielsweise nicht mehr als



aufgefasst.

Im Hinblick auf die leichte Rückverwandlung des Hydrürs in eine Diazoverbindung — Brom führt dasselbe fast quantitativ in Perbromid über — muss dann aber auch die Möglichkeit betont werden, dass jene Gruppierung der Stickstoffatome bereits in dem Diazoderivate enthalten ist.

Wir hoffen nun durch das Studium der Combinationen der Diazoderivate des *o*-Amidoazotoluols mit Phenolen und Aminen diese Frage einer Entscheidung näher bringen zu können.

Liegt eine Verbindung entsprechend der Formel $C_7H_6 \begin{Bmatrix} N:NCI \\ N:NC_7H_7 \end{Bmatrix}$ vor, so war zu erwarten, dass die Combinationen sich sehr leicht bei der Reduction zersetzten, die Naphtolverbindung z. B. in *o*-Tolylendiamin, Amidonaphtol und *p*-Toluidin; muss aber die

Structur durch $C_7H_6 \begin{array}{c} N \cdot NCl \\ | \quad | \\ N \cdot N \cdot C_7H_7 \end{array}$ ausgedrückt werden, so konnten

die Combinationen Reductionsmitteln gegenüber dieselbe Beständigkeit zeigen, wie das Diazohydrür.

Unsere Versuche sind angestellt worden mit den beiden Naph-tolderivaten und dem β -Naphtylamin derivat, haben aber unseren Erwartungen nicht ganz entsprochen; das Verhalten der betreffenden Verbindungen ist derartig, dass mit Bestimmtheit ein Schluss nicht gezogen werden kann. Die angeregte Frage muss vorläufig eine offene bleiben.

o-Diazozotoluol und α -Naphthol.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht in folgender Weise: Je 5 g *o*-Amidoazotoluol werden in 50 g Alkohol gelöst, 5 g concentrirte Salzsäure zugesetzt und nach dem Abkühlen langsam eine Lösung von 1.6 g Natriumnitrit in der fünffachen Menge Wasser zugegeben. Die Lösung des Diazosalzes wird dann mit einer alkoholischen Lösung von 3 g α -Naphthol vermischt und so lange concentrirte Natronlauge zugesetzt, als noch Abscheidung eines tiefrothen Niederschlages erfolgt.

Derselbe besteht im Wesentlichen aus dem Natriumsalz und wird nach dem Auswaschen durch Digeriren mit Essigsäure zerlegt und die freie Disazoverbindung dann durch Umkrystallisiren aus Anilin gereinigt. Sie krystallisirt daraus in braunrothen, zu Warzen vereinigten Nadelchen, welche bei 210° schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwerlöslich; in verdünnter alkoholischer Natronlauge löst sie sich leicht mit violettrother Färbung; in wässriger Natronlauge ist sie unlöslich; von Wasser wird das Natriumsalz zerlegt.

0.1606 g gaben 0.4469 g Kohlensäure und 0.0808 g Wasser.

0.2601 g gaben 33.5 cem Stickstoff bei 16° und 752 mm Druck.

Ber. für $C_7H_7 \begin{array}{c} N_2C_{10}H_6OH \\ N_2C_7H_7 \end{array}$		Gefunden
C	75.78	75.90 pCt.
H	5.26	5.54 >
N	14.73	14.85 >

Beim Kochen der alkoholischen oder essigsauren Lösung mit Zinnchlorür tritt langsam Reduction ein, setzt man nach Entfärbung der Flüssigkeit genügend Wasser zu, so fällt aus der anfangs milchigen Flüssigkeit in kleinen glänzenden Blättchen eine Verbindung aus, welche identisch mit dem Oxydationsproduct aus *o*-Amidoazotoluol ist.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt der Substanz — Toluolazimidotoluol: $C_7H_6N_3C_7H_7$ — bei 126° .

Die Analyse ergab:

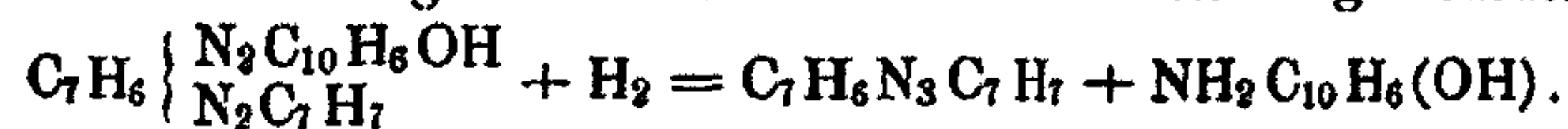
0.2091 g lieferten 0.5754 g Kohlensäure und 0.1122 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	75.34	75.03 pCt.
H	5.83	5.97 »

Die von dieser Verbindung abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und stark eingedampft; es krystallisirten dann auf Zusatz von Salzsäure weisse Blättchen und Warzen heraus, welche salzsaures Amido- α -Naphtol waren. Mit Eisenchlorid oxydirt lieferten sie α -Naphtochinon, welches an seinem Schmelzpunkt (125°) und der Ueberführung in die Anilinverbindung (Schmelzpunkt 191°) sicher erkannt wurde.

Die letzte Mutterlauge enthielt nur geringe Mengen von Substanz; sie gab auf Zusatz von Alkali schwachen Geruch nach Toluidin, welches auch mit Wasserdämpfen überdestillirt werden konnte; ausserdem ist wahrscheinlich noch *o*-Toluyldiamin vorhanden gewesen.

Sieht man von diesen letzteren Spaltungsproducten ab, so kann man die Einwirkung des Zinnchlorürs durch die Gleichung ausdrücken:



o-Diazoazotoluol und β -Naphtol.

Die Reaction tritt auch hier erst nach Zusatz von Natronlauge ein; man verfährt daher genau wie bei der α -Naphtolverbindung angegeben, erhält aber nicht das Natriumsalz, sondern die freie Disazoverbindung, welche durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Benzol leicht gereinigt werden kann. Dieselbe krystallisirt in tiefrothen, langen, vierseitigen Prismen von intensivem grünen Metallglanz, schmilzt bei 177° und ist in Alkohol, Aceton, Benzin schwer löslich, in Chloroform, Benzol und Xylol leicht löslich. Alkoholische Natronlauge löst nur geringe Mengen.

0.1975 g gaben 25.75 cem Stickstoff bei 17° und 744 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	14.73	14.81 pCt.

Die Reduction verläuft rascher als bei der isomeren α -Verbindung und wird am besten in chloroformalkoholischer Lösung vorgenommen; man dampft dann das Chloroform und einen Theil des Alkohols ab und setzt Wasser zu, wodurch wie bei der α -Verbindung das Azimid $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_3\text{C}_7\text{H}_7$ ausfällt.

0.1824 g der umkrystallisirten bei 126° schmelzenden Substanz gaben 30 cem Stickstoff bei 15° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	18.83	19.01 pCt.

Das Filtrat wurde wie bei der α -Verbindung behandelt und so eine Krystallisation von salzsaurem β -Amidonaphtol gewonnen,

das nach einmaligem Umkrystallisiren rein war und mit Eisenchlorid das charakteristische β -Naphthochinon lieferte.

Bei weiterem Eindampfen wurde salzsaures p -Toluidin abgetrennt und aus der letzten Lauge konnte salzsaures o -Toluyldiamin erhalten werden, welches durch die Verbindung mit Phenanthrenchinon (Schmelzpunkt 214°) nachgewiesen wurde.

Die Reduction verläuft also im Wesentlichen in derselben Weise wie bei der α -Verbindung, nur dass augenscheinlich in größerer Menge p -Toluidin und o -Toluyldiamin entstehen.

o -Diazozotoluol und β -Naphthylamin.

Beide wirken sehr leicht auf einander ein; man vermischt die auf die angegebene Weise dargestellte Lösung der Diazoverbindung mit einer alkoholischen Lösung von β -Naphthylamin und setzt wenn nöthig zur Ausfällung der Verbindung etwas Wasser zu. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird sie gereinigt und bildet dann tiefrothe glänzende Blättchen, welche bei $201-203^{\circ}$ schmelzen; in Chloroform und Benzol ist die Verbindung leicht löslich.

0.1056 g gaben 16 ccm Stickstoff bei 8° und 748 mm Druck.

Berechnet		Gefunden
für C_7H_6	$\left\{ \begin{array}{l} N_2C_{10}H_6NH_2 \\ N_2C_7H_7 \end{array} \right.$	
N	18.47	18.01 pCt.

Bei der Reduction verhält sich die Verbindung ganz ahlich den Naphtholderivaten; es entsteht ebenfalls das Azimid $C_7H_6N_3C_7H_7$ wahrscheinlich neben o -Naphtyldiamin. Auch durch Kochen mit Salzsäure in alkoholischer oder essigsaurer Lösung tritt Spaltung ein, dieselbe verläuft complicirt, doch konnten wir mit Sicherheit das vorerwähnte Azimid (Schmelzpunkt 125°) nachweisen.

Auf die Darstellung weiterer Combinationen haben wir Verzicht geleistet; besonderes Interesse bieten dieselben nicht und das allgemeine Verhalten derselben dürfte durch obige Versuche genügend festgestellt sein. Dieselben haben ergeben, dass jene Verbindungen nicht die Beständigkeit des Diazohydrurs zeigen, sie werden vielmehr leicht durch Zinnchlorür reducirt und verhalten sich die verschiedenen Derivate diesem Reagenz gegenüber im Allgemeinen ziemlich gleich; ein Theil der Verbindung wird in das s. g. Azimid und Amidonaphthol resp. Naphtyldiamin gespalten, ein anderer Theil zersetzt sich so, wie man es von derartigen Disazoverbindungen voraussetzen konnte, nämlich in Toluidin, Toluyldiamin und Amidonaphthol resp. Naphtyldiamin.

Der bei 126° schmelzende Körper — das s. g. Toluolazimido-toluol — entsteht demnach bei verschiedenen Reactionen aus dem o -Amidoazotoluol: zunächst durch Oxydation, denn aus dem Diazo-

in
bibi
la
ge
we
weals
in
Sti
anzaz
bi
Di
ob
Hy
die
Spder
All
sal
gef
als
All
abe

Na

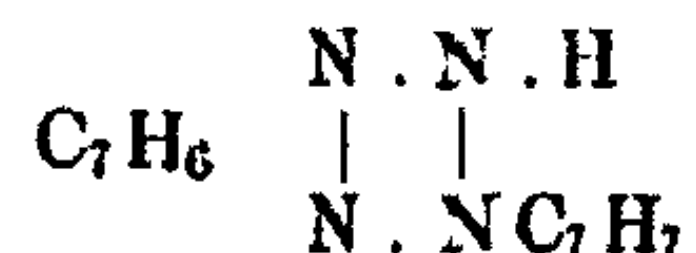
lini
wa
vio

nitr

gie

imid und endlich durch Reduction der Combinationen der Diazoverbindungen mit Phenolen und Aminen.

Für die angeregten Fragen nach der Constitution der Diazoverbindungen des *o*-Amidoazotoluols sind diese Bildungsweisen vorläufig ohne grosse Bedeutung; die Bildung jener Verbindung, die ihr gegebene Constitution als richtig vorausgesetzt, ist auch verständlich, wenn die Diazoverbindungen nicht in besonderer Weise formulirt werden. Für das Hydrür erscheint uns allerdings die Formel:



als die einzig zulässige und würde man bei der Verwandlung desselben in das Perbromid ein Zurückgehen in die ursprüngliche Bindung der Stickstoffatome anzunehmen haben, wenn man die Diazoverbindungen analog den einfacheren formuliren will.

Diazoderivate des *p*-Amidoazotoluols ($\text{CH}_3\text{NH}_2\text{N}_2$)

Im Anschluss an die verschiedenen Versuche mit dem *o*-Amidoazotoluol haben wir einige Versuche mit der isomeren *p*-Verbindung angestellt. Es lag uns namentlich daran, das Verhalten der Diazoderivate gegenüber Reductionsmitteln kennen zu lernen, zu sehen ob auch hier ein Hydrür sich bilde oder ob die Reduction zu einem Hydrazin führe. Es hat sich ergeben, dass weder die eine noch die andere Verbindung bei der Reduction entsteht, sondern vollständige Spaltung der Diazoverbindungen erfolgt.

Die Diazoverbindungen des *p*-Amidoazotoluols lassen sich in derselben Weise darstellen, wie die der *o*-Verbindung. Man löst in Alkohol, setzt überschüssige Säure zu und leitet unter guter Abkühlung salpetrige Säure ein; durch Zusatz von Aether werden dann die Salze gefällt. Dieselben sind weniger intensiv gefärbt und verpuffen stärker als die entsprechenden *o*-Verbindungen. Beim Erwärmen mit Wasser, Alkohol, verdünnter Jodwasserstoffsäure tritt Stickgasentwicklung ein, aber die Zersetzung ist keine glatte.

Salpetersaures *p*-Diazoazotoluol bildet bräunlich gelbe, feine Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

p-Diazoazotoluolperbromid scheidet sich als gelber krystallinischer Niederschlag ab, wenn die Lösung der Diazosalze mit Bromwasser versetzt wird, beim Stehen geht der Niederschlag in feine, violettgefärbte Nadeln über, welche bei 96° schmelzen.

0.2939 g erforderten nach dem Glühen mit CaO 18.25 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitratlösung.

	Berechnet	Gefunden
Br	50.31	49.65 pCt.

p-Diazoazoimid entsteht aus dem Perbromid durch Uebergiessen mit alkoholischem Ammoniak, wobei eine Stickgasentwicklung

nicht wahrnehmbar war. Die Verbindung bildet feine, lange, schwach gelbliche Blättchen, welche bei 58–60° schmelzen; sie lässt sich aus Alkohol und aus Eisessig umkrystallisiren, zersetzt sich beim Erhitzen vollständig unter Bildung brauner Producte, ebenso in Berührung mit Schwefelsäure.

0.1254 g gaben 29.76 cem Stickstoff bei 10° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	27.89	28.03 pCt.

Die Reduction der Diazosalze wurde mit Zinkstaub und Essigsäure, mit Zinnchlorid und mit schwefligsaurem Natrium versucht. Die beiden ersteren Reductionsmittel führten sofort, auch bei sorgfältiger Kühlung und starker Verdünnung eine Spaltung in *o*-Toluidin und *o-m*-Toluyldiamin herbei, letzteres liess Diazoazotoluolsulfonsaures Natron entstehen.

Dasselbe bildet einen feinen, krystallinischen, röthlichen Niederschlag, in Wasser ist es schwer, in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen, glänzenden Schuppen.

0.2053 g gaben 0.0421 g Na₂SO₄.

	Ber. für $C_7H_6 \begin{matrix} N_2SO_3Na \\ N_2C_7H_7 \end{matrix}$	Gefunden
Na	6.76	6.62 pCt.

Bei der Reduction erleidet das diazosulfonsaure Salz ebenfalls vollständige Spaltung; wir haben dasselbe in Wasser vertheilt, Zinkstaub zugesetzt und dann allmählich Essigsäure zugefügt.

Nach beendeter Reduction wurde abfiltrirt, überschüssiges Alkali zugesetzt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten hinterliess derselbe einen Rückstand, welcher keine reducirenden Eigenschaften besass, mit Eisenchlorid intensiv grün wurde und beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure Toluchinon (Schmelzpunkt 67°) lieferte, also im Wesentlichen ein Gemisch von *o*-Toluidin und *o-m*-Toluyldiamin war.

Mit den Naphthen combiniren sich die Diazosalze des *p*-Amidoazotoluols leicht; wir haben nur das β -Naphtholderivat dargestellt. Dasselbe bildet tief rothe Nadeln, schmilzt bei 186° und ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich.

0.2288 g gaben 29.6 cem Stickstoff bei 16° und 748 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	14.73	14.83 pCt.

Von Zinnchlorür wird die Verbindung leicht reducirt; es bildet sich β -Amidonaphthol, *o*-Toluidin und *o-m*-Toluyldiamin.

Die Diazosalze des *p*-Amidoazotoluols, sowie das Perbromid gleichen demnach nur theilweise den entsprechenden Ver-

bindungen des *o*-Amidoazotoluols; sie verhalten sich bei der Reduction durchaus anders, sie vermögen kein Hydrür zu bilden, sondern zerfallen sofort. Ferner zeigt das Diazoimid ein abweichendes Verhalten, es ist bedeutend beständiger und zerfällt beim Erhitzen nicht in N_2 und einen Körper $C_7H_6N_3C_7H_7$, sondern erleidet eine tiefer gehende Zersetzung, welche zu keinem gut charakterisirten Körper führt.

249. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der Azoniumbasen.

(Erste Mittheilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die vor kurzem von mir vorgeschlagene Constitutionsformel¹⁾ des Saffranins fasst dasselbe auf als das asymmetrische Diamidoderivat einer hypothetischen Base:

N

N · OH

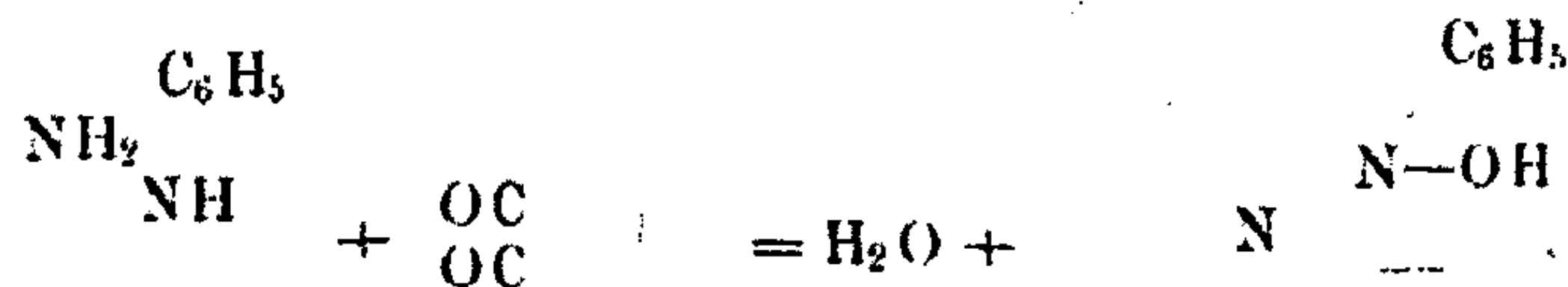
welche wir als Phenylphenazoniumhydroxyd bezeichnen könnten. Die Darstellung dieser Base ist bis jetzt nicht in befriedigender Weise gelungen. Nietzki, welcher versucht hat²⁾, sie durch vollständige Entamidirung des Phenosafranins zu gewinnen, erhielt zu geringe Ausbeuten, um irgend welche Bestätigung der vermutheten Constitution zu versuchen, was doch bei dem Mangel jeglicher Analogie gerade hier besonders wünschenswerth erscheinen musste.

Die Leichtigkeit, mit welcher die meisten Orthodiketone auf Orthodiamine einwirken, machte es mir nicht unwahrscheinlich, dass auch die Phenylderivate solcher Orthodiamine bei gleicher Behandlung angegriffen werden würden. War dies der Fall, dann mussten in dieser Reaction die gesuchten Azoniumbasen gebildet werden.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3121.

²⁾ Nietzki, diese Berichte XIX, 3217.

Der Versuch hat diese Voraussetzung vollauf bestätigt. Aus dem Phenylorthonaphtylendiamin, welches ich als Ausgangsmaterial für diese Versuche wählte, wurden mit Leichtigkeit derartige Basen erhalten. Für das Phenanthrenchinon z. B. verlief die Reaction in nachfolgender Weise:



1. Phenylorthonaphtylendiamin.

Ich habe bereits in einer früheren Arbeit mitgetheilt¹⁾, dass man diesen Körper durch vorsichtige Reduction von Sulfobenzol-azo- β -naphtylphenylamin erhalten kann. Seine Darstellung gelingt indess nur bei Anwendung eines völlig reinen Präparates des genannten Azofarbstoffes.

10 g desselben werden in einer Mischung aus 100 ccm Alkohol und 10 ccm Eisessig gelöst und die handwarme Lösung mit der Auflösung von 12 g Zinnsalz in 20 ccm Eisessig vermischt. Man lässt kurze Zeit stehen, wobei sich die Flüssigkeit stark entfärbt und beendet dann die Reaction durch tropfenweises Zufügen reiner Salzsäure bis zum völligen Verschwinden der rothen Farbe. Alsbald beginnt die Krystallisation des Phenylnaphtylendiaminchlorhydrates in Form schöner weisser Nadeln, welche nach einiger Zeit abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet werden können. Dieses Salz ist völlig unlöslich in Wasser, aber es verliert an dasselbe einen Theil seiner Salzsäure. Aus salzsäurehaltigem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren. Versetzt man die nicht angesäuerte alkoholische Lösung mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, so krystallisirt beim Erkalten das freie Phenylnaphtylendiamin in farblosen, flachen Nadeln, welche durch Krystallisation aus Benzol oder aus Alkohol analysenrein erhalten werden.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
für $\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$			
C	82.05	81.94	— pCt.
H	5.98	6.41	— „
N	11.97	—	11.93 „

Das Phenylorthonaphtylendiamin bildet glashelle, durchsichtige flache Prismen vom Schmelzpunkte 136—137°, welche im Dunkeln

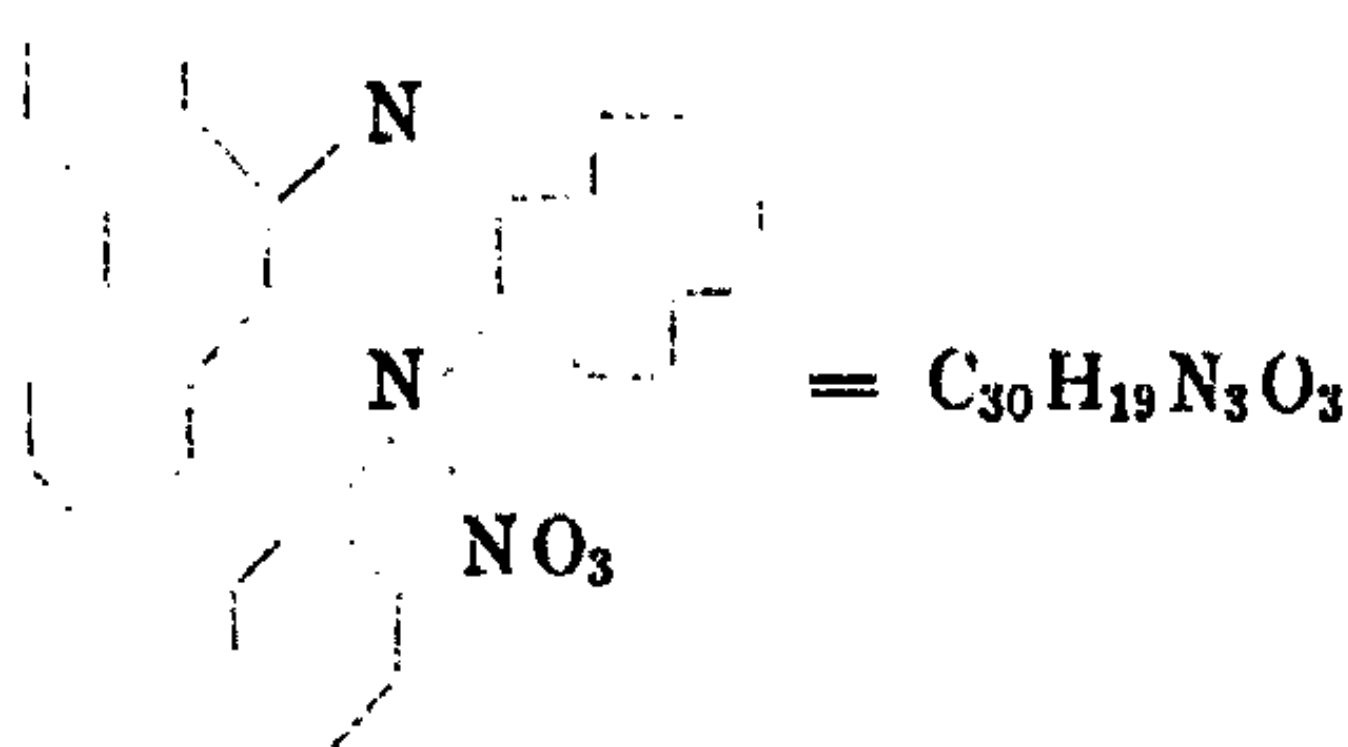
¹⁾ Diese Berichte XX, 573.

beständig sind, am Licht sich aber langsam röthen. Trocken verträgt es eine Temperatur von 110° während einiger Zeit ohne wesentliche Veränderung. Feucht dagegen verändert es sich rasch unter Röthung. Seine Lösungen werden durch Oxydationsmittel intensiv rothviolett gefärbt. Bei hoher Temperatur versiedet das Phenylorthonaphtylendiamin unter theilweiser Zersetzung.

Versetzt man die Eisessiglösung der neuen Base mit einem beliebigen Orthodiketon, so entstehen zunächst intermediäre (wahrscheinlich Additions-) Producte von gelber Farbe und zum Theil starker Fluorescenz. Auf Zusatz von Mineralsäuren wandeln diese Zwischenproducte sich sofort nun in die entsprechenden

Azoniumbasen.

Von diesen wurde das aus Phenanthrenchinon gebildete Product eingehender untersucht. Seine Darstellung gelingt leicht, wenn man gleiche Theile Phenanthrenchinon und Phenylnaphtylendiamin in essigsaurer Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, die abgekühlte Lösung mit Alkohol verdünnt und eine reichliche Menge reiner Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht hinzufügt. Im Verlaufe eines Tages schießt das schwerlösliche Nitrat der neuen Base in schönen langen Nadeln an. Unterlässt man den Alkoholzusatz, so erhält man dasselbe Salz in dicken Prismen, welche, ebenso wie die Nadeln, den auffallendsten Dichroismus zeigen und rothgelbe Flächen neben cantharidengrün glänzenden besitzen. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Salz mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem es schwer löslich ist. Die erhaltenen feinen schimmernden Schüppchen wurden bei 110° getrocknet der Analyse unterworfen, welche die angenommene Zusammensetzung



vollkommen bestätigte.

	Berechnet für $C_{30}H_{19}N_3O_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	76.76	76.80	—	
H	4.05	4.45	—	›
N	8.95	—	9.23	›
O	10.24	—	—	›
	100.00.			

76°

Das Phenylmaphthophenanthrazoniumnitrat bildet wie schon erwähnt schöne dichroische Krystalle, welche in Wasser kaum löslich, in Alkohol aber leichter mit gelbrother Farbe löslich sind. Eine mit siedendem Wasser versetzte alkoholische Lösung färbt Wolle und Seide lachsroth, der Körper verhält sich wie ein echter Farbstoff. Concentrirte Schwefelsäure löst das Nitrat missfarbig unter gleichzeitiger Nitrirung.

Die andern Salze der neuen Base sind viel leichter löslich als das Nitrat und daher nicht so leicht abzuscheiden. Sie gleichen dem Nitrat in ihrem Aussehen, lösen sich aber in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig blauer Farbe, welche beim Verdünnen durch violett in rothgelb übergeht.

Das Platindoppelchlorid ist ein rother, mit blauer Farbe durchscheinender Niederschlag.

Von den Azinen unterscheiden sich, wie zu erwarten war, die Azoniumbasen durch die Beständigkeit ihrer Salze. Denn während die Azinsalze schon durch Wasser gespalten werden, gelingt im vorliegenden Falle die Abscheidung der freien Base erst beim Kochen mit überschüssigem Alkali. Die Base ist mit gelber Farbe in Aether löslich, aber ich habe sie noch nicht krystallisirt erhalten.

Ich beabsichtige die beschriebene Reaction weiter zu verfolgen und möchte mir durch vorstehende Notiz das ungestörte Weiterarbeiten auf diesem Gebiete sichern.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin,
den 31. März 1887.

250. W. Will: Ueber den Zucker aus Hesperidin und Naringin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Februar vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich gezeigt, dass das Naringin aus den Blüten der Pampelmuse und das Hesperidin aus den getrockneten, unreifen Pomeranzen chemisch nahe verwandte Substanzen sind; besonders die bei dem Erwärmen beider Glukoside mit verdünnter Schwefelsäure entstehenden, in Wasser unlöslichen Spaltungsproducte sich als ganz analog zusammengesetzt erwiesen. Es sind Phloroglucinäther einerseits der Paraoxyzimmtsäure, andererseits der Oxyparamehoxyzimmtsäure.

¹⁾ Diese Berichte XX, 294.

Die in Wasser löslichen, zuckerartigen Spaltungsproducte schienen verschieden. Alle Angaben über den Zucker aus Hesperidin sprachen für dessen Identität mit Traubenzucker, während ich den aus Naringin krystallisirt erhaltenen Zucker als identisch mit Isodulcit erkannt hatte. Aus dem aus Hesperidin dargestellten Zuckersyrup war indess nie ein garantirt reiner Körper dargestellt worden, den man der Analyse hätte unterwerfen können; es war, trotzdem man sich vielfach bemüht hatte, nicht gelungen, einen krystallisirten Körper zu erhalten.

Auf die Anwesenheit von Traubenzucker hatte man geschlossen aus dem Reductions- und Gährungsvermögen des süßen Syrups. Aber analog verhält sich auch, wie ich jetzt constatirt habe, der rohe Syrup aus Naringin. Da auch die Isolirung des krystallisirten Isodulcits aus diesem Syrup anfangs grosse Schwierigkeiten bot, so schien mir die Identität der wasserlöslichen Spaltungsproducte beider Glukoside doch nicht ausgeschlossen und namentlich eine Wiederaufnahme der Untersuchung des Hesperidinzuckers wünschenswerth.

Es wurde eine grössere Menge Hesperidin, welche ich der Güte des Hrn. Dr. Otto Jung verdanke, mit verdünnter Schwefelsäure in der früher beschriebenen Weise zersetzt, nach Abscheidung des Hesperetins und der Schwefelsäure die Zuckerlösung zum Syrup eingedampft und die alkoholische Lösung desselben fractionirt mit Aether gefällt. Anfangs erhält man syrupartige Fällungen, welche wieder in Alkohol gelöst und zur Krystallisation ruhig hingestellt wurden, daneben wurden einmal in geringer Menge nadelförmig ausgebildete, noch nicht näher untersuchte Krystalle erhalten; bei späteren Fractionen setzten sich an der Wand der Gefässe schöne, derbe, glasglänzende, wohl ausgebildete Krystalle ab, welche die charakteristischen Formen des Isodulcits zeigten und durch nähere Untersuchung in der That als solcher identificirt wurden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 94° , wenn die Substanz vorsichtig im Capillarrohr erhitzt wird.

Die Analyse ergab für die aus Alkohol unkrystallisirte Substanz:

	Berechnet für $C_6H_{14}O_6$	Gefunden
C	39.56	39.56 pCt.
H	7.69	7.80 »

Beim Trocknen bei 110° giebt der Körper 1 Molekül Wasser ab, indem er in eine amorphe, syrupartige Substanz übergeht.

	Ber. für $C_6H_{12}O_5 + H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	9.89	9.86	10.04 pCt.

Dieselbe ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Mit Hefe versetzt, gährt die wässrige Lösung nicht; sie dreht die Polarisationsenebene nach rechts.

3.7346 g zu 23 cem Wasser gelöst, drehten im Soleil-Schëibler +7°; daraus berechnet sich:

$$\alpha_D = +8.1.$$

2.355 g zu 25 cem Wasser gelöst, drehten in demselben Apparat +4.5°; daraus berechnet sich:

$$\alpha_D = +8.2.$$

Das Drehungsvermögen des Isodulcits aus Xanthorhamnin war gefunden:

$$\alpha_D = +8.07.$$

Darnach ist an der Identität dieses aus dem Hesperidinzucker isolirten Körpers mit Isodulcit nicht zu zweifeln.

Der Isodulcit ist aber nicht das einzige wasserlösliche Spaltungsproduct des Hesperidins. Während derselbe, wie die früheren Versuche dargethan und die neueren bestätigt haben, mit Hefe nicht gährt, enthalten die Mutterlaugen und die syrupösen ersten Ausscheidungen bedeutende Mengen vergährbarer Substanz. Handelt es sich um die Gewinnung des in diesen Gemengen noch enthaltenen Isodulcits, so kann man dieselbe sehr erleichtern, wenn man alles vergährbare mit Hefe zersetzt, das Filtrat eindunstet und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Den zersetzbaren Zucker habe ich bis jetzt nicht rein abscheiden können.

Zur Unterscheidung der Zuckerarten hat man in den Phenylhydrazinverbindungen, wie E. Fischer gezeigt hat, ein vortreffliches Hilfsmittel. Vor Anwendung desselben zur Identificirung des gährungsfähigen Zuckers aus einem Gemenge desselben mit Isodulcit musste aber zuerst das bis jetzt noch nicht untersuchte Verhalten des Isodulcits bei Einwirkung von Phenylhydrazin geprüft werden. Gegen alle Erwartung hat sich nun gezeigt, dass sich dieser Körper gegenüber der genannten Base nicht wie die gleich zusammengesetzten Alkohole, Mannit und Dulcit, d. h. indifferent, verhält, sondern dass er wie in seinem Verhalten gegen alkalische Kupferlösung und seinem optischen Verhalten sich analog dem Traubenzucker erweist. Isodulcit giebt in der von Fischer vorgeschriebenen Weise, mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsauerm Natron behandelt, eine dem Phenylglukosazon im Aussehen wie im chemischen Verhalten sehr ähnliche Verbindung. Dieselbe scheidet sich, wenn man die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, nach kurzer Zeit in schönen gelben Nadeln krystallisirt aus und scheint bei Anwendung reiner Materialien sofort rein zu sein. Sie schmilzt glatt bei 180°, ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, löslich in warmem Alkohol und Eisessig und unterscheidet sich von dem Phenylglukosazon, ausser durch den Schmelzpunkt, besonders durch eine viel grössere Löslichkeit in Aceton.

Die Analyse ergab für Stickstoff und Kohlenstoff Zahlen, welche etwas höher sind, als die für Phenylglukosazon berechneten.

Behandelt man an Stelle des reinen Isodulcits den aus Hesperidin erhaltenen Syrup mit Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsaurem Natron, so erhält man ebenfalls eine Ausscheidung von gelben Nadeln. Dieselben erweisen sich jedoch bei näherer Untersuchung als ein Gemenge der Isodulcitverbindung mit Phenylglukosazon.

Die beiden Körper lassen sich leicht trennen, da sie in Aceton so verschieden löslich sind. Kocht man das Reactionsproduct mit Aceton aus und filtrirt warm, so hinterbleibt auf dem Filter reines Phenylglukosazon vom Schmelzpunkt 204°.

Analyse:

Ber. für $C_{14}H_{22}N_4O_4$	Gefunden
60.33	60.01 pCt.
6.14	6.41 »
15.65	15.75 »

Aus dem Filtrat lässt sich durch fractionirte Fällung die Phenylhydrazinverbindung des Isodulcits isoliren.

Hiernach enthält also das neben Hesperetin bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Hesperidin entstehende wasserlösliche Product neben Isodulcit auch Traubenzucker.

In gleicher Weise ist dann der rohe Naringinzucker geprüft worden. Auch aus ihm lässt sich neben der Phenylhydrazinverbindung des Isodulcits diejenige des Traubenzuckers abscheiden. Darnach sind also der Hesperidin- und Naringinzucker, wie man dieselben durch Abspaltung mit Schwefelsäure erhält, nicht, wie es nach der früheren Untersuchung den Anschein hatte, verschieden, sondern, wie es auch mit dem gleichartigen Verhalten beider Glukoside besser im Einklang steht, identisch, sie repräsentiren aber, nicht gemäss der früheren Untersuchung, eine einheitliche Substanz, sondern bestehen mindestens aus zwei zuckerartigen Körpern: dem Isodulcit und dem Traubenzucker.

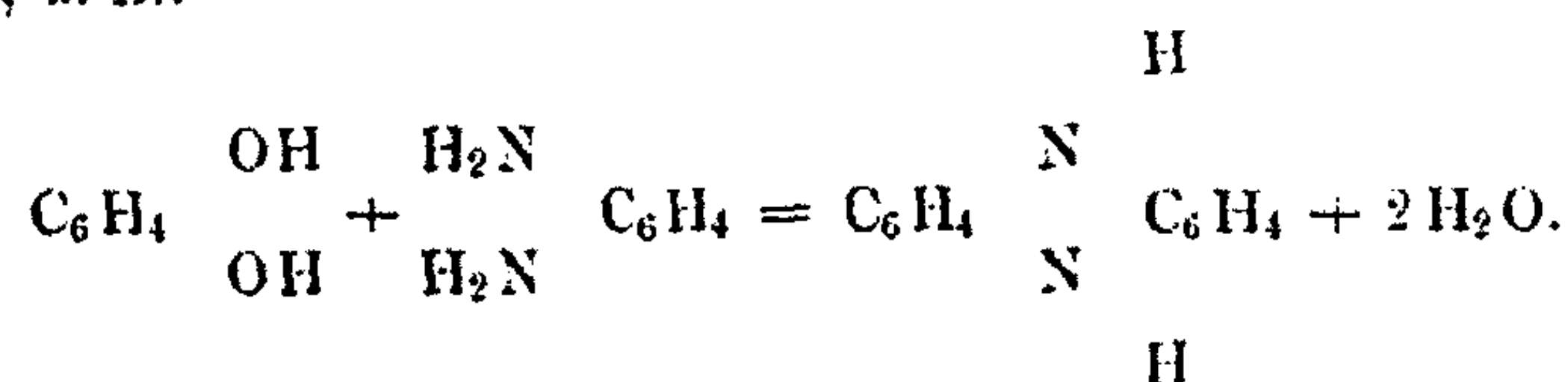
Eine Erklärung dieser Thatsache vermag ich vorläufig nicht zu geben. Wie beide Körper in den Glukosiden ursprünglich vorhanden sind oder wie sie etwa unter dem Einfluss der verdünnten Schwefelsäure daraus entstehen, müssen weitere Versuche zeigen. Meist hat man sich mit dem Nachweis des Reductionsvermögens gegenüber alkalischer Kupferlösung, des Gährungsvermögens und vielleicht dem qualitativen Nachweis des Drehungsvermögens eines Syrups begnügt, um den gesammten, aus einem Glukosid erhaltenen Zucker als Traubenzucker anzusprechen oder wenn man einen krystallisirenden Körper erhielt, die meist beträchtlichen Mutterlaugen resp. unkristallisirbaren Syrupe nicht näher geprüft. Vielleicht wird man bei einer Revision solcher Untersuchungen öfters Aehnliches, wie bei der Spaltung des Hesperidins oder Naringins finden, und hoffe ich in dieser Beziehung bald einiges Material liefern zu können.

Die Thatsache, dass ein Körper, wie der Isodulcit, welchen man bis jetzt noch als einen Alkohol betrachten muss, ebenso wie Aldehyde und Ketone mit Phenylhydrazin in Verbindung tritt, fördert zu einer näheren Untersuchung dieses Körpers auf. Die Substanz ist als Spaltungsproduct des leicht in grosser Menge zu beschaffenden Hesperidins viel zugänglicher geworden, und ich beabsichtige, mit Herrn C. Peters, welcher mich auch bei dieser Untersuchung eifrigst unterstützt hat, diesen Körper, namentlich auch seine Oxydationsproducte näher zu studiren.

251. V. Merz und C. Ris: Ueber die Einwirkung von Aethylendiamin auf das Brenzcatechin.

(Eingegangen am 12. April.)

Wie vor einiger Zeit in diesen Berichten, XIX. 725 und 2206, mitgetheilt wurde, wirken das *o*-Toluylen- und *o*-Phenylendiamin auf Brenzcatechin beim Erhitzen ein unter Bildung von Wasser und von den Dihydroderivaten des sogenannten Methylphenazins und Phenazins, z. B.:



aus welchen Hydroverbindungen sich letztere Körper selbst anschwer darstellen lassen.

Zweifellos war von Interesse das Verhalten des Brenzcatechins auch zu Alkyldiaminen, so namentlich zum Aethylendiamin kennen zu lernen.

Wir erhitzen zuerst 3 g Brenzcatechin mit 3.2 g. bzw. der nahezu doppelt molecularen Menge wasserfreien Aethylendiamins. 30 Stunden auf 160—170°. Der aus farblosen Krystallblättchen und gelblicher Flüssigkeit bestehende Röhreninhalt wurde der Destillation unterworfen, wobei er zu nahezu $\frac{4}{5}$ von 115—250°, also zwischen den Siedepunkten des Aethylendiamins und Brenzcatechins übergang. Bei 250° blieben circa 1.2 g einer dunklen Substanz zurück, welche sich bei weiterer Temperaturerhöhung zu zersetzen anfing, und deren Untersuchung kein verwerthbares Resultat brachte. Aus dem mit Salzsäure

vermischten und mit Aether extrahirten Destillat wurden 2.2 g Brenzcatechin zurück erhalten.

Offenbar wirken dieses Phenol und das Aethylendiamin bei 160 bis 170° noch wenig auf einander ein.

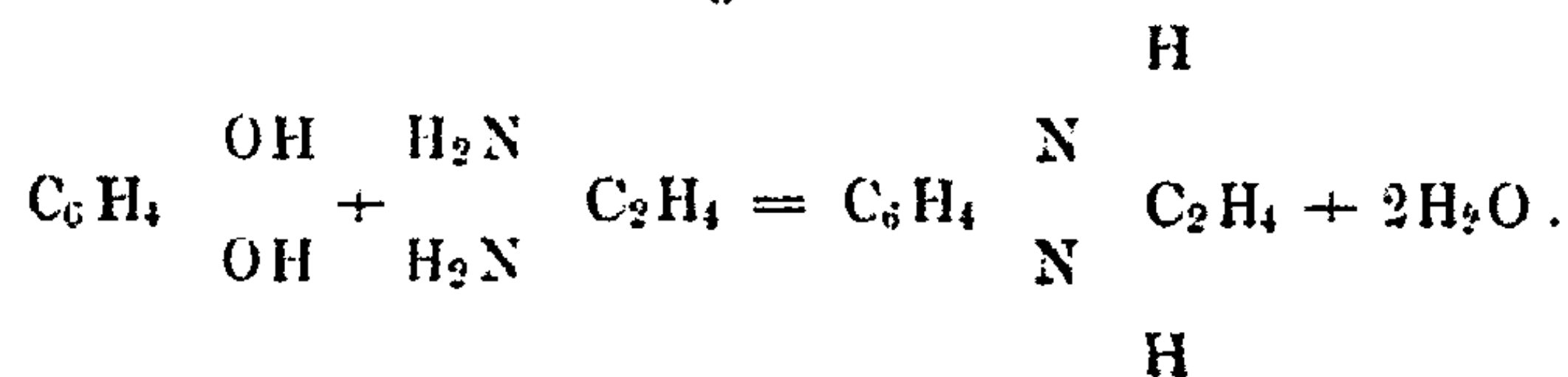
Wir nahmen übrigens bei einem zweiten Versuch auf 3 g Brenzcatechin 3.2 g nicht wasserfreies Aethylendiamin, sondern sogenanntes Aethylendiaminhydrat, weil ein gewisser Grad von Feuchtigkeit Reactionen von der Art des hier erwarteten Vorgangs, nach mehrfacher Erfahrung, durchschnittlich nicht hemmt, sondern fördert. Eingehaltene Temperatur 200–210°. Operationsdauer 15 Stunden.

Das Versuchsrohr umschloss eine lichtgelbe, langstrahlig krystallinische Masse. Eine kleine Probe dieser gab mit Eisenchlorid nicht mehr die grüne Färbung des Brenzcatechins, sondern färbte sich intensiv blauviolett.

Die Masse wurde mit wenig ganz kaltem Wasser zerrührt, hierauf mit solchem unter Absaugen gewaschen, bis es beinahe farblos ablief, und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 2.6 g Rückstand. Dieser hält sehr hartnäckig noch etwas Feuchtigkeit zurück, welche die Destillation ungemein stört und am besten durch geeignetes Rückflusssieden im Wasserstoffstrom entfernt wird. Bei der Destillation im Wasserstoff ging der grösste Theil der Substanz, nämlich 1.95 g, von 287–288° (uncorr.) als ein wenig gefärbtes Oel über, welches rasch zu einer licht röthlichbräunlichen, strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Bei ziemlich höherer Temperatur, gegen 310°, folgten wenige Tropfen eines braunen, nicht erstarrenden Syrups. Destillationsrückstand sehr gering.

Das ganz überwiegende Hauptproduct wurde durch erneute Destillation mit constantem Kochpunkt erhalten und schmolz nun bei 96–97°.

Seine Analyse bewies, dass sich Brenzcatechin und Aethylendiamin in erwarteter Weise umgesetzt hatten.



Analysenergebniss:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$
Kohlenstoff	71.66	71.64 pCt.
Wasserstoff	7.65	7.46 >
Stickstoff	20.75	20.90 >
	100.06	100.00 pCt.

Dampfdichte der Verbindung im Anthracendampf (nach V. Meyer's Methode):

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}N$
4.44	4.64

Uebrigens war ein kleiner Theil des Brenzcatechins der Reaction entgangen. Dasselbe wurde dem zunächst salzsauer gemachten, wässrigen Auszug des Rohrinhalts mit Aether entzogen und wog 0.4 g.

Das Aethylen-*o*-phenylendiamin krystallisirt aus warmem Wasser und besonders schön aus warmem Aether in weissen, lebhaft glänzenden Blättchen, welche den constanten Schmelzpunkt $96.5-97^{\circ}$ zeigen. Es destillirte um 1° niedriger als unter gleichen Umständen das Diphenylamin, nämlich bei $288.5-289.5^{\circ}$ und dieses bei $287.5-288.5^{\circ}$. Auch ganz constant siedendes Präparat riecht unverkennbar nach Mäuseexcrementen, aber die wiederholt aus Aether umkrystallisirte Verbindung ist geruchlos. Von kaltem Wasser wird das Aethylen-*o*-phenylendiamin ziemlich spärlich, von heissem reichlich gelöst. Seine Löslichkeit in kaltem Aether ist beträchtlich, in warmem gross, in Petroläther dagegen selbst bei Siedhitze nicht bedeutend. Alkohol, Benzol und Chloroform nehmen die Aethylenphenylenverbindung schon in der Kälte leicht auf.

Die wässrige Lösung der Verbindung färbt sich mit etwas Eisenchlorid bei starker Verdünnung schön blau, bei grösserer Concentration violett, aber letztere Färbung kann schon auf reichlichen Zusatz von Wasser in die erste umschlagen. Durch überschüssige Salzsäure wird die violette oder blaue Solution zuerst grün bis gelbgrün, dann ohne weiteres langsam, dagegen beim Erwärmen rasch braun und schliesslich rothbraun bis roth gefärbt. Silbernitrat wirkt blau tingirend. Ferricyankalium erzeugt ein Blauviolett, welches auf Zusatz von überschüssigem Alkali bis an einen geringen bräunlichen oder röthlichen Farbenrest verschwindet.

Das Aethylenphenylendiamin besitzt basischen Charakter und löst sich leicht in stärkeren Säuren; Lauge oder Ammoniak schlagen es aus concentrirteren Salzlösungen in weissen Flocken nieder.

Erwünschte Löslichkeitsverhältnisse zeigen die Verbindungen mit der Oxalsäure und Pikrinsäure.

Oxalat. Werden die Aethylenphenylenbase und Oxalsäure in warmer, alkoholischer Lösung vermischt, so schiessen beim Erkalten kleine, farblose Nadeln oder Prismen an, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurden.

Ihre Analyse stimmte auf die Formel: $(C_8H_{10}N_2)_2H_2C_2O_4$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	60.13	60.33 pCt.
Wasserstoff	6.33	6.14 »

Das Oxalat löst sich nur spärlich in Weingeist, reichlicher in Wasser. Bei etwa 184° schmilzt es unter Bräunung und Gasentwicklung.

Pikrat. Vermischte Lösungen der Base und von Pikrinsäure in warmem Benzol scheiden sofort einen gelben, dichten, pulverig krystallinischen Niederschlag aus, welcher mit kaltem Benzol abgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Seine Verbrennung führte zur Formel:



	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	50.71	50.59	50.23 pCt.
Wasserstoff	4.15	4.41	4.18 *

Die Pikrinsäureverbindung löst sich nur wenig in Benzol und Aether, aber leicht in Alkohol. Sie schmilzt etwas oberhalb 120° unter Dunkelfärbung und Zersetzung — und verändert sich langsam schon bei 100°.

Zuzüglich noch einige Angaben über die Ausbeuten an Aethylen-*o*-phenylendiamin. Dieselben beziehen sich auf destillierte, fast reine Base und sind nach Procenten der möglichen Menge ausgedrückt. Auch das noch unveränderte Brenzcatechin ist bestimmt worden. Bei Versuch II wurde wasserfreies Aethyldiamin, sonst überall Aethyldiaminhydrat angewandt.

Versuch	I	II	III	IV	V	VI
Temperatur . .	200 210°	200-210°	210-220°	210-220°	210-220°	210 220°
Stunden	15	15	16	32	32	25
Brenzcatechin .	3	3	3	7	7	20 g
Aethyldiamin	3.2	3.2	6	10	10	30 g
Base C ₈ H ₁₀ N ₂	53.4	46.6	49.3	53	58.8	53.5 pCt.
Unverändertes Brenzcatechin	13	17	13	13	11.5	20 pCt.

Metamorphose des Aethylen-*o*-phenylendiamins durch Oxydation.

Wir hofften aus obiger Base unter geeigneten Umständen die um zwei Atome Wasserstoff ärmere Verbindung C₈H₈N₂ darstellen zu können.

Versuche zunächst mit Eisenchlorid ergaben dunkle, wenig erquickliche Körper, auf deren nähere Untersuchung verzichtet wurde. Glattere Resultate brachte die Anwendung von rothem Blutlaugensalz.

Das Aethylenphenylendiamin wurde in warmem Wasser aufgenommen, mit sehr viel überschüssigem Aetzkali und dann mit einer wässrigen Lösung von Ferricyankalium versetzt. Letztere entfärbte sich fast augenblicklich so weit, dass die ganze Flüssigkeit nicht mehr als schwach bräunlich gefärbt erschien.

Wir haben zunächst nur so viel Ferricyankalium genommen, als der Uebergang des Aethylenphenylendiamins durch vermittelte Oxydation in die Verbindung $C_8H_6N_2$ theoretisch erheischte, bzw. nahezu fünfmal das Gewicht des Diamins. Nachher wurde die alkalische Lösung mit überschüssigem Aether ausgeschüttelt. Der abgehobene Aether hinterliess ein gelbliches, chinolinartig riechendes, bald erstarrendes Oel, welches durch Wasser leicht in Lösung ging und sich mit Eisenchlorid violett färbte -- nicht anders als die Ausgangsbasis.

Die gleiche Färbung war übrigens nach Zusatz auch von erheblich mehr Ferricyankalium noch immer zu erhalten, aber sie blieb allerdings aus, sobald jener Zusatz das circa 11-fache Gewicht der angewandten Base erreicht hatte.

Bei Anwendung nicht von käuflichem, sondern von unkrystallisiertem, reinem Ferricyankalium wurde der Bruttoverbrauch an Kaliumsalz merklich geringer. Derart trat die Violettfärbung allerdings nur noch schwach ein, als auf 2.3 g des Aethylenphenylendiamins 23 g reiner Ferricyanverbindung verbraucht worden waren, aber nicht mehr nach dem Verbrauch von 23.5 g.

Wird übrigens angenommen, dass auf 1 Molekül der Ausgangsbasis bis 2 Atome Sauerstoff einwirken, so hätten im obigen Fall 22.6 g Ferricyankalium ausreichen sollen.

Doeh es entstehen bei der Einwirkung des Ferricyankaliums auf die alkalische Lösung der Aethylenphenylverbindung auch kleine Mengen einer dunklen, kaum löslichen Substanz. Dieselbe wurde nach durchgeführter Oxydation abfiltrirt und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der entwässerte, dann abdestillirte Aether liess ein gelbliches Oel zurück, welches schliesslich nadelig krystallinisch erstarrte. Destillirt in einer Wasserstoffatmosphäre, siedete es fast vollständig nur wenig oberhalb 220° . Im Rückstand blieb etwas harzartige Substanz.

Das durch erneute Destillation gereinigte Präparat stimmte nach Zusammensetzung und Dampfdichte auf das Chinoxalin, $C_8H_6N_2$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	73.57	73.84 pCt.
Wasserstoff	4.77	4.62 »

Dampfdichte im Diphenylamindampf:

	Gefunden	Berechnet
	4.71	4.50

Auch die Eigenschaften unserer Verbindung entsprachen denen des Chinoxalins von Hinsberg¹⁾. Sie bildete eine langnadelig krystallinische, chinolinartig riechende Masse, schmolz bei 27.5° und destillirte bei $225-226^\circ$, unter Umständen, wo das Anilin bei 182

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 333.

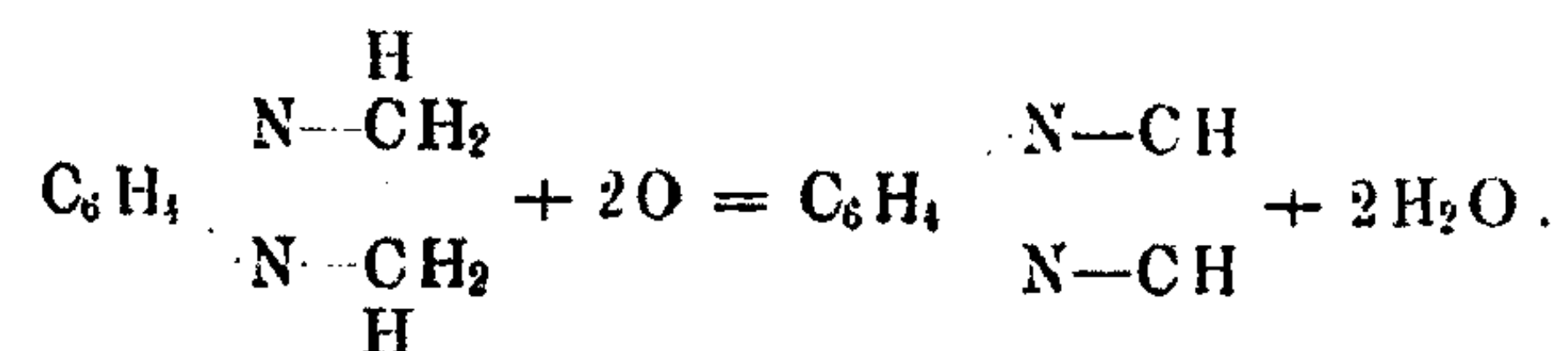
bis 183° siedete. Hinsberg giebt den Schmelzpunkt des Chinoxalins zu 27°, seinen Kochpunkt zu 222—223° (uncorr.) an. Ueberdies zeigte unser Präparat die verschiedenen, dem Chinoxalin zugeschriebenen Reactionen. An seiner Identität mit diesem Körper kann kein Zweifel sein.

Bei diesem Anlass wurde das noch nicht analysirte Platindoppelsalz des Chinoxalins untersucht.

Dasselbe fällt, wie bereits Hinsberg erwähnt, aus einer salzsauren Lösung dieser Base — also im speciellen Falle des Derivates vom Aethylenphenyldiamin — mit Platinchlorid in feinen, gelben Nadeln nieder.

Gefunden in dem bei 100° getrockneten Niederschlag 29.39 pCt. Platin, berechnet für das Doppelsalz $(C_6H_6N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ 29.05 pCt.

Vermuthlich vollzieht sich die Bildung des Chinoxalins¹⁾ im Sinne folgender Gleichung:

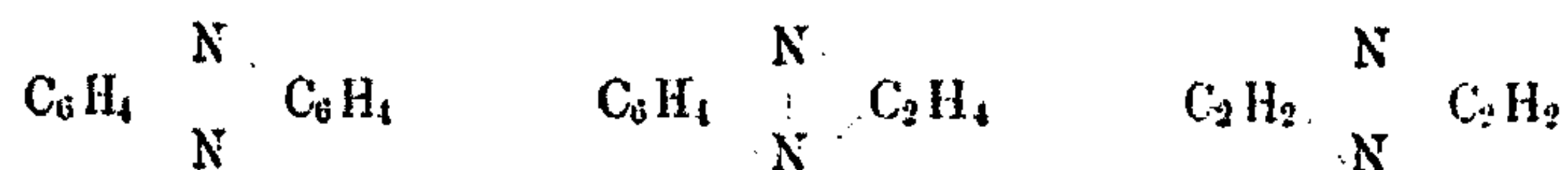


Die Ausbeute an Chinoxalin war eine recht erhebliche.

Derart wurden auf 4 g reine Aethylenphenylenbase mit 15 g Aetzkali und 50 g Ferricyankalium 2.75 g rohes und 2.5 g reines Chinoxalin erhalten, das sind 64.4 pCt. der Theorie.

Bei zwei anderen Versuchen mit 2 und 3 g Hydrobase und unter ähnlichen Umständen betrug die Chinoxalinausbeute 61.8 und 63.6 pCt. der möglichen Menge.

¹⁾ Das Chinoxalin bildet so zu sagen die Uebergangsverbindung vom Phenazin zum Pyrazin



und es wäre, weil stickstoffreicher als das ähnlich constituirte Chinolin, wohl geeigneter Chinazin (sein Tetrahydroderivat Chipenazin) zu heißen. An eine allfällige Verwechslung mit dem einem ganz anderen Kapitel angehörenden Chinizin (resp. Chinizinderivaten, welche zudem in jüngster Zeit, Ann. Chem. Pharm. 238, 142, wieder als Pyrazolderivate bezeichnet werden) lässt sich hierbei nicht gut denken.

Indessen, der definitive Entscheid: ob dem Stickstoffpaar im Molekül des sogenannten Chinoxalins die Bindungsweise $\begin{array}{c} \leftarrow N \rightarrow \\ | \\ \leftarrow N \rightarrow \end{array}$ oder $\begin{array}{c} -N= \\ | \\ -N= \end{array}$ zukommt, steht noch aus, weshalb der geläufige, ältere Name beibehalten wurde.

Hydrirung des Chinoxalins.

Das Chinoxalin lässt sich nicht nur aus dem Aethylenphenylen-diamin darstellen, sondern auch in dieses wieder überführen. Doch verläuft die Hydrirung viel weniger glatt als der Oxydationsprocess. Sie scheint am besten mit Natrium zu gelingen. Dieses Metall wurde zu einer kochenden alkoholischen Chinoxalinlösung nach und nach bis zu einem über die Theorie weit hinausgehenden Betrage gesetzt. Zuerst färbte sich die Lösung intensiv grünblau, später blasste sie wieder ab und wurde lichtbraun.

Wir haben die Solution, als das dreifache Gewicht der theoretisch verlangten Natriummenge verbraucht worden war, mit überschüssigem Wasser vermischt. Sie schied sehr reichlich rothgelbe Flocken ab. Das Filtrat davon ist mit mehrfach erneuten Aether ausgeschüttelt, der Aether abgehoben, entwässert und verjagt worden. Er liess ein bräunliches, bald krystallinisch erstarrendes Oel zurück, welches noch nach Chinoxalin roch, aber andererseits in wässriger Lösung mit Eisenchlorid die das Aethylenphenylen-diamin kennzeichnende Violettfärbung gab. Bei der Destillation kochte die Substanz von 230—285°, also zwischen den Siedepunkten des Chinoxalins und seines Tetrahydrürs. Das in wenig warmem Aether gelöste Destillat krystallisirte in glänzenden Blättchen vom Habitus des Aethylenphenylen-diamins, welche dessen Schmelzpunkt zu 96.5°, auch seine Reactionen zeigten und offenbar dieser Körper waren.

Vorerwähnte rothgelbe, flockige Substanz sublimirte anscheinend unzersetzt zu einer nadelig-krystallinischen Masse. Sie wurde von Wasser nicht gelöst, wohl aber von Säuren — unter blauer Farbe, zersetzte sich jedoch bei längerem Erhitzen unter Abscheidung dunkler Flocken und ganz bedeutender Entfärbung der Lösung.

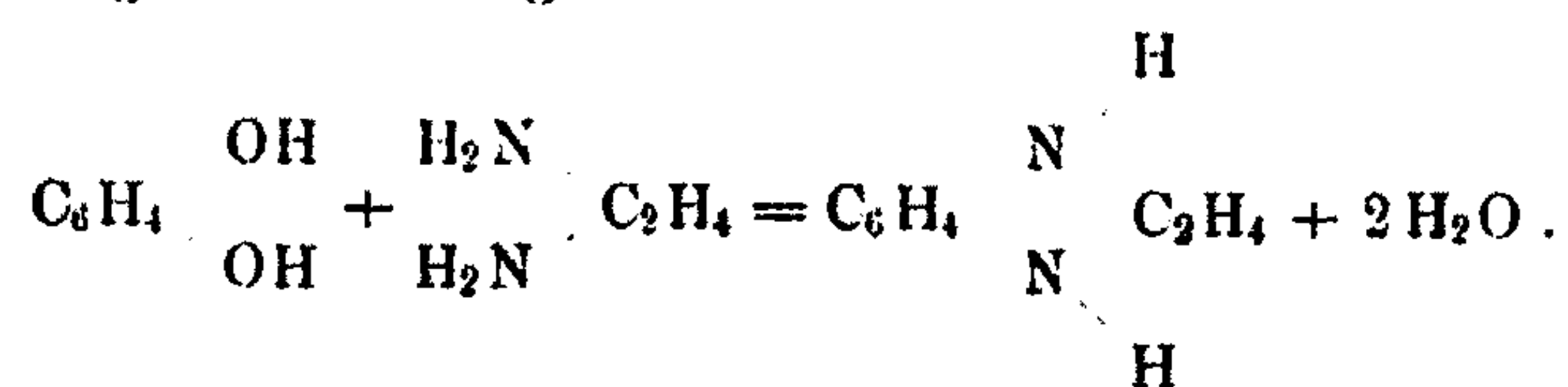
Offenbar reicht die drei Mal theoretische Natriummenge zur completten Umbildung des Chinoxalins in sein Tetrahydroderivat nicht aus. Daher ist bei einem zweiten Versuch das achtfache Quantum genommen worden. Farbenercheinungen wie beim ersten Versuch. In Folge concentrirterer Lösung schied sich ein dunkles Oel ab, welches mit mehr Weingeist in Lösung ging. — Die scharf alkalische Flüssigkeit wurde schliesslich mit überschüssiger Schwefelsäure vermischt, wobei Blaufärbung eintrat, welche beim anhaltenden Erhitzen mit der Bildung dunkler Flocken wieder sehr stark abnahm. Das Filtrat von diesen ist mit Natronlauge übersättigt, dann unter Ausschütteln mit Aether u. s. w. verarbeitet worden. Hierbei wurde ein öliger, doch rasch erstarrender und nicht mehr chinolinartig riechender Rückstand erhalten. Derselbe siedete in der Hauptsache von 286—288°, schmolz (nach der Krystallisation aus Aether) bei 96.5° und besass überhaupt den ganzen Habitus des Aethylenphenylen-diamins.

Ausbeute an dieser Verbindung ca. 40 pCt. vom Gewicht des Chinoxalins.

Die neben der Aethylenphenylenbase gebildeten Substanzen scheinen nähere Untersuchung zu verdienen. Auch soll ermittelt werden, ob nicht, wie das Chinoxalin und Tetrahydrochinoxalin, so noch andere, mit diesen Körpern verwandte und zu einander in analoger Beziehung stehende Substanzen der gegenseitigen Metamorphose zugänglich sind.

Zusammenfassung.

Brenzcatechin und Aethylendiamin reagiren bei ca. 200—210° im Sinne folgender Gleichung:



Das Aethylen-*o*-phenyldiamin krystallisirt aus warmem Wasser oder Aether in glänzenden, farblosen Blättchen. Es schmilzt bei 96.5—97° und siedet nahezu gleich wie das Diphenylamin — nur um 1° höher. In kaltem Wasser ist es ziemlich spärlich, in warmem reichlich löslich und ebenso in den meisten anderen Solventien. Mit Säuren bildet die Aethylenphenylenbase krystallisirende Salze. Untersucht wurden das Oxalat, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, und Pikrat, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2)_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$.

Verdünnte wässrige Lösungen der Base wurden durch Eisenchlorid blau, weniger verdünnte violett gefärbt. Aehnlich wirken Oxydationsmittel.

Mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung verwandelt sich das Aethylenphenyldiamin in Chinoxalin. Gefundener Schmelzpunkt 27.5°, Siedepunkt 225—226°. Letzterer liegt somit gut 60° unter demjenigen der Ausgangsbasis.

Durch nascirenden Wasserstoff aus kochendem Weingeist mit Natrium wird das Chinoxalin wieder in diese Base übergeführt.

Doch ist die Reaction keine durchgreifende, bezw. entstehen auch andere und noch zu untersuchende Körper.

Zürich, Universitätslaboratorium.

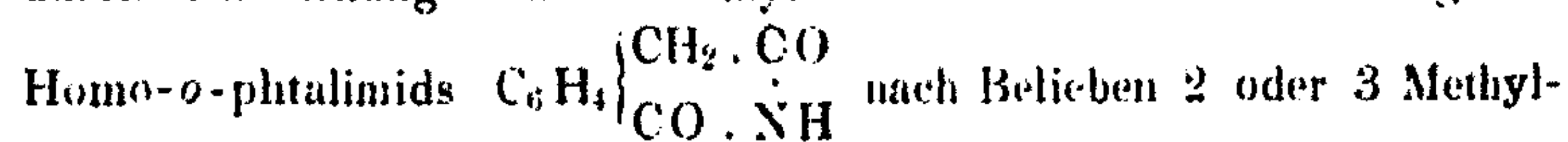
252. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Homo-*o*-phtalimids.

[Zweite Mittheilung].

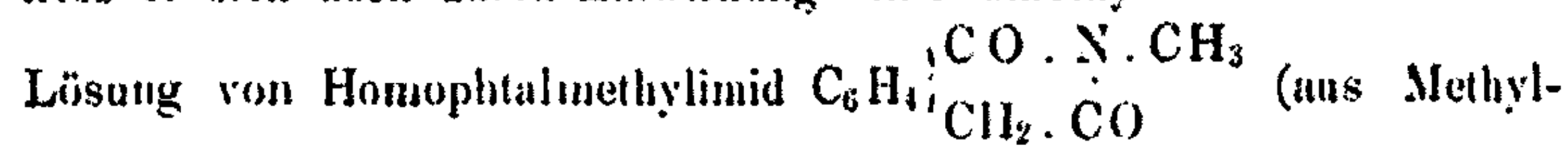
[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März.)

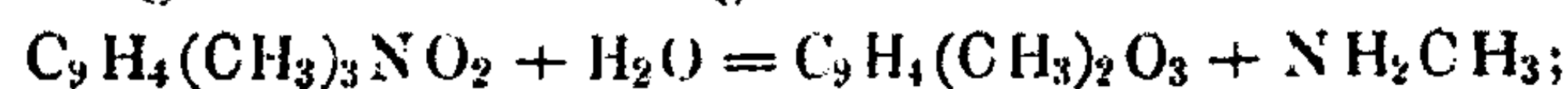
In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass man durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung des



gruppen einzuführen, d. h. ein Dimethylhomophtalimid $\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2$ (Schmelzpunkt $119-120^\circ$) resp. ein Trimethylhomophtalimid $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ (Schmelzpunkt $102-103$) darzustellen vermag. Es wurde darnach versucht, die Stellung der eingetretenen Methylgruppen zu ermitteln, und dabei ergab sich, dass in dem Trimethylkörper eine Methylgruppe am Stickstoffatom haftet, denn einerseits liess er sich auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische

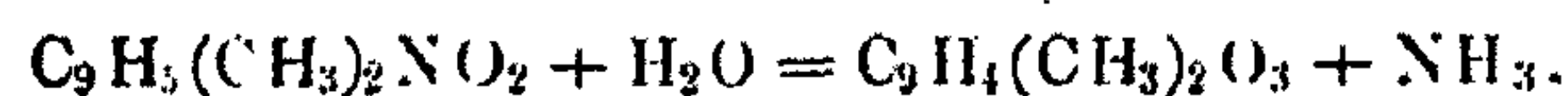


amin und Homophtalsäure entstehend) erhalten. andererseits wurde er durch Einwirkung von Salzsäure über 200° unter Bildung von Methylamin zerlegt nach der Gleichung:



er besitzt demnach die Constitution $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{N}(\text{CH}_3)$.

Was die Constitution des Dimethylhomophtalimids angeht, so unterscheidet es sich von dem Trimethylkörper dadurch, dass es an Stelle der Gruppe (NCH_3) den Complex NH enthält, denn es zerfiel durch Digestion mit Salzsäure nach der Gleichung:



d. h. in Ammoniak und in die nämliche Verbindung $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$ (Schmelzpunkt $82.5-83^\circ$), welche aus dem Trimethylproduct erhalten worden war; die Formel der Dimethylverbindung ist demnach $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}$, und die beiden Methylgruppen nehmen in ihr dieselbe Stellung ein, wie die zwei Methylgruppen, welche (ausser dem an Stickstoff gebundenen Methyl) im Trimethylproduct enthalten sind.

Die Stellung dieser beiden Methylgruppen selber blieb noch im Unklaren; sie konnten im Phenylkern, oder in der Seitenkette stehen oder auf beide vertheilt sein; die vorliegende Untersuchung des Spaltungsproductes $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$ vom Schmelzpunkt $82.5-83^\circ$ ergibt nun, dass die beiden Methylgruppen sich in der Seitenkette befinden.

¹⁾ Diese Berichte XIX. 2363.

Ehe ich auf diese neuen Versuche eingehe, möchte ich einiges über die Darstellung und Eigenschaften der methylyrten Körper den früheren Angaben hinzufügen.

Die Darstellung des Dimethylhomophthalimids kann bequemer im offenen Gefäss vorgenommen werden; man bringt zu dem Ende 48 g feingepulvertes Homo-*o*-phtalimid (1 Molekül), 50 ccm Wasser, 35 g gepulvertes Kaliumhydrat (2 Moleküle) und 200 ccm Aethylalkohol¹⁾ in einen Kolben, erwärmt ihn auf dem Wasserbade bis eine klare Lösung entstanden ist und kühlt die Flüssigkeit soweit ab, dass sie noch lauwarm bleibt; darnach wird der Kolben mit Rückflusskühler versehen und alsdann portionsweise Methyljodid (ca. 87 g) zugegeben, die Mischung circa 1 Stunde stehen gelassen und dann zur Vollendung der Reaction noch circa $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Darauf dampft man den nunmehr neutral reagirenden Kolbeninhalt ein, bis der grösste Theil des Alkohols entwichen ist, versetzt den Rückstand mit heissem Wasser, filtrirt die krystallinische Fällung nach mehrstündigem Stehen ab und trocknet sie bei milder Wärme (circa 40 g Ausbeute). Der Destillation unterworfen geht das Product von 316—322° als farblose, bald erstarrende Masse über (circa 36.5 g), welche noch nicht völlig rein, aber für die meisten Zwecke bereits brauchbar ist; sie enthält nämlich noch gewisse Mengen Trimethylhomophthalimid beigemischt, welches sich durch den zu niedrigen Schmelzpunkt (circa 110° statt 119—120°) verräth. Zur völligen Reinigung muss man das destillierte Product in lauer Natronlauge lösen, die filtrirte Lösung mit Salmiaklösung versetzen, so lange eine Fällung erfolgt, und alsdann letztere nach etwa halbstündigem Stehen abfiltriren, trocknen, destilliren und eventuell aus einem Gemisch von Wasser und Eisessig (1:5 Volumen) umkrystallisiren. Die reine Dimethylverbindung schmilzt bei 119—120° und siedet unzersetzt 318.05 unter 770 mm Druck.

Das Trimethylhomo-*o*-phtalimid, welches sich sowohl aus dem Dimethylproduct wie direct aus dem Homophthalimid durch Methylyrung bereiten lässt, siedet unzersetzt bei 294.05 unter 770 mm Druck und schmilzt bei 102—103°.

Zur Gewinnung der Verbindung $C_9H_4(CH_3)_2O_3$ ²⁾ eignet sich das Dimethylhomophthalimid weit besser als die Trimethylverbindung; letztere wird nämlich durch circa 4 Theile rauchende Salzsäure und 4—5 stündiges Erhitzen selbst bis auf 230° noch nicht völlig gespalten, während die Dimethylverbindung in derselben Zeit bereits bei 210—220° durch Digestion mit 4 Theilen rauchender Salzsäure vollständig in den Körper $C_9H_4(CH_3)O_3$ übergeht.

¹⁾ Mit Methylalkohol werden keine besseren Resultate erzielt.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2366.

Die Untersuchung des Spaltungsproductes $C_9H_4(CH_3)_2O_3$, welches bei $85^{\circ}5 - 83^{\circ}$ schmilzt und bei $311 - 312^{\circ}$ unter 759 mm Druck siedet, hat zunächst die früher ausgesprochene Vermuthung bestätigt, dass das Anhydrid einer zweibasischen Säure vorliegt. Man erhält nämlich das Kalisalz der zugehörigen Säure, wenn man das Anhydrid in wenig alkoholischem Kali unter Zusatz einiger Tropfen Wasser löst, die Lösung mit 5—10 Volumen Alkohol versetzt und im verschlossenen Gefäss stehen lässt. Die im Verlaufe einiger Stunden abgeschiedenen Krystallblättchen werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet; sie zeigen die Zusammensetzung $C_9H_4(CH_3)_2O_4K_2 + H_2O$:

Ber. für $C_{11}H_{10}K_2O_4 + H_2O$	Gefunden
K 25.88	25.45 pCt.
H ₂ O 5.92	5.92 „

Das Krystallwasser wird nicht (oder doch sehr langsam) bei 125° , schnell dagegen bei $180 - 190^{\circ}$ abgegeben. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Kupfersulfat eine hellblaue pulverige, mit Chlorecalcium eine weisse, krystallinische, mit Chlorbaryum sowie mit Bleinitrat eine pulverige bis schleimige Fällung; versetzt man die siedende Lösung des Kaliumsalzes mit siedender Silbernitratlösung, so fällt ein pulverig-krystallinisches Silbersalz von der Zusammensetzung $C_9H_4(CH_3)_2O_4Ag_2$:

Ber. für $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag 51.18	51.01 pCt.

Die freie Säure wird erhalten, wenn man das Anhydrid in siedender Natronlauge löst, die Lösung abkühlt, verdünnt und mit Salzsäure übersättigt; darnach scheiden sich sehr bald glasglänzende Nadeln ab, welche man in der Luft trocknet; sie lösen sich in Aether, Chloroform und warmem Wasser; zur weiteren Reinigung wurden sie aus ihrer Lösung in Chloroform durch Zusatz von Ligroin wieder abgeschieden und gaben alsdann bei der Analyse die folgenden Werthe, welche auf die Formel



deuten:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_{12}O_4$	I.	II.
C	63.46	62.69	63.03 pCt.
H	5.77	5.85	5.78 „

Die Verbindung löst sich mit Leichtigkeit in Alkalien und Ammoniak; ihr Schmelzpunkt variirt mit der Schnelligkeit des Erhitzens; sie schmilzt nämlich bei schnellem Erwärmen in der Nähe von 123° , bei langsamem Erwärmen niedriger, z. B. 115° zu einer klaren Flüssigkeit zusammen, welche sich sehr bald unter Wasserabscheidung trübt, dann aufschäumt, wieder klar wird, alsdann bei genügender Ab-

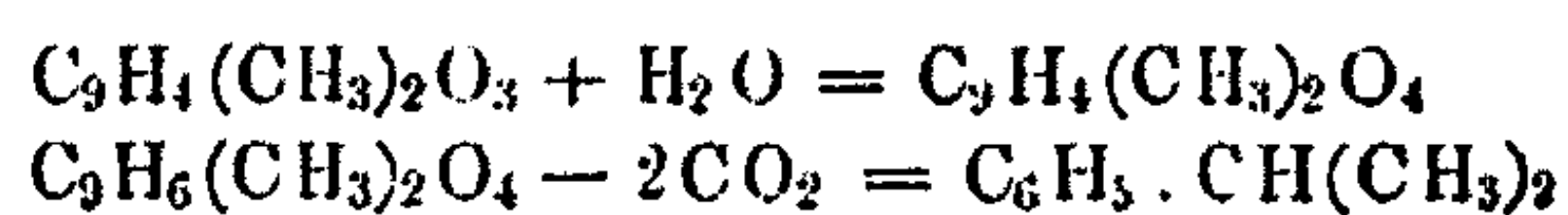
kühlung wieder erstarrt und nun den Schmelzpunkt des Anhydrids $82.5-83^{\circ}$ zeigt. Diese Rückbildung des Anhydrids aus der freien Säure findet jedoch nicht bloß beim Erhitzen der freien Säure statt, sondern vollzieht sich merkwürdiger Weise auch im Schoosse heisser, wässriger Flüssigkeiten: denn bei der Zersetzung des Dimethylhomophtalimids mittelst Salzsäure hatte sich nicht die freie Säure, sondern ihr Anhydrid aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden (s. o.); die Säure ähnelt durch dies Verhalten gewissen Oxysäuren, z. B. der Toluylhydrat-*o*-carbonsäure¹⁾, welche schon beim Kochen mit Wasser unter Wasserabgabe in Lactone übergehen. Die vorliegende Säure ist indess keine Oxysäure sondern eine Dicarbonsäure, wie bereits oben erwähnt wurde und wie aus den nachstehenden Versuchen erhellt.

Wenn man das Anhydrid (5 g) mit Natronkalk und Kalk gemischt der Destillation unterwirft, so erhält man ein nahezu farbloses Oel, welches der Hauptmenge nach (3 g) zwischen $150-160^{\circ}$ resp. 150 bis 157° siedet und der Analyse zufolge einen nahezu reinen Kohlenwasserstoff C_9H_{12} darstellt.

	Berechnet	Gefunden
C	90.0	89.94 pCt.
H	10.0	9.84 »

Zur Entscheidung der Frage, ob die an dem Benzolring haftenden drei Kohlenstoffatome des vorliegenden Kohlenwasserstoffs nur eine Seitenkette oder deren mehrere bildeten, wurde der Kohlenwasserstoff durch mehrstündiges Kochen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt; dabei entstand reichlich Benzoesäure und somit ist erwiesen, dass der fragliche Kohlenwasserstoff die Constitutionsformel $C_6H_5 \cdot C_3H_7$ besitzt, also ein propylirtes Benzol ist. Die weitere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs hat ergeben, dass nicht Normal- sondern Isopropylbenzol $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$ vorliegt, denn er lieferte, in die Sulfosäure verwandelt ein Baryumsalz mit 1 Molekül Krystallwasser (berechnet 3.26, gefunden 3.20 pCt. Wasser; Baryum: berechnet 24.77, gefunden 25.41 pCt.), während das Baryumsalz der Normalpropylbenzolsulfosäure wasserfrei krystallisirt.

Die Entstehung des Isopropylbenzols aus dem Säureanhydrid beim Erhitzen mit Natronkalk und Kalk, welche durch folgende Gleichungen



veranschaulicht wird, zeigt also, dass die beiden im Säureanhydrid und folglich auch die beiden im Dimethylhomophtalimid enthaltenen Methylgruppen in der Seitenkette stehen und an einem Kohlenstoff-

¹⁾ Gabriel, Diese Berichte XVII, 3480.

atom haften. Somit ergaben sich für die im Vorstehenden beschriebenen Körper die aus folgender Tabelle ersichtlichen Constitutionsformeln resp. Bezeichnungen:

$C_6H_4 \begin{array}{l} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$	Homoo- <i>o</i> -phtalimid
$C_6H_4 \begin{array}{l} \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \\ \\ \text{CO} \quad \text{N}(\text{CH}_3) \end{array}$	α -Dimethylhomoo- <i>o</i> -phtalmethylimid (Trimethylhomoo- <i>o</i> -phtalimid). Schmp. 102–3°.
$C_6H_4 \begin{array}{l} \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \\ \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array}$	α -Dimethylhomoo- <i>o</i> -phtalimid (Dimethyl- homoo- <i>o</i> -phtalimid). Schmp. 119–120°.
$C_6H_4 \begin{array}{l} \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \\ \\ \text{CO} \quad \text{O} \end{array}$	α -Dimethylhomoo- <i>o</i> -phtalsäure- anhydrid. Schmelzpunkt 82.5–83°.
$C_6H_4 \begin{array}{l} \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	α -Dimethylhomoo- <i>o</i> -phtalsäure. Schmelzpunkt schwankt (123–115°).
$C_6H_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Isopropylbenzol.

Wie aus dem Vorangehenden ersichtlich, kann man also durch Einwirkung von Jodalkyl auf eine Lösung des Homophtalimids in 2 resp. 3 Molekülen Alkali zunächst beide Wasserstoffe der Methylen-*o*-Gruppe und darnach den Imidwasserstoff durch Methylgruppen substituieren. Es war demnach anzunehmen, dass es auch gelingen werde, nur ein Wasserstoffatom des Methylen-*o*-Gruppen durch Methyl zu ersetzen, wenn man auf eine Lösung von 1 Molekül Imid in 1 Molekül Kali Jodmethyl würde reagieren lassen.

Derartige Versuche sind denn auch in grösserer Zahl und unter verschiedenen Bedingungen angestellt worden, haben jedoch nicht zum gewünschten Resultat geführt: es ergab sich nämlich, dass bei dem erwähnten Mischungsverhältnisse der eine Theil des Homophtalimids unverändert bleibt, der andere zweifach methyliert wird, d. h. in Dimethylhomophtalimid (Schmelzpunkt 119–120°) übergeht. Ähnliche Beobachtungen sind bereits an anderen Verbindungen gemacht worden: bringt man nämlich 2 Moleküle Natrioacetessigester nach Emil Fischer und Koch¹⁾ mit 1 Molekül Phtalylchlorid resp. nach Allen und Kölliker²⁾ mit 2 Molekülen Triphenylcarbinbromür resp. nach Bischoff und Rach³⁾ mit 2 Molekülen *o*-Nitrobenzoylchlorid zusammen, oder lässt man auf 2 Moleküle Natriomalonsäureester nach Wislicenus⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte XVI, 651.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 154, Ref.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2788.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 529, Ref.

1 Molekül Phtalylchlorid resp. nach Lellmann und Schleich¹⁾
 2 Moleküle *o*-Nitrobenzylchlorid wirken, so bleibt in allen Fällen ein Theil des Esters unangegriffen, während der andere Theil verändert wird in einer Weise, als ob nicht die Mono-, sondern Dinatriumverbindung vorgelegen hätte.

Ebenso wenig wie in das Homophtalimid liess sich übrigens in das Homophtalimid nur noch eine Methylgruppe einführen: auch hier wurden vielmehr theils unverändertes Methylimid, theils Trimethylimid erhalten.

Gelegentlich der weiteren, ebenfalls erfolglosen Versuche, das Homophtalimid einfach zu methyliren, wurden noch die folgenden Verbindungen dargestellt.

1. Homophtalimidnatrium $C_9H_6O_2NNa$ wird erhalten, wenn man 1.7 g Homophtalimid in 80—100 ccm siedendem Alkohol löst, dazu eine Lösung von 0.23 g Natrium in 10 ccm Alkohol fügt und das sich bald auscheidende, den Wandungen fest anhaftende, körnigkrystallinische, gelbe Pulver mit Alkohol auswäscht und bei ca. 80° trocknet, wobei es eine grünliche Farbe annimmt; der Natriumgehalt betrug

12.30 pCt.; berechnet für $C_9H_6O_2NNa$: 12.57 pCt. Natrium.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit Salzsäure versetzt eine Fällung von Homophtalimid und liefert mit Silbernitrat eine anfangs grüngelbe Fällung, welche bald nachdunkelt und beim Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade tiefschwarz und pulvrig wird.

Aus dem Natriumsalz und Jodmethyl konnten mit oder ohne Zusatz von Methylalkohol nur dunkelgefärbte ankrystallinische Producte gewonnen werden.

2. Homo-*o*-phtalaminsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ entsteht, wenn man Benzoylcyanid-*o*-carbonsäure²⁾ $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ in etwa 10 Theile concentrirte Schwefelsäure allmählich einträgt, die Flüssigkeit ca. 1/2 Stunde auf 70° erwärmt, darnach die Lösung in Wasser giesst und den sich abscheidenden Krystallbrei auswäscht, trocknet und aus siedendem Alkohol, worin die Substanz sich schwer löst, umkrystallisirt. Man erhält farblose Nadeln, welche die erwartete Zusammensetzung haben:

	Ber. für $C_9H_9NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	60.34	60.54	— pCt.
H	5.03	5.15	— „
N	7.82	—	7.22 „

¹⁾ Diese Berichte XX, 438; vergl. auch Kues und Paul, ebendaselbst XIX, 3144.

²⁾ W. Wislicenus, Diese Berichte XVIII, 172.

Bei 185—187° schmelzen die Krystalle unter lebhaftem Schäumen, erstarren dann wieder, um bei weiterem Erhitzen erst gegen 230° zu schmelzen, d. h. sie gehen beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Wasserverlust in Homo-*o*-phthalimid über:



Die Aminsäure erleidet beim Kochen mit Wasser ebenfalls eine Zersetzung und zwar durch Aufnahme von Wasser: sie geht nämlich erst allmählich in Lösung, scheidet sich aber, wenn man einige Zeit gekocht hat, nicht mehr aus; wird die erkaltete Lösung nun mit verdünntem Alkali versetzt, so tritt der Geruch nach Ammoniak auf, wird sie mit Salzsäure versetzt, so fällt Homo-*o*-phthalsäure, mithin ist die Aminsäure in das saure Ammoniak Salz übergegangen:



Zur Methylierung der Aminsäure wird eine Lösung von 1.8 g Säure in 50 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0.56 g Kali in 10 ccm Alkohol vermischt, mit ca. 2 ccm Jodmethyl versetzt und am Rückflusskühler oder in einer Druckflasche im Wasserbade $\frac{3}{4}$ Stunde erhitzt. Nach Verdunsten des Alkohols löst man den Rückstand in warmem Wasser, versetzt mit Salmiaklösung und lässt die Flüssigkeit stehen; über Nacht haben sich Krystalle abgeschieden, die man trocknet, zweimal aus Benzol umkrystallisiert und mit Aether auswäscht; sie schmelzen bei 110—112° und sind der Analyse zufolge

Homo-*o*-phthalaminsäuremethyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Gefunden		
		I.	II.	
C	62.18	61.79	—	pCt.
H	5.70	5.73	—	>
N	7.25	—	7.60	>

Die Annahme, dass sich beim Destilliren der Substanz vielleicht unter Abspaltung von Wasser und Wanderung der Methylgruppe ein methyliertes Homophthalimid bilden würde, hat sich nicht bestätigt: vielmehr wird ein im wesentlichen aus Homo-*o*-phthalimid bestehendes Destillat erhalten.

Die leichte Austauschbarkeit des Methylenwasserstoffs im Homo-*o*-phthalimid hat mich veranlasst das Verhalten von

Homo-*o*-phthalimid gegen Benzaldehyd

zu prüfen. Ein Gemisch beider Substanzen im Gewichtsverhältniss von 1 : 2 giebt, wie erwartet, beim Erhitzen Wasser ab. Man erhält die Mischung etwa 10 Minuten am Sieden, versetzt sie dann mit heissem Alkohol und gewinnt nach dem Erkalten Krystallnadeln, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei

173—174° schmelzen und sich mässig in Benzol, besser in Chloroform lösen. Wie die Analyse zeigt, liegt eine aus gleichen Molekülen Imid und Aldehyd unter Wasseraustritt gebildete Verbindung

Benzalhomoo-phtalimid $C_{16}H_{11}NO_2$

vor:

	Ber. für $C_{16}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	77.11	76.87 pCt.
H	4.42	4.60 „
N	5.62	5.92 „

Die Verbindung löst sich beim Erwärmen in Natronlauge unter Verbreitung von Bittermandelölgeruch; derselbe tritt auch auf, wenn man die Substanz mit Jodwasserstoffsäure kocht.

Homophtalimid reagiert ferner mit Diazokörpern¹⁾. Beim Eingiessen einer alkalischen Lösung von 2.5 g Homophtalimid in eine Lösung von 5 g Anilin, welches durch Zusatz der geeigneten Mengen Salzsäure und Kaliumnitrit in Diazobenzolchlorid verwandelt war, entstand eine gelbe Fällung, welche aus siedendem Eisessig in orange gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 258—260° anschoss und den Analysen zufolge aufzufassen ist als

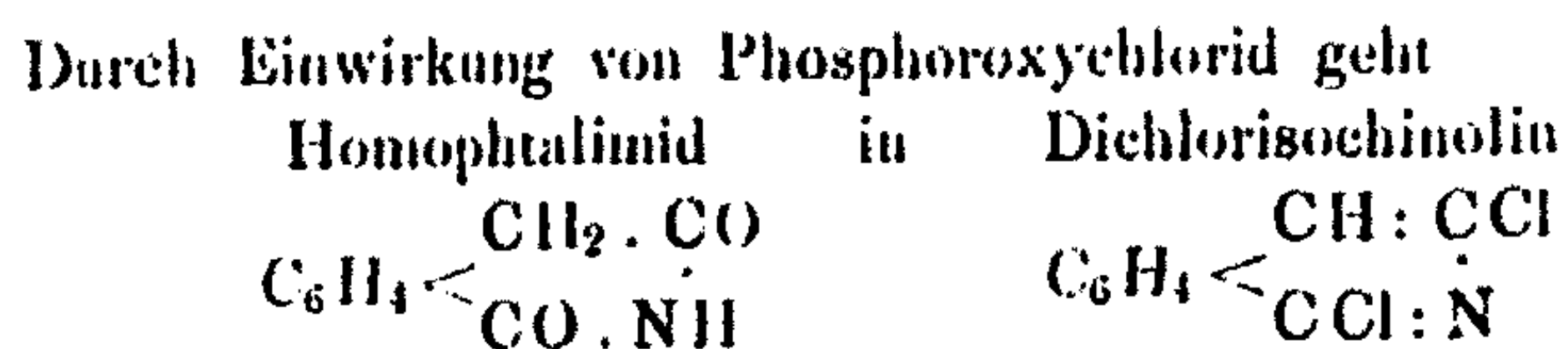
Homoo-phtalimidazobenzol, $C_9H_6NO_2 \cdot N_2C_6H_5$.

Ber. für $C_{15}H_{11}N_3O_2$	Gefunden	
	I.	II.
C 67.92	68.19	— pCt.
H 4.15	4.42	— „
N 15.85	—	15.41 „

Mit Homophtalmethylimid wird eine ähnliche Azoverbindung erhalten.

253. S. Gabriel: Ueber ein Homologes des Isochinolins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXIV; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 14. März.]



über²⁾; es wird demnach unter anderem bei dieser Reaction eines der

¹⁾ Herr Professor V. Meyer hat mich auf diesen Versuch gütigst aufmerksam gemacht.

²⁾ Gabriel, Diese Berichte XIX, 1653: 2354.

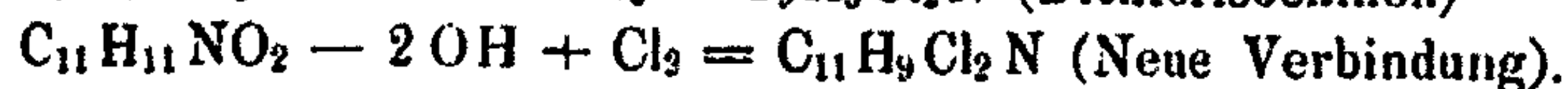
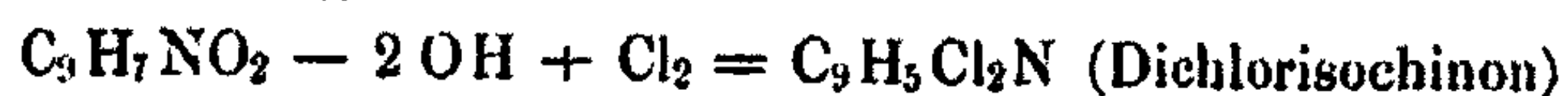
Wasserstoffatome aus der Methylengruppe eliminiert. Es war die Frage, wie sich unter gleichen Bedingungen das in der vorangehenden Mittheilung beschriebene α -Dimethylhomo-*o*-phthalimid $C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad \quad NH \end{matrix}$ verhalten würde, in welchem beide Methylene Wasserstoffe des Homophthalimids durch Methylgruppen ersetzt sind.

Der Versuch wurde wie folgt angestellt.

8 g Dimethylhomophthalimid und 24 ccm Phosphoroxychlorid werden im Einschlussrohr 5 Stunden auf 200—210° erhitzt. Das Rohr zeigt nach dem Erkalten geringen Druck und enthält eine dunkle Flüssigkeit, welche man auf dem Wasserbade auf etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ ihres Volumen einengt. Der dickflüssige Rückstand wird allmählich mit 3—4 Volumen Alkohol versetzt, wobei sich ein Krystallbrei bildet, den man nach einigen Stunden abfiltrirt und mit kaltem Alkohol auswäscht, bis das Filtrat nahezu farblos erscheint. Das Gewicht der Krystalle beträgt ca. 4 g. Aus den alkoholischen Mutterlaugen lassen sich noch kleine Mengen (ca. 0.8 g) desselben Körpers isoliren, wenn man mit Wasser versetzt, die dadurch ausgeschiedene schwarze, harzige Masse in wenig siedendem Alkohol löst und die Lösung stehen lässt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, stellt die neue Substanz lange, fast farblose Nadeln dar, schmilzt bei 165—166° und zeigt die Zusammensetzung:

		$C_{11}H_9NCl_2$.	
	Berechnet für $C_{11}H_9NCl_2$	Gefunden	
		I	II
C	58.41	58.60	— pCt.
H	3.98	4.06	— „
Cl	31.42	—	31.47 „

die Reaction ist demnach ganz analog der am Homophthalimid beobachteten verlaufen:



Nicht blos in seiner Bildungsweise, sondern auch in seinem Verhalten zeigt der neue Körper völlige Analogie mit dem Dichlorisochinolin.

Kocht man ihn nämlich, mit dem gleichen Gewichte rothem Phosphor und 10 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° vermischt, eine Stunde lang am Rückflusskühler und leitet darnach Wasserdampf durch das Reactionsgemisch, so geht mit den Dämpfen sehr langsam eine Substanz über, welche sich grösstentheils im Kühler zu farblosen Krusten verdichtet, bei ca. 70° zu erweichen beginnt, bei 78—80° schmilzt, und der Analyse zufolge das der neuen Dichlorverbindung entsprechende Monochlorproduct:



darstellt.

Berechnet für $C_{11}H_{10}NCl$
Cl 18.54

Gefunden
18.72 pCt.

Aehnlich dem Monochlorisochinolin¹⁾ ist es eine schwache Base; es löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, um auf Wasserzusatz wieder auszufallen, und giebt in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein schönes, gelbes, krystallisirendes Doppelsalz.

Während nun die beschriebene Umwandlung der Dichlorverbindung in das Monochlorproduct eine weit geringere Ausbeute liefert als bei der Darstellung von Chlorisochinolin beobachtet wurde, ist verläuft die Reduction des Dichlorkörpers zu einer chlorfreien Base viel glatter und besser, als sie sich bei der Gewinnung des Isochinolins vollzieht.

Man schliesst ein inniges Gemisch von 6 g Dichlorverbindung $C_{11}H_9NCl_2$ und 1.4 g rothem Phosphor mit 24 ccm Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° ein, und schüttelt den Rohrinhalt tüchtig durch und erhitzt 3 Stunden lang auf $200-210^\circ$. Das Reactionsproduct, eine krystallinische Masse, wird in einen Kolben gebracht, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf abgeblasen; es gehen anfangs Oeltropfen, später klare Destillate über, die man aber so lange sammelt, als eine Probe mit Pikrinsäure versetzt eine Fällung giebt. Das gesammte Destillat (sammt den Oeltropfen), welches $1-1\frac{1}{2}$ L. beträgt, wird mit etwa 10 ccm Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade erhitzt, heiss mit einer Lösung von ca. 4 g Chromsäure vermischt und erkalten gelassen; es scheiden orangerothe, glänzende Nadeln (ca. 4.7 g) ab. Letztere werden abfiltrirt²⁾, abgewaschen und mit verdünnter Natronlauge bis zum Verschwinden der rothen Färbung digerirt, wobei sie sich in ein Oel verwandeln, welches beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Das Product siedet bei $274-275^\circ$ unter 763.5 mm Druck, schmilzt bei $63.5-65^\circ$ und ist den Analysen zufolge nach der Formel:



zusammengesetzt:

	Ber. für $C_{11}H_{11}N$	Gefunden	
		l.	l.
C	84.08	84.20	— pCt.
H	7.00	7.13	— >
N	8.92	—	9.22 >

Die neue Base riecht, besonders beim Erwärmen, chinolinartig. Ihr Platinsalz, $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, bildet orangegelbe, flache Nadeln und wird bei 100° wasserfrei.

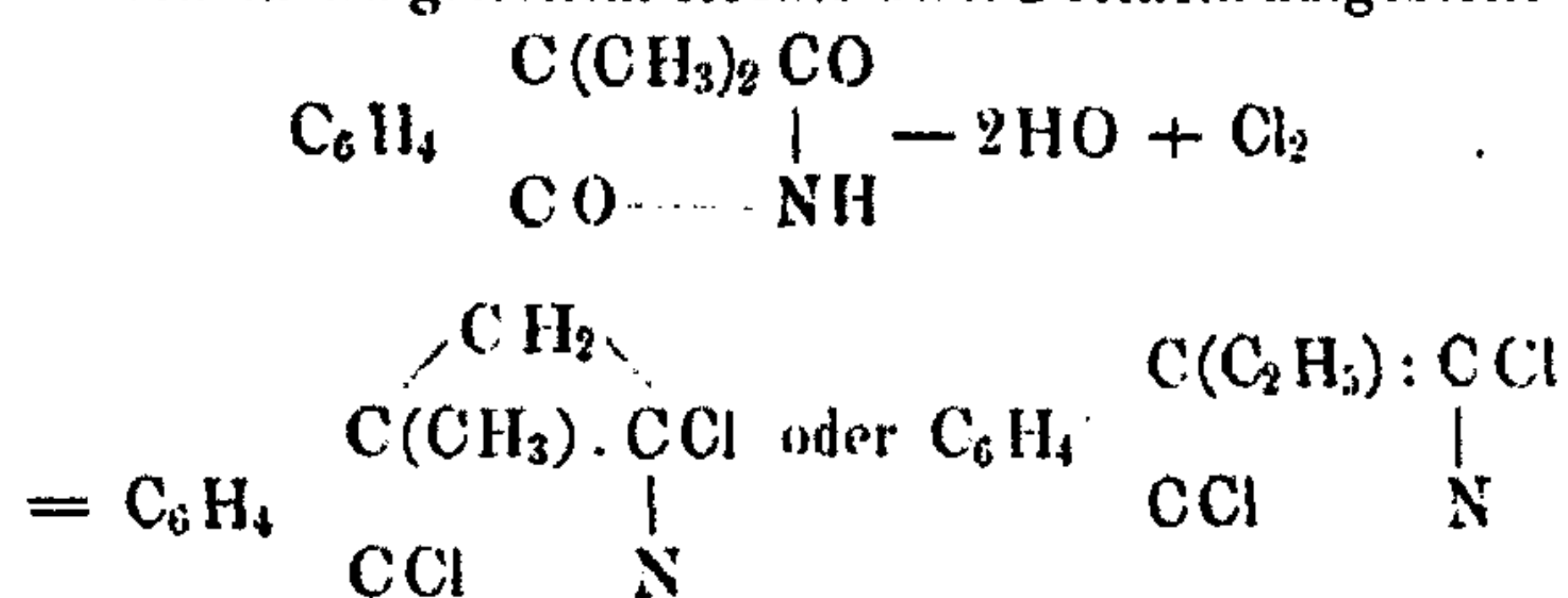
¹⁾ Vgl. l. c.

²⁾ Im Filtrat ist eine anscheinend wasserstoffreichere Base vorhanden, welche man mit Pikrinsäure ausfällen kann (ca. 1 g Pikrat).

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4.74	4.53 pCt.
Pt ¹⁾	26.83	27.12 „

Das vorher erwähnte Chromat ist offenbar nach der Formel (C₁₁H₁₁N)₂H₂Cr₂O₇ zusammengesetzt, da es beim Glühen 29.35 statt der berechneten 28.57 pCt. Chromoxyd hinterliess. Die Base bildet ein schwerlösliches, krystallisiertes Pikrat.

Die Frage nach der Constitution der vorliegenden Base, welche ihrer Bruttoformel nach als Aethylisochinolin erscheint, wird sich voraussichtlich am besten durch das Studium ihrer Oxydationsproducte beantworten lassen: sie würde beantwortet sein, wenn die Constitution des eingangs beschriebenen Dichlorproductes C₁₁H₉NCl₂ bekannt wäre; nun können aber für letzteres, da es aus dem Dimethylhomophthalimid durch Austritt von O₂H₂ und Eintritt von Cl₂ entsteht, mit anscheinend gleichem Rechte zwei Formeln aufgestellt werden:



Die Entstehung einer Verbindung der zweiten Formel (Aethyl-dichlorisochinolin) würde sich also durch die Annahme erklären, dass der Complex Isopropyliden [C(CH₃)₂] in den Complex Propyliden (:CH.C₂H₅) übergegangen ist.

254. August Bernthsen und Hans Mettegang: Ueber einige Reactionen der Chinolinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Institut von A. Bernthsen in Heidelberg.)

(Eingegangen am 12. April.)

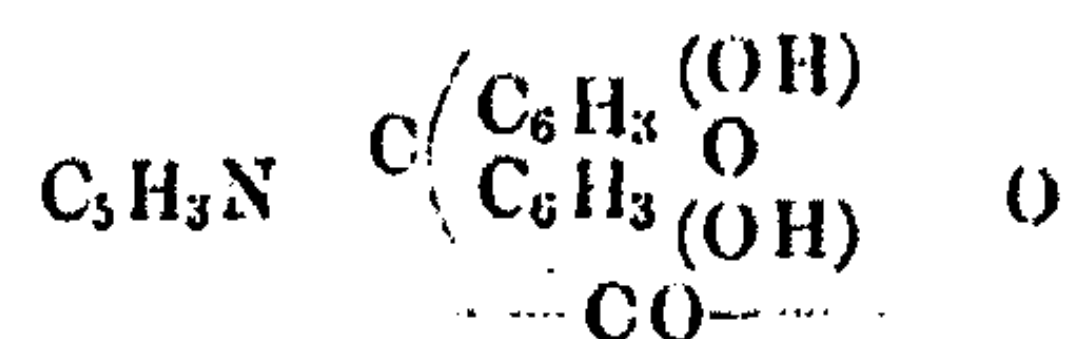
Die nahe Beziehung zwischen der Phtalsäure, C₆H₄(CO₂H)₂, und der Chinolinsäure, C₅H₃N(CO₂H)₂, legte den Gedanken nahe, zu untersuchen, wie weit die durch die Constitution dieser Verbindungen als Orthodicarbonsäuren gegebene Analogie sich experimentell verfolgen lasse.

¹⁾ Auf wasserfreies Salz berechnet.

Wir haben uns daher zunächst bemüht, ein Anhydrid der Chinolinsäure darzustellen. Dies gelingt leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die freie Chinolinsäure. Es ist eine wohl charakterisirte, in Prismen vom Schmelzpunkt 134.5° krystallisirende Verbindung, deren Analyse die Formel $C_5H_3N \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$ ergibt.

Dies Chinolinsäureanhydrid ist alsdann wesentlich nach zwei Richtungen hin näher untersucht worden, nämlich einerseits auf seine Fähigkeit zur Bildung eines fluoresceinartigen Products, andererseits auf sein Verhalten gegen Benzol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid.

Erhitzt man Chinolinsäureanhydrid mit Resorcin, so lässt sich thatsächlich die Bildung eines Fluoresceins constatiren. Dasselbe ist natürlich stickstoffhaltig; seine Analyse gab zur Formel



stimmende Resultate. Man wird diese Verbindung vielleicht zweckmässig als »Fluorazein« bezeichnen. Sie gleicht dem gewöhnlichen Fluorescein in den meisten Beziehungen und lässt sich wie dieses in einen bromhaltigen, eosinähnlichen Farbstoff verwandeln.

Durch Einwirkung von Chinolinsäureanhydrid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid vollzieht sich eine der Bildung der *o*-Benzoylbenzoësäure aus Benzol und Phtalsäureanhydrid völlig entsprechende Reaction.

Die entstehende neue Säure ist, wie die Analysen zeigen, eine Benzoylpyridincarbonsäure, $C_5H_3N \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot C_6H_5 \\ CO_2H \end{array} \right\rangle$, und zwar die β -Benzoylpicolinsäure (s. unten). Sie schmilzt bei 147° und besitzt, wie zu erwarten stand, sowohl basischen wie sauren Charakter. In heissem Wasser ist sie sehr leicht, auch in kaltem ziemlich leicht löslich. Sie krystallisirt in hübschen Prismen.

Die Hoffnung, durch Condensation aus dieser Benzoylpicolinsäure zu einem stickstoffhaltigen Analogon des Anthrachinons zu gelangen (wie man Anthrachinon selbst aus *o*-Benzoylbenzoësäure darstellen kann), ist nicht verwirklicht worden. Man erhält zwar in geringfügiger Menge eine Verbindung, welche der Voraussetzung wohl entsprechen könnte (Schmelzpunkt 269°), aber ihre Menge ist zur Untersuchung unzureichend; es überwiegt bei Weitem eine andersartige Zersetzung.

Beim Erhitzen der Benzoylpicolinsäure tritt Kohlensäureabspaltung ein, und es entsteht ein basisches Oel, das Phenylpyridylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_5H_3N$. Dasselbe siedet bei 307° (uncorr.) und giebt u. A.

schön krystallisirende Platin- und Quecksilberchloriddoppelverbindungen. Die Analyse der ersteren ergibt die Formel $2C_{12}H_9NO \cdot HCl + PtCl_4$. Das Keton reagirt mit Phenylhydrazin: die entstehende Verbindung besitzt den Schmelzpunkt 143.5° . Durch Oxydation des Phenylpyridylketons entsteht Nicotinsäure. Hieraus folgt die oben für die Benzoylpyridincarbonsäure angenommene Constitution.

Ausführlichere Mittheilung wird vorbehalten.

Heidelberg, 8. April 1887.

255. Sergius Reformatsky: Neue Synthese zweiatomiger einbasischer Säuren aus den Ketonen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laborat. von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

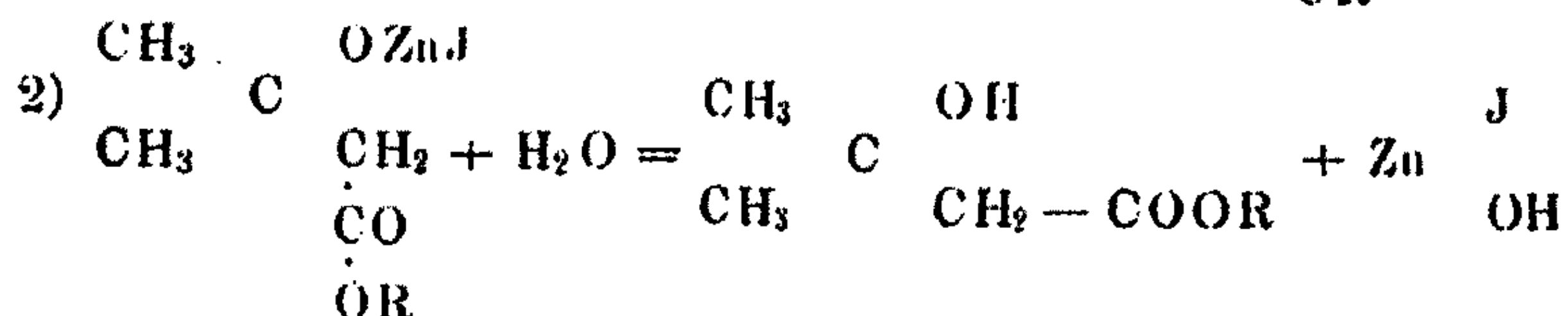
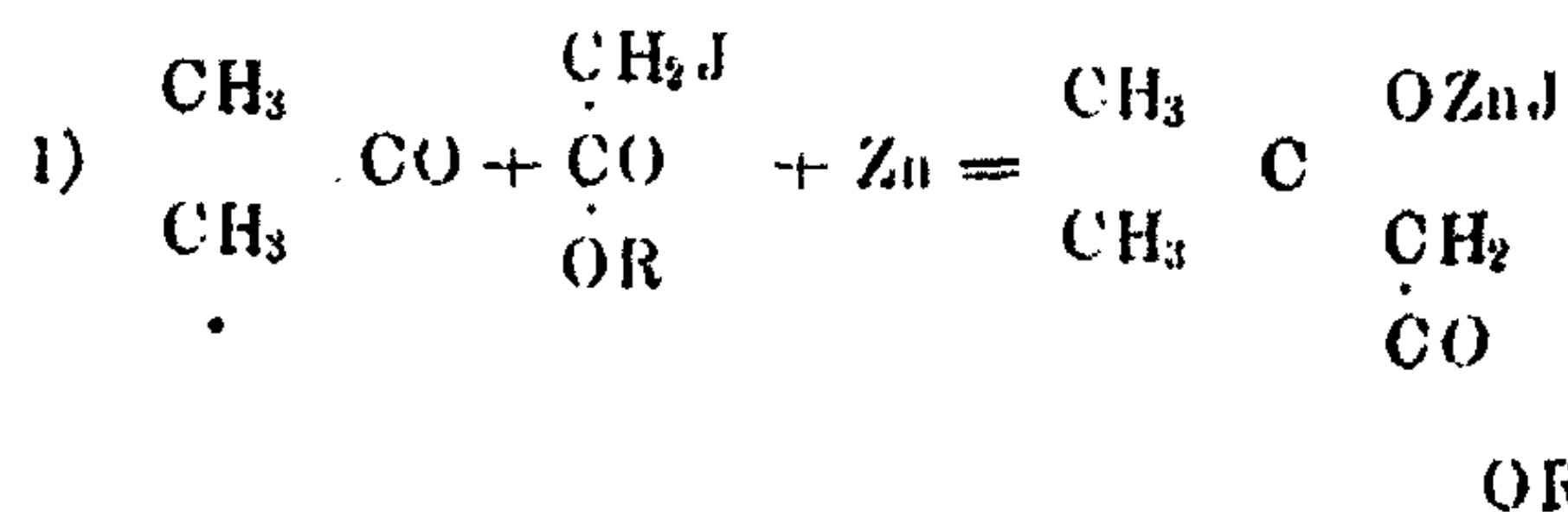
(Eingegangen am 12. April.)

Auf Prof. A. Saytzeff's Vorschlag unternahm ich schon vor längerer Zeit eine Untersuchung der Reaction von Zink und Propyljodid auf Monochloressigsäureäthylester. Als Product dieser Reaction erhielt ich eine sauerstoffhaltige, neutrale, ungesättigte Substanz, die sich unzersetzt nicht destilliren lässt. In Wasser ist dieselbe unlöslich und in dem Grade beständig, dass selbst beim Erwärmen mit Alkalien und Säuren keine Zersetzung eintritt. Mit Essigsäureanhydrid giebt sie keine alkoholische Reaction. Auf Grund der Analysen dieser Substanz war zu vermuthen, dass die Entstehung derselben nicht nur durch die einfache Einwirkung von Zink und Propyljodid auf Monochloressigsäureäthylester, sondern auch durch die Reaction des letzteren auf sich selbst in Gegenwart von Zink hervorgerufen wird.

Diese Ansicht über den Gang der Reaction veranlasste mich, in Gemeinschaft mit Hrn. Stud. Sorkow die Einwirkung des Monochloressigsäureäthylester in Gegenwart von Zink auf die einfachsten sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen einer Prüfung zu unterwerfen; es galt zu erfahren, ob zwischen dieser Einwirkung und derjenigen von Propyljodid und Zink auf die besagten Verbindungen eine Analogie stattfindet.

Die von uns gemachte Voraussetzung fand wenigstens bei der Reaction auf Aceton ihre volle Bestätigung. Bei der Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester und Zink oder von Jodessigsäureäthylester (der den Vorzug verdient) und Zink auf dieses erhielten wir

Betadimethyläthylmilchsäure (Oxyvaleriansäure) nach der folgenden Gleichung:



Da Hr. R. Fittig und C. Daimler¹⁾ bereits ihre Untersuchungen über die Einwirkung des Monochloressigsäureäther und Zink auf Oxaläther angezeigt haben, so soll die hier gemachte vorläufige Mittheilung mir nur das Recht wahren meine Untersuchungen auch auf die Reaction von Jodessigsäureäther und Zink auf andere Ketone, gleichwie auf Aldehyde und auf die Aether der einbasischen Säuren auszudehnen.

Kasan, den 21. März 1887.
2. April

256. W. Dieff und Alexander Reformatsky: Ueber die Oxydation der Ricinölsäure und Leinölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 12. April.)

Nachdem es Prof. A. Saytzeff gelungen war, aus der Oelsäure bei der Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Dioxystearinsäure zu erhalten, untersuchten wir unter gleichen Umständen die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf die Ricinölsäure und Leinölsäure. Bei dieser Reaction erhielten wir aus der ersteren die Trioxystearinsäure und aus der zweiten die Tetraoxystearinsäure. Folglich müssen im Kohlenstoffkern der Leinöl-

¹⁾ Diese Berichte XX, 202.

säure 18 und nicht 16 Kohlenstoffatome enthalten sein. Diese Annahme wurde noch dadurch bekräftigt, dass die Leinölsäure bei der Einwirkung von Jodwasserstoff und der darauffolgenden Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi gewöhnliche Stearinsäure giebt. Da wir unsere Untersuchung über diese Säure fortzusetzen gedenken, so halten wir es nicht für überflüssig, die bereits von uns erzielten Resultate hier kurz zu erwähnen, und dieses um so mehr, da schon anderwärts¹⁾ den unserigen analoge Untersuchungen mit Leinölsäure angestellt wurden.

Kasan, den 21. März 1887.
2. April

257. **Wilhelm Müller: Die *m*-Methylzimmtsäure und ihre Derivate.**

(Eingegangen am 14. April.)

Das Ausgangsproduct für Gewinnung der *m*-Methylzimmtsäure bildete das bei 139.8° (corr.) siedende *m*-Xylol. Dasselbe wurde in einer seiner beiden Seitenketten einfach bromirt, und zwar wurde hierbei auf folgende Art verfahren. 50 g *m*-Xylol wurden in eine mit Tubulus versehene aufwärts gerichtete Retorte, mit welcher ein Kühler verbunden war, gebracht und das Bad, in welchem sich die Retorte befand, so stark erhitzt, bis das *m*-Xylol zum Sieden kam. Behufs der Bromirung hielt man die Temperatur des Bades einige Grade unter dieser Temperatur und liess die berechnete Brommenge so langsam aus einem durch den Tubulus der Retorte gehenden Tropftrichter, dessen unteres Ende nicht weit in die Retorte hereinragte, zufließen, dass das Brom nur im dampfförmigen Zustand mit dem Xylol in Berührung kam. Vortheilhaft ist es, den der Retorte zunächst befindlichen Theil der Ausflussröhre des Tropftrichters mit einem Drahtnetz lose zu umwickeln und dasselbe schwach mit dem von einer Flamme ausgehenden warmen Luftstrom zu erhitzen. Es fliesst dann das Brom in einem schönen rothen Dampfband in die Retorte. Die bei dem Process auftretende Bromwasserstoffsäure leitet man über concentrirte Natronlauge. Erforderlich und hinreichend ist zu dem verlaufenden Process das zerstreute Tageslicht. Gute Ausbeuten an *m*-Xylylbromid wurden nur

¹⁾ A. Bauer und K. Hazura, diese Berichte XIX, 745, R. — Peters, diese Berichte XIX, 745, R. — K. Hazura, diese Berichte XX, 100, R.

dann erzielt, wenn dies in genügender Weise der Fall war. Es ist deshalb ein durchsichtiges Bad einem Oelbad vorzuziehen.

Das entstehende Product wurde mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen und der Aether abdestillirt. Durch fortgesetzte Destillation wurden die Reste von Aether, Wasser und des nicht angegriffenen Metaxylols entfernt; das Thermometer stieg von da sehr rasch und wurden die von 200—228° übergehenden Antheile für sich aufgefangen. Eine systematische Fractionirung ergab, dass hauptsächlich zwei Producte in diesen Theile sich befanden. Die bei 202—204° siedenden Monobromxylole und das gesuchte bei 212—215° siedende von Radziszewski und Wispek dargestellte *m*-Xylylbromid, das in einer seiner beiden Seitenketten ein Bromatom enthält. Diese weitergehende Fractionirung unterblieb in der Folge, da das *m*-Xylylbromid sich bei der Destillation in nicht unerheblicher Weise zersetzt, und zur weiteren Verarbeitung gelangten die bei einer Destillation bis auf 200° nicht übergehenden Antheile. Es wurden hiervon nach dem Verfahren von Lauth und Grimoux je 30 g mit 35 g salpetersaurem Blei und 250 g Wasser in einem mit einem verticalen Kühler versehenen Rundkolben 12 Stunden im Sieden erhalten, wobei es gut ist, durch den Apparat einen Kohlenstoffstrom streichen zu lassen, um das bei der Reaction auftretende Stickoxyd zu entfernen. Nach dem Erkalten zieht man mit Aether aus und schüttelt das durch Destillation erhaltene Oel unter Abkühlen mit frisch bereitetem Natriumbisulfit. Eine weisse, etwas flockige Verbindung scheidet sich aus, die von der Flüssigkeit getrennt und mit Bisulfitlösung ausgewaschen wird. Dieselbe wird in Wasser gelöst, von dem sich ausscheidenden Oel, das aus den erwähnten, im Kern bromirten *m*-Xylole besteht, getrennt und mit Soda zersetzt. Der *m*-Toluylsäurealdehyd, welcher zuerst milchig ausfällt, wird mit Aether ausgezogen. Der *m*-Toluylsäurealdehyd siedet bei 199°, riecht, wenn auch nicht ebenso stark, wie Bittermandelöl und oxydirt sich sehr leicht an der Luft zu der bei 105° schmelzenden *m*-Toluylsäure. Erhitzt man den reinen Aldehyd auf 50—60° im Kolben bei Luftzutritt nur ganz kurze Zeit, so erstarrt das Oel beim Erkalten zu einem Gelée, das aus Aldehyd und *m*-Toluylsäure besteht. Dieser Aldehyd nun wurde nach Perkin's Verfahren in *m*-Methylzimmtsäure verwandelt. 1 Theil Aldehyd, 1 Theil entwässertes essigsaures Natrium, 3 Theile Essigsäureanhydrid wurden in einem, mit einem Luftkühlrohr versehenen Rundkolben 8 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem gelblichen Kuchen, der mit Wasser zersetzt wird, wobei sich ein Oel abscheidet. Man giebt nun soviel Soda hinzu, bis sich keine Kohlensäureentwicklung mehr zeigt und die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Mit Wasserdämpfen treibt man den noch vorhandenen Aldehyd und sonstige ölförmige Producte über. Diese

ölförmigen Producte werden mittelst Bisulfidlösung auf Aldehyd verarbeitet. Die *m*-Methylzimmtsäure, welche als Natriumverbindung zurückbleibt, wird mit Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt, in wenig heissem Wasser gelöst und diese Lösung rasch filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in weissen Flocken aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man sie rein. Bei diesem Vorgang bleibt ein mehr oder weniger braun gefärbter Körper zurück, der sich in heissem Wasser, aber viel schwieriger wie die *m*-Methylzimmtsäure löst und beim Erkalten in compacten Flocken ausscheidet, welche leichter sind wie die der Zimmtsäure und sich deshalb schwieriger absetzen. Es ist die bei 105—106° schmelzende, durch Oxydation des Aldehyds entstehende Metatoluylsäure. — Die Metamethylzimmtsäure selbst ist, aus Wasser umkrystallisirt, eine weisse, flockige Masse, die der gewöhnlichen Zimmtsäure sehr ähnlich sieht, bei 107.5° schmilzt, beim raschen Erhitzen unzersetzt destillirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Ber. für $C_7H_7C_2H_2.COOH$		Gefunden
C	74.07	73.9 pCt.
H	6.17	6.2 "

Das Barytsalz bildet weisse Blättchen, das Silbersalz weisse Flocken; beide bilden kaum lösliche Niederschläge.

Löst man die *m*-Methylzimmtsäure in überschüssiger Sodalösung und setzt so lange übermangansaures Kali, welches in der 25fachen Menge Wasser gelöst ist, tropfenweise unter Umschütteln hinzu, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wird, filtrirt von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab und säuert mit Salzsäure an, so fällt in weissen Flocken eine Säure aus, die aus Wasser umkrystallisirt bei 105—106° schmilzt.

Ber. für C_7H_7COOH		Gefunden
C	70.58	70.3 pCt.
H	5.88	6.9 "

Es ist dies die *m*-Toluylsäure. Bei diesem Oxydationsprocess tritt scharf und deutlich der Geruch des *m*-Toluylaldehyds auf. Wird vorsichtig soweit oxydirt, dass auf 1 Theil Zimmtsäure 2.6 Theile übermangansaures Kali kommen, so erhält man diesen Aldehyd. Aus all diesem geht hervor, dass hier wirklich die *m*-Methylzimmtsäure vorliegt.

Hydro-*m*-Methylzimmtsäure (*m*-Methylphenylpropionsäure).

Die Säure wurde mit wenig Wasser übergossen, überschüssiges Natriumamalgam zugesetzt und einige Zeit stehen gelassen. Nach der Trennung vom Quecksilber wurde mit Salzsäure angesäuert. Die Flüssigkeit wurde milchig und setzte weisse Flocken ab, die aus Wasser umkrystallisirt wurden. Dieselben schmelzen bei 40°.

Ber. für $C_7H_7C_2H_4COOH$		Gefunden
C	73.17	73.01 pCt.
H	7.31	7.45 »

Die Säure ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, flüchtig mit Wasserdämpfen und wird von salpetersaurem Silber als ein weisses, beinahe unlösliches Pulver gefällt.

m-Methylzimmtsäurebromid.

Löst man *m*-Methylzimmtsäure unter Erwärmen in Schwefelkohlenstoff und setzt nach dem Erkalten, wobei es gleich ist, ob sich dabei etwas abscheidet oder nicht, die für *m*-Methylzimmtsäurebromid berechnete Brommenge, ebenfalls gelöst in Schwefelkohlenstoff, tropfenweise hinzu, verdunstet den Schwefelkohlenstoff durch Darüberleiten von trockener Luft, so hinterbleiben durchsichtige, etwas röthlich schimmernde Blättchen. Nach einmaliger Umkrystallisation aus Schwefelkohlenstoff und Liegen auf Fliesspapier sind dieselben analysenrein. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 167° und sind leicht in Aether löslich.

Berechnet für $C_7H_7C_2H_2Br_2COOH$		Gefunden
Br	49.69	49.3 pCt.

m-Methylphenylpropionsäure.

Es wurde das *m*-Methylzimmtsäurebromid in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali einige Stunden gekocht. Nach Verjagung des Alkohols wurde mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Aus Wasser umkrystallisirt liegt der Schmelzpunkt bei 109.5° . Unter Wasser im Capillarrohr schmilzt die Säure schon bei 97° . Mit salpetersaurem Silber entsteht ein weisser Niederschlag, der explosiv ist.

Ber. für $C_7H_7C_2COOH$		Gefunden
C	75.0	74.8 pCt.
H	5.0	5.2 »

m-Methylphenylacetylen.

Wird der *m*-Methylpropionsäure Baryt mit Kalk destillirt, so geht ein Oel über, das mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen rothen Niederschlag giebt, der beim Erhitzen explodirt.

m-Methylstyrol.

Gepulverte Zimmtsäure wird 2—3 Tage mit rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, das Product durch Glaswolle filtrirt, der Rückstand mit Wasser übergossen und Soda zugesetzt. Unter Entwicklung von Koh-

lensäure scheidet sich, zuerst als milchige Trübung, ein Oel ab, welches mit Aether ausgezogen wird. Dieses Oel, das *m*-Methylstyrol, dessen Zusammensetzung sich aus der Analyse seiner Bromderivate ergibt, siedet bei 164°. Beim längeren Stehen, besonders bei etwas höherer Temperatur wird es fest. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich gelblich und wird pechartig.

m-Methylbromstyrol.

m-Methylstyrol wird in Aether oder Chloroform gelöst und unter Abkühlen die berechnete Menge von Brom hinzugesetzt. Anfangs tritt Entfärbung ein, nach Beendigung der Reaction aber färbt sich die Lösung roth. Bei dem Verdunsten des Lösungsmittels treten gelbliche Krystalle auf, die beim Liegen an der Luft farblos werden, sich aber nicht zersetzen. Sie schmelzen bei 45°.

Ber. für $C_7H_7CHBrCH_2Br$	Gefunden
Br 57.55	58.20 pCt.

m-Methyl- α -Bromstyrol.

m-Methylzimmtsaures Natrium in Wasser gelöst, erwärmt und Brom tropfenweise hinzugesetzt, scheidet bei anfänglicher milchiger Trübung ein Oel ab, das mit Aether ausgezogen wurde. Dasselbe besitzt einen angenehmen Geruch, siedet unter Zersetzung bei 242° und wird in einem Kältegemisch nur dickflüssig, nicht fest.

Ber. für $C_7H_7CHCHBr$	Gefunden
Br 40.61	41.45 pCt.

m-Methyl- β -Bromstyrol.

Man kocht einige Stunden Metamethylbromstyrol mit alkoholischem Kali, verdunstet den grössten Theil des Alkohols, setzt Wasser hinzu und zieht mit Aether aus. Es hinterbleibt beim Abdunsten des Aethers ein unangenehm riechendes Oel, das nicht destillirt werden kann und sich schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade schwarz färbt.

Ber. für $C_7H_7CBrCH_2$	Gefunden
Br 40.61	41.02 pCt.

Es bleibt noch übrig die Nitroverbindungen, die entsprechende Propiolsäure und den sich hiervon ableitenden Indigo darzustellen. Da aber die *m*-Methylzimmtsäure in vollständig reinem Zustande in grösserer Menge immerhin schwierig zu erlangen ist, die Nitroverbindungen schlecht krystallisiren, so wurde dieser letzte Theil der Arbeit nicht ausgeführt. Die Analogie der erhaltenen Körper mit denen der Zimmtreihe ist aber so vollkommen, dass man unbedingt

schliessen muss, dass sich diese Körper fast nur durch ihre Zusammensetzung und ihren Schmelzpunkt von den entsprechenden Körpern, welche sich von der Zimmtsäure ableiten, unterscheiden. Uebrigens wurde ja schon durch Einwirkung von Aceton und Kalilauge auf *o*-Nitro-*m*-Toluyaldehyd der *m*-Methylindigo dargestellt.

München, im März 1887.

256. R. Schmitt und F. Engelmann: Ueber Orthooxychinolincarbonsäure.

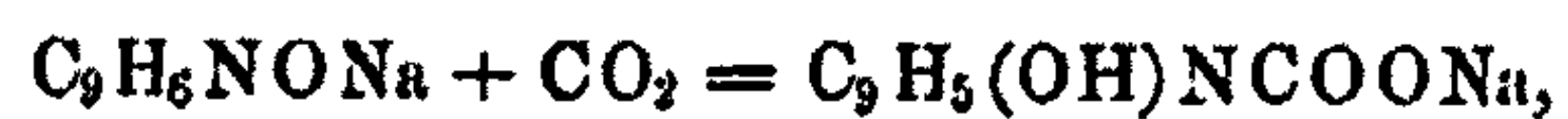
(Eingegangen am 15. April.)

Durch die Einwirkung von Kohlensäure bei höherer Temperatur und unter starkem Druck wird das Natriumphenolat quantitativ in Natriumsalicylat umgesetzt, wie dieses der Eine von uns vor einiger Zeit feststellte (Diese Berichte XVIII, 439, R.). Der glatte Verlauf dieser Reaction veranlasste uns zu versuchen, ob auf die gleiche Weise auch die Natriumchinophenolate in die Oxychinolincarbonsäuren überzuführen seien. Die in dieser Richtung zunächst mit dem Orthooxychinolinnatrium angestellten Versuche führten zu folgenden Resultaten.

Das *o*-Oxychinolin stellten wir nach der ergiebigen Methode von Skraup dar (Monatshefte III, 538) und das Natronsalz desselben, indem wir in einer alkoholischen Natronlauge von bestimmtem Gehalt die äquivalente Menge von *o*-Oxychinolin auflösten und dann auf dem Wasserbad zur Trockne verdampften. Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, tiefgelben Blättchen. Dasselbe wurde bei 120° im Wasserstoffstrom so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand.

Zunächst versuchten wir nun die Darstellung der Oxychinolincarbonsäure nach der Kolbe'schen Methode, gelangten aber zu keinem Resultat, denn das *o*-Oxychinolinnatrium wird weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei allmählichem Erhitzen bis 200° im Kohlensäurestrom irgendwie verändert. Selbst als das trockene Salz in einem Autoclaven mit einem Ueberschuss von flüssiger Kohlensäure auf 120° erhitzt wurde, trat keine Reaction ein, wohl aber vollzog sich die Umwandlung des Oxychinolinnatriums in das oxychinolincarbonsaure Natrium, so bald der Autoclav 7—8 Stunden auf 140—150° erhitzt wurde.

Die Reaction verläuft vollständig quantitativ nach der Gleichung:



ein Molekül Oxychinolinnatrium bindet genau ein Molekül Kohlensäure, dabei geht die gelbe charakteristische Farbe des ursprünglichen Salzes in eine grauweiße über.

Um zur reinen Oxychinolincarbonsäure zu gelangen, wird das Natronsalz in mässig verdünnte Salzsäure eingetragen und durch Erwärmen gelöst, beim Erkalten krystallisirt die salzsaure Verbindung in langen, glänzenden Nadeln aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure erhält man das Chlorhydrat der Oxychinolincarbonsäure vollkommen rein.

Wird das abfiltrirte und abgepresste Salz mit viel reinem Wasser angerührt, so spaltet sich die Salzsäure sofort ab und die freie Säure bleibt als krystallinisch gelbe Masse im Wasser suspendirt, beim Erwärmen löst sich dieselbe in dem schwachsauren Wasser leicht auf oder krystallisirt beim Erkalten in zolllangen, gelben Prismen aus, welche abfiltrirt oder ausgefällt vollkommen rein sind.

Die Oxychinolincarbonsäure enthält ein Molekül Krystallwasser, welches sie bei 100° vollständig verliert, dabei geht die sattgelbe Farbe in ein mattes Gelb über.

1.4807 g verloren 0.130 g = 8.77 pCt. Wasser.

0.905 g » 0.081 g = 8.86 » »

$C_9H_5(OH)NCOOH + H_2O$ verlangt 8.82 pCt. Wasser.

Die Verbrennung und Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Säure ergaben 63.36 pCt. Kohlenstoff, 3.84 pCt. Wasserstoff und 7.59 pCt. Stickstoff, während sich aus der obigen Formel 63.48 pCt. Kohlenstoff, 3.70 pCt. Wasserstoff und 7.41 pCt. Stickstoff berechnen.

Die Oxychinolincarbonsäure ist in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol nur wenig löslich, leichter in den kochenden Flüssigkeiten, namentlich in heissem Alkohol, beim Erkalten scheidet sie sich in kleinen, mikroskopischen Prismen ab. Gut ausgebildete Krystalle erhält man nur, wenn das trockene salzsaure Salz mit viel Wasser angerührt wird, beim Erwärmen tritt dann, wie oben erwähnt, Lösung ein und beim Erkalten schießt die freie Säure in langen gelben Prismen an. Alle Lösungen besitzen eine tiefgelbe Farbe. Mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung violett-roth bis tiefbraun, und diese Färbung verändert sich nicht durch Säuren oder Sodalösung. Durch Eisenvitriol wird die gelbe Farbe der Lösung nicht verändert.

Wird die wasserfreie Substanz in einem offenen oder auch geschlossenen Capillarröhrchen im Oelbad vorsichtig erhitzt, so beginnt bei 235° unter Gasentwicklung eine theilweise Verflüssigung. Die Säure verschwindet vollständig bis auf einen kleinen braunen Anflug aus dem erhitzten Theil des Capillarrohrs, so bald die Temperatur auf 239° steigt, und in dem oberen aus dem Oelbad hervorragenden Stück des Röhrchens sammeln sich Oeltropfen an, welche beim Erkalten zu strahligen weissen Krystallen erstarren. Letztere schmelzen

nunmehr bei 74—75° und zeigen alle Reactionen des *o*-Oxychinolins. Es zerlegt sich demnach die Säure zwischen 235—239° glatt auf in Kohlensäure und Oxychinolin.

Durch die Färbung mit Eisenchlorid und ihr Verhalten in der Hitze unterscheidet sich unsere Säure sowohl von der α -Oxycinchoninsäure, welche H. Weidel und Cobenzel aus ihrer α -Sulfocinchoninsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat (Monatshefte I, 884), als auch von derjenigen *o*-Oxychinolincarbonsäure, die Lippmann & Fleissner durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf *o*-Oxychinolinkalium in alkalischer Lösung gewonnen haben (Diese Berichte XIX, 2468). Die wässrigen Lösungen dieser beiden Säuren werden von Eisenchlorid grün gefärbt, der Schmelzpunkt der Weidel'schen Säure liegt bei 254—256°, während die Lippmann'sche im geschlossenen Rohr bei 280° schmilzt. Es scheint demnach, als ob unsere Säure mit den beiden nur isomer wäre. Wir sind im Augenblick mit der Untersuchung der meistens gut krystallisirenden Salze, die unsere *o*-Oxychinolincarbonsäure sowohl mit Basen, als auch mit den meisten Säuren bildet, beschäftigt, um ihre Eigenschaften genauer zu fixiren, und hoffen durch ein weiteres Studium über die Constitution derselben auch Aufschluss zu erhalten.

Zunächst hat uns die Leichtigkeit, mit welcher die Säure 4 Atome Wasserstoff bindet, veranlasst, diese Reaction zu verfolgen. Kocht man das *o*-Oxychinolincarbonsäure-Chlorhydrat mit Zinn und Salzsäure, so fällt sofort beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit das $C_9H_9(OH)NCOOH.HCl$ vollständig zinnfrei aus. Dasselbe lässt sich aus viel Wasser umkrystallisiren, es bildet kurze, dicke Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten.

0.4856 g lieferten 0.2995 g Chlorsilber = 15.36 pCt. Chlor, während die obige Formel 15.46 pCt. Chlor verlangt.

Zersetzt man die wässrige Lösung des Tetrahydro-*o*-Oxychinolincarbonsäure-Chlorhydrats quantitativ mit Natriumcarbonat, so fällt sofort die äusserst schwerlösliche freie Säure in kleinen, farblosen Prismen mit charakteristischer schiefer Endfläche aus. Die Analyse der freien hydrirten Säure ergab 61.85 pCt. Kohlenstoff und 6.00 pCt. Wasserstoff, während die Zusammensetzung $C_9H_9(OH)NCOOH$ 62.17 pCt. Kohlenstoff und 5.70 pCt. Wasserstoff verlangt.

Die Tetrahydro-*o*-Oxychinolincarbonsäure haben wir weiter in die Methyl-Trihydro-Oxychinolincarbonsäure übergeführt, dieses gelingt ziemlich leicht, sobald man die hydrirte Säure mit der entsprechenden Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr einige Zeit auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirt das Jodhydrat sofort aus, durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird es als eine rein weisse Krystallmasse erhalten. Dasselbe ist löslich in Wasser, und versetzt man die wässrige Lösung des Jodhydrats

mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natrium, so fällt die Methyltrihydroxychinolincarbonsäure nach kurzer Zeit aus, je nach der Concentration, sofort in farblosen Prismen aus. Die methyilirte Säure unterscheidet sich wesentlich von der tetrahydrirten durch ihre leichte Löslichkeit in heissem Wasser und Alkohol, sie lässt sich daher aus beiden leicht umkrystallisiren. Dieselbe bindet 2 Mol. Krystallwasser, bei 100° wird sie wasserfrei. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt bei 211°.

0.7720 g lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0.112 g = 14.57 pCt. Wasser.

Die Zusammensetzung $C_{10}H_9(OH)N\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix} + 2aq$ verlangt 14.81 pCt. Verlust.

0.3137 g wasserfreie Säure lieferten bei der Verbrennung 63.41 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff, während aus der Formel sich 63.71 pCt. Kohlenstoff und 6.28 pCt. Wasserstoff berechnen ¹⁾.

Dresden, im April. Organ. Laboratorium des Polytechnikums.

259. C. Graebe: Berichtigung in Betreff der Mittheilung über Acenaphten.

(Eingegangen am 12. April.)

In der kürzlich in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung über Acenaphten ist ein Schreibfehler stehen geblieben, auf den ich nicht versäumen will, aufmerksam zu machen, da er den Sinn ganz verändert. Auf Seite 658, Z. 5 v. u. sollte an Stelle von Phtalimid das Wort Naphtalimid stehen. Die neue basische Verbindung, welche Veiblon und ich erhalten haben und für welche die Seite 659 gegebene Formel als möglich hingestellt wurde, ist das Reductionsproduct des Nahtalimids und ist vollkommen verschieden von dem von Gabriel aus Phtalimid erhaltenen Phenylisochinolin.

¹⁾ Die Darstellung der *o*-Oxychinolincarbonsäure haben wir schon im Mai v. J. durchgeführt. Die Salicylsäure-Fabrik vorm. F. v. Heyden in Radebeul liess sich die Darstellungsmethode patentiren und stellte schon im September bei der vorjährigen Naturforscher-Versammlung eine grössere Quantität schön krystallisirter Säure aus. R. Schmitt.

260. Alfred Einhorn: Ueber Egonin.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 12. April.)

Das Cocaïn und dessen Spaltungsproduct Egonin sind in der letzten Zeit vielfach untersucht worden. C. E. Merck ¹⁾ ist es dabei gelungen das salzsaure Egonin durch 10stündiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Chloroform in geschlossenen Röhren in eine neue basische Verbindung überzuführen, welche er allerdings nicht rein darzustellen vermochte. Wohl aber gelang es ihr krystallisirendes Golddoppelsalz zu erhalten. Zur Isolirung desselben wurde der Röhreninhalt mit Wasser ausgeschüttelt, die ganze Menge der vorhandenen Salzsäure und Phosphorsäure mit Silberoxyd entfernt und aus der eingeengten Flüssigkeit das Goldsalz ausgefällt. Es erwies sich als nach der Formel $C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zusammengesetzt und zeigt, dass hier das Salz einer Base vorliegt, welche aus dem Egonin durch Austritt der Elemente des Wassers entstanden ist für welche ich den Namen Anhydroegonin in Vorschlag bringen möchte. Schon als die kurze Mittheilung von C. E. Merck erschien, hatte ich eine viel einfachere Methode zur Herstellung der neuen Base ausgearbeitet, welche besonders dadurch ausgezeichnet ist, dass sie nahezu quantitative Ausbeuten gewährt und also gestattet in reichlicher Menge und absoluter Reinheit das für eine Untersuchung notwendige Material herzustellen. Ich habe mich deshalb auch nicht durch die Merck'sche Veröffentlichung veranlasst gesehen auf die Weiterführung meiner Arbeit zu verzichten.

Herstellung von Anhydroegonin.

Als Ausgangsmaterial habe auch ich das salzsaure Egonin gewählt und zwar wurden je 20 g desselben mit 100 g Phosphoroxychlorid 2 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Hierbei löst sich das Chlorhydrat nach und nach auf. Nach beendigter Reaction trägt man die Flüssigkeit, um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zerstören, in Wasser ein, wobei starkes Erwärmen eintritt. Nach erfolgter Abkühlung gelingt es aus der verdünnten Lösung das Anhydroegonin als braunviolette Perjodid beinahe so vollständig abzuscheiden, wie Baryt durch Schwefelsäure, indem man die Flüssigkeit mit der genügenden Menge einer Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure versetzt. Man filtrirt das Perjodid ab, wäscht es mit Wasser aus und destillirt nun das in Wasser suspendirte Rohproduct direct mit Wasserdampf. Hierbei zersetzt sich das Perjodid in jod-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3002.

wasserstoffsäures Anhydroecgonin und freies Jod, welches sich mit den Wasserdämpfen vollständig verflüchtigt. Nach und nach wird dabei der Anfangs ganz dunkel gefärbte Kolbeninhalt heller und endlich farblos. Zur Isolirung des jodwasserstoffsäuren Salzes dunstet man die wässrige Flüssigkeit bis zur Krystallisation ein und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, wobei es in schön ausgebildeten derben Krystallen erhalten wird, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergaben.

0.1531 g Substanz gaben 0.206 g Kohlensäure und 0.0668 g Wasser.

0.2223 g Substanz gaben 0.1761 g Jodsilber.

0.1651 g Substanz gaben 6.9 ccm Stickstoff bei 17° und 753 mm Druck.

Ber. für $C_9H_{13}NO_2 \cdot HJ$		Gefunden
C	36.61	36.69 pCt.
H	4.74	4.78 »
J	4.74	4.8 »
J	43.05	42.86 »

Das jodwasserstoffsäure Anhydroecgonin diene als Ausgangsmaterial für die Reindarstellung der meisten Verbindungen, welche ich im folgenden beschreiben werde.

Perjodid des Anhydroecgonins $C_9H_{13}NO_2 \cdot HJ \cdot J_2$

Das Perjodid wurde zur Analyse zunächst aus Jodwasserstoffsäure und dann aus Eisessig umkrystallisirt und dabei in braun violetten Blättchen vom Schmelzpunkt 185—186° erhalten, deren Jodgehalt zu der Formel $C_9H_{13}NN_2 \cdot HJ \cdot J_2$ passt.

0.227 g gaben 0.2951 g Jodsilber.

0.2268 g Substanz gaben 0.2931 g Jodsilber.

Ber. für $C_9H_{13}NO_2 \cdot HJ_3$		Gefunden	
J	69.2	69.9	69.7 pCt.

Das Perjodid giebt ausser beim Kochen mit Wasser das addirte Jod auch bei der Einwirkung von schwefliger Säure ab, welche dasselbe sofort entfärbt. Wässriges Ammoniak scheidet das addirte Jod als Jodstickstoff ab. Auch beim Kochen der verdünnten alkoholischen Lösung des Perjodids mit metallischem Quecksilber wird es entjodet. Es bildet sich dabei unter theilweiser Abscheidung von Quecksilberjodid wahrscheinlich ein Quecksilberjodid-Doppelsalz des Anhydroecgonins, denn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrig-alkoholische Flüssigkeit fällt Schwefelquecksilber aus, die filtrirte Lösung hinterlässt beim Eindampfen jodwasserstoffsäures Anhydroecgonin.

Anhydroecgonin $C_9H_{13}NO_2$.

Zur Darstellung des reinen Anhydroecgonins versetzt man die wässrige Lösung des jodwasserstoffsäuren Salzes mit frisch gefälltem Silberoxyd, entfernt das überschüssige Silber durch Einleiten von

Schwefelwasserstoff und dunstet zur Trockne ein. Das Anhydroecgonin bleibt als krystallinische Masse zurück und wird entweder aus Methylalkohol, worin dasselbe leicht löslich ist, umkrystallisirt, oder besser durch Zugabe von Aether aus der methylalkoholischen Lösung abgetrennt. Man erhält es dann in farblosen Krystallen, welche meist zu Drusen vereint sind. Das reine Anhydroecgonin schmilzt bei 235° und zersetzt sich dabei unter Gasentbindung. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.1547 g Substanz gaben	0.364 g Kohlensäure	und	0.1123 g Wasser.
0.1621 g »	0.3841 g »	»	0.1167 g »
0.1356 g »	0.3207 g »	»	0.0972 g »
0.1937 g »	14.5 ccm Stickstoff bei 14.5° und 740 mm Druck.		
Ber. für $C_9H_{13}NO_2$		Gefunden	
C	64.67	64.16 64.58 64.45	pCt.
H	7.78	8.01 7.95 7.96	»
N	8.38		8.55 »

Das Anhydroecgonin ist äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich und fast unlöslich in Aether, Ligroin, Chloroform und Benzol. Die Salze mit den Halogenwasserstoffsäuren krystallisiren sämmtlich sehr gut.

Das salzsaure Anhydroecgonin stellt man aus dem jodwasserstoffsäuren Salze durch Schütteln der wässerigen Lösung mit Chlor-silber her, aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet es sich beim Eindunsten krystallinisch aus. Man reinigt das Salz durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, wobei es in compacten, weissen Nadeln, welche strahlenförmig gruppirt sind und bei $240-241^{\circ}$ schmelzen, erhalten wird.

0.1684 g Substanz gaben 0.3277 g Kohlensäure und 0.11 g Wasser.

Ber. für $C_9H_{14}NO_2 \cdot Cl$.		Gefunden
C	53.07	53.07 pCt.
H	6.87	7.12 »

Giebt man zu der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid und lässt dieselbe im Exsiccator eindunsten, so scheidet sich in gelbrothen compacten Prismen das Platindoppelsalz des Anhydroecgonins ab. Es schmilzt bei 223° unter Zersetzung. Eine Platinbestimmung gab die für die Formel $(C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ berechnete Menge Platin.

0.1902 g Substanz lieferten 0.0495 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.16	26.02 pCt.

Bei Zusatz von Goldchlorid fällt aus der wässerigen Lösung des Anhydroecgoninchlorhydrats das schwer lösliche Golddoppelsalz nieder, welches C. E. Merck bereits unter Händen gehabt hat. Es wurde aus Wasser umkrystallisirt und in schwefelgelben, gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

0.3642 g Substanz gaben 0.1424 g Au.	
Ber. für $C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 38.93	39.04 pCt.

Das bromwasserstoffsäure Anhydroecgonin

habe ich durch Zersetzen seines Perbromids hergestellt, welches man sehr leicht durch Zugabe von Brom und Bromwasserstoffsäure zu der Anhydroecgoninlösung erhält, die beim Eintragen des mit Phosphoroxychlorid gekochten Ecgoninchlorhydrates in Wasser entsteht. Das Perbromid wurde getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt, wobei es in orangefarbenen Krystallen, die bei $154-155^\circ$ unter Zersetzung schmelzen, erhalten wird.

Die Analysen des Perbromids führen zu der Formel $C_9H_{13}NO_2 \cdot HBr \cdot Br_2$.

0.2064 g Substanz gaben 0.2835 g Bromsilber	
0.2073 g " " 0.284 g "	
Ber. für $C_9H_{14}NO_2Br_3$	Gefunden
Br 58.82	58.45 pCt.
—	58.25 »

Es ist bemerkenswerth, dass das Anhydroecgonin bei der von mir zur Anwendung gebrachten Methode als Perbromid nicht so vollständig wie als Perjodid ausgefüllt wird. Quantitative Versuche ergaben, dass nur etwa 75 pCt. des Anhydroecgonins dabei als Perbromid gewonnen werden. In demselben ist das addirte Brom noch lockerer gebunden, als wie das Jod im Perjodid. Nicht nur durch Destillation mit Wasserdämpfen lässt es sich entfernen, sondern auch durch Auflösen in den verschiedensten Lösungsmitteln, von denen ich den Essigäther als besonders geeignet hervorheben möchte. In diesem Falle geht das Brom mit dem Essigäther eine Verbindung ein und beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt bromwasserstoffsäures Anhydroecgonin aus.

Das Salz, welches zur Analyse diente, ist durch Entbromen des Perbromids unter Anwendung von Wasserdämpfen in der Weise hergestellt worden, dass die restirende Flüssigkeit bis zur Krystallisation eingedampft und das Salz dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Es schmilzt bei 222° unter Zersetzung.

0.1974 g Substanz gaben 0.3157 g Kohlensäure und 0.1018 g Wasser.	
0.1999 g Substanz gaben 0.1515 g Bromsilber.	
Ber. für $C_9H_{13}NO_2HBr$	Gefunden
C 43.54	43.61 pCt.
H 5.64	5.73 »
Br 32.25	32.26 »

Das Anhydroecgonin ist auch im Stande sich mit Basen zu Salzen zu vereinen. Es krystallisirt z. B. das Natronsalz aus, wenn man die

alkoholische Anhydroecgoninlösung mit alkoholischem Natron stehen lässt.

Interessanter dürfte es erscheinen, dass sich die Verbindung mit Leichtigkeit ätherificiren lässt.

Anhydroecgoninäthylester.

Leitet man in absolutem Alkohol, welcher jodwasserstoffsäures Anhydroecgonin suspendirt enthält, trockne Salzsäure ein, so löst sich das Salz unter Erwärmen auf. Man kocht die Flüssigkeit nun noch eine Stunde unter Rückfluss, dunstet hierauf den Alkohol ab und löst den Rückstand in Wasser auf. Filtrirt man jetzt von einigen Verunreinigungen ab und macht die Flüssigkeit mit kohlenbarem Natron alkalisch, so kann man mit Aether den Anhydroecgoninäthylester extrahiren, welcher nach dem Verdunsten als Oel zurückbleibt und nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Der Ester löst sich sehr leicht in Salzsäure auf und giebt damit eine krystallisirende Verbindung, welche zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Sie bildet weisse Nadeln, die, indem sie sich schon vorher verändern, bei 243—244° schmelzen.

Meine Bemühungen, die Verbindung zu analysiren, scheiterten an der schweren Verbrennlichkeit derselben. Selbst die Anwendung von Platinschwamm erwies sich dabei als unzulänglich. Deshalb habe ich dieselbe in das Platindoppelsalz übergeführt, welches in Wasser schwer löslich ist und daraus in gelben Prismen krystallisirt, die bei 211° schmelzen. Eine Platinbestimmung zeigte, dass hier wirklich das Platindoppelsalz des Anhydroecgoninäthylesters ($C_9H_{12}NO_2 \cdot C_2H_5 \cdot HCl$)₂ · PtCl₄ vorliegt.

0.1353 g Substanz gaben 0.033 g Platin.

Ber. für $(C_9H_{12}NO_2 \cdot C_2H_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.33	24.38 pCt.

Diese Esterificirung beweist, dass im Anhydroecgonin eine Carboxylgruppe enthalten ist. Als ich nun noch die Beobachtung machte, dass das Anhydroecgonin abweichend vom Ecgonin in ganz verdünnter, wässriger Lösung Kaliumpermanganat sofort entfärbt, ein Verhalten, welches für die Zimmtsäure charakteristisch ist, wurde es wahrscheinlich, dass das Anhydroecgonin den Acrylsäurerest $CH:CH \cdot COOH$ enthält. Es ist in der That gelungen, denselben nachzuweisen. Zu dem Zweck habe ich versucht, eine dem Anhydroecgoninperbromid isomere Verbindung herzustellen, in welcher das Brom die vermutheten freien Kohlenstoffaffinitäten der Seitenkette sättigt, und also fester gebunden ist, wie im Perbromid.

Wenn man bromwasserstoffsäures Anhydroecgonin mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom 1½ Stunden lang im eingeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so erhält man beim Umkrystallisiren des Einwirkungsproductes aus Eisessig neben etwas orangefarbenen Per-

bromid einen weissen Körper, welcher sich aus absolutem Alkohol in gut ausgebildeten Krystallen abscheidet, die bei 165° unter Zersetzung schmelzen.

Es ist mir aus Gründen, die noch der Aufklärung bedürfen, nicht immer gleichmässig gut gelungen diese Verbindung zu erhalten, während sich der Darstellung der analogen Verbindung aus dem salzsauren Anhydroecgonin niemals die geringste Schwierigkeit entgegenstellt.

Salzsaures Anhydroecgonindibromid.

Wird 1 g salzsaures Anhydroecgonin mit 2.5 g Brom 2 Stunden lang im Einschmelzrohr im Wasserbad erhitzt und in warmem Eisessig gelöst, so scheiden sich zumal beim Eindunsten weisse Krystalle ab, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt sich in Prismen absetzen, die unter Zersetzung bei 183—184° schmelzen und bei der Analyse folgendes Resultat ergeben:

0.1463 g Substanz gaben 0.1614 g Kohlensäure und 0.0498 g Wasser.

Ber. für $C_8H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot Br_2$		Gefunden	
C	29.7	30.07	pCt.
H	3.8	3.79	»

Demnach ist die Verbindung nach der Formel $C_8H_{12}NBr_2COOH \cdot HCl$ zusammengesetzt. Es erübrigt nun noch zu zeigen, dass sie nicht das Perbromid des salzsauren Anhydroecgonins ist. Dagegen spricht schon die Farbe der Verbindung, ferner die Thatsache, dass es gelingt sie aus allen möglichen Lösungsmitteln ohne Abspaltung von Brom umzukrystallisiren und endlich ihre leichte Löslichkeit in kaltem Wasser, in welchem das bromwasserstoffsäure Anhydroecgonin Perbromid unlöslich ist.

Trotz alledem habe ich es nicht für unnöthig erachtet, Versuche anzustellen, um zu dem Perbromid des salzsauren Anhydroecgonins zu gelangen.

Dieselben scheiterten jedoch merkwürdiger Weise daran, dass ich auf Zusatz von Brom zur wässrigen Lösung des salzsauren Anhydroecgonins stets das Perbromid der bromwasserstoffsäuren Verbindung erhielt, welches sich als unlöslicher Körper abschied und beim Umkrystallisiren aus Eisessig in orangefarbenen derben Nadeln erhalten wurde, die zwischen 154—156° schmelzen.

0.2042 g Substanz gaben 0.202 g Kohlensäure und 0.0669 g Wasser.
 0.1769 g » » 0.1708 g Kohlensäure und 0.0588 g Wasser.
 0.2039 g » » 0.2846 g Bromsilber.
 0.1835 g » » 0.253 g Bromsilber.

Berechnet		Gefunden	
C	26.4	26.9	26.3 pCt.
H	3.4	3.6	3.6 »
Br	58.8	59.3	59.01 »

Die Bildung des bromwasserstoffsäuren Perbromids aus dem salzsauren Anhydroecgonin ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, dass das Brom einen Theil des Anhydroecgonins unter Bildung von Bromwasserstoffsäure zersetzt, wodurch dem restirenden Anhydroecgonin dann Gelegenheit gegeben ist, als unlösliches bromwasserstoffsäures Perbromid auszufallen. Vielleicht ist diese nur vermutbete Wirkung des Broms auch die Ursache, weshalb man das Anhydroecgonin als Perbromid nicht vollständig ausfällen kann.

Es ist übrigens auch die Möglichkeit noch in Erwägung zu ziehen, ob das Brom nicht vielleicht 2 Wasserstoffatome des Anhydroecgonins oxydirt und das ausfallende Perbromid etwa einer wasserstoffärmeren Base angehört. Die Analyse würde den hierdurch bedingten geringen Unterschied in der procentischen Zusammensetzung nicht sicher erweisen können.

Jedenfalls machen diese Versuche es sehr wahrscheinlich, dass das gesuchte salzsaure Perbromid überhaupt nicht existirt, wodurch ein weiteres Argument dafür erbracht wäre, dass das in der Wärme gebildete Einwirkungsproduct von Brom auf salzsaures Anhydroecgonin das Brom in der Seitenkette enthält. Das geht in ganz unzweifelhafter Weise aus dem Verhalten dieses Körpers und des bei 165° schmelzenden Bromids des bromwasserstoffsäuren Anhydroecgonins gegen kohlsaures Natron hervor. Beide Körper lösen sich darin vollständig klar auf und beim Erwärmen findet unter Abspaltung von Kohlensäure die Bildung eines flüchtigen, brom- und stickstoffhaltigen Oeles statt, welches beim Erkalten wieder in Lösung geht und ähnlich wie Styrol riecht, jedoch im concentrirten Zustande einen stechenden Geruch besitzt. Ich habe das Oel, dessen eingehende Untersuchung noch aussteht und welches unzweifelhaft eine dem α -Bromstyrol entsprechende Verbindung ist, mit Wasserdampf gereinigt und das Destillat mit Salzsäure eingedampft, wobei sich ein krystallisirendes, salzsaures Salz abschied, welches durch Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz gab, das aus Wasser in prächtigen, hellgelben Nadeln krystallisirt.

Hierdurch ist das Vorhandensein des Acrylsäurerestes im Anhydroecgonin bis zur Evidenz erwiesen. Berücksichtigt man, dass durch die Untersuchungen von C. E. Merck¹⁾ der Nachweis erbracht worden ist, dass im Egonin und folglich auch im Anhydroecgonin eine Methylgruppe mit dem Stickstoff verbunden ist, so muss man das Anhydroecgonin als am Stickstoff methyilirte Tetrahydropyridylacrylsäure auffassen.

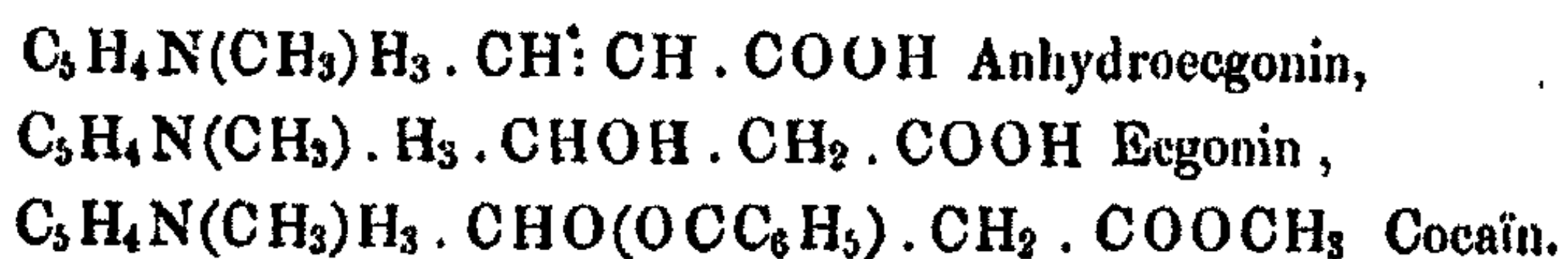
Das Egonin selbst ist dann nichts anderes als Methyltetrahydropyridyl- β -oxypropionsäure.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3002.

Ich kann nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass Calmeis und Gossin¹⁾ die Möglichkeit, dass das Ecgonin der Abkömmling einer Milchsäure sei, deshalb von der Hand wiesen, weil es bei der Einwirkung von Schwefelsäure weder Ameisensäure noch Kohlenoxyd abspaltet. Die französischen Forscher übersehen dabei, dass man die verlangte Reaction nur von α -Milchsäuren erwarten kann. Die β -Milchsäuren spalten bei der Einwirkung von Schwefelsäure sowohl als wie von anderen Wasser entziehenden Mitteln einfach Wasser ab und gehen in die entsprechenden, ungesättigten Säuren über; sie verhalten sich also ganz genau so wie das Ecgonin.

Was nun das Cocaïn anlangt, so ist dasselbe der benzoylirte Methyläther des Ecgonins, also Methyltetrahydropyridyl- β -benzoyloxypropionsäuremethylester.

Die Constitution dieser Verbindungen lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:



Die nächste Frage, welche zur Aufklärung der Constitution des Cocaïns und seiner Spaltungsproducte zu lösen ist, wäre die, nachzuweisen, in welcher Stellung sich die Seitenkette zum Stickstoff befindet. Ich bin auch der Lösung dieser Frage schon näher getreten.

Weiter oben wurde schon darauf aufmerksam gemacht, dass das Anhydroecgonin Kaliumpermanganatlösung schon in der Kälte zu entfärben vermag. Oxydirt man Anhydroecgonin nun in schwach alkalischer Lösung in der Wärme mit übermangansaurem Kali und fügt so viel von dem Oxydationsmittel hinzu bis seine rothe Farbe bestehen bleibt, zerstört hernach den Ueberschuss durch Zugabe von Alkohol und dampft die vom Mangansuperoxyd befreite Lösung zur Trockene ein, so erhält man eine weisse, krystallinische Masse. Dieselbe wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt und abermals zur Trockene gebracht. Jetzt gelang es, durch Extraction mit absolutem Alkohol ein salzsaures Salz anzuziehen, welches beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückblieb und zur Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde, wobei es sich in compacten, weissen Nadeln abschied.

Die vorläufige Elementar-Analyse führte zu dem folgenden Ergebniss:

0.1308 g Substanz gaben 0.1923 g CO_2 und 0.0633 g H_2O .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$	Gefunden
C	40.4	40.08 pCt.
H	4.8	5.3 »

¹⁾ Compt. rend. 100, 1143.

Hiernach ist es wahrscheinlich, dass eine Hydropyridyldicarbonsäure vorliegt. Dieselbe giebt ein gut krystallisirendes, blaues Kupfersalz und ein glänzendes, schwer lösliches, weisses Barytsalz. Die Untersuchung dieser Säure möchte ich mir vorbehalten und hoffe, dass sie Anhaltspunkte zur Entscheidung derstellungsfrage in den Cocainderivaten bieten wird.

Ich kann diese Arbeit nicht schliessen, ohne Hrn. Dr. Arthur Liebrecht, welcher mich bei derselben auf das eifrigste unterstützt hat, bestens zu danken.

Berichtigungen:

Jahrg. XX, No. 3, S. 417, Z. 5 v. o. lies: »0.0796« statt »0.0794«.

» » » » » 424, » 4 v. u. lies: »Mielek« statt »Mielek«.

» » » » » 424, » 3 v. u. lies: »der« statt »des«.

» » » 4, » 540, » 28 v. o. lies:

	Berechnet	Gefunden
Cl	71.26	»71.45« statt »72.45«.

» » No. 5, S. 811, Z. 16 v. o. lies: »alkalisch« statt »alkalich«.

» » » » » 813, » 13 u. 9 v. u. lies: »Base« statt »Bahn«.

» » » » » 814, » 18 v. o. lies: » $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3 \cdot HCl$ « statt
» $C_{21}H_{19}N_2O_2 \cdot HCl$ «.

Nächste Sitzung: Montag, 25. April 1887, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 25. April 1887.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder:

Hrn. Dr. Paul Friedlaender aus Offenbach a./M.,
Hrn. Dr. Gerhard Krüss, »Albano«, Stockholm, ferner
Hrn. Professor Dr. Wüllner aus Aachen als Gast.

Der Vorsitzende giebt der Versammlung Kenntniss von einer Mittheilung, die Naturforscherversammlung in Wiesbaden betreffend, welche an das Bureau der Gesellschaft gelangte:

»Die 60. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte findet vom 18. bis 24. September 1887 im schönen Wiesbaden statt. Die Geschäftsführung liegt bekanntlich in den bewährten Händen der Herren Geh. Rath Professor Dr. R. Fresenius und Sanitätsrath Dr. Arnold Pagenstecher. Mit der Versammlung wird eine Fachausstellung verbunden werden, in der Neues und besonders Vollendetes von Apparaten, Instrumenten, Hilfsmitteln und Präparaten in den verschiedenen auf der Versammlung vertretenen Gruppen gezeigt werden soll. — Die Aussteller werden weder Platzmiethe noch Beisteuer irgend einer Art zu leisten haben, und es darf eine der Versammlung würdige, die neuesten Fortschritte repräsentirende Ausstellung erwartet werden. —

Anfragen sind an den Vorsitzenden des Ausstellungs-Comités, Hrn. Dreyfus, Frankfurterstrasse 44, Wiesbaden, zu richten.«

Anm. In dem Protocoll der Sitzung vom 28. März d. Js. ist irrtümlicherweise Professor Dr. R. Fittig aus Strassburg an Stelle des Professors Dr. F. Fittica aus Marburg angeführt worden.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Reisz, Friedrich, {
 Hoffmeister, August, { Berlin;
 Michaeli, O., Griesheim b. Frankfurt a./M.;
 Olić, Dr. Otmar, Wien;
 Stransky, Dr. Sigmund, Brünn;
 Bouveault, Louis, Paris;
 Kimmins, C. W.,
 Adie, R. H., { Cambridge (Engl.);
 Skinner, Sidney, {
 Hirsch, Leopold, Mannheim;
 Karplus, Joseph Albert, Berlin;
 Hauff, Friedrich, Würzburg;
 Israel, Dr. Adolf, Elberfeld;
 Müllner, Franz, Leoben.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Carnap, Ernst von, 22 rue {
 des Allemands. } Genf (durch S. Levy und
 Bickel, Martin, 3 rue Petitot, } C. Graebe);
 Boral, Chemiker bei Perutz & Co., Lieben b./Prag (durch
 E. Nölting und E. Wild);
 Griesbach, Dr. H. Privatdocent, Basel (durch G. Schultz
 und O. Borgmann);
 Palmer, J. Chalkley, 22 North Front St., Philadelphia,
 Pa., U. S. A. (durch S. P. Sadtler und H. Trimble);
 Treukler, Bruno, Maxstr. 4, Würzburg (durch E. Fischer
 und W. Wislicenus);
 Chautard, Paul, 47 rue Olivier de Serres, Paris (durch
 Ph. de Clermont und R. D. Silva);
 Ritter, Gustav, Untrestr. 25, Heidelberg (durch A. Ein-
 horn und Cl. Gehrenbeck);
 Müller, Dr. W., Obermoschel (Rheinpfalz) (durch F. Tie-
 mann und J. Biedermann);
 Bartel, Alfred,
 Metz, Richard,
 Pässler, Johannes, }
 Dietrich, Oskar, } chem. Labor. des Polytechnikum
 Kretschmar, C., } Dresden (durch R. Schmitt und
 Nedden, Georg zu, } R. Möhlau);
 Denninger, Dr. A., }

Peckolt, Dr. Theodor, }
 Hofapotheker, } Rio de Janeiro, rua da Qui-
 Peckolt, Gustav, } tanda 159 (durch G. Kraemer
 Apotheker, } und Th. Schuchard);
 Strassmann, H., Oranienburgerstr. 23, Berlin N. (durch Ferd.
 Tiemann und J. Biedermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 22. Breslau 1887.
 561. Chittenden, R. H. Studies from the Laboratory of physiological
 chemistry Sheffield scientific school of Yale university. For the year
 1885/86. Vol. II. New Haven.
 419. Russell, Israel Cook. Geological history of Lake Lahontan, a
 quaternary lake of Northwestern Nevada. Washington 1885. (Mono-
 graphs of the United States Geological Survey Vol. XI.)

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	I. V. W. Will.

Mittheilungen.

261. Heinrich Kiliani: Ueber die Einwirkung von Natrium- amalgam auf Arabinose.

(Eingegangen am 19. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach Scheibler¹⁾ soll bei der in der Ueberschrift bezeichneten Reaction kein mannitartiger Körper, sondern eine organische Säure entstehen. Behufs Prüfung dieser etwas auffälligen Angabe stellte ich folgenden Versuch an:

Eine Auflösung von 13 g Arabinose in 200 g Wasser wurde mit dreiprocentigem Natriumamalgam in kleinen Portionen versetzt, gleichzeitig aber durch regelmässige, tropfenweise Zugabe von verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und sehr häufiges Umschütteln möglichst neutral erhalten. Nachdem so innerhalb 6 Tagen 300 g Amalgam verbraucht worden waren, reagirte die Flüssigkeit nicht mehr auf alkalische Kupferlösung. Dieselbe wurde dann vom Quecksilber abgegossen,

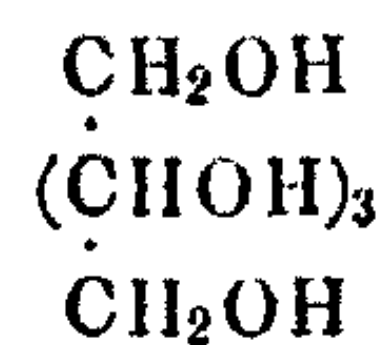
¹⁾ Diese Berichte XVII, 1732.

genau neutralisirt, bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft und noch warm mit 90procentigem Alkohol vermischt, bis keine weitere Fällung mehr erfolgte. Aus der filtrirten und durch Destillation concentrirten alkoholischen Lösung schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure sehr leicht farblose, glänzende Krystallwarzen ab, welche durch Absaugen und Abpressen von der gelben Mutterlauge nahezu vollständig getrennt werden konnten. Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, sowie in kochendem 90procentigen Alkohol, sehr wenig dagegen in kaltem Alkohol; aus einer solchen, heiss bereiteten Lösung erhält man deshalb innerhalb einiger Stunden eine reichliche Menge der Substanz in Form von sehr kleinen, zu harten Warzen vereinigten Prismen bezw. Nadeln. Die völlig reine Verbindung reagirt neutral, und ihre wässrige Lösung vermag kohlensauren Kalk auch bei anhaltendem Kochen nicht zu zersetzen; folglich kann weder eine Säure noch etwa ein Lacton vorliegen. Da dieselbe ferner angenehm süßen Geschmack besitzt, Fehling'sche Lösung nicht reducirt und selbst in 10procentiger Lösung keine sicher bestimmbare Ablenkung des polarisirten Lichtes bewirkt, so kann man nicht daran zweifeln, dass der besprochene Körper als Analogon des Mannits aufzufassen ist, weshalb er Arabit genannt werden möge. Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

0.1923 g lieferten 0.2752 g Kohlensäure und 0.1379 g Wasser.

	Ber. für C ₅ H ₁₂ O ₅	Gefunden
C	39.47	39.05 pCt.
H	7.89	7.95 „

Seine Constitution ergibt sich ohne Weiteres aus der früheren Untersuchung der Arabinose¹⁾; wir müssen ihn als normales Pentoxypentau



betrachten.

Der lufttrockene Arabit schmilzt bei 102°, also nahezu bei derselben Temperatur wie der von Boussingault entdeckte Sorbit²⁾, er unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, dass er weder im Vacuum noch bei 100° Wasser verliert.

Aus den oben mitgetheilten Thatsachen folgt, dass das Natriumamalgam auf eine wässrige Arabinoselösung in ganz normaler Weise reagirt, indem der Aldehyd in den entsprechenden Alkohol verwandelt wird, und wenn Scheibler dabei das Auftreten einer Säure beobachtet

¹⁾ Diese Berichte XX, 339.

²⁾ Ann. de chim. et phys. [4], 26, 383.

hat, so dürfte dies nur dadurch zu erklären sein, dass nicht genügende Sorgfalt auf die Neutralisation des frei werdenden Alkalis verwendet wurde, so dass letzteres seinerseits zersetzend auf den Zucker einwirken konnte.

München, den 18. April 1887.

262. L. Rügheimer und C. G. Schramm: Untersuchungen in der Chinolinreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden bereits vor geraumer Zeit im Anschluss an die Arbeiten von Rügheimer¹⁾ und Rügheimer und R. Hoffmann²⁾ begonnen, mussten jedoch mehrfach und auch jetzt wieder vor Schluss des vergangenen Semesters und zwar auf unbestimmte Zeit unterbrochen werden, so dass wir uns in Folge dessen entschlossen haben, unsere Resultate vorläufig kurz zu veröffentlichen, uns ausführlichere Mittheilungen für später vorbehaltend, wenn die Untersuchungen zum Abschluss werden gediehen sein.

Durch die oben angeführten Arbeiten ist festgestellt, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf saures malonsaures Anilin und die sauren malonsauren Salze der Homologen des letzteren Abkömmlinge des Chinolins erhalten werden. So entstand z. B. bei diesem Process aus malonsaurem Anilin und *p*-Toluidin ein dreifach gechlortes Chinolin, resp. Toluchinolin, aus malonsaurem *o*-Toluidin ein Dichloroxytoluchinolin. Es konnte auch bereits früher klargelegt werden, in welcher Weise diese Vorgänge der Bildung von Chinolinabkömmlingen im Wesentlichen aufzufassen sind und dass in den dreifach gechlorten Verbindungen zwei Chloratome die α - und γ -Stellung im Pyridinring einnehmen, in den zweifach gechlorten, hydroxylierten Derivaten ein Chlor sich in der α -Stellung und das Hydroxyl in der γ -Stellung befindet. In Betreff des Platzes, den das außerdem noch vorhandene Chloratom einnimmt, hat bereits früher der Eine von uns die Vermuthung ausgesprochen, dass ihm die β -Stellung zukommen möge. Dass dies in der That der Fall ist, geht aus den nachfolgenden Untersuchungen hervor.

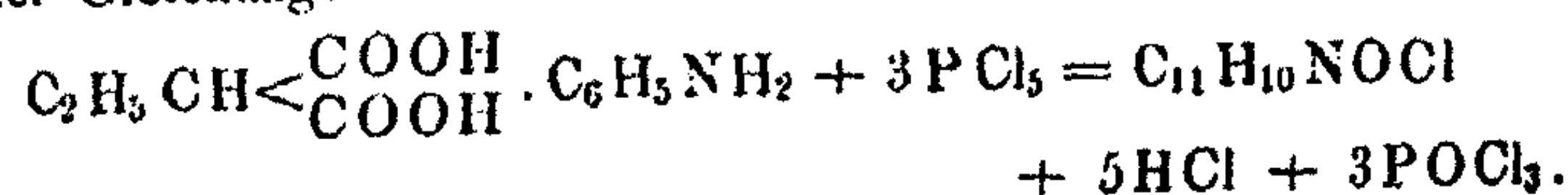
¹⁾ Diese Berichte XVII, 736; XVIII, 2975.

²⁾ Diese Berichte XVII, 740; XVIII, 2979.

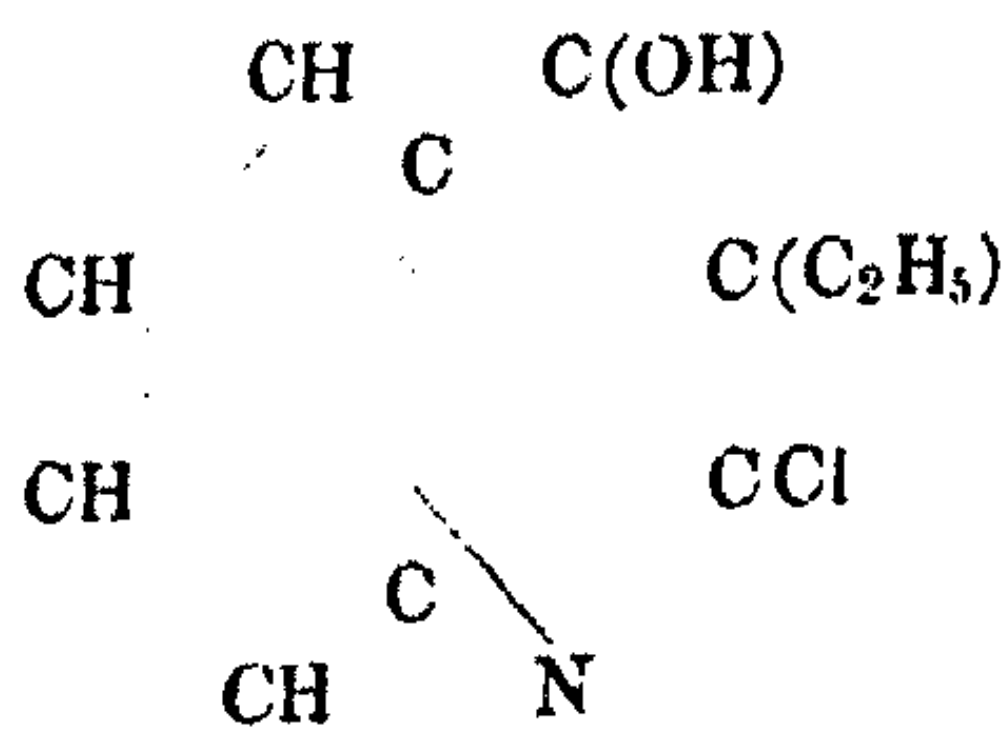
Die Kohlenstoffatome der Malonsäure dienen zum Aufbau des Pyridinrings im Chinolinmolekül (vergl. diese Berichte XVIII, 2975) und zwar wird das Kohlenstoffatom der Methylengruppe zum β -Kohlenstoff des Pyridinrings. Das fragliche Chloratom ist durch Substitution von Wasserstoff in das Chinolinmolekül gelangt und zwar — falls ihm die β -Stellung in der That zukommt — entweder indem es das β -Wasserstoffatom im fertig gebildeten Chinolinmolekül substituirt oder aber indem es an die Stelle von Wasserstoff der Malonsäure trat und mit dieser an dem Aufbau des gechlorten Chinolinmoleküls theilnahm.

Wie dem auch sei, ein Eintritt von Chlor in die β -Stellung des Chinolinmoleküls kann nicht mehr stattfinden, wenn man die Salze der monoalkylirten Malonsäuren mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in Chinolinabkömmlinge überführt, da in diesem Falle das betreffende Alkyl dem Chlor den Platz in der β -Stellung versperrt. Es hat sich nun gezeigt, dass man in der That bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die sauren monoalkylmalonsauren Salze aromatischer Aminbasen Chinolinabkömmlinge erhält, welche ein Atom Chlor weniger enthalten als die entsprechenden bei der gleichen Behandlung der malonsauren Aminbasen entstehenden Chinolinderivate. Es ist daher der Schluss berechtigt, dass in den letztgenannten Chinolinderivaten ein Chloratom dieselbe Stellung einnimmt, welche bei ersteren durch das Alkyl besetzt ist, d. h. die β -Stellung.

Lässt man Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin unter Benzol einwirken, so erhält man Monochloräthyloxychinolin nach der Gleichung:



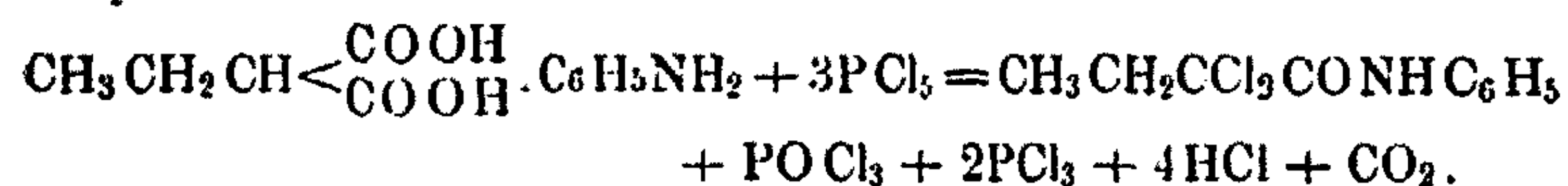
Der Entstehung nach (vergl. diese Berichte XVIII, 2975) kommt dem Körper die Constitution zu:



Das α -Chlor- β -Äthyl- γ -oxychinolin krystallisirt aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in farblosen Nadeln, welche bei 248° unter Braunfärbung schmelzen.

Wird nach vollendeter Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf äthylmalonsaures Anilin das Benzol durch Destillation im Wasser-

bade entfernt und der Rückstand nach längerem Stehen mit Wasser mit überschüssigem kohlensaurem Natron in der Wärme behandelt, so tritt meist ein penetranter Geruch nach Isonitrilen auf; dabei geht das genannte Chinolinderivat in Lösung und kann aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt werden. In kohlensaurem Natron unlöslich bleibt ein Körper, welcher durch Krystallisation aus Ligroïn in feinen, farblosen, bei 101.5—104.5° schmelzenden Nadeln erhalten werden konnte und welchem die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}N_2O_2Cl$ zukommt. Er ist vermuthlich ein Additionsproduct von α -Chloroxybutyranilid, $CH_3CH_2CCl(OH)CONHC_6H_5$, und Phenylcarbylamin, C_6H_5NC , und diese beiden Körper entstehen durch Zersetzung von α -Dichlorbutyranilid, $CH_3CH_2CCl_2CONHC_6H_5$, beim Erwärmen mit kohlensaurem Natron. Die Bildung von Dichlorbutyranilid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin würde der von Rügheimer und Hoffmann beobachteten Entstehung von Dichloracetanilid und Dichloracetoluid unter dem Einfluss von Phosphorpentachlorid auf malonsaures Anilin und die malonsauren Toluidine entsprechen.

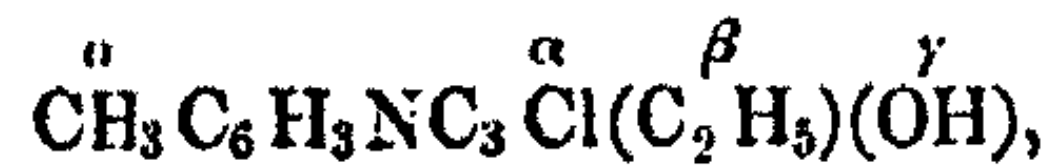


Wir konnten in der That aus dem Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin vor dessen Behandlung mit kohlensaurem Natron einen bei 185—189.5° schmelzenden Körper isoliren, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte, welche annähernd den für die Formel des Dichlorbutyranilids berechneten gleichkommen:

	Gefunden	Berechnet
C	50.98	51.76 pCt.
H	4.65	4.74 „

Indessen haben wir den Körper bis jetzt weder vollständig rein, noch auch in genügender Quantität in Händen gehabt, um prüfen zu können, ob sein Verhalten gegen kohlensaures Natron unserer Annahme entspricht. Wir enthalten uns einer präciseren Fassung unserer Ansicht über die Constitution jenes Körpers $C_{17}H_{17}N_2O_2Cl$, bis wir dieselbe durch das Experiment geprüft haben werden.

Ganz so wie auf äthylmalonsaures Anilin wirkt auch Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures *o*-Toluidin ein. Behandelt man das Product der Reaction mit kohlensaurem Natron in der Wärme, so geht α -Chlor- β -Aethyl- γ -Oxy-*o*-Toluchinolin,



in Lösung, während ein anderer Körper zurückbleibt, der aus Ligroïn

in farblosen, bei 104—106° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Der letztere besitzt jedenfalls die Formel $C_{10}H_{11}N_2O_2Cl$ und ist homolog dem auf dieselbe Art aus äthylmalonsaurem Anilin erhaltenen Körper, wenn auch — wahrscheinlich weil wir ihn noch nicht hinreichend zu reinigen vermochten — die Analysen bis jetzt für die genannte Formel nur angenäherte Zahlen geliefert haben.

Das α -Chlor- β -Aethyl- γ -Oxy-*o*-Toluchinolin krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 225—225.5°. Erhitzt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure auf 165°, so erhält man einen aus Eisessig in Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 222 bis 223.5° schmilzt und beim Behandeln mit Eisenchlorid eine gelbe, später gelbroth werdende Färbung zeigt. Er ist ohne Zweifel als γ -Oxy- β -Aethyl-*o*-Tolucarbostyryl anzusprechen.

Kiel, im April 1887.

263. H. Limpricht: Ueber Sulfazide.

(Eingegangen am 22. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazoverbindungen in saurer Lösung sind zuerst von Königs¹⁾ und Wiesinger²⁾ Versuche angestellt. Von den dabei auftretenden Verbindungen, die E. Fischer³⁾ Sulfazide nannte, wurden einige auch bei Behandlung von Benzolsulfonchlorid mit Phenylhydrazin³⁾, von Benzolsulfinsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin⁴⁾ und von Benzolsulfodiazobenzol mit Zinkstaub und Essigsäure¹⁾ erhalten. Die Zersetzung dieser Sulfazide in eine Sulfinsäure und einen Kohlenwasserstoff beim Erwärmen mit Alkalien wurde von Escales⁴⁾ beobachtet.

Mehrere Sulfazide sind hier von J. v. Ulatowski in der Absicht dargestellt worden, um aus ihnen auf leichte Weise zu den Sulfinsäuren zu gelangen, deren Bildung beim Erwärmen mit Alkalien er selbständig, ohne die Versuche von Escales schon zu kennen, aufgefunden hatte. Zur Darstellung der Sulfazide wurde die Base in mit schwefliger Säure gesättigtem Alkohol (95 pCt.) gelöst und dann salpetrige Säure eingeleitet oder eine concentrirte Lösung von Kalium-

¹⁾ Diese Berichte X, 1531.

²⁾ Diese Berichte X, 1715.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 132.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 893.

nitrit hinzugesetzt. Es ist dabei besonders darauf zu achten, dass die Temperatur mit Schnee oder einer Kältemischung möglichst niedrig gehalten wird, die Ausbeute kann dann bis auf 80 pCt. der berechneten Menge steigen. Es mag hier beim Phenylbenzolsulfazid das Verfahren etwas ausführlicher beschrieben werden.

1. Phenylbenzolsulfazid, $C_{12}H_{12}N_2SO_2$.

In überschüssigem, mit schwefliger Säure gesättigtem Alkohol wurde Anilin — 10 g gelöst, in die unter 0° abgekühlte Lösung salpetrige Säure geleitet und von Zeit zu Zeit von der alkoholischen Lösung der schwefligen Säure nachgegossen. Die Flüssigkeit färbte sich dunkler, entwickelte Gas und schied weisse Blättchen ab und gab, nachdem sie mehrere Stunden in niedriger Temperatur sich selbst überlassen worden war, auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag von Phenylbenzolsulfazid, das aus verdünntem Weingeist umkristallisiert wurde. Bei einem Versuch lieferten 10 g Anilin 10 g (berechnet 12.2 g) der Verbindung, die bei $148\text{--}150^\circ$ schmolz. Dieser Schmelzpunkt wurde immer beobachtet, während die Angaben von Fischer, Königs und Escales zwischen $145\text{--}147^\circ$ liegen.

Statt in die Lösung des Anilins in mit schwefliger Säure gesättigtem Alkohol salpetrige Säure zu leiten, wurde sie nach und nach mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumnitrit vermischt. Die Ausführung wird dadurch bequemer und die Ausbeute nicht geringer, wenn die folgenden Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden: Die weingeistige Lösung muss stark abgekühlt und in kleinen Portionen das Kaliumnitrit hinzugefügt werden. Die schweflige Säure muss immer im Ueberschuss vorhanden sein, und von dem Kaliumnitrit muss man wenigstens das Doppelte der berechneten Menge anwenden. Man lässt dann nach dem Eintragen 24—36 Stunden in der Kälte stehen und fällt mit Wasser. Werden diese Vorschriften nicht beachtet, so ist nicht nur die Ausbeute viel geringer, sondern auch das Sulfazid stark mit gefärbten, harzigen Producten verunreinigt. Letztere fehlen nie ganz, lassen sich aber durch Ausziehen mit kleinen Mengen Chloroform in der Kälte entfernen. Trotz des Ueberschusses an Kaliumnitrit findet man doch noch immer mehr oder weniger der unveränderten Base, die mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wird. Letzteres Verfahren mit Kaliumnitrit wurde in der Regel bei der Darstellung der Sulfazide angewandt.

Um die Sulfinsäure aus dem Sulfazid zu erhalten, wurde letzteres mit Barytwasser in einem Kolben destillirt, so lange noch mit den Wasserdämpfen Benzol — oder ein anderer Kohlenwasserstoff — übergang, aus dem Rückstand der überschüssige Baryt dann mit Kohlensäure gefällt und aus dem Filtrat nach dem Eindampfen und Um-

krystallisiren des Rückstandes mit Thierkohle leicht reines sulfinsaures Baryum gewonnen. Aus 6.5 g Phenylbenzolsulfazid betrug die Ausbeute 3 g des Baryumsalzes.

2. *m*-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid, $C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2SO_2$.

Blassgelbes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, das sich leicht in heissem Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Chloroform und Aether, sehr schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser löst. Es schmilzt bei 160–162° unter Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte unter Gasentwicklung mit gelber Farbe, die beim Erwärmen dunkler wird. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es nicht. Verdünnte Natronlauge löst es in der Kälte ohne Gasentwicklung mit brauner Farbe und Säuren scheiden es aus der Lösung wieder unverändert ab. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung entwickelt sich Stickgas und der Geruch nach Nitrobenzol tritt auf. — Ammoniak verhält sich wie Natronlauge, nur tritt die Lösung schwieriger ein. — Eisenchloridlösung ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erwärmen entwickelt sich Stickgas. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden in der Kälte langsam reducirt.

Durch Kochen mit Barytwasser wurde das Sulfazid in Nitrobenzol und *m*-Nitrobenzolsulfinsäure zerlegt.

m-Nitrobenzolsulfinsäure, $C_6H_4(NO_2)SO_2H$.

Aus der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung des Kaliumsalzes scheidet sie sich nach einiger Zeit in langen, seidenglänzenden Nadeln aus, die bei 95° schmelzen, sich sehr leicht in Aether, schwer in Alkohol lösen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die Säure als Oel ab, das nach einiger Zeit erstarrt. An der Luft oxydirt sie sich zu Sulfonsäure. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und bleicht Lakmuspapier.

Baryumsalz, $[C_6H_4(NO_2)SO_2]_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche gelbliche Prismen.

Kaliumsalz, $C_6H_4(NO_2)SO_2K$. Wasserfreie, kleine gelbliche Prismen, die sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösen.

Silbersalz, $C_6H_4(NO_2)SO_2Ag$. In kaltem Wasser sehr schwer lösliche, lange, seidenglänzende Nadeln.

3. *p*-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid, $C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2SO_2$.

Diese Verbindung gleicht der vorhergehenden im Aussehen und in den Eigenschaften zum Verwechseln; auch der Schmelzpunkt liegt bei 160°. Mit Barytwasser gekocht wurde erhalten *p*-Nitrobenzolsulfinsäure, $C_6H_4(NO_2)SO_2H$.

Bei 120° schmelzende Blättchen, in Aether schwerer löslich als die Metaverbindung.

Baryumsalz, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_2]_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Gelbliche Prismen.

4. *o*-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{SO}_2$.

Hellgelbe, mikroskopische Prismen, die bei 150° unter Zersetzung schmelzen. Die Eigenschaften sind wie bei der Meta- und Paraverbindung. Von ihr lag zu wenig vor, um die Sulfinsäure daraus darzustellen.

5. *o*-Tolyltoluolsulfazid, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_2$.

Weisse, glänzende Nadeln, die bei 140–142° unter Zersetzung schmelzen. Die Eigenschaften sind wesentlich dieselben wie bei der Benzolverbindung.

o-Toluolsulfinsäure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{H}$. Lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln, leicht löslich in Aether und bei 80° schmelzend.

Baryumsalz, $[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]_2\text{Ba}, 3\text{H}_2\text{O}$. In Wasser leicht lösliche grosse Warzen.

6. *p*-Tolyltoluolsulfazid, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_2$.

Bei 140° schmelzende kleine Nadeln.

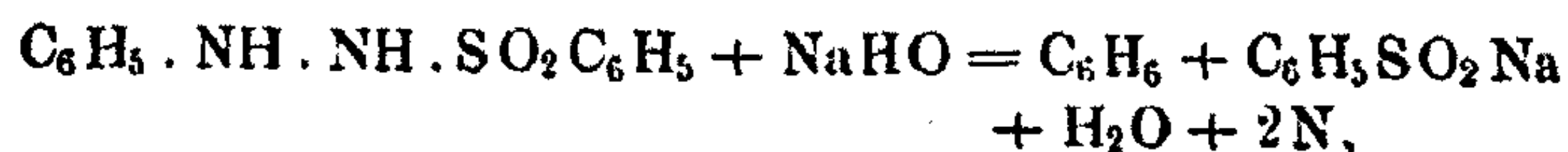
p-Toluolsulfinsaures Baryum, $[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]_2\text{Ba}$. Wasserfreie, blättrige Krystalle.

7. Nitrotolylnitrotoluolsulfazid, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{SO}_2$.

Es wurde aus dem *p*-Nitro-*o*-Toluidin, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{NO}_2} \cdot \overset{3}{\text{NH}_2}$, (Schmp. 107°) dargestellt. Kleine, hellgelbe Prismen, die bei 140 bis 142° unter Zersetzung schmelzen und den aus den Nitranilinen dargestellten Sulfaziden sehr ähnlich sind.

Die Zusammensetzung der hier erwähnten Verbindungen ist durch Analysen festgestellt worden.

Der Vorgang bei Bildung der Sulfazide ist von Fischer und Königs schon dargelegt. Für die Zersetzung mit Alkalien, welche, wenn man nur die Endproducte berücksichtigt, durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



glaubt Escales die Bildung eines Zwischenproductes



annehmen zu müssen, das dann in $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$, zerfällt. Es ist aber wohl wahrscheinlicher, dass zuerst bei der Lösung in Alkalien eine Verbindung



entsteht, welche von Escales auch wirklich, obgleich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht vollkommen rein, aus Phenylbenzolsulfazid und Natriumalkoholat erhalten worden ist. Die Löslichkeit der oben beschriebenen Nitrosulfazide in kalter Natronlauge, aus welcher sie durch Säuren wieder unverändert gefällt werden und mit der sie sich erst beim Kochen zersetzen, spricht ebenfalls für die Ansicht. Die Zerlegung beim Erwärmen erfolgte dann nach der Gleichung:



Greifswald, den 20. April 1887.

264. Alb. Vesterberg: Ueber Amyrin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der in kaltem Alkohol schwerlösliche und daraus in Nadeln krystallisirende Theil des Elemiharzes ist früher von Rase¹⁾, Hess²⁾, Johnston³⁾, Baup⁴⁾, Flückiger⁵⁾, Buri⁶⁾, Ciamician⁷⁾ und Hesse⁸⁾ untersucht worden. Baup, Flückiger, Buri und Hesse bezeichnen denselben als Amyrin, nachdem er durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt worden ist. Buri zeigte, dass Amyrin ein einwerthiger Alkohol sein müsste, denn es gab mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat. Die Formel des Amyrins wird von Rase als $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$, $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}$ oder $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{O}$, von Hess und Johnston $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}$, von Buri $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}$ und von Hesse als $\text{C}_{47}\text{H}_{76}(\text{OH})_2$ (also zweiwerthig) angenommen. Als Schmelzpunkt geben Baup 174° , Buri 177° an.

Da eine nähere Untersuchung des Elemiharzes wegen der vorliegenden verschiedenen Angaben wünschenswerth erschien, habe ich mich zunächst mit dem Amyrin beschäftigt. Es zeigte sich denn bald

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 13, 191; 32, 297; 11, 307.

²⁾ ibid. 29, 137.

³⁾ ibid. 44, 338.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. LV, 83.

⁵⁾ N. Rep. für Pharm. XXIV, 220.

⁶⁾ ibid. XXV, 193.

⁷⁾ Diese Berichte XI, 1344.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 180.

unmöglich, durch blosses Umkrystallisiren Amyrin von glattem und constantem Schmelzpunkte zu erhalten, auch wenn andere Lösungsmittel als Alkohol wie Benzol, Ligroin oder Eisessig verwendet wurden. Ich verwandelte daher die Substanz in ihr Acetylderivat, was sich durch blosses Kochen mit Essigsäureanhydrid thun lässt. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmten augenscheinlich ganz mit Buri's Angaben. Sie schmolz, wenn auch nicht ganz glatt, gegen 200° (Buri giebt 198° an), war auch in heissem Alkohol schwerlöslich und krystallisirte daraus in dünnen Tafeln. Der Schmelzpunkt änderte sich nur wenig durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Petroleumäther oder Eisessig. Aber bei erneutem, langsamem Umkrystallisiren aus nicht allzu concentrirter Ligroinlösung wurden zwei deutlich verschiedene Arten von Krystallen erhalten: theils zu festen Aggregaten vereinigte Prismen, theils locker zusammenhängende dünne Blätter. Sie konnten, wenn auch etwas schwer durch Aussuchen und Abschlämmen annähernd getrennt werden. Die erstgenannten Krystalle schmolzen bei $223-230^{\circ}$, die letzteren bei $206-212^{\circ}$. Nach mehrmaligen Umkrystallisirungen wurden die Schmelzpunkte constant bei 235° resp. 220° .

Es ist hieraus ersichtlich, dass das sogenannte Amyrin ein Gemenge von zwei verschiedenen Alkoholen ist, weil es mit Essigsäureanhydrid zwei verschiedene Acetylderivate giebt.

Diese zwei Acetylderivate geben daher nach Verseifung mit alkoholischem Kali zwei Amyrine, welche ich bis auf Weiteres α - und β -Amyrin nennen will. Sie sind isomer und besitzen, nach den bisher ausgeführten Analysen zu urtheilen, die Formel $C_{30}H_{49}OH$. Ich habe von denselben einige gut charakterisirte Derivate erhalten, deren nähere Beschreibung indessen aufgeschoben werden mag, bis die Untersuchung mehr ausgearbeitet sein wird. Nur Folgendes mag jetzt angeführt werden.

α -Amyrin, $C_{30}H_{49}OH$, ist, wenn auch mit grosser Schwierigkeit, von constantem und glattem Schmelzpunkte erhalten worden, bei 180 bis 181° . Lange, feine Nadeln, die in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich sind. Optisch rechtsdrehend.

α -Amyrylacetat, $C_{30}H_{49}O C_2H_3O$. Blätter, vom Schmelzpunkt 220° .

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	82.08	82.05 pCt.
H	11.52	11.11 „

Beim Versetzen einer Lösung von diesem Acetylcster in Schwefelkohlenstoff mit Brom bildet sich ein Monobromsubstitutionsproduct, das aus Benzol in grossen Blättern krystallisirt, die bei $258-261^{\circ}$ schmelzen.

α -Amyrylbenzoat, $C_{30}H_{49}OCC_6H_5$. Aus α -Amyrin und Benzoylchlorid. Lange, platte Prismen, die bei 192° schmelzen.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	83.98	83.77 pCt.
H	10.64	10.19 „

Wenn α -Amyrin mit Petroleumäther übergossen und mit der berechneten Menge (1 Mol.) Phosphorpentachlorid behandelt wird, erhält man nicht, wie zu erwarten wäre, α -Amyrylchlorid, sondern, wahrscheinlich durch Abspaltung von Chlorwasserstoff, einen Kohlenwasserstoff:

α -Amyrilen, $C_{30}H_{48}$. Sehr schwerlöslich in Alkohol, krystallisiert aus Aether sehr gut in wunderschönen, dicken, kurzen Prismen oder auch bisweilen in sphenoidischen Formen. Schmilzt, wenn völlig rein, bei $134-135^\circ$.

Analyse:

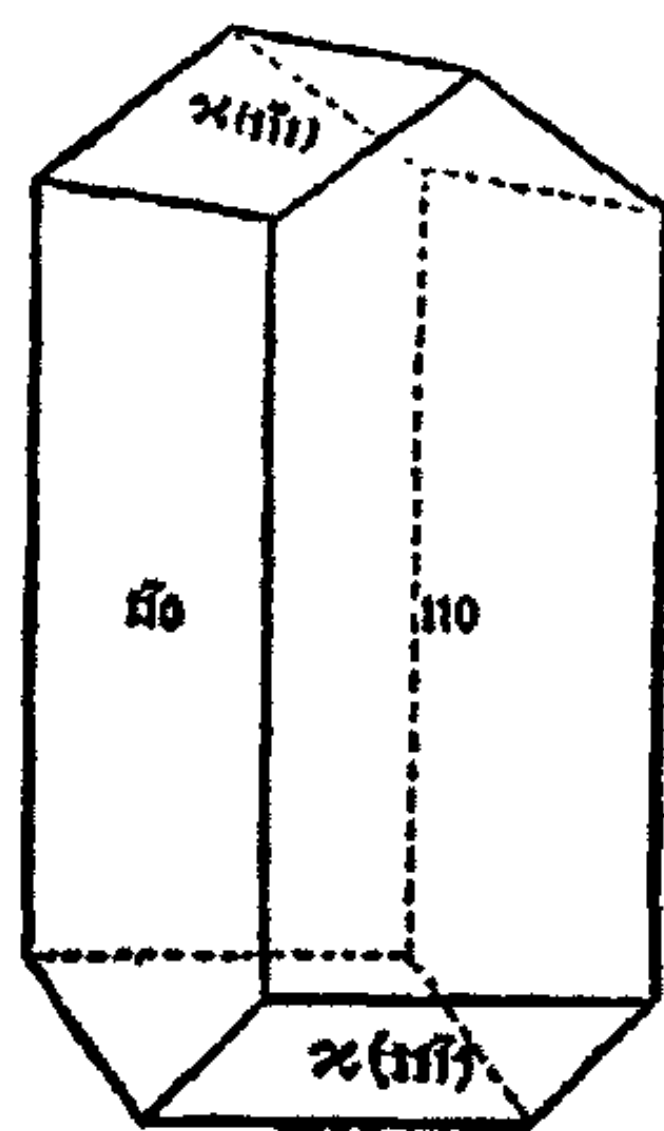
	Gefunden	Berechnet
C	87.65	88.24 pCt.
H	12.02	11.76 „
	99.67	100.00

Die Krystalle von α -Amyrilen, zugleich mit denen des weiter unten zu besprechenden β -Amyrilens sind gütigst von Hrn. Helge Bäckström im Mineralogischen Institut der Hochschule Stockholm's zum Gegenstand einer sehr ausführlichen optisch-krystallographischen Untersuchung gemacht worden. Ein ausführlicher Bericht dieser Untersuchung wird in diesen Tagen von Hrn. Bäckström der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm eingeliefert werden. Das wichtigste derselben mag indessen hier mitgeteilt werden:

α -Amyrilen.

Die Krystalle sind dem rhombischen Systeme angehörig und zeigen ausgezeichnete sphenoidische Hemiedrie.

Fig. 1.



Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.66733 : 1 : 0.40489.$$

Habitus der Krystalle wie Fig. 1 —

Combination von $\infty P (110)$ und $-\frac{P}{2} n(1\bar{1}1)$

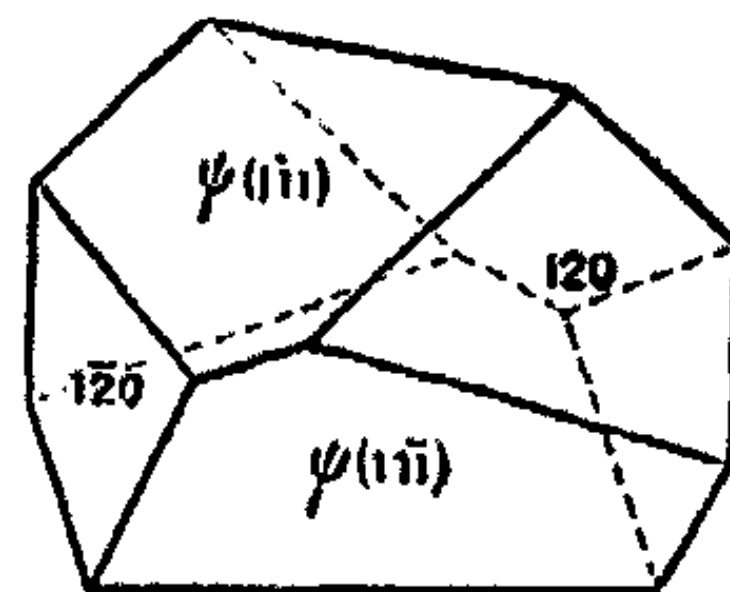
— doch kommen auch Krystalle mit herrschendem Sphenoid vor. (Fig. 2.) Auftretende Flächen ausser den bereits erwähnten:

$\infty \check{P} \infty (010)$; $2 \check{P} \infty (021)$; $\bar{P} \infty (101)$ und $\infty P 2 (120)$.

Winkel:

$$\begin{aligned} 110 : 1\bar{1}0 &= 67^\circ 26' \\ \alpha(1\bar{1}1) : \alpha(\bar{1}11) &= 72^\circ 13' \\ 021 : 010 &= 51^\circ 0' \end{aligned}$$

Fig. 2.



Optische Axenebene die Basis; die spitze Bisectrix geht der Brachydiagonale parallel.

Sehr starke, positive Doppelbrechung auf jeder der Flächen u. s. w.

Hr. Bäckström hat auch das optische Drehungsvermögen der beiden Kohlenwasserstoffe bestimmt. Für α -Amyrilen (in Benzollösung) wurde $[\alpha]_D$ zu $+109.48^\circ$ (4 g Substanz in 100 ccm) erhalten. Es ist also rechtsdrehend wie α -Amyrin.

β -Amyrin gleicht dem α -Amyrin, aber schmilzt, wenn völlig rein, bei $193-194^\circ$. Ist wie α -Amyrin rechtsdrehend. Die Derivate des β -Amyrins werden auf dieselbe Weise wie die des α -Amyrins erhalten. Sie sind in allen Lösungsmitteln schwerer löslich und zeigen höhere Schmelzpunkte als die entsprechenden Derivate des α -Amyrins.

β -Amyrylacetat krystallisiert aus Benzol in Prismen, deren Schmelzpunkt bei 235° liegt.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{52}O_2$
C	81.91	82.05 pCt.
H	11.54	11.11 "

β -Amyrylbenzoat krystallisiert aus Ligroin in dünnen, quadratischen oder rechteckigen Blättchen vom Schmelzpunkte 230° .

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{37}H_{54}O_2$
C	83.72	83.77 pCt.
H	10.55	10.19 "

β -Amyrilen krystallisiert aus Benzol in langen (bis 2-3 cm), schmalen Prismen vom Schmelzpunkte $175-178^\circ$.

Analyse:

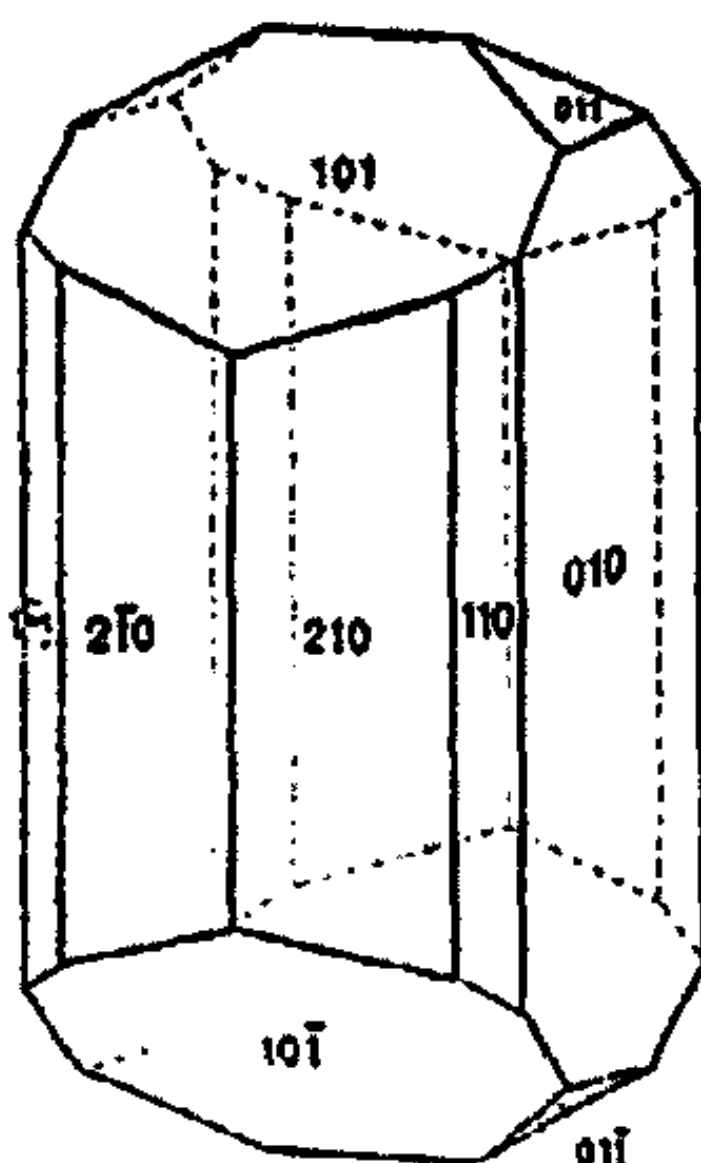
	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{48}$
C	87.78	88.24 pCt.
H	12.28	11.76 "
	100.06	100.00

Von Hrn. Bäckström's optisch-krystallographischer Untersuchung mag Folgendes hier mitgeteilt werden:

β -Amyrilen.

• Krystallsystem Rhombisch; gehört wahrscheinlich der sphenoidischen Hemiedrie an, obwohl sphenoidische Flächen nicht beobachtet sind.

Fig. 3.



Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.91655 : 1 : 0.54032.$$

Die Krystalle sind prismatisch, in der Prismenzone herrschen $\infty \bar{P} 2$ (210) und $\infty \bar{P} \infty$ (010); daneben ist auch ∞P (110) vorhanden. Auf den Enden treten $\bar{P} \infty$ (101), $\bar{P} \infty$ (011) und $\frac{1}{2} \bar{P} \infty$ (012) auf. Fig. 3.

$$2\bar{1}0 : 2\bar{1}0 = 49^\circ 14\frac{1}{2}'$$

$$011 : 0\bar{1}1 = 56^\circ 46'$$

$$101 : \bar{1}01 = 61^\circ 2\frac{1}{2}'.$$

Optische Axenebene die Basis, die positive, spitze Bisectrix fällt in die Makrodiagonale. Axenwinkel sehr klein, daher die spitze Bisectrix und beide Axen durch die Flächen des Brachypinakoides sichtbar.

Auch β -Amyrilen ist rechtsdrehend, und das spezifische Drehungsvermögen scheint sonderbarer Weise dasselbe zu sein wie für α -Amyrilen. Hr. Bäckström erhielt nämlich für Benzollösungen des β -Amyrilens $[\alpha]_D = +112.19^\circ$ (1.5153 g Substanz in 100 ccm) und $= +110.42^\circ$ (0.8 g in 100 ccm).

Die Amyrine sind wahrscheinlich mit Cholesterin verwandt. Mit Chloroform und concentrirter Schwefelsäure geben sie, obgleich erst nach Einwirkung während längerer Zeit, eine Farbenreaction, die der Cholesterinreaction Salkowsky's sehr gleicht. Die Amyrilene gehören wahrscheinlich zu einer Klasse der Terpene, welche man Triterpene nennen kann, weil sie das dreifache Molekulargewicht der gewöhnlichen Terpene, $C_{10}H_{16}$, haben müssen. Das, wie es scheint, einzige hierher gehörende der bisher bekannten Terpene ist ein flüssiger Kohlenwasserstoff, den Kaehler¹⁾ durch Einwirkung von Kalium auf einen Bestandtheil der blauen ätherischen Oele von Kamille und Galbanum erhielt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium, im April 1887.

¹⁾ Diese Berichte IV, 39.

265. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Nitrosamine II.

(Eingegangen am 25. April.)

In der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand (diese Berichte XIX, 2991) haben wir eine Methode angegeben, die Nitrosamine aromatischer Basen durch alkoholische Salzsäure in *p*-Nitrosoverbindungen umzuwandeln, welche durchaus dem bekannten *p*-Nitrosodimethylanilin entsprechen. Wir haben diese Versuche fortgesetzt und beehren uns die gewonnenen Resultate hier kurz mitzutheilen.

Zunächst sei über die Reaction noch bemerkt, dass die Umlagerung der Nitrosamine durch alkoholische Bromwasserstoffsäure ebenfalls leicht zu bewerkstelligen ist, während Alkohol und concentrirte Schwefelsäure nur kleine Mengen der *p*-Nitrosobasen bilden; es gelang niemals mit Schwefelsäure eine glatte Umwandlung zu erzielen, und nach 3—4 wöchentlichem Stehen war noch der grösste Theil des Nitrosamins unverändert.

6. Nitrosobase des Phenyl- α -naphthylamins. Die Untersuchung der Nitrosamine der α -Naphthylaminabkömmlinge ergab als Resultat die vollständige Analogie mit den Nitrosaminen, welche wir in der ersten Abhandlung beschrieben. Der äussere Unterschied der α -Naphthylaminnitrosobasen besteht darin, dass diese Verbindungen nicht grün, sondern gelb, braun oder roth sind, während ihre salzsauren Salze grün gefärbt sind.

Phenyl- α -naphthylamin wurde in Eisessig gelöst mit der berechneten Menge feingepulvertem Natriumnitrit geschüttelt und die Lösung längere Zeit an einem kühlen Orte stehen gelassen. Es schieden sich gelblich rothe Tafeln des Phenyl- α -naphthylnitrosamins vom Schmelzpunkt 92° ab, während ein kleiner Theil der Substanz noch aus der Mutterlauge durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser gewonnen wurde. Durch Umkrystallisiren aus Holzgeist gereinigt, wurden schwach gelbroth gefärbte Tafeln oder Prismen erhalten, welche sehr schön die Liebermann'sche Reaction zeigen.

Zur Umwandlung in das *p*-Nitrosoproduct wurde 1 Theil Nitrosamin mit 5 Theilen abs. Aether und 2 Theilen abs. Alkohol versetzt, dann kalt mit 1 Theil alkoholischer Salzsäure vermischt und kräftig geschüttelt. Die Lösung färbt sich rasch dunkelroth und scheidet nach einigem Stehen grüne Blättchen ab, die nach etwa 2 Stunden die ganze Flüssigkeit breiartig durchsetzen. Man saugt ab und wäscht mit Aether so lange, bis derselbe farblos abläuft.

Das so erhaltene salzsaure Salz zersetzt sich theilweise schon mit Wasser, vollständig mit verdünnter Sodalösung oder besser noch

mit Ammoniak. Die Base krystallisirt aus verdünntem Holzgeist in prächtigen gelbbraunen Blättchen oder auch in flachen Nadeln; sie schmilzt bei 150° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O$.
C	77.3	77.4 pCt.
H	5.2	4.8 »
N	11.15	11.28 »

Durch Reduction mit Zinn- und Salzsäure entsteht eine Amido-
verbindung.

7. *p*-Nitroso- α -dinaphtylamin. Das Nitrosamin des α -Dinaphtylamins wurde nach den Angaben von Landshoff (diese Berichte XI, 639) dargestellt. 1 Theil des Nitrosamins versetzten wir mit 4 Theilen Aether und 2—3 Theilen alkoholischer Salzsäure; es schieden sich nach einigem Stehen grüne Nadeln des salzsauren Salzes der Nitrosobase ab, welche nach 4—5 Stunden abfiltrirt und tüchtig mit Aether und alkoholischer Salzsäure gewaschen wurden.

Die daraus durch Neutralisation mit Ammoniak gewonnene Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Holzgeist in rothen, dünnen Blättchen oder auch in braunrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 169°.

Durch Reductionsmittel entsteht eine Amidoverbindung.

Nach einer Analyse des Herrn Wacker besitzt die Base die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	80.7	80.5 pCt.
H	5.2	4.8 »
N	9.4	9.4 »

8. Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf β -Naphthyläthylnitrosamin.

Verschieden von den Nitrosaminen des α -Naphthylamins verhalten sich die β -Naphthylaminabkömmlinge. Es entstehen hier unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure zunächst Nitrosokörper, welche auch in ihrem äusseren Habitus dem Nitrosodimethylanilin entsprechen, und bei weiterer Einwirkung verwandeln sich dieselben in farblose kräftige Basen. Wir haben bisher hauptsächlich das β -Naphthyläthylnitrosamin untersucht, welches nach den Angaben von Henriques (diese Berichte XVII, 2668) gewonnen wurde. Der Schmelzpunkt wurde von uns bei 56° gefunden (H 49°).

Behandelt man das Nitrosamin mit stark verdünnter alkoholischer Salzsäure bei möglichst niedriger Temperatur, so färbt sich die Lösung nach einiger Zeit intensiv rothgelb und es entsteht das leicht lösliche salzsaure Salz der Nitrosobase. Letztere wurde durch Ein-

tragen der Lösung in kalt gehaltenes Ammoniak in Form von grünen Krystallen erhalten. Sie krystallisirt aus Benzol in schönen grünen Prismen, die bei 108° schmelzen. Der Körper soll später ausführlich beschrieben werden.

Lässt man alkoholische Salzsäure weiter auf das Nitrosoderivat einwirken oder arbeitet man von vornherein in concentrirter Lösung, so geseht die Mischung nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei von feinen, farblosen Nadeln, indem sich das salzsaure Salz der Base $C_{12}H_{10}N_2$ bildet. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und auf diese Weise in Form von zolllangen Nadeln, welche krystallwasserhaltig sind, erhalten.

Gefunden		Berechnet für
(bei 110° getrocknet)		$C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl + 1\frac{1}{2} aq.$
H ₂ O	10.7	10.9 pCt.

Das wasserfreie Salz gab:

Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl$
Cl	16.06	16.2 pCt.

Das Platinsalz ist schwerlöslich in Wasser, leichter in Alkohol und krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in feinen gelben Nadeln, welche 3 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Gefunden			Berechnet
I.	II.		für $(C_{12}H_{10}N_2HCl)_3PtCl_4 + 3 aq.$
H ₂ O	6.48	6.39	6.5 pCt.

Das Wasser wurde durch Erhitzen der Substanz bis 110° bestimmt.

Gefunden			Ber. für das wasserfreie Salz
Pt	25.08	25.07	25.09 pCt.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge, so scheidet sich eine harzige Base ab, die mit Aether aufgenommen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als dickes Oel zurückblieb, welches unzersetzt in der Nähe der Thermometergrenze destillirt. Das Destillat erstarrt zu einer kolophoniumartigen Masse, welche beim Zerreiben allmählich krystallinisch wird. Die Base löst sich schwer in heissem Wasser. Diese Lösung scheidet langsam kleine, weisse Krystallaggregate in Form von warzenförmigen Gebilden ab, welche bei 168° schmelzen. Prachtvoll krystallisirt die Base aus Methylalkohol in dicken, diamantglänzenden, kurzen Prismen. Diese Krystalle enthalten Krystallholzeist und schmelzen bei 75° .

Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{10}N_2 + CH_4O$
C	74.0	72.9 pCt.
H	6.7	6.5 >
N	13.3	13.0 >

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entweicht Holzgeist. Nachdem bis zum constanten Gewicht getrocknet war, gab der Rückstand die folgenden Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{19}H_{10}N_2$
C	79.1	79.2	79.1 pCt.
H	5.7	5.7	5.5 »
N	16.0	—	15.4 »

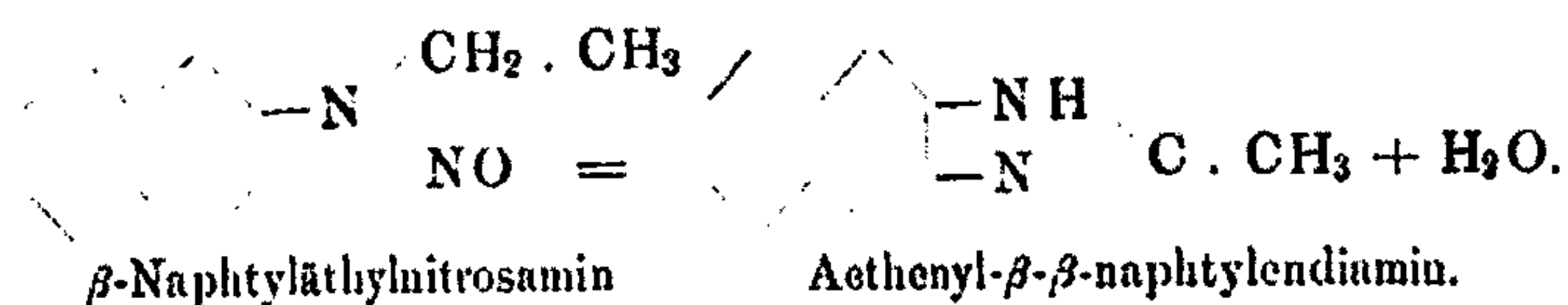
Das schwefelsaure Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser. Aus der concentrirten Lösung scheidet es sich in weissen Nadeln ab, welche häufig sich kugelig vereinigen. In Alkohol löst es sich sehr schwer.

Ebenso ist das Pikrat in kaltem Alkohol, sowie auch in Wasser sehr schwer löslich, aus heissem Alkohol scheiden sich sehr zarte, schwefelgelbe, haarförmige Nadeln ab. Das Chromat ist ebenfalls schwer löslich.

Die Base ist sehr beständig gegen Reductionsmittel. Zinnchlorür sowie Zinn und Salzsäure verändern dieselbe nicht.

Die kräftige Basicität, ihre Auflösbarkeit in heissem Wasser, sowie ihre Beständigkeit gegen Hitze und gegen Reductionsmittel lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass die Base in die Klasse der Anhydrobasen gehört.

Wahrscheinlich bildet sie sich daher in folgender Weise:



Beim Durchblättern der Literatur fanden wir, dass ein Aethenyl- α - β -naphtylendiamin bereits bekannt ist. Dasselbe wurde von Liebermann und Jacobson (Ann. Chem. Pharm. 211, 68) als eine schwach gelbe, krümlige Masse beschrieben, die nicht im krystallinischen Zustande erhalten werden konnte. Wir beabsichtigen beide Körper mit einander zu vergleichen, da eine Identität derselben immerhin möglich sein kann.

Diese leichte Bildung einer Anhydrobase aus dem Nitrosoethyl- β -naphtylamin lässt vermuthen, dass solche Condensationen der Nitrosobasen auch bei andren Gruppen möglich sind. Wir haben bereits begonnen, die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Di-*p*-tolyl-nitrosamin zu studiren. Man sollte dabei Dimethylphenazin erwarten.

9. Nitrosobase aus Tetrahydrochinolin. Bekanntlich sind bereits eine grosse Anzahl von Nitrosaminen der Piperidin- resp. Hydrochinolinbasen erhalten worden. Einige von diesen, namentlich diejenigen, welche der Eine von uns bei seinen Versuchen über Kairin

und dessen Abkömmlinge gewonnen hat, verhalten sich sehr eigenthümlich gegen concentrirte Salzsäure; so färbt sich z. B. α -Oxyhydrochinolinnitrosamin mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure zunächst intensiv roth, beim Erwärmen tritt Farbenwechsel ein und es bildet sich die ursprüngliche Hydrobase zurück. Wir haben nunmehr nach Auffindung der merkwürdigen Umlagerung der Nitrosamine unsere Aufmerksamkeit wiederum auf diesen Punkt gerichtet und zunächst das Verhalten von alkoholischer Salzsäure gegen das von Königs und Hoffmann (diese Berichte XVI, 727) erhaltene Tetrahydrochinolinnitrosamin zu studiren begonnen.

Dieses Product gewannen wir nach den Angaben der genannten Forscher. Das Nitrosamin muss vor der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure absolut rein sein, da sonst grosse Mengen unerquicklicher Producte gebildet werden. Es ist unbedingt erforderlich dasselbe mit Wasserdampf zu destilliren.

Das Tetrahydrochinolinnitrosamin wurde in 1 Theil Alkohol gelöst und kalt mit 1 Theil alkoholischer Salzsäure in kleinen Portionen versetzt. Die Lösung färbt sich sofort gelbroth und scheidet nach längerem Stehen braune Krystalle ab. Dieselben wurden vorsichtig mit Alkohol gewaschen, dann in heissem Wasser gelöst und kalt mit Ammoniak versetzt. Die Base scheidet sich in gelbgrünen Flocken ab, welche von Aether mit grüner Farbe aufgenommen werden und zur Reinigung aus Benzol krystallisirt wurden. Man erhält so stahlblaue, derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 134°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N_2O$
C	67.3	66.6 pCt.
H	6.3	6.2 »
N	17.15	17.2 »

Durch Reduction entsteht ein Amidohydrochinolin, welches wir demnächst genauer untersuchen wollen. Am Nitrosopiperidin konnten wir bisher mit alkoholischer Salzsäure nur regenerirtes Piperidin gewinnen.

Zum Schluss wollen wir noch einige Bemerkungen über die Constitution der Nitrosobasen anfügen. Wie bereits in der ersten Abhandlung erwähnt, löst sich das *p*-Nitrosomonomethylanilin leicht in verdünnter Natron- oder Kalilauge und wird aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden. Dasselbe Verhalten zeigen nun auch andre Nitrosobasen. So z. B. das Nitrosodiphenylamin. Ja man kann sich dieser Methode zuweilen mit Vortheil bedienen, um die Nitrosokörper zu reinigen. Wir waren nun darauf bedacht, die hierbei entstehenden Natriumsalze zu isoliren.

Dies gelingt unschwer beim *p*-Nitrosomethylanilin, *p*-Nitrosoäthylanilin und *p*-Nitrosodiphenylamin, wenn man die concentrirte, alkoholische Lösung mit der berechneten Menge von alkoholischer Natronlauge oder von Natriumalkoholat versetzt.

Das Natriumsalz des Nitrosomethylanilins scheidet sich dabei auf vorsichtigen Zusatz von Aether in schönen, gelben Nadeln ab, welche die Zusammensetzung $C_7H_8N_2O + NaOH$ besitzen, in Wasser sehr leicht löslich sind und dabei momentan die Nitrosobase zurückbilden.

	Gefunden		Berechnet
Na	12.9	13.1	13.06 pCt.

Das Natriumsalz des *p*-Nitrosoäthylanilins ist gelb, das des *p*-Nitrosodiphenylamins gelbroth; beide konnten nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiäthylanilin geben unter denselben Bedingungen sofort Tetramethyl- resp. Tetraäthyldiamidoazoxybenzol und eine Natriumverbindung, welche nicht rein erhalten werden konnte.

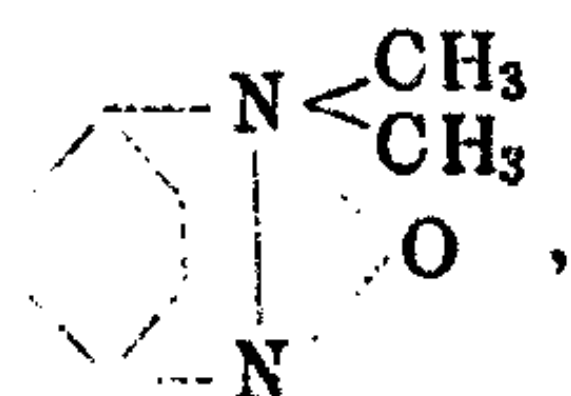
Die Existenz dieser Natriumsalze ist nicht gut in Uebereinstimmung zu bringen mit der für die Nitrosobasen von Baeyer und Caro aufgestellten Formel. Man müsste denn annehmen, dass der Imidwasserstoff sehr leicht durch Natrium ersetzt werde. Dass dem jedoch nicht so ist, ergibt sich daraus, dass metallisches Natrium auf die ätherische Lösung des *p*-Nitrosomonomethylanilins auch bei mehrstündigem Kochen nicht einwirkt; auch in Benzollösung tritt eine Einwirkung erst nach langem Kochen ein.

Gegenüber der Baeyer-Caro'schen Formel des Nitrosophenols hat H. Goldschmidt¹⁾ eine andere Formel plausibel zu machen versucht, da er das Nitrosophenol als Chinonoxim betrachtet wissen will.

Roscoe und Schorlemmer haben nun auch für das Nitrosodimethylanilin in ihrem ausführlichen Lehrbuche die Chinonformel adoptirt und schreiben folgendes Bild:



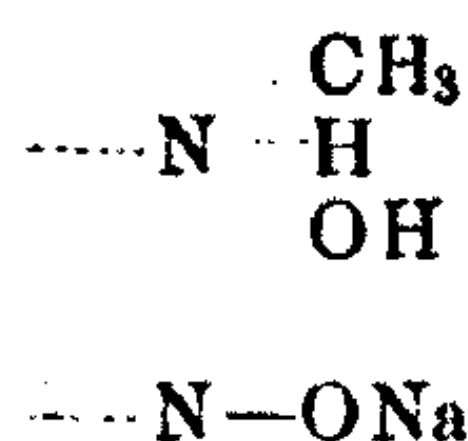
Nach der alten Chinonformel müsste man folgende Formel schreiben:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 213 und 801.

wonach diese Nitrosokörper als innere Azoxyderivate zu bezeichnen wären.¹⁾ Mit einer solchen Formel würden sich allerdings die oben beschriebenen Natriumverbindungen leichter erklären lassen, als nach der alten Constitutionsannahme.

Das Natriumnitrosomonomethylanilin wäre dann durch Addition von Natronlauge unter Lösung einer Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff entstanden zu denken:



Vielleicht hat man es jedoch bei den Nitrosobasen auch mit veränderlichen, labilen Molekülen zu thun, welche nach den neuesten Versuchen Baeyer's gar nicht so selten zu sein scheinen.

Jedenfalls müsste die Azoxyform leicht in die Nitrosoform übergehen können, da eine grosse Anzahl von Reactionen des Nitrosodimethylanilins und Nitrosophenols sich viel einfacher durch die Annahme einer Nitrosogruppe im Molekül erklären lassen.

Die Arbeiten über die Nitrosamine und Nitrosobasen werden fortgesetzt. Interessant ist namentlich das Nitrosodiphenylamin, welches mit salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung schon bei 100° Indulin bildet und mit überschüssigem Anilin erhitzt, grosse Mengen Azophenin giebt. Wir hoffen bald darüber berichten zu können.

Auch bei dieser Arbeit erfreuten wir uns der reichlichen Unterstützung des Hrn. Dr. S. Hegel, welchem wir unseren besten Dank aussprechen wollen.

Erlangen und Biebrich a. Rh.

266. A. Piutti: Antwort auf die Bemerkung des Hrn. W. Wislicenus. Ueber die Vereinigung verschiedener Ester durch Natrium.

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Auf die auf Seite 744 des letzten Hefes dieser Berichte enthaltene Bemerkung des Hrn. W. Wislicenus, welcher mir vorwirft, ich hätte seine Arbeit über den Oxalessigester nicht gekannt, kann ich nur antworten, dass meine Abhandlung über die Synthese des Trimesinsäureesters, durch Vereinigung des Ameisen- und Essigesters mittelst

¹⁾ Siehe auch V. Meyer, diese Berichte XX, 532.

Natrium, schon am 14. November 1886 der Akademie dei Lincei in Rom vorgelegt wurde. Meine Arbeit wurde daher vor jener des Hrn. Wislicenus veröffentlicht, welche in dem am 10. Januar dieses Jahres erschienenen Heft XVIII der Berichte enthalten ist.

Ich glaube daher, dass Hr. W. Wislicenus nicht berechtigt ist, dieses Arbeitsgebiet für sich allein in Anspruch zu nehmen.

Sassari, den 10. April 1887. Universitäts-Laboratorium.

267. Rachel Lloyd: Ueber die Umwandlung höherer Homologen des Benzolphenols in primäre und secundäre Amine.

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Versuche zur Ueberführung des Benzolphenols in Anilin sind wiederholt unternommen worden, aber zunächst mit keinem oder nur geringem Erfolg.

Die HH. V. Merz und W. Weith¹⁾ zeigten jedoch 1881, dass sich aus dem Benzolphenol mit Chlorzink-Ammoniak bei 280—300° nicht nur erhebliche Mengen von Anilin, sondern auch Diphenylamin erhalten lassen.

Buch²⁾ bekam später aus dem Parakresol nach demselben Verfahren wohl primäres, aber nicht mit Sicherheit secundäres Tolyamin.

Unlängst theilten V. Merz und P. Müller³⁾ mit, dass obige Metamorphose des Benzolphenols besonders gut gelinge, wenn zum Chlorzink-Ammoniak Salmiak gesetzt und die Temperatur über 300° erhöht wird.

Die drei Kresole⁴⁾ gehen unter solchen Umständen ausgiebig in die ihnen entsprechenden Mono- und Ditolyamine über und auch aus Xylenolen⁵⁾ wurden primäre und secundäre Amine erhalten.

Beinahe ebenso wirksam wie Chlorzink-Ammoniak und Salmiak erwies sich ein Gemenge von Bromzink-Ammoniak und Bromammonium.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz habe ich nach oben erwähnter Methode auch andere, noch höher moleculare Glieder der

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1298.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2637.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2901.

⁴⁾ V. Merz und Müller, diese Berichte XX, 544.

⁵⁾ Müller, diese Berichte XX, 1039.

Benzolphenolreihe in die ihnen entsprechenden primären und secundären Basen überzuführen versucht.

Ich wende mich zu den einzelnen Versuchen.

Isobutylphenol.

Reines, bei 230° siedendes Isobutylphenol (nach Liebmann dargestellt) wurde mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium im Verhältniss von 1:3:1 Gewichtstheilen unter Verschluss 40 Stunden auf 320–330° erhitzt.

Die Reaktionsmasse bestand aus einer dunkelgrünen, scheinbar amorphen oberen und einer nur undeutlich davon getrennten, hellgrünen und reichlich mit dunkleren Theilen untermischten unteren Schicht. Dazu kamen noch eine geringe Menge dunkelgrünen Oels und in vielen kleinen Tropfen Wasser.

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ziemlicher Druck und es entwich ein aromatisch riechendes, brennbares Gas.

Weiteres sechsständiges Erhitzen auf oben genannte Temperatur veränderte den Röhreninhalt nicht wesentlich.

Ich verarbeitete die Reaktionsmasse mit dem Isobutylphenol (wie später auch diejenigen mit anderen Phenolen) in der Hauptsache nach dem Verfahren, welches Merz und Müller zur Trennung und quantitativen Bestimmung des Monophenyl- und Diphenylamins, sowie des noch unveränderten Phenols aus dem Benzolphenol benutzt haben, und kann daher auf dasselbe¹⁾ verwiesen werden.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich das Isobutylphenol, wenigstens in qualitativer Beziehung, dem Benzolphenol, den Kresolen und Xylenolen durchaus analog verhält.

Phenisobutylamin. Die aus dem ätherischen Extract (siehe loc. cit.) abgeschiedene, noch rohe, primäre Base, ein hellbraunes Oel, siedete in der Hauptsache so gut wie farblos von 230–231° und konnte durch abgestufte Destillation mit constant diesem Siedepunkt erhalten werden. Ganz ebenso kocht, nach Studer²⁾ sein aus salzsaurem Anilin mit Isobutylalkohol dargestelltes Amidoisobutylbenzol. Die mit Essigsäureanhydrid bereitete Acetylverbindung meiner Base krystallisirte zudem aus warmem Alkohol wie diejenige des Amins von Studer in schönen farblosen Blättchen und hatte den gleichen Schmelzpunkt 170°.

Offenbar war also Studer's Base, nach Pahl's Untersuchung das *p*-Amidoisobutylbenzol³⁾, entstanden.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2902.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 236.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1233.

Diphenisobutylamin. Das in üblicher Weise isolirte secundäre Amin, eine dickölige braune Flüssigkeit, wurde zweimal mit überhitztem Wasserdampf destillirt und so nur noch wenig gelb gefärbt erhalten. Bei der Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre siedete eine kleine Fraction von 290—305°, die Hauptmenge jedoch von 305—315°, von welchem Temperaturpunkt an der nur noch geringe Rückstand gelbweissen Dampf auszustossen anfang und sich offenbar langsam zersetzte.

Die Analyse des Destillats von 305—315° stimmte auf die Formel des erwarteten secundärenamins $(C_4H_9 \cdot C_6H_4)_2NH = C_{20}H_{27}N$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	85.41	85.13	— pCt.
Wasserstoff	9.61	9.34	— »
Stickstoff	4.98	5.51	5.15 »

Das dickölige Diphenisobutylamin erstarrte auch bei -15° nicht. Seine gelbbraune Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbte sich mit einem Tropfen Salpetersäure rasch vorübergehend violett, dann blau und später blauschwarz.

Ein Theil des Isobutylphenols blieb bei allen Versuchen unverändert und wurde zurückgewonnen.

Nicht völlig so gute Resultate als mit dem Isobutylphenol, Bromzink-Ammoniak und Bromammonium erhielt ich beim Ersatz der letzten zwei Körper durch die entsprechenden Chlorverbindungen.

Nachfolgend mitgetheilte Versuchresultate: a) I. II. und III. sind unter Benutzung von Bromzink-Ammoniak und Bromammonium; b) I. bis III. von Chlorzink-Ammoniak und Salmiak erzielt worden.

Immer wurden 20 g Phenol mit 60 g Halogenzink-Ammoniak und 20 g Halogenammonium angewandt.

Versuchstemperatur stets 320—330°, Operationsdauer 40 Stunden.

Die Aminaubeuten sind in Procenten vom Gewicht des angewandten Isobutylphenols ausgedrückt.

Isobutylphenol	Zn Br ₂ · 2NH ₃ NH ₄ Br			Zn Cl ₂ · 2NH ₃ NH ₄ Cl		
	I. pCt.	II. pCt.	III. pCt.	I. pCt.	II. pCt.	III. pCt.
Phenisobutylamin	30	34	35	20	30	28
Diphenisobutylamin	25	20	22.5	19	20	18
Kohleartige Substanz	2	1	1.6	2	2.1	3.9
Unverändertes Phenol	38	40	36.5	45	44.5	44

Derivate des Diphenisobutylamins.

Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{26}NH \cdot HCl)_2PtCl_4$. Wird zu dem in salzsäurehaltigem Alkohol gelösten secundären Amin eine gleichfalls alkoholische Platinchloridlösung gesetzt, so entsteht eine ölige Ausscheidung, dann aus dieser nach und nach eine feste körnige, gelbbraune Masse.

Die Masse war in Wasser nur wenig, dagegen in kochendem Alkohol reichlich löslich und schoss daraus in goldgelben Nadeln an, welche durch weiteres Umkrystallisiren gereinigt wurden.

Untersucht bei 110° getrocknetes Doppelsalz.

	Berechnet	Gefunden	
für $(C_{20}H_{26}NH \cdot HCl)_2PtCl_4$			
Platin	20.01	20.30	20.14 pCt.

Acetyldiphenisobutylamin, $(C_4H_9 \cdot C_6H_4)_2N \cdot C_2H_3O = C_{22}H_{29}NO$. Diphenisobutylamin und überschüssiges Essigsäureanhydrid wurden längere Zeit auf 130° erhitzt, hierauf das gebildete dunkle Product mit Sodalösung behandelt, der grauweiße Rückstand gut gewaschen, getrocknet und aus etwas Alkohol haltigem warmem Benzol aus- und umkrystallisirt.

Ich erhielt weiße, glänzende Krystallblättchen vom constanten Schmelzpunkt 75° . Sie lösten sich kaum in Wasser, reichlich in Alkohol und Benzol. Durch warme Natroulauge wird die Acetylverbindung nicht zersetzt.

Analysenergebniss:

	Berechnet für $C_{22}H_{29}NO$	Gefunden
Kohlenstoff	81.73	81.39 pCt.
Wasserstoff	8.98	9.14 „

Isamyphenol.

Die nach Liebmann bereitete reine Verbindung (Siedepunkt 249°) ist mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium in demselben Verhältniss wie früher das Isobutylphenol vermischt und gleich lang, aber etwas höher, auf $330-340^{\circ}$, erhitzt worden.

Die Reaktionsmasse hatte ungefähr dasselbe Aussehen. Druck beim Oeffnen der Röhren gering. Es entwich ein brennbares, widerwärtig riechendes Gas.

Ich verarbeitete die Reaktionsmasse wie diejenige mit dem Isobutylphenol.

Phenisamylamin. Das rohe Amin destillirte in der Hauptsache von $259-262^{\circ}$ und war bei 266° bis an etwas kohleartige Substanz alles übergegangen.

Analyse des von 259—262° aufgefangenen Amins:

	Berechnet für $C_{11}H_{17}N$	Gefunden
Kohlenstoff	80.98	80.50 pCt.
Wasserstoff	10.43	10.16 »

Vermuthlich ist diese Verbindung identisch mit dem von Calm¹⁾ aus Chlorzink-Anilin und Gährungsamylalkohol dargestellten Amidoamylbenzol, dessen Siedetemperatur zu 256—258° angegeben wird.

Diphenisamylamin, $(C_5H_{11} \cdot C_6H_4)_2NH = C_{22}H_{31}N$. Bei ihrer Destillation siedete die rohe, dunkelbraune, dickölige Base von 301—325°. Sie ist durch zweimaliges Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf nahezu farblos erhalten worden und kochte nun in einer Wasserstoffatmosphäre bei 319—321°. — Analysenergebniss:

	Berechnet für $C_{22}H_{31}N$	Gefunden
Kohlenstoff	85.44	85.45 pCt.
Wasserstoff	10.03	10.32 »
Stickstoff	4.53	4.73 »

Das nach der Destillation kaum gefärbte ölige Amin dunkelt bald an der Luft. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön goldgelber Farbe, welche durch Salpetersäure oder Nitrite ins Lichtviolette, dann Dunkelblaue umschlägt.

Qualitativ gleiche Resultate, wie soeben mitgetheilt, wurden beim Erhitzen des Isamylphenols auch mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak erhalten. Mischungsverhältniss, Versuchstemperatur und Operationsdauer nicht geändert.

Ausbeutenergebnisse:

Isamylphenol	$ZnBr_2 \cdot 2NH_3$ NH_4Br			$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ NH_4Cl		
	I. pCt.	II. pCt.	III. pCt.	I. pCt.	II. pCt.	III. pCt.
Phenisamylamin	35	38	31	25	35	33.2
Diphenisamylamin	21	20	25	17.4	19.1	18
Kohleartige Substanz	1	0.5	0.8	3	2.8	4
Unverändertes Phenol	36	37	35.7	40	32	39.3

Derivate des Phenisamylamins.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Wurde mit Platinchlorid aus der salzsauren Lösung der Base als gelber, scheinbar amorpher Niederschlag erhalten, welcher sich nur wenig in warmem Wasser, reichlich in warmem Weingeist löste und aus einer Mischung beider in schön goldgelben Nadeln krystallisirte.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1644.

Bei 100—110° getrocknetes Platindoppelsalz:

Berechnet	Gefunden
für $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$	
Platin 26.41	26.33 pCt.

Benzoylphenisamylamin, $(C_5H_{11}.C_6H_4)HNC_7H_5O$. Chlorbenzoyl wirkt auf das Phenisamylamin ohne Weiteres lebhaft ein; zuletzt wurde noch erwärmt. Das krystallinische Product ist vom überschüssigen Säurechlorid mit Sodalösung befreit, dann aus kochendem Weingeist umkrystallisirt worden. Ich erhielt so weisse, perlmutterglänzende Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 148.5°.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{15}H_{21}NO$	Gefunden
Kohlenstoff 80.89	80.76 pCt.
Wasserstoff 7.87	7.83 »

Calm fand den Schmelzpunkt des Benzoylderivats seines Amidoamylbenzols nur wenig scharf, bei 146—149°.

Derivate des Diphenisamylamins.

Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{30}NH.HCl)_2PtCl_4$. Die in Aether gelöste secundäre Base ist mit Chlorwasserstoff behandelt, der Aether verjagt, das zurückgebliebene ölige Salz in Alkohol aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt worden. Beim Eindunsten der Lösung schied sich eine schwach krystallinische, dunkelgoldgelbe, auch in warmem Alkohol nur wenig lösliche Substanz aus, welche mit Alkohol, dann Wasser gewaschen und zuletzt bei 100—110° getrocknet wurde.

Berechnet	Gefunden
für $(C_{22}H_{30}NH.HCl)_2PtCl_4$	
Platin 18.92	18.41 18.76 pCt.

Acetyldiphenisamylamin, $(C_5H_{11}.C_6H_4)_2NC_2H_3O$. Wurde durch Erhitzen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid dargestellt, dann mit Wasser und Sodalösung behandelt. Die rückständige, grauweisse Masse krystallisirte aus heissem Benzol in weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 81° schmelzen, sich in warmem Benzol und Chloroform und auch in kochendem, absolutem Alkohol leicht lösen.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{24}H_{33}NO$	Gefunden
Kohlenstoff 82.05	81.89 pCt.
Wasserstoff 9.40	9.65 »

Thymol.

Das benutzte reine Thymol (Kochpunkt 230°) ist mit seinem dreifachen resp. gleichen Gewicht Bromzink-Ammoniak und Bromammonium 40 Stunden auf 350—360° erhitzt worden. Druck in den

Einschmelzröhren sehr gering. Sie umschlossen eine zweischichtige, unten hellere, aber von dunklem Oel durchsetzte, oben dunkle, jedoch mit lichtern, krystallinischen Theilen vermischte Masse.

Aehnlicher Beschaffenheit war das bei der Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak und Salmiak auf Thymol erhaltene Product. Verarbeitung nach früheren Angaben.

Thymylamin, $C_{10}H_{13}.NH_2$. Das rohe, ölige, nur wenig gefärbte Amin wurde durch zweimalige abgestufte Destillation farblos und vom constanten Siedepunkt 230° erhalten.

Offenbar musste die aus dem Thymol hervorgegangene Base mit dem Cymylamin identisch sein, welches O. Widman¹⁾ aus dem Cuminol als Ausgangsmaterial erhalten und ins Thymol übergeführt hat.

Dithymylamin, $(C_{10}H_{13})_2NH$. Die rohe, dunkle secundäre Base wurde wiederholt mit überhitztem Wasserdampf, dann für sich im Wasserstoffstrom destillirt, wobei die Hauptmenge von $340-345^\circ$ überging.

Das so erhaltene Dithymylamin bildete ein nahezu farbloses und sehr angenehm aromatisch riechendes Oel, welches in einer Eis-Kochsalzmischung nicht erstarrte. Concentrirte Schwefelsäure wirkte leicht lösend. Die gelbbraune, schwach rothstichige und etwas fluorescirende Lösung färbte sich mit Nitriten grünblau, mit Salpetersäure sofort dunkelblau.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{20}H_{27}N$	Gefunden
Kohlenstoff	85.41	85.82 pCt.
Wasserstoff	9.61	9.33 »
Stickstoff	4.98	5.17 »

Ausbeutenergebnisse.

Thymol	$ZnBr_2.2NH_3$ NH_4Br			$ZnCl_2.2NH_3$ NH_4Cl		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
Thymylamin	25	21.5	29	23	24	22.6
Dithymylamin	24	30	28.5	20	25	20.5
Kohleartige Substanz . . .	1	0.5	0.9	2	1.9	2.3
Unverändertes Thymol . . .	45	40	89	48	46	44.3

¹⁾ Diese Berichte XV, 166.

Derivate des Thymylamins.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Vermischt man die Lösung der Base in Alkohol mit nicht zu viel Salzsäure und dann mit alkoholischen Platinchlorid, so bilden sich rasch gelbe Nadeln; sie sind aus warmem Alkohol umkrystallisirt worden. Kochendes Wasser schied aus den Krystallen Base ab.

Platingehalt des bei 100—110° getrockneten Doppelsalzes:

Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$	
Platin 27.48	27.41 27.42 pCt.

Acetylthymylamin, $(C_{10}H_{13}.H)NC_2H_3O$. Bereitet aus dem Thymylamin mit Essigsäureanhydrid. Die Acetylverbindung krystallisirte aus Alkohol in seidenartig glänzenden, weissen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 112.5°. Nach Widman schmilzt sein Acetymidin bei 112°.

Derivate des Dithymylamins.

Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{26}NH.HCl)_2PtCl_4$. Zur ätherischen Lösung des secundären Amins wurden Salzsäure und alkoholisches Platinchlorid gesetzt. Die eindunstende Flüssigkeit schied ein dickes, gelblichbraunes Oel aus, welches, weil in kaltem Alkohol nicht löslich, vollständig damit abgewaschen und dann getrocknet wurde, schliesslich bei 100°.

Berechnet	Gefunden
$C_{20}H_{26}NH.HCl)_2PtCl_4$	
Platin 20.01	19.88 pCt.

Acetyldithymylamin, $(C_{10}H_{13})_2NC_2H_3O$. Bildete sich glatt bei einstündigem Erhitzen der berechneten Menge Base und Essigsäureanhydrid auf circa 130°. Das gelblichweisse, feste Reactionsproduct krystallisirte aus heissem Alkohol in weissen Blättchen vom bleibenden Schmelzpunkt 78°. Dieselben lösten sich leicht in warmem Benzol und Petroläther, spärlich in Alkohol.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{22}H_{29}NO$	Gefunden
Kohlenstoff 81.73	81.43 pCt.
Wasserstoff 8.98	9.15 >

Carvacrol.

Behufs Ueberführung des Carvacrols (gleichmässig bei 236° siedendes Präparat) in Amine, mittelst Bromzink-Ammoniak und Bromammonium, wurde genau so wie mit dem isomeren Thymol verfahren.

Die untern dichtern Theile des Rohrinhalts waren licht gelbbraun, die obern, mehr körnigen Partien ziemlich dunkel gefärbt,

aber von viel schwachgelbem Oel durchsetzt. Auch viel Wasser entstand. Druck war so zu sagen null.

Dagegen trat bei den entsprechenden Versuchen mit Carvacrol, Chlorzink-Ammoniak und Salmiak ziemlich reichlich ein aromatisch riechendes, brennbares Gas auf. Dessgleichen entstand hier auch mehr kohleartige Substanz. Trennung der Amine wie bisher.

Carvacrylamin, $C_{10}H_{13} \cdot NH_2$. Wurde noch roh als gelblich-braunes Oel erhalten. Dasselbe siedete bis an wenig Rückstand von $240-245^\circ$ und bei wiederholter Destillation in der Hauptsache von $241-242^\circ$.

Das frisch destillierte primäre Amin bildet ein nicht gerade angenehm riechendes, so gut wie farbloses, öliges Liquidum, welches sich aber beim Aufbewahren bald gelb und schliesslich braun färbt. Bei -16° erstarrte es zu einer nicht deutlich krystallinischen Masse.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{10}H_{13}N$	Gefunden
Kohlenstoff	80.54	81.03 pCt.
Wasserstoff	10.06	10.02 »

Dicarvacrylamin, $(C_{10}H_{13})_2NH$. Die rohe, dunkle, ölige Base ist mit überhitztem Wasserdampf und dann im Vacuum destilliert worden. Sie siedete nun der Hauptmenge nach von $344-348^\circ$.

Das Dicarvacrylamin bildet ein nahezu farbloses, ungemein wohlriechendes Oel, erstarrt noch nicht bei -18° , löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol. Seine goldgelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch zugesetztes Nitrit oder Nitrat grünblau, dann blau gefärbt.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{20}H_{27}N$	Gefunden
Kohlenstoff	85.41	85.45 pCt.
Wasserstoff	9.61	9.68 »
Stickstoff	4.98	4.90 »

Ausbeutenergebnisse.

Carvacrol	$ZnBr_2 \cdot 2NH_3$ NH_4Br			$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ NH_4Cl		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Carvacrylamin	30	35	36	28	27	25.6 pCt.
Dicarvacrylamin	40	38	39	32.1	29.6	27.4 »
Kohleartige Substanz	0.5	0.9	1	3	4.1	4.5 »
Unverändertes Phenol	24.2	20	20.3	32	34.3	40.2 »

Derivate des Carvacrylamins.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{13}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Versetzt man die salzsaure Lösung desamins mit Platinchlorid, so bildet sich ein gelber, nadelig-krystallinischer Niederschlag, welcher aus warmem Alkohol in schönen, zu Büscheln gestellten Prismen krystallisierte. Diese Verbindung ist in heissem Wasser nur wenig, in heissem Alkohol oder Benzol leicht löslich.

Analysirt bei $100-110^\circ$ getrocknetes Präparat.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{13} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Platin	27.48	27.55 pCt.

Acetylcavacrylam, $(C_{10}H_{13} \cdot H)NC_2H_3O$. Carvacrylam und Essigsäureanhydrid (gleichmolec. Mengen) reagiren sofort unter Braunfärbung; zur Sicherheit ist schliesslich erwärmt worden. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze zu einer weissen Masse.

Ich erhielt durch Krystallisation dieser aus warmem verdünntem Weingeist glänzende, weisse Tafeln. Schmelzpunkt constant 115° . Die Acetylverbindung löst sich nur spärlich in heissem Wasser, reichlicher in Aether und besonders in Benzol und leicht in warmem Alkohol.

Benzoylcavacrylam, $(C_{10}H_{13} \cdot H)NC_7H_5O$. Benzoylchlorid entwickelt mit dem primären Amin sofort lebhaft Chlorwasserstoff. Beim schliesslichen Erwärmen wiederholte sich diese Reaction.

Die erhaltene krystallinische, nur schwach gelbliche Masse ist von überschüssigem Säurechlorid wie üblich befreit und dann in kochendem Benzol gelöst worden, aus dem sie in flachen, glänzenden Rhomben oder federartigen Bildungen anschoss. Constanter Schmelzpunkt der Krystalle 102° . Sie sind in Aether und Benzol reichlich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem aber nur wenig und in Wasser gar nicht löslich.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{17}H_{19}NO$	Gefunden
Kohlenstoff	80.63	80.58 pCt.
Wasserstoff	7.51	7.63

Derivate des Dicarvacrylamins.

Salzsaures Salz, $C_{20}H_{26}NH \cdot HCl$. Leitet man in eine benzolische Lösung des secundären Amins Chlorwasserstoff, so bildet sich ein weisser, körnig krystallinischer Niederschlag, welcher mit etwas Benzol abgewaschen, im Exsiccator über Paraffin und für die Analyse zudem bei 100° getrocknet wurde.

Ber. für $C_{10}H_{17}N \cdot HCl$	Gefunden
Chlor 11.18	11.15 pCt.

Die Salzsäureverbindung ist wenig beständig. Sie zersetzt sich mit überschüssigem Wasser, unter Ausscheidung von Base, in ihre Bestandtheile.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{17}NH \cdot HCl)_2PtCl_4$. Dasselbe wurde nach gleichem Verfahren wie das correspondirende Doppelsalz des Dithymylamins dargestellt. Doch ist es im Gegensatz zu diesem unverkennbar krystallinisch, zeigt übrigens goldgelbe Farbe und löst sich kaum in kaltem Weingeist.

Untersucht bei 100° getrocknetes Salz:

Berechnet für $(C_{10}H_{17}NH \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Platin 20.01	19.93 pCt.

Acetyldicarvacrylamiu, $(C_{10}H_{13})_2NC_2H_3O$. Dargestellt wie die Acetylverbindung des Dithymylamins. Das Acetyldicarvacrylamiu krystallisirt aus warmem Benzol in glänzenden weissen Schuppen. Schmelzpunkt 78° . Sie lösen sich nur spärlich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in den warmen Flüssigkeiten.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{22}H_{29}NO$	Gefunden
Kohlenstoff 81.73	81.38 pCt.
Wasserstoff 8.98	9.12 „

Zusammenfassung.

Das Isobutylphenol, Isamylphenol, Thymol und Carvacrol gehen bei anhaltendem Erhitzen mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium oder mit den entsprechenden Chlorverbindungen auf 320 bis 350° in die correspondirenden primären und secundären Amine über. Nebenbei entsteht etwas kohleartige Substanz.

Am Erfreulichsten war die Ausbeute an Aminen beim Carvacrol; sie betrug hier bis über 70 pCt. vom Gewicht des Oxykörpers, während sie bei den drei andern Phenolen zwischen etwa 45 und 60 pCt schwankte.

Die höheren Homologen des Benzolphenols wechselwirken also mit den Halogenzink-Ammoniak und Ammoniumhalogenüren noch in ähnlicher Weise wie dieser Oxykörper selbst und die Kresole, aber im Grossen und Ganzen scheinen sie doch weniger reactionsfähig zu sein.

Mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium wurden übrigens unverkennbar bessere Resultate erzielt, als mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

Unter den dargestellten primären Aminen ist das Carvacrylamin, $C_{10}H_{13} \cdot NH_2$, soweit mir bekannt, noch nicht beschrieben worden.

Dasselbe bildete, frisch destilliert, ein beinahe farbloses Oel, welches in einer Kältemischung unschwer erstarrte und der Hauptmenge nach bei $241 - 242^\circ$ siedete.

Seine Derivate scheinen durchweg gut zu krystallisiren. Bereitet wurden das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{13} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, die Acetyl- und Benzoylverbindung,



Die secundären Basen, nämlich das Diphenisobutylamin, $(C_4H_9 \cdot C_6H_4)_2NH$, Diphenisamylamin, $(C_5H_{11} \cdot C_6H_4)_2NH$, sowie das Dithymyl- und Dicarvacrylamin, je $(C_3H_7 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3)_2NH$, bilden insgesamt ölige Flüssigkeiten, welche oberhalb 300° sieden, soeben destilliert, beinahe farblos sind, aber sich beim Aufbewahren zunehmend färben. Sehr angenehm riechen die Dicarvacryl- und Dithymylbase.

Ich habe, behufs weiterer Charakterisirung der secundären Amine, ihre Platindoppelsalze und zudem die Acetyl- oder Benzoylderivate dargestellt. Bis an das ölige Chlorplatinat des Dithymylamins liessen sich alle diese Verbindungen krystallinisch erhalten.

Zum Schluss bleibe nicht unerwähnt, dass Versuche zur Darstellung der Pikrate des Diphenisamylamins und Dithymylamins schön krystallisirte Substanz geliefert haben, in deren Mutterlauge aber noch viel freie Base vorkam. Die Analyse der Krystalle stimmte wenigstens angenähert auf Pikrinsäure, aber sie besaßen durchaus andere Eigenschaften, so war der Säurecharakter verschwunden.

Ich beabsichtige, diese auffallenden Verhältnisse näher zu untersuchen und hoffe, darüber später berichten zu können.

Universität Zürich. Laboratorium des Prof. H. Merz.

268. Th. Zincke: Untersuchungen über β -Naphthochinon. II.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 28. April.)

Ueberführung von Dichlor- β -naphthochinon in Indonaphthen-derivate von Th. Zincke und C. Frölich.

Wie der Eine von uns in diesen Berichten (XIX, 2493) mitgetheilt hat, wird das Dichlor- β -naphthochinon von Alkali glatt in eine Säure $C_{10}H_6Cl_2O_3$ übergeführt, für welche wir als wahr-

scheinlichste Formel: C_6H_4 $\begin{matrix} \text{C} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \\ \text{CCl} \\ \text{CCl} \end{matrix}$ hingestellt haben.

Die weitere Untersuchung hat unsere Vermuthung durchaus bestätigt, es kann keinem Zweifel unterliegen, dass der Säure die obige Constitutionsformel zukommt; sie erscheint dann als das Dichlorderivat

der Phenylenacetylglycolsäure:
$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_2 \end{array}$$
, welche

ihrerseits vollständig der Diphenylenglycolsäure
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 entspricht.

Abgesehen von der schon früher erwähnten Bildung der Acetylverbindung ist es namentlich das Verhalten der Säure bei der Oxydation, welches dieselbe als ein Analogon der Diphenylenglycolsäure hinstellt; wie diese Säure bei der Oxydation unter Austritt von Kohlensäure und Wasserstoff (als Wasser) in Diphenyl-

keton
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CO}$$
 übergeht, so giebt jene in derselben Weise ein

gechlortes Phenylenacetylenketon
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{Cl}_2 \end{array} \text{CO}.$$

Der Vorgang bei der Bildung der Säure aus Dichlor- β -naphthochinon kann demnach mit den bekannten Umsetzungen des Benzils, Phenanthrenchinons, Chrysochinons und anderer als Diketone anzusehender Verbindungen verglichen werden und stellt sich in Folge dessen jenes Chlorderivat¹⁾ selbst als ein Diketon dar.

Ein besonderes Interesse gewinnt dieser Vorgang dadurch, dass er sich innerhalb eines Naphthalinringes, also in einem Benzolring abspielt, wobei der sogenannte sechsgliedrige Ring in einen fünfgliedrigen übergeführt wird. Dasselbe findet übrigens auch bei der Bildung der Diphenylenglycolsäure statt, nur tritt es bei der gewöhnlichen Schreibweise der Formeln nicht hervor.²⁾

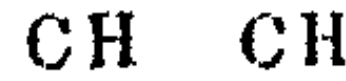
¹⁾ Aus dem β -Naphthochinon habe ich bis jetzt keine charakteristischen Verbindungen erhalten können, was, wie ich glaube, auf der Veränderlichkeit der zuerst entstehenden Glycolsäure beruht; durch rasch verlaufende Oxydation entsteht wahrscheinlich ein Keton, welches sich weiter verwandelt und schliesslich zu amorphen unerquicklichen Producten führt. Ich setze übrigens die Versuche fort, da die Misserfolge vielleicht nur an dem Nichttreffen der richtigen Bedingungen liegen. Th. Zincke.

²⁾ Ganz analog dürfte sich ohne Zweifel ein Derivat des Benzols verhalten, welches 2 Carbonylgruppen in der Orthostellung enthält; unter dem Einfluss von Alkali wird es eine Oxysäure geben, in welcher Hydroxyl und Carboxyl an einen fünfgliedrigen Ring gebunden sind. Entfernt man

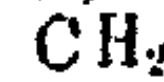
Das Phenylendichloracetylenketon zeigt in ausgesprochener Weise die Eigenschaften und das Verhalten eines Chinons; es besitzt den charakterischen Geruch der Chinone, ist mit Wasser- und Alkoholdämpfen leicht flüchtig und tauscht mit Leichtigkeit ein Chloratom gegen Aminreste aus, wobei intensiv gefärbte Verbindungen: $C_6H_4C_3OCINR_2$ entstehen, welche durchaus den Aminderivaten der Chinone gleichen; der Aminrest kann durch Säure oder Alkali eliminiert und durch Hydroxyl ersetzt werden.

Mit Hydroxylamin entsteht ein beständiges Oxim, während mit Phenylhydrazin, welches energisch einwirkt, bis jetzt nur wenig charakteristische Substanzen erhalten wurden, was vielleicht

durch Oxydation $COOH$ und führt $C.OH$ in CO über, so wird ein



Keton entstehen, welches sich von dem Kohlenwasserstoff $CH \quad C$ ableitet



und wohl auch durch Reduction in diesen verwandelt werden kann. Der Kohlenwasserstoff seinerseits steht zum Pyrrol in derselben Beziehung, wie das Benzol zum Pyridin.

Ich bemühe mich nun schon seit längerer Zeit, ein *o*-Diketon resp. ein *o*-Chinon des Benzols darzustellen: anfangs vom Brenzcatechin und Pyrogallol, dann vom *o*-Amidophenol ausgehend. Grossen Erfolg haben diese Versuche noch nicht gehabt, doch hoffe ich, dass es wenigstens gelingen wird, Halogenderivate eines derartigen *o*-Chinons, wenn vielleicht auch nicht ganz einfache, darzustellen. Es liegt übrigens schon ein hierher gehöriges Beispiel aus der Benzolreihe vor, nämlich der von Nietzki und Benckiser untersuchte Uebergang der Rhodizonsäure in Krokonsäure. Die genannten Forscher geben bei der Mittheilung ihrer schönen Untersuchungen keine Erklärung für denselben und halten die Reaction augenscheinlich für eine ziemlich isolirt stehende. Meiner Meinung nach schliesst sie sich direct an die oben erörterte an und verläuft in zwei Phasen in folgender Weise: Die Rhodizonsäure ist nach Nietzki und Benckiser $CO.C.OH.CO$ $\begin{array}{c} | \quad | \\ CO.C.OH.CO \end{array}$, also ein *o*-Diketon oder *o*-Chinon, beim Lösen in

Alkali entsteht daraus zunächst die Oxysäure $CO.C.OH$ $\begin{array}{c} OH \\ | \\ CO.C.OH \end{array}$ $C.CO_2H$, $CO.C.OH$

welche durch Oxydation in das Keton $CO.C.OH$ $\begin{array}{c} | \\ CO.C.OH \end{array}$ CO , d. i. Krokonsäure übergeht.

Wahrscheinlich ist die Oxysäure gar nicht so unbeständig und wird sich bei genügender Vorsicht aus der alkalischen Lösung der Rhodizonsäure abscheiden lassen.

Th. Zincke.

seinen Grund darin hat, dass ausser dem Sauerstoffatom auch ein Chloratom in Reaction tritt.

Die Chinonnatur kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass das eine Chloratom die Funktionen eines Chinonsauerstoffs auszuüben vermag; in der That reagiren die beiden Chloratome sehr verschieden, während das eine leicht austauschbar ist, ist das zweite sehr fest gebunden, so kann z. B. die aus den Aminderivaten entstehende Verbindung $C_6H_4C_3Cl.OH$ mit Alkali geschmolzen werden, ohne dass Chlor austritt.

Welches der beiden Chloratome leicht austauschbar ist, entzieht sich der Beurtheilung; wir nehmen vorläufig an, dass es das dem Kohlenoxyd zunächst stehende ist.

Die Amine können dann durch die Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} CO \\ \diagdown \\ CNHR' \\ \diagup \\ CCl \end{array}$

das Hydroxylderivat durch $C_6H_4 \begin{array}{l} CO \\ \diagdown \\ C.OH \\ \diagup \\ CCl \end{array}$ ausgedrückt werden;

es ist aber auch möglich, dass ähnlich wie beim β -Naphtochinon eine Verschiebung des Wasserstoffatoms eintritt und die Amine durch

die Formel: $C_6H_4 \begin{array}{l} C.OH \\ \diagdown \\ C=NR' \\ \diagup \\ CCl \end{array}$ das Hydroxylderivat durch

$C_6H_4 \begin{array}{l} C.OH \\ \diagdown \\ N=NR' \\ \diagup \\ CCl \\ CO \end{array}$ ausgedrückt werden muss; auch an eine Formel:

$C_6H_4 \begin{array}{l} CO \\ \diagdown \\ CHCl \end{array}$ kann man denken (vergl. unten).

Das Hydroxylderivat verdient besonderes Interesse, weil es wahrscheinlich gelingen wird, dasselbe in die Verbindung $C_6H_4 \begin{array}{l} CO \\ \diagdown \\ CO \end{array}$

überzuführen, welche bis zu einem gewissen Grade der Leukonsäure entsprechen würde.

Wegen der grossen Beständigkeit des Chlorderivates kommt man vielleicht bei Anwendung des ebenfalls leicht zugänglichen Bromderivates¹⁾ bequemer zum Ziel, worüber Versuche entscheiden sollen.

¹⁾ Ausser aus *o*-Amidonaphтол lässt sich das Phenylendibromacetylenketon, wie W. Roser gefunden hat, auch aus Phenylbibromacrylsäure darstellen (vergl. d. folg. Abhdlg.).

Alle hier erwähnten Derivate können, wie ohne Weiteres ersichtlich ist, von dem Kohlenwasserstoff C_6H_4 $\begin{array}{c} CH_2 \\ CH \\ CH \end{array}$ — dem Indonaphthen

von Baeyer und Perkin¹⁾ — abgeleitet und demgemäss bezeichnet werden; die Säure z. B. als Indonaphthenoxycarbonsäure, das Keton als Dichlorindonaphthenketon).

Dargestellt ist das Indonaphthen noch nicht, wir kennen nur einige von Baeyer und Perkin erhaltene Derivate der Hydroverbindung desselben und die von uns aus dem β -Naphtochinon dargestellten Verbindungen dürften wohl die ersten wirklichen Indonaphthenabkömmlinge sein. Von dem gechlorten Keton ausgehend, wird es hoffentlich gelingen, durch Reduction zu dem Indonaphthen selbst zu gelangen und die Oxysäure wird sich wahrscheinlich in das Indo-

naphtenketon C_6H_4 $\begin{array}{c} CO \\ CH \\ CH \end{array}$ überführen lassen.

Phenylendichloracetylenketon, C_6H_4 $\begin{array}{c} CO \\ CCl \\ CCl \end{array}$.

Diese schöne Verbindung entsteht, wenn die erwähnte Oxysäure in verdünnter, essigsaurer oder auch wässriger Lösung mit überschüssiger Chromsäure versetzt wird. Unter Entwicklung von Kohlensäure scheidet sie sich in kleinen, gelben Nadelchen aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure gereinigt. Prächtig goldgelbe, glänzende, lange, bei 89—90° schmelzende Nadeln, mit Wasser- und Alkoholdämpfen leicht flüchtig, von eigenthümlichem, an Chinon erinnernden Geruch.

Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid bleibt das Keton unverändert, in alkoholischer oder essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür erwärmt, tritt keine Reduction ein.

In essigsaurer Lösung nimmt das Keton leicht Chlor oder Brom auf und es entstehen farblose, sehr schön krystallisirende Verbindungen. Untersucht sind dieselben noch nicht genauer, doch dürfte wohl ein durch Lösen der doppelten Bindung entstandenes Additionsproduct vorliegen und kein Substitutionsproduct.

Bemerkenswerth ist, dass diese Derivate den Chinoncharakter, welcher das Dichlorketon auszeichnet, verloren haben²⁾. Mit Anilin

¹⁾ Diese Berichte XVII, 122.

²⁾ Ganz ähnlich ist es mit einem Trichlorid, welches aus dem β -Naphtochinon, und einem Tetrachlorid, welches aus dem *o*-Amidonaphto erhalten wurde.

geben sie keine gefärbte Verbindung, von Alkali werden sie in der Kälte kaum, in der Wärme langsam gelöst und die Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure glänzende, flache Nadeln einer neuen Verbindung aus, welche möglicherweise durch Spaltung des fünfgliedrigen Ringes entstanden ist.

Das Phenylendichloracetylenketon reagiert, wie schon hervorgehoben wurde, sehr leicht mit Hydroxylamin und mit Aminen; namentlich die letzteren geben charakteristische Verbindungen und haben wir das Mono- und Dimethylaminderivat und das Anilid dargestellt und untersucht, ferner auch das aus diesen entstehende Spaltungsproduct.

Hydroxylaminderivat, $C_6H_5 \begin{matrix} C.NOH \\ CCl \end{matrix} CCl$, bildet sich rasch,

wenn das Dichlorketon in wässrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt wird.

Lange, hellgelbe bei 120° schmelzende Nadeln, in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen leicht löslich. Von Alkali wird die Verbindung, ohne verändert zu werden, gelöst.

Methylaminderivat, $C_6H_5.C_2Cl.O.NHCH_3$.

Zur Darstellung übergießt man das Dichlorketon mit kaltem Alkohol und setzt Methylamin zu, es tritt sofort Rothfärbung ein und das Keton geht in Lösung. Beim Stehen scheidet sich das Methylaminderivat in langen, dunkelrothen Nadeln ab, welche bei 195° schmelzen und aus heissem Alkohol oder Eisessig leicht umkrystallisirt werden können; in Benzol ist es schwer löslich.

Es zeigt kaum basische Eigenschaften, wenigstens konnte kein Platindoppelsalz erhalten werden, Salzsäure führt es rasch in das schon oben erwähnte Oxyderivat über, indem der Aminrest durch Hydroxyl ersetzt wird. Ganz in derselben Weise wirkt Alkali beim Erwärmen, in der Kälte tritt keine Reaction, auch keine Lösung ein.

Dimethylaminderivat, $C_6H_5.C_2Cl.O.N(CH_3)_2$.

Bildet sich in derselben Weise wie die vorige Verbindung; sie ist tiefroth gefärbt und tritt beim Krystallisiren aus Alkohol in zwei Formen auf, zunächst in langen Nadeln, welche sich dann beim Stehen in dicke, fast quadratische Tafeln verwandeln; der Schmelzpunkt beider Formen liegt bei 140° .

Die Verbindung zeigt schwach basische Eigenschaften, sie löst sich farblos in mässig verdünnter Salzsäure und diese Lösung giebt mit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(B_1HCl)_2PtCl_4$; bleibt die salzsaure Lösung

auch nur kurze Zeit stehen, so scheidet sich sofort das weisse Oxyderivat aus; fast ebenso rasch entsteht es durch Alkali.

Anilinderivat, $C_6H_4 \cdot C_3Cl \cdot O \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Lässt sich in alkoholischer oder essigsaurer Lösung darstellen, und ist schwerer löslich als die Methylaminderivate. Es schmilzt bei $203-204^\circ$ und bildet intensiv rothe, feine Nadeln.

In kaltem verdünnten Alkali ist es unlöslich, beim Erwärmen tritt mit rother Farbe Lösung ein, auf Zusatz von Säuren fällt die Anilinverbindung unverändert aus. Bei längerem Kochen mit Alkali spaltet sich Anilin ab, und die rothe Lösung enthält das Alkalisalz der weissen Oxyverbindung. Leichter tritt diese Zersetzung beim Kochen in alkoholisch-wässriger Lösung mit Salzsäure ein.

Phenylchloroxyacetylenketon, $C_6H_4C_3Cl \cdot O \cdot OH$.

Die Aminderivate des Dichlorketons werden beim Behandeln mit Säure oder Alkali zersetzt; das Amin wird regenerirt und Hydroxyl tritt an die Stelle.

Zur Darstellung eignet sich am besten die Methylaminverbindung, welche man mit etwas Alkohol und genügend Salzsäure kurze Zeit erhitzt und dann Wasser zusetzt. Die neue Verbindung scheidet sich in glänzenden, breiten Blättchen aus, und wird aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure oder aus Benzin umkrystallisirt. Aus dem ersteren Lösungsmittel krystallisirt sie in weissen, atlasglänzenden breiten Blättchen, aus letzterem in compacten kleinen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 114° .

Beim Umkrystallisiren ist Vorsicht geboten, da leicht Uebergang in eine bedeutend höher schmelzende Verbindung, welche nicht mehr in Alkali löslich ist, eintritt; am raschesten wie es scheint, bei Anwendung von Essigsäure als Lösungsmittel.

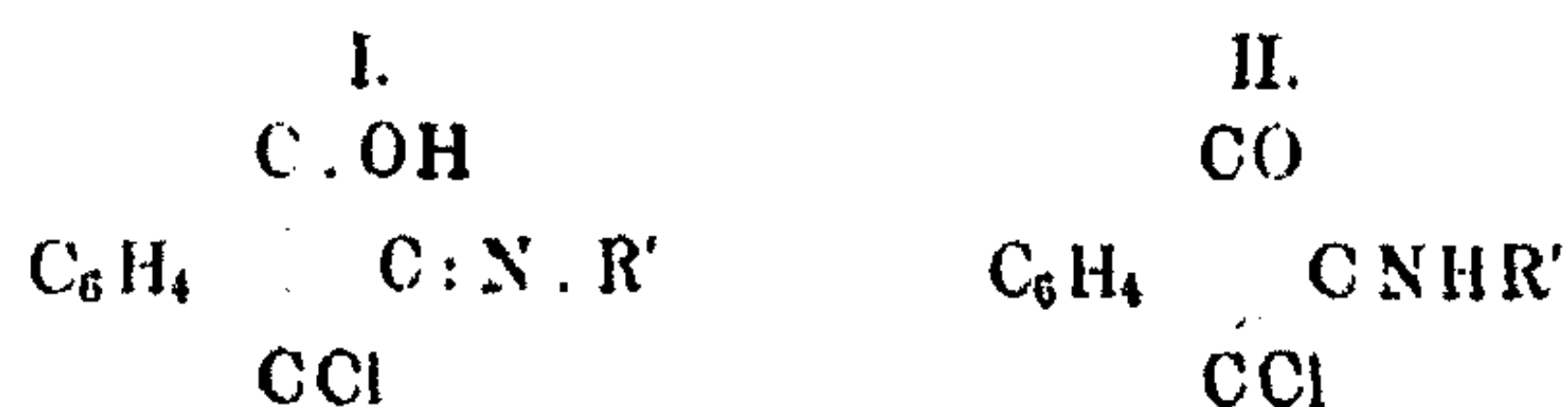
Die bei 114° schmelzende Verbindung löst sich mit rother Farbe in Alkalien, Ammoniak, Baryt und wird durch Säuren wieder ausgefällt.

In essigsaurer oder alkoholischer Lösung mit Anilin erwärmt, entsteht das oben beschriebene Anilinderivat, woraus der Zusammenhang beider Verbindungen klar zu ersehen ist; der Aminrest und die Hydroxylgruppe stehen an derselben Stelle.

Verschiedene Versuche, das Chlor durch Hydroxyl zu ersetzen, haben bis jetzt keinen Erfolg gehabt; dasselbe ist so fest gebunden, dass es z. B. durch Schmelzen mit Kalihydrat nicht eliminirt werden kann. Reductionsmittel scheinen dagegen einzuwirken, doch ist diese Reaction noch nicht eingehend studirt worden.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Hydroxylderivat: $C_6H_4 \cdot C_3Cl \cdot O \cdot OH$.

Wie schon erwähnt wurde, können, wenn das dem Kohlenoxyd zunächst stehende Chloratom ausgetauscht wird, für die Amidoderivate und das Oxyderivat zwei verschiedene Formeln in Betracht kommen, je nachdem eine Verschiebung des Wasserstoffatoms eintritt oder nicht:



Für die erstere Formel spricht, dass das Anilinderivat ohne Zersetzung in Alkali löslich ist, doch haben wir kein Acetylderivat erhalten können und die Darstellung eines Alkyläthers war insofern ohne Bedeutung, als sich die zum Vergleich nöthige Verbindung mit Hilfe von Methyl- oder Aethylanilin aus dem Dichlorketon nicht darstellen liess.

Eine Beobachtung haben wir indessen gemacht, welche für die erstere Formel spricht; da der Aminrest und die Hydroxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom stehen, so musste, falls Formel II die richtige ist, aus dem Oxyderivat durch Einführung von Chlor an Stelle von Hydroxyl das ursprüngliche Keton zurückgebildet werden. Das ist nun nicht der Fall, man erhält durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid eine andere Verbindung.

Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in breiten, glänzenden, kaum gefärbten Blättchen, welche anscheinend ein Molekül Wasser enthalten und bei $124-125^\circ$ schmelzen; in kohlensaurem Alkali löst sie sich nicht, mit Anilin entsteht keine gefärbte Verbindung. Alkali löst beim Erwärmen, augenscheinlich unter Veränderung, da nach dem Ansäuern die Verbindung nicht wieder ausfällt.

Man kann dieser Verbindung die Formel $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C \cdot Cl \\ \diagdown \\ CO \\ \diagup \\ CCl \end{matrix}$ geben,

woraus dann für die Amine und das Oxyderivat die zugehörigen Formeln folgen würden. Wir haben aber absichtlich uns empirischer Formeln bedient, da weitere Untersuchungen nöthig erscheinen, namentlich auch in Rücksicht darauf, dass die Analyse das Vorhandensein von 1 Molekül Wasser erkennen liess.

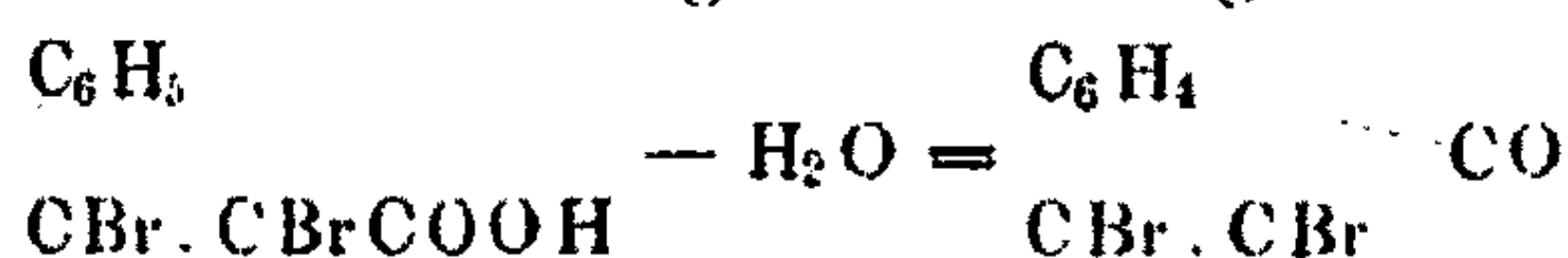
269. W. Roser: Synthese von Indonaphtenderivaten.

(Vorläufige Mittheilung.)

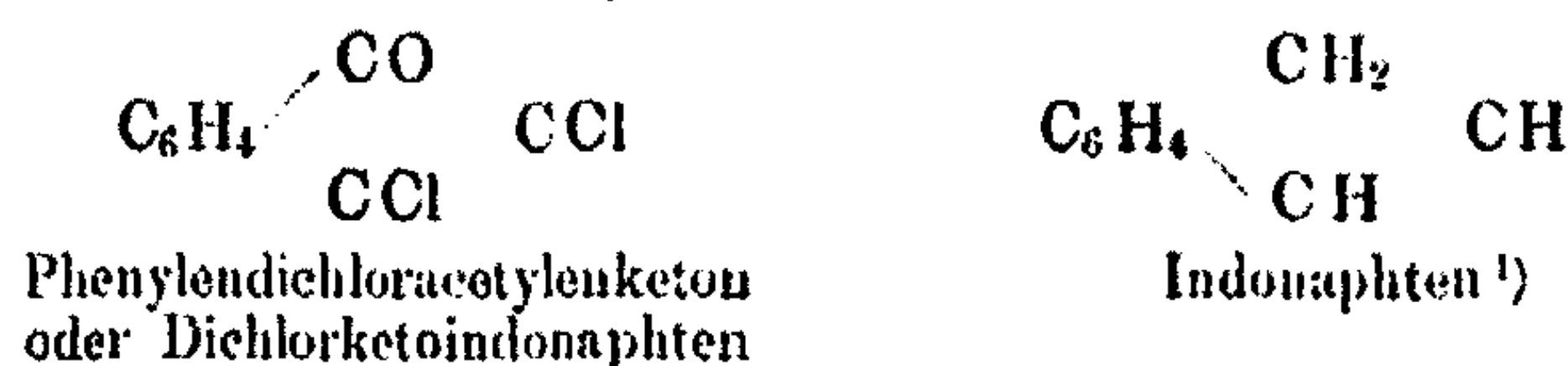
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. April.)

Durch Einwirkung Wasser entziehender Mittel erwartete ich aus Dibromzimmtsäure im Sinne folgender Gleichung:

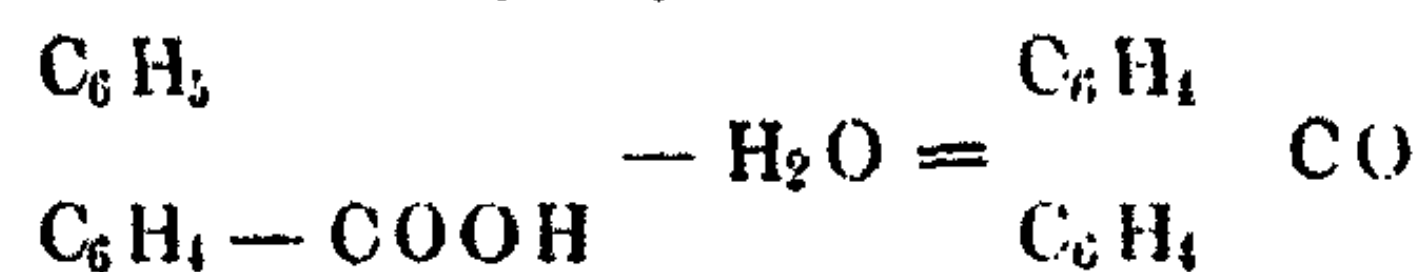


ein Keton entstehen zu sehen, welches dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen, von Zincke und Frölich aus dem Dichlor- β -Naphthochinon erhaltenen Phenylendichloracetylenketon oder Dichlorketoindonaphten:



vollkommen entsprechen musste.

Die interessante Mittheilung Gräbe's²⁾, betreffend die Bildung des Diphenylenketon aus Diphenylcarbonsäure



liess über die Möglichkeit jener Synthese und über die zu wählende Art ihrer Ausführung keinen Zweifel, da die in den beiden Gleichungen ausgedrückten Reactionen offenbar ganz gleichartig sind.

Durch Erwärmen der bisher noch nicht beschriebenen Dibromzimmtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBrCBrCOOH}$ (Schmp. 100°) mit concentrirter Schwefelsäure, Füllen der entstehenden braunen Lösung mit Wasser und Krystallisation des Reactionsprodukts aus Alkohol erhält man in der That das Phenylendibromacetylenketon oder Dibromketoindonaphten $\text{C}_6\text{H}_4(\text{--- CBr} = \text{CBr} \text{--- CO ---})$, in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 123° .

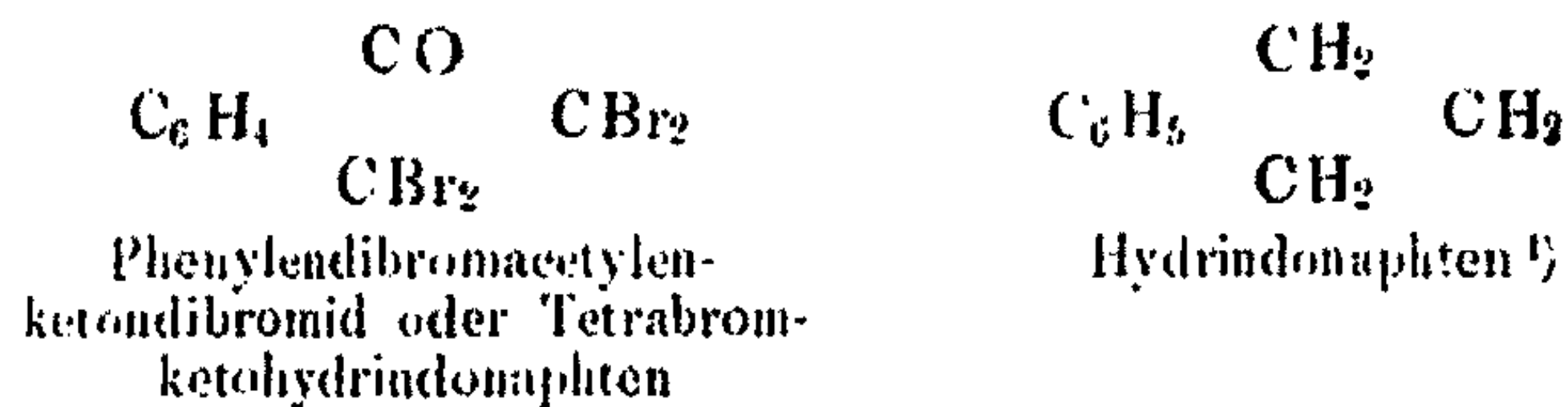
Dies Keton gleicht in allen seinen Eigenschaften dem von Zincke und Frölich beschriebenen Phenylendichloracetylenketon. Mit Hydroxylamin liefert es ein Oxim, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{--- CBr} = \text{CBr} \text{--- CNOH ---})$, in gelben, bei 195° schmelzenden Nadeln, und mit Anilin ein Anilid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{--- CBr} = \text{C(NHC}_6\text{H}_5) \text{--- CO ---})$ (?), in hellrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 170° ; dieses ist in Alkali löslich und wird durch

¹⁾ Diese Berichte XVII, 122.

²⁾ Diese Berichte XX, 345.

Säuren unverändert gefällt, durch Säuren wird es beim Kochen zerlegt unter Abspaltung von Anilin und geht in einen weissen Körper über.

Auch die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung zeigt das Dibromketoindonaphten, wie es seine Constitution verlangt; es vereinigt sich mit Brom zu einer in schönen Prismen krystallisirenden, bei 124° schmelzenden Verbindung, welche als Phenylendibromacetylenketondibromid oder Tetrabromketohydrindonaphten zu bezeichnen ist.



Mit Hydroxylamin setzt sich das Tetrabromketohydrindonaphten um unter Bildung eines gelben, bei 210° schmelzenden bromhaltigen Oxims, es entsteht neben demselben eine weisse Verbindung, in welcher wahrscheinlich das Triisonitrosohydrindonaphten vorliegt.

Kocht man das Tetrabromketohydrindonaphten mit Alkohol, so giebt es Brom ab und es wird Dibromketoindonaphten zurückgebildet.

Ausführliche Angaben über die erwähnten Verbindungen und ihre weitere Untersuchung, sowie über analoge synthetische Versuche, deren Gelingen ich ausser bei vielen Derivaten der Zimmtsäure²⁾ und Hydrozimmtsäure, — auch bei den von der letzteren sich ableitenden Ketonsäuren oder Derivaten derselben — ebenso bei der α -Naphtoylameisensäure und α -Naphtylacrylsäure vermute, behalte ich einer späteren Abhandlung vor.

270. R. Nietzki und A. L. Guiterman: Zur Kenntniss der Naphtolcarbonsäuren.

(Eingegangen am 25. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 17 Jahren haben fast gleichzeitig Eller³⁾ und Schäffer⁴⁾ die beiden isomeren Naphtole die nach dem Kolbe'schen Salicylsäureverfahren in die entsprechenden Carbonsäuren (Oxynaphtoësäuren) umgewandelt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 122.

²⁾ Aus der β -Bromzimmtsäure konnte schon ein ketonartiger Körper erhalten werden, neben einem zweiten Product, welches auch untersucht werden soll (vergl. Leuckart, diese Berichte XV, 16).

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 277.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 291.

Da wir durch die Güte des Hrn. Dr. K. Kolbe in Dresden in Besitz erheblicher Mengen der beiden isomeren Oxynaphtoësäuren gelangt waren, beschlossen wir diese noch wenig bekannten Körper etwas eingehender zu studiren, und haben namentlich versucht, die Stellung der eintretenden Carboxylgruppe zu bestimmen. Unsere Versuche wurden erheblich durch die grosse Zersetzlichkeit der beiden Säuren erschwert, namentlich ist es die β -Säure, welche mit grosser Leichtigkeit die Carboxylgruppe in Form von Kohlensäure abspaltet, und dabei in β -Naphthol oder die entsprechenden Derivate desselben übergeht.

Löst man die Säuren in verdünnter Alkalilauge, fügt die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu, und säuert nach guter Kühlung an, so fallen schöne krystallinische Nitrosoverbindungen aus. Eine nähere Untersuchung derselben hat jedoch ergeben, dass hier grade wie bei der Behandlung der Naphthole mit salpetriger Säure die betreffenden Nitrosonaphthole gebildet waren, die Carboxylgruppen dagegen vollständig abgespalten waren.

In ähnlicher Weise wirkte Salpetersäure, welche die α -Verbindung glatt in Binitronaphthol überführte.

Wir versuchten nun durch Einwirkung von Diazokörpern auf die Säuren Azofarbstoffe darzustellen und diese durch Reduction in Amidoderivate überzuführen.

Bei der α -Oxynaphtoësäure haben diese Versuche auch zum Ziele geführt. Die β -Oxynaphtoësäure spaltet dagegen bei der Condensation mit Diazobenzol die Carboxylgruppe völlig ab, und es entsteht leicht und glatt das auch aus Diazobenzol und β -Naphthol sich bildende β -Naphtholazobenzol. Die Identität beider Körper wurde durch Vergleichen der Eigenschaften und zum Ueberfluss noch durch die Analyse festgestellt. Beide Körper schmolzen bei 131° .

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	77.42	77.48 pCt.
H	4.83	5.10 „
N	11.16	— „

Löst man die α -Oxynaphtoësäure in verdünntem Alkali und fügt die berechnete Menge Diazobenzolchlorid hinzu, so fällt ein brauner gallertartiger Niederschlag aus. Der Körper ist in kohlensauren Alkalien so gut wie unlöslich. Verdünnte Natronlauge löst ihn mit rother Farbe. Aus Eisessig krystallisirt er in hübschen grün-schillernden bei 192° schmelzenden Nadeln.

Die Analyse der Substanz ergab Zahlen, welche bei verschiedenen Darstellungen durchaus keine Uebereinstimmung zeigten. Der meist zu hohe Kohlenstoffgehalt liess auf eine theilweise Anhydridbildung

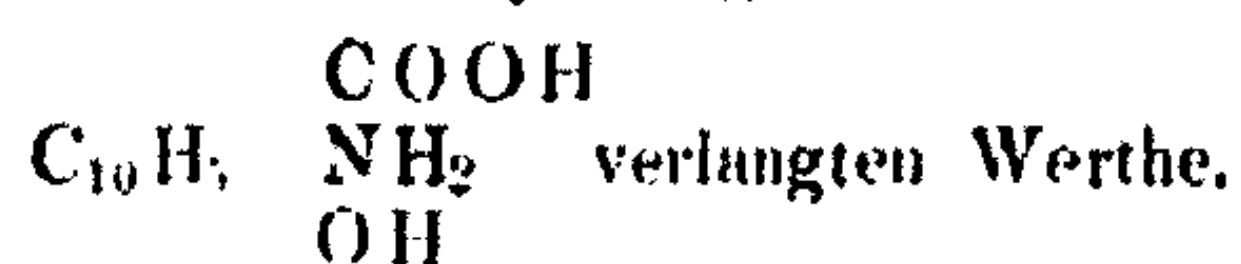
schliessen, dass aber die Carboxylgruppe hier nicht abgespalten wird, hat das Studium der Reductionsproducte zur Genüge gezeigt.

Erwärmt man den Körper mit stark salzsäurehaltiger Zinnchlorür-lösung unter Zusatz von metallischem Zinn, so findet mit der Zeit vollständige Entfärbung statt, und aus der Flüssigkeit hat sich ein grauer krystallinischer Niederschlag abgeschieden.

Letzterer wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Eisessig u. s. w. so gut wie unlöslich, löst sich jedoch mit grosser Leichtigkeit in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Die Lösung nimmt bei Gegenwart eines Alkaliüberschusses an der Luft schnell eine braune Farbe an, letzteres ist daher möglichst zu vermeiden.

Zur Reinigung wurde der Körper wiederholt in einer zur Lösung grade hinreichenden Natriumcarbonatlösung gelöst und daraus durch Salzsäure gefällt. Man erhielt so ein fast farbloses krystallinisches Pulver, welches sich beim Trocknen an der Luft schwach grau färbte. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt oberhalb des Zersetzungspunktes und der Thermometergrenze.

Die Analyse ergab die für eine Amidooxynaphtoësäure:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	65.02	65.29	65.50	— pCt.
H	4.43	5.08	4.83	— >
N	6.89	—	—	6.88 >

Die Amidooxynaphtoësäure zersetzt sich oberhalb 200° unter Kohlensäureabspaltung. Es lässt sich diese Zersetzung ziemlich glatt bewerkstelligen, wenn man sie in einem Strom von Salzsäuregas vornimmt.

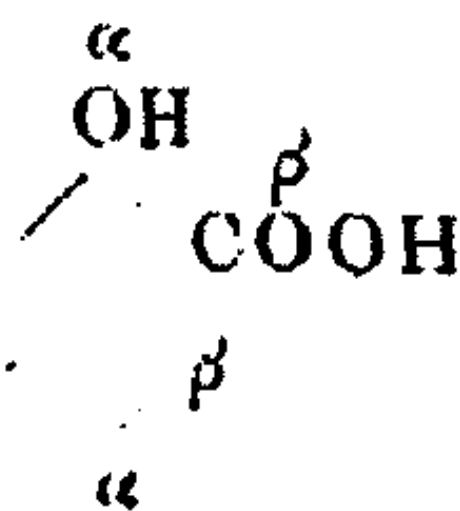
Bei etwa 230° beginnt die Kohlensäureentwicklung, nach mehrstündigem Erhitzen auf diese Temperatur ist die Zersetzung vollendet, und man erhält einen grauen Rückstand, welcher grösstentheils aus dem salzsauren Salz eines Amidonaphtols besteht, während ein Theil dieses Salzes in farblosen Krystallen sublimirt. Zieht man den Rückstand mit wenig Wasser aus und versetzt die Flüssigkeit mit überschüssiger concentrirter Salzsäure so krystallisirt das salzsaure Amidonaphtol in farblosen Nadeln aus.

Durch Eisenchlorid wird dasselbe leicht in α -Naphtochinon übergeführt, und dadurch charakterisirt es sich als α -Amido- α -Naphtol. Es gestatten diese Thatsachen einige Schlüsse auf die Constitution der α -Oxynaphtoësäure.

Dass bei der Einwirkung der Kohlensäure auf α -Naphthol die Carboxylgruppe in den zweiten Benzolkern des Naphthalins geht, ist ziemlich unwahrscheinlich. Die Thatsache, dass eine Amidogruppe in die zweite Alfastelle desselben Kerns eingeführt werden kann, schliesst eine Besetzung dieser Stelle durch die Carboxylgruppe aus. Es bleiben hier im gleichen Kern somit nur die beiden Betastellen für letztere übrig.

Die Thatsache, dass beim Phenol die Carboxylgruppe in die Ortho- oder Para-, aber niemals in die Metastellung tritt, lässt auch hier vermuthen, dass es die benachbarte Betastelle ist, welche besetzt wird.

Der α -Oxynaphthoësäure würde somit die Constitutionsformel



zukommen.

Basel, Universitätslaboratorium.

271. R. Nietzki und Th. Steinmann: Ueber das Purpurogallin.

(Eingegangen am 25. April: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 20 Jahren hat Aimé Girard¹⁾ die Beobachtung gemacht, dass das Pyrogallol bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in eine rothe Substanz übergeht, welche er mit dem Namen Purpurogallin belegte, und deren Zusammensetzung nach seinen Analysen der Formel $C_{20}H_{16}O_9$ entspricht.

Das Purpurogallin wurde später von Wichelhaus²⁾ näher untersucht. Dieser Chemiker hielt es für eine dem Chinhydrin ähnliche Verbindung von Pyrogallol mit einem aus Letzterem entstandenen Oxychinon. Es basirte diese Anschauung hauptsächlich auf der damals allgemeinen Auffassung des Pyrogallols als Oxyhydrochinon.

Wichelhaus stellte für den Körper die Formel $C_{18}H_{14}O_9$ auf.

¹⁾ Diese Berichte II, 562.

²⁾ Diese Berichte V, 848.

Durch Einwirkung von Chinon auf Pyrogallol erhielt derselbe ein dem Purpurogallin sehr ähnliches Product, welches er jedoch als von diesem verschieden betrachtet und mit dem Namen Pyrogallochinon belegte. Wichelhaus ertheilt dieser Substanz die Formel $C_{18}H_{14}O_8$.

Seitdem herrschte über diese Substanzen eine gewisse Unklarheit. Bald wurde Pyrogallochinon mit Purpurogallin als identisch (z. B. in Beilstein's Handbuch pag. 1709) bald als davon verschieden angesehen. Jedenfalls sprach die grosse Beständigkeit dieser Körper gegen die Auffassung derselben als chinhydrontartige Verbindungen.

In letzter Zeit haben Clermont¹⁾ und Chautard die Untersuchung der Substanz wieder aufgenommen. Diese Chemiker erklären Purpurogallin und Pyrogallochinon für identisch und bestätigen die von Girard aufgestellte Formel $C_{20}H_{16}O_8$.

Die Bildung eines Körpers mit 20 Kohlenstoffatomen aus einem Benzolderivat ist von hohem Interesse, denn sie setzt eine Kohlenstoffabspaltung vom Benzolkern voraus, welche einigermassen an die von dem Einen von uns beobachtete Bildung von Krokonsäure aus Benzolderivaten erinnert.

Es war daher vor Allem nöthig die Zusammensetzung des Körpers durch nochmalige Analyse zu controlliren.

Wir stellten das Purpurogallin durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Pyrogallol dar.

Die besten Ausbeuten ergab uns ein von Nöltig²⁾ entdecktes Oxydationsverfahren: Man trägt in eine mit Essigsäure angesäuerte Pyrogallollösung unter guter Kühlung so lange Natriumnitritlösung ein, als noch eine starke Stickoxydentwicklung erfolgt. Der ausfallende Körper wird unter Zusatz von Thierkohle aus Eisessig umkrystallisirt. Wir stellten ferner das Pyrogallochinon nach den Angaben von Wichelhaus aus Pyrogallol und Chinon dar, und konnten seine völlige Identität mit dem Purpurogallin sowohl betreffs der Eigenschaften als der Zusammensetzung constatiren.

Die Analysen der Substanz stimmen sowohl auf die Girard'sche Formel $C_{20}H_{16}O_8$ als auch auf die von Wichelhaus für das Pyrogallochinon angenommene, da beide fast dieselben Werthe verlangen.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{20}H_{16}O_8$	$C_{18}H_{14}O_8$	I.	II.
C	60.00	60.33	60.04	60.80 pCt.
H	4.00	3.91	3.85	3.79 „
O	36.00	35.75	—	— „

¹⁾ Compt. rend. 102, 1072—1075.

²⁾ Privatmittheilung.

Analyse I rührt von Material her, welches durch Oxydation von Pyrogallol mit Nitrit erhalten wurde. Das Material für Analyse II wurde aus Chinon und Pyrogallol dargestellt. Wichelhaus fand in seinem Pyrogallochinon 60.09 pCt. Kohlenstoff und 4.32 pCt. Wasserstoff, also annähernd dieselben Zahlen.

Die Identität beider Substanzen lässt erkennen, dass das Chinon nur als Oxydationsmittel wirkt, und selbst völlig zu Hydrochinon reducirt wird. Uebrigens ist die Ausbeute nicht derart, dass man den Process quantitativ zu verfolgen im Stande wäre.

Wir haben ferner durch Erhitzen des Körpers mit Essigsäureanhydrid das schon von Clermont und Chautard dargestellte Acetylderivat erhalten und analysirt.

Die erhaltenen Zahlen stimmten gut auf die von letzteren Chemikern aufgestellte Formel, sind jedoch ebenso wenig maassgebend, da die hier in Frage kommenden Körper wenig in ihrer procentischen Zusammensetzung von einander abweichen.

Ber. für $C_{20}H_{12}O_9(C_2H_3O)_4$	Gefunden
C 59.15	58.82 pCt.
H 4.22	4.42 „

Wurde dieses Acetylderivat mit verdünnter Alkalilauge erwärmt, die abgespaltene Essigsäure nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure destillirt und titirt, so ergab der Versuch 42.02 pCt. Essigsäure, während die obige Formel 42.25 pCt. verlangt. Bei der geringen Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode ist jedoch auch dieser Versuch kaum im Stande, über die wahre Molekulargrösse mit Sicherheit zu entscheiden.

Ebensowenig gelang es bis jetzt durch Einwirkung von Hydroxylamin Phenylhydrazin oder Anilin fassbare Derivate zu erhalten. Auch Reductionsmittel wirken nur schwierig auf den Körper ein.

Soweit müssen unsere Resultate als negative bezeichnet werden, und wenn wir dieselben hier mittheilen¹⁾, geschieht es, weil wir schliesslich eine Beobachtung gemacht haben, welche ein ganz unerwartetes Licht auf die chemische Natur des Purpurogallins wirft.

Destillirt man den Körper mit Zinkstaub, so erhält man reichliche Mengen eines nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrenden Oels. Schon der Geruch des Products deutete auf Naphtalin hin, und durch Abpressen und Sublimation konnten reichliche Mengen dieses Kohlenwasserstoffs in reinem Zustande gewonnen werden. Das Naphtalin wurde durch den Schmelzpunkt (79°) identificirt. Da eine so leichte

¹⁾ Der Umstand, dass Hr. Steinmann an einer Fortsetzung der Arbeit verhindert ist, veranlasst uns zu der etwas frühzeitigen Publication!

R. Nietzki.

und glatte Naphtalinbildung bei der Zinkstaubdestillation eines Benzolderivats unseres Wissens bisher niemals beobachtet wurde, kommt man in Versuchung, das Purpurogallin als Derivat des Naphtalins aufzufassen und die von Girard angenommene Formel $C_{20}H_{16}O_9$ gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Der von uns gefundene Wasserstoffgehalt würde die Formel $C_{20}H_{14}O_9$, welche 60.55 pCt. Kohlenstoff und 3.46 pCt. Wasserstoff verlangt, kaum weniger wahrscheinlich machen, immerhin ist der Wasserstoffgehalt aber für ein einfaches Naphtalinderivat zu hoch, und liesse viel eher auf ein Derivat eines Naphtalinhydrürs schliessen.

Die Aufstellung einer Constitutionsformel für das Purpurogallin müsste wohl als verfrüht bezeichnet werden, jedenfalls ist aber ein so leichter Uebergang eines Benzolderivats in einen Körper aus der Naphtalinreihe von hohem Interesse.

Bei der Oxydation des Pyrogallols zu Purpurogallin tritt, wie auch Clermont und Chautard beobachteten, reichlich Kohlensäure auf. Es muss hier wohl, ähnlich wie bei der Krokonsäurebildung, die Abspaltung eines Kohlenstoffatoms von dem Benzolkern angenommen werden, wobei sich in diesem Falle zwei der gebildeten Reste zum Naphtalinkern vereinigen.

Basel. Universitätslaboratorium.

272. L. Rügheimer: Ueber einen praktischen Thermoregulator.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

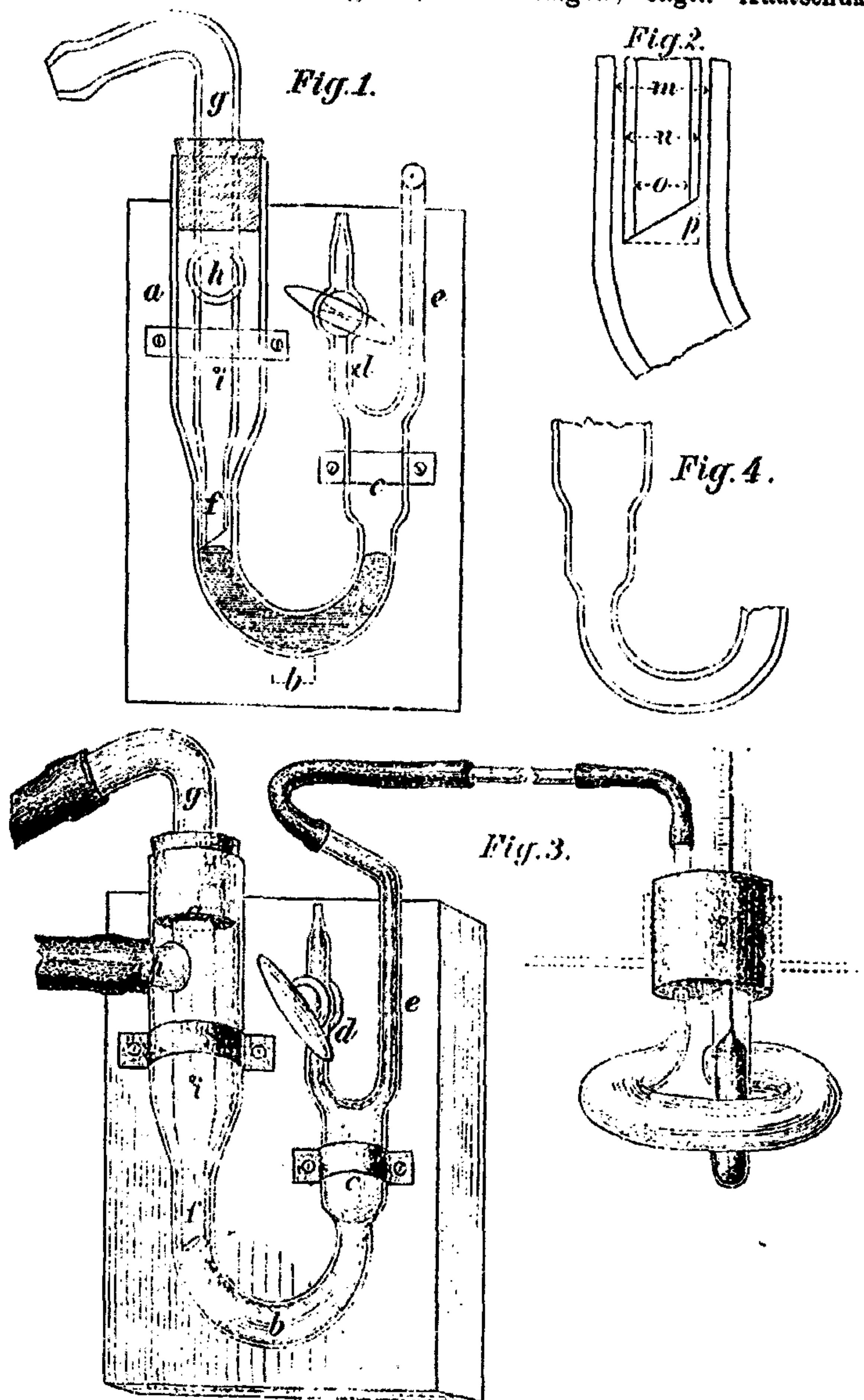
(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Nachfolgenden beschreibe ich einen Thermoregulator einer Construction, wie sie im hiesigen Laboratorium seit etwa 8 Jahren in Gebrauch ist und sich gut bewährt hat.

Der Apparat besteht aus einer dickwandigen Glasröhre *a* (Fig. 1 und 3), an welche seitlich ein Rohr *h* angesetzt ist und an welche sich unten eine engere u-förmige Röhre *b* anschliesst, die ihrerseits sich bei *c* zu einem kleinen Gefäss erweitert. Das letztere trägt eine Röhre mit einfach durchbohrtem Hahn *d* und eine dickwandige, oben knieförmig umgebogene Röhre *e*. In *a* ist mittelst eines durchbohrten Stopfens die Röhre *g* befestigt, welche unten in das schief abgeschnittene, engere Stück *f* fortsetzt und ausserdem mit einem Loch *i*

versehen ist. Das Rohr *f* berührt mit seiner Spitze das Niveau einer kleinen Menge Quecksilber, dass sich in *b* befindet.

Beim Gebrauch steht *g* mit dem Gashahn, *h* mit der Heizvorrichtung und *e* mit Hilfe eines guten, dickwandigen, engen Kautschuk-



schlauches mit einem in dem Heizapparat (Luftbad u. s. w) befindlichen Luftreservoir in Verbindung. Wird der Gashahn geöffnet, so streicht

das Gas durch g und f in den zwischen f und b freibleibenden Raum, von da durch a und gelangt durch die Röhre h zu den Flammen. Diesen Weg wird es ungehindert nehmen können, so lange der Hahn d offen bleibt. Wird dieser jedoch geschlossen, so wird bei einer Steigerung der Temperatur durch die Ausdehnung der Luft im Luftreservoir die Quecksilbersäule gegen f gehoben und in Folge dessen durch theilweisen Verschluss der Ausflussöffnung der Röhre f der Gaszufluss zu den Flammen vermindert. Bei einem nachherigen Fallen der Temperatur wird die Quecksilbersäule sich senken, die Ausflussöffnung der Röhre f und hierdurch der Gaszufluss zu den Flammen vergrössern. Bei vollständigem Verschluss der Ausflussöffnung des Rohres f kann durch das Loch i noch eine hinreichende Menge Gas strömen, um die Flammen in Brand zu erhalten.

Was die Grössenverhältnisse des Apparates betrifft, so weit dieselben für die Empfindlichkeit des Regulators überhaupt in Betracht kommen, so werden dieselben selbstverständlich von der Menge des zu verbrauchenden Gases, also von dem Querschnitte der Röhre f (Fig. 2) abhängen. Die Höhe p (Fig. 2) des von f abgeschnittenen Theiles habe ich gleich $\frac{1}{2} n$ genommen und wie eine einfache Ueberlegung zeigt, ist der Durchmesser m des Lumens der Röhre b so zu wählen, dass der Querschnitt des zwischen f und b bleibenden Theiles der Röhre b dem Querschnitt des Lumens der Röhre f etwa gleich ist. Was die Grösse des Luftgefässes betrifft, so wird man gut thun, dasselbe so gross zu wählen, als es der Heizraum irgend gestattet; ich habe es immer mindestens so gross genommen, dass nach annähernder Rechnung die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft bei 1° Temperaturerhöhung genügen musste, um die Oeffnung des Rohres f vollständig zu schliessen.

Um die Grössenverhältnisse an einem bestimmten Apparat zu geben, so sei hier ein solcher beschrieben, der seit mehreren Jahren als Regulator der Temperatur eines Luftbades Lothar Meyer'scher Construction (diese Berichte XVI, 1087) functionirt und sich gut bewährt hat. Das Luftbad ist zum Erhitzen von 8 zugeschmolzenen Glasröhren eingerichtet; die Eisenröhren, welche zur Aufnahme der Glasröhren bestimmt sind, sind in 2 Reihen zu je 4 angeordnet. Zwischen diesen beiden Reihen liegt das Luftreservoir von circa 350—360 ccm Inhalt, hergestellt aus einer dünnwandigen, weiten Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist und am anderen Ende in ein dickwandiges, nicht ganz 1 mm weites Glasrohr ausläuft. Das letztere geht durch ein Loch in der Wand des Ofens, wird durch ein Blech vor Zertrümmerung geschützt und steht durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit der ebenso weiten und dicken Röhre e (Fig. 1 und 3) in Verbindung. Das Rohr f besitzt

einen Durchmesser o (Fig. 2) von 5 mm, eine Wandstärke von 0.75 mm und die Röhre b besitzt einen Durchmesser m von $8\frac{1}{2}$ mm.

Um die Art und Weise des Gebrauches des Regulators darzulegen, sei eine Einstellung einer bestimmten Temperatur des Luftbades mit dem Apparat von den genannten Dimensionen beschrieben. Es ist klar, dass wenn man bereits weit unterhalb der Höhe, die erreicht werden soll, die Temperatur nur sehr langsam steigen lässt, damit die Ungleichheiten derselben innerhalb des Bades während des Anwärmens nur sehr gering bleiben, man durch Abdrehen des Hahnes d die Temperatur an einem bestimmten Punkte wird erhalten können. Indessen sorgt man besser für den Ausgleich der Temperaturen innerhalb des Bades mit Hilfe des Regulators. Man dreht je nach den Umständen kürzere oder längere Zeit, bevor die gewünschte Höhe erreicht ist, den Hahn d ab. Dann steigt die Temperatur noch ziemlich stark, um schliesslich constant zu bleiben oder auch wieder zu fallen. Ist das der Fall, so haben sich die verschiedenen Temperaturen innerhalb des Luftbades ausgeglichen, und man kann durch Oeffnen des Hahnes d und sofortiges Wiederschliessen die Temperatur des Luftbades innerhalb weniger Grade langsam steigen lassen. So wurde, um einen bestimmten Fall anzuführen, beabsichtigt, das oben erwähnte Luftbad zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren auf 160 bis 161° zu erwärmen. Der Gashahn wurde vollständig geöffnet und das Bad so rasch als möglich erhitzt, bis das in demselben befindliche Thermometer 150° zeigte. Hierauf wurde der Hahn d geschlossen. Die Temperatur stieg noch bis auf 157°, um dann zu fallen. Es wurde nun der Hahn d geöffnet und sofort wieder geschlossen. Die Temperatur stieg auf 161.5°, um kurze Zeit darauf auf 160° zu fallen. Die dann gelegentlich innerhalb verschiedener Zeitintervalle angestellten Ablesungen des Thermometers während einer Zeit von etwa 6 Stunden ergaben: 161°, 161°, 161.5°, 161.5°, 161°, 161°, 161°, 161°, 160.5°, 161°, 161°, 160.5°, 161°. Ich gebe diese Zahlen, um zu zeigen, dass der Apparat die Temperatur hinreichend constant zu erhalten vermag.

Ist in Folge ungenügender Beaufsichtigung die Temperatur zu Anfang zu hoch gestiegen, so hat man bei offenem Hahn d den Gashahn zu schliessen und abzuwarten, bis die Temperatur unterhalb der Höhe gefallen ist, die man zu erreichen wünscht, dann entzündet man die Flammen wieder und schliesst den Hahn d . Ueberhaupt ist darauf zu achten, dass man, bevor man die Flammen verlöschen lässt, den Hahn d öffnet, da sonst beim Erkalten das Quecksilber gegen das Luftreservoir hin zurücksteigt. Damit übrigens, auch wenn das zufällig unterlassen worden oder eine sonstige unvorhergesehene starke Abkühlung des Luftreservoirs bei geschlossenem Hahn d eingetreten sein sollte, das Quecksilber nicht in das Luftgefäss dringe, ist das Gefäss c am Apparat angebracht, welches hinreichend gross ist, um die

kleine Menge Quecksilber, welche der Apparat enthält, aufnehmen zu können.

Da die Empfindlichkeit des Apparates ganz von dem Verhältniss der Grösse des Luftgefässes zur Weite der Röhren b und f abhängt, die Grösse des Luftgefässes aber, wenn die Empfindlichkeit sich gleich bleiben soll, bei einem Weiterwerden der Röhren b und f stark wachsen muss, so wird man diese Röhren so eng wählen als es die Höhe der Temperatur gestattet, die man in dem zu erhitzenden Apparat überhaupt zu erreichen wünscht, um auch das Luftreservoir, das in dem Heizapparat einen Theil des Raumes wegnimmt, so klein als möglich wählen zu können. Um denselben Apparat bei gleich bleibender Empfindlichkeit mit verschieden grossen Luftgefässen benutzen zu können, kann man die Röhre b aus verschieden weiten Theilen anfertigen lassen, wie es in Fig. 4 angedeutet ist. Man hat verschiedene Röhren g , deren Ende f den verschiedenen Weiten der Röhre b entspricht. Will man ein anderes Rohr g in Gebrauch nehmen, so ist etwas Quecksilber aus- resp. zuzugiessen.

Die Vortheile, welche der eben beschriebene Regulator bietet, sind, dass man ihn bei jeder Temperatur anwenden kann, dass man in jedem beliebigen Moment durch Schliessen des Hahnes d die Temperatur constant zu erhalten im Stande ist, falls man nur für eine möglichst gleichmässige Erhitzung des Heizraumes Sorge trägt, ferner, dass man dem im Heizraum befindlichen Luftgefäss eine den jeweiligen Umständen entsprechende Form geben kann. So habe ich, wie bereits erwähnt, als Luftreservoir in einem Luftbad zum Erhitzen zugeschmolzener Glasröhren ein cylindrisches, aus einer weiten Glasröhre hergestelltes Gefäss gewählt; bei gewöhnlichen Oelbädern (Gefäss mit Oel) pflege ich in das Oel eine an ein enges Rohr angeblasene, genügend grosse Glas- kugel als Luftreservoir mit einzusenken; für einen kleinen Trockenschrank habe ich als Luftgefäss eine an einem Ende zugeschmolzene, am anderen in ein enges dickwandiges, knieförmig gebogenes Rohr auslaufende weite Glasröhre gewählt, welche spiralig aufgewunden ist, so dass in der Mitte der Spirale die Thermometerkugel Platz findet (Fig. 3). Der Apparat selbst ist an einem Brettchen befestigt, das entweder mit Fuss zum Aufstellen oder mit Oesen zum Aufhängen versehen ist.

Kiel, im April 1887.

273. Robert E. Schmidt: Ueber den Farbstoff des Lac-dye.

(Eingegangen am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Trotzdem das unter dem Namen »Lac-dye« bekannte Färbematerial heutzutage, in Folge der Entdeckung der Azofarbstoffe, nicht mehr so grosse Wichtigkeit wie früher besitzt, so bot es doch ein Interesse, diesen, der Schönheit der damit erzielten Nuancen sowohl als ihrer Echtheit wegen, früher namentlich in England sehr viel angewendeten Farbstoff einer etwas genaueren Untersuchung zu unterziehen. Auf Anregung von Professor Dr. Lunge habe ich dieselbe unternommen und theile im Folgenden die dabei erhaltenen Resultate mit.

Die Literatur über den Gegenstand ist sehr dürftig. Das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Lac-dye ist bekanntlich der Gummilack¹⁾, ein Harz, welches in Folge des Stiches eines Insectes, *Coccus lacca*, aus den Zweigen verschiedener Bäume Ostindiens und des malajischen Archipels ausfliesst, im rohen Zustande den Handelsnamen »Stocklack« führt und heute noch als wichtiges Product den Schellack liefert.

Obwohl die Fabrikation des Lac-dye schon seit einem Jahrhundert betrieben wird, so ist darüber doch sehr wenig bekannt geworden und die in der Literatur befindlichen Angaben weichen total von einander ab. Nach Einigen wird der Stocklack mit verdünnter Soda- oder Potaschelösung ausgezogen und die erhaltene Lösung einfach eingedampft. Nach Anderen wird diese Lösung mit Alaun gefällt und der getrocknete Niederschlag als Lac-dye in den Handel gebracht. Nach Dritten endlich¹⁾ wird der Thonerdeniederschlag mit Schwefelsäure ausgezogen, wobei Farbstoff und Thonerde in Lösung gehen, das Harz zurücklassend, und die harzfreie Lösung abermals mit Alkali gefällt. Eine Zeit lang wurde auch von Manchester aus ein Product in den Handel gebracht, welches den Farbstoff an Zinn gebunden enthielt.²⁾

Eine ganz neue Angabe findet sich in der englischen Zeitschrift: »The Dyer and Calico printer«, III. (1886), p. 79. Hienach wird in Bengalen der zerkleinerte Stocklack in grossen irdenen Gefässen mit Wasser übergossen und von Frauen mittelst der Füsse so lange durchgearbeitet, bis sich der Farbstoff gelöst hat. Die durchgeseigte Flüssigkeit wird mit Kalkwasser gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, gepresst, geformt und getrocknet.

Um nun die Sache womöglich aufzuklären, machte ich genaue Analysen der Asche von drei verschiedenen Sorten Lac-dye.

¹⁾ Bolley-Kopp, Farbstoffe, S. 94.

²⁾ Das, was früher unter dem Namen »Lac-lake« in den Handel kam, scheint nur eine minderwerthige Sorte Lac-dye gewesen zu sein.

Als Mittel je zweier gut übereinstimmender Analysen ergab sich:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Feuchtigkeit	9.01	13.94	11.26 pCt.
Asche	15.70	15.64	18.24 »

Procentische Zusammensetzung der Asche:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Kieselsäure und in Säure Unlösliches	59.36	49.48	49.18 pCt.
Phosphorsäure P_2O_5	2.32	4.86	6.91 »
Eisenoxyd	6.62	5.69	6.41 »
Thonerde	8.66	7.93	9.26 »
Kalk	17.04	20.52	26.10 »
Magnesia	3.88	4.41	2.19 »
Alkalien u. Verluste	2.12	7.11	— »
	100.00	100.00	100.05 pCt.

Der in Säure unlösliche Teil der Asche besteht, wie die qualitative Analyse ergab, weitaus zum grössten Teil aus Kieselsäure und Thonerde, nebst geringen Quantitäten Eisen, Kalk und Magnesia.

Aus diesen Analysen geht zunächst hervor, dass keine der oben angegebenen Darstellungsweisen der Wirklichkeit ganz entsprechen kann. Das blosse Ausziehen mit Alkalilauge und Eindampfen der Lösung ist von vornherein ausgeschlossen, weil die Alkaliverbindungen des Farbstoffes, wie ich weiter zeigen werde, in Wasser äusserst löslich, sogar zerfliesslich sind, währenddem Lac-dye beim Behandeln mit Wasser dasselbe nur sehr wenig färbt; auch würde sich die alkalische Flüssigkeit beim Eindampfen durch Oxydation viel zu stark zersetzen. Ebensowenig kann der freie Farbstoff vorliegen, da derselbe in Wasser auch leicht löslich ist.

Es geht vielmehr aus dem Verhalten des Lac-dye ganz klar hervor, dass darin der Farbstoff in Form eines unlöslichen Lackes vorliegt. Ein Thonerdelack kann es jedoch nicht sein, weil die im säure-löslichen Theile der Asche gefundene Menge Thonerde viel zu gering ist. Wenn auch vielleicht früher bei der Fabrication der Farbstoff an Thonerde gebunden wurde, so muss das doch schon sehr lange her sein, da die jedenfalls über 15 Jahre alte Probe No. 1 ziemlich dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie die beiden andern, neueren Datums.

Hingegen muss man aus dem grossen Kalkgehalte schliessen, dass die Darstellung des Lac-dye nach dem zuletzt erwähnten Verfahren, also durch Fällen des Farbstoffes mit Kalk, stattfindet; doch müssen auch noch andere Zusätze dabei gemacht werden, denn die Menge des in Säuren unlöslichen Rückstandes (50—60 pCt. der Asche, beinahe 10 pCt. des nicht getrockneten Lac-dye) ist doch zu gross, als dass

sie bloß dem Zufalle ihren Ursprung verdanken könnte. Dieser Rückstand besteht jedenfalls aus mehr oder weniger reinem Thon.

Eine absichtliche Verfälschung damit ist unwahrscheinlich, weil die Menge des Thons in drei verschiedenen Sorten ziemlich dieselbe ist. Es ist viel wahrscheinlicher, dass bei der Fällung des Farbstoffes mit Kalk eine gewisse Quantität Thon zugegeben wird, damit sich der Niederschlag leichter filtriren und auch nachher besser formen lässt. Wie ich bei der Untersuchung des reinen Farbstoffes gefunden habe, sind die verschiedenen Lacke desselben alle im frisch gefällten Zustande äusserst voluminös und schwer zu filtriren; beim Trocknen schwinden sie ausserordentlich stark und werden spröde. Ein Zusatz von geschlämmtem Thon wäre nun sehr wohl im Stande, diesen Uebelständen abzuhelpfen; der Niederschlag würde dadurch dichter und namentlich auch plastischer, was ja zur Herstellung der üblichen Handelsform nothwendig ist.

An dieser Stelle sei noch das Nöthige über den wirklichen Farbstoffgehalt des Lac-dye erwähnt. Nach einer alten Analyse, welche sich durch die ganze Literatur hindurch zieht, soll der Lac-dye im Durchschnitt 50 pCt. Farbstoff, 25 pCt. Harz und 22 pCt. erdige Bestandtheile enthalten. — Nachdem es mir gelungen war, den Farbstoff im reinen, krystallisirten Zustande zu erhalten, war es leicht, den Farbstoffgehalt des Lac-dye mit Genauigkeit zu ermitteln. Einerseits wurden 0.5 g des reinen, bei 100° getrockneten Farbstoffes in $\frac{1}{2}$ L. Wasser aufgelöst; andererseits wurden 0.5 g feinst zerriebener Lac-dye mit verdünnter Salzsäure in der Wärme ausgezogen, filtrirt und ausgewaschen, der Rückstand mehrmals mit Salzsäure behandelt, bis sämmtlicher Farbstoff ausgezogen war, und die erhaltene Lösung ebenfalls auf einen halben Liter gebracht. Die beiden Lösungen wurden nun, nachdem sie entsprechend weiter verdünnt und die erstere auch mit etwas Salzsäure versetzt worden war, im Wolff'schen Colorimeter verglichen. Dabei ergab sich für die Lac-dye-Sorte No. 1 ein Farbstoffgehalt von 10.4 pCt., für die Sorte No. 3 ein solcher von 13.2 pCt., also bedeutend weniger als die angeblichen 50 pCt. Stellen wir die Resultate kurz zusammen, so haben wir:

	No. 1.	No. 3.
Farbstoff	10.4	13.2 pCt.
Feuchtigkeit	9.0	11.26 >
Mineralische Bestandtheile	15.7	18.24 >
Organische Beimengungen und über 100° entweichendes Wasser . .	64.9	57.3 >
	100.0	100.00 pCt.

Darstellung des reinen Farbstoffes.

Noch weniger als über die Fabrikationsmethode des Lac-dye ist über den darin enthaltenen Farbstoff bekannt. Abgesehen davon, dass er noch nie im reinen Zustande isolirt wurde, findet sich nicht einmal eine Angabe darüber, ob je Versuche in dieser Richtung gemacht wurden. In der bezüglichen Literatur heisst es allgemein, er hätte die grösste Aehnlichkeit mit dem Farbstoffe der Cochenille. Einige Autoren, wie Persoz¹⁾, erklären ihn, freilich ohne Belege, geradezu identisch damit. Persoz²⁾ scheint sich auf einen Ausspruch von Pelletier zu beziehen, welcher aber selbst den Cochenillefarbstoff nur im unreinen Zustande kannte. Nur Schützenberger³⁾ spricht es deutlich aus, dass man, trotz der grossen Aehnlichkeit beider Farbstoffe, doch nicht berechtigt sei, auf ihre Identität zu schliessen. Diese Aehnlichkeit ist in der That eine sehr grosse, und nur ein genaueres Studium konnte ihre Verschiedenheit darlegen.

Die Reindarstellung des Farbstoffes wird sehr erschwert dadurch, dass er im Lac-dye schon an eine ganze Anzahl Basen gebunden ist. Wie bei manchen organischen Farbstoffen (z. B. denen des Krapps) ist auch hier die Verwandtschaft des Farbstoffes zu den Basen eine sehr grosse, und so hält es sehr schwer, ein von mineralischen Bestandtheilen freies Präparat zu erhalten. Blosses Filtriren des reinen Farbstoffes durch gewöhnliches Filtrirpapier, oder Kochen seiner Lösung in gewöhnlichen Glasgefässen⁴⁾ genügt schon, um später schwer zu entfernende Aschenbestandtheile hinein zu bringen; schliesslich stehen noch die organischen Beimengungen sehr hinderlich im Wege, ohne dass wir, bei der gänzlichen Unbekanntschaft mit denselben, wüssten, wie sie auf rationellem Wege zu entfernen seien.

Nach verschiedenen Vorversuchen gelangte ich zu dem in Folgendem beschriebenen Verfahren. Dabei muss gleich vorausgeschickt werden, dass die Versuche mit dem Lac-dye No. 2 angestellt wurden, wobei sie, wenn auch auf umständlichem Wege und mit quantitativ sehr schlechter Ausbeute, doch sicher zum Ziele führten. Als ich dann später zwei Kilogramm vom Lac-dye No. 3 ganz auf dieselbe Art und Weise und mit der grössten Sorgfalt behandelte, erhielt ich gar kein krystallinisches Product; aus welchem Grunde, ist mir unbekannt.

Das möglichst fein gepulverte Rohmaterial wird zunächst durch überschüssige, mässig verdünnte Schwefel- oder Salzsäure aufgeschlossen,

¹⁾ Persoz, *Traité de l'impression du tissu*, I, 522.

²⁾ *Ibid.* I, 407.

³⁾ Schützenberger, *Die Farbstoffe*, deutsch von Schröter, 2. Aufl., II, 324.

⁴⁾ Vergl. Liebermann, *diese Berichte* XX, 866.

um die Verbindungen der Basen mit dem Farbstoffe, möglicherweise auch mit den vorhandenen Harzen, zu zerlegen. Die Einwirkung der Säure muss eine ziemlich energische sein, da die vollständige Zerlegung der Lacke nur schwer erfolgt. Bei verschiedenen Versuchen verdünnte ich die concentrirten Säuren mit dem zwei- bis vierfachen Volumen Wasser; bei Anwendung von Schwefelsäure erhitze ich bis circa 90°, mit Salzsäure einige Zeit zum Kochen. Der Farbstoff wird dadurch nicht verändert; übrigens färbt man auch in der Praxis mit Lac-dye aus stark saurem Bade.

Nach dem Aufschliessen wird abfiltrirt und ausgewaschen; die Phosphorsäure und der grösste Theil der Basen gehen in Lösung, nebst viel Farbstoff; zurück bleiben die unlöslichen mineralischen Bestandtheile, die Harze und der grössere Theil des Farbstoffes, da derselbe in kaltem Wasser nicht eben sehr löslich ist. Die saure Lösung ist von blutrother Farbe; Ammoniak bewirkt darin einen violettschwarzen Niederschlag, unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit; Kalilauge löst den abfiltrirten Niederschlag mit schön fuchsinrother Farbe auf. Beim Erwärmen dieser Lösung mit Chlorammonium wird der schwarze Niederschlag, welcher aus den Verbindungen der Basen mit dem Farbstoff besteht, wieder hervorgerufen, unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit; dies Verhalten erinnert ganz an dasjenige der Thonerdesalze. Es wurde so lange ausgewaschen, bis Ammoniak im Waschwasser keinen Niederschlag mehr gab; dieser Anfangs fast schwarze Niederschlag wurde nach und nach immer heller gefärbt; aber immer trat vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein.

Der ausgewaschene Rückstand wird nun mit Wasser — auf 1 kg Lac-dye wenigstens 30 L Wasser ausgekocht und aus der filtrirten Farbstofflösung der Farbstoff, womöglich in der Hitze, mit neutralem Bleiacetat ausgefällt. Bei einem Versuche fällte ich portionenweise, ohne jedoch in den einzelnen Fractionen einen grossen Unterschied zu finden; die erste Fraction scheint den Farbstoff am reinsten zu enthalten, doch sind die übrigen fast ebenso reich daran.

Der Bleiniederschlag ist äusserst voluminös und schwer zu filtriren; er wurde einige Mal mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, zum Kochen erhitzt und filtrirt. Der Niederschlag von Schwefelblei hält ziemlich viel Farbstoff hartnäckig zurück, der sich durch Kochen mit Wasser nicht entfernen lässt, wohl aber beim Behandeln mit Säure in Lösung geht.

Die von Schwefelblei abfiltrirte Farbstofflösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen. Hierbei bleibt ein beträchtlicher Theil in Form eines rothbraunen Pulvers ungelöst zurück; es ist dies Farbstoff, verbunden mit etwas Eisen, Blei und viel Kalk. Mit diesem Rückstand, der einen ansehn-

lichen Verlust ausmacht, lässt sich nicht viel anfangen; er löst sich nur schwer wieder in Wasser, auch schlecht in verdünnter Salzsäure.

Um aus der alkoholischen Lösung den Farbstoff ganz rein zu erhalten, benutzte ich die Eigenschaft desselben, aus alkoholischer Lösung durch Aether nicht gefällt zu werden, obgleich er selbst in Aether nur wenig löslich ist. Die Lösung wurde daher so lange mit Aether versetzt, bis in einer abfiltrirten Probe durch neuen Aetherzusatz kein Niederschlag mehr erzeugt wurde. Man braucht dazu mindestens das zwanzigfache Volumen Aether, oft das dreissig- bis vierzigfache. Der Aether scheidet einen beträchtlichen, lebhaft ziegelrothen, flockigen Niederschlag aus. Nach dem Abfiltriren backt derselbe beim Eintrocknen zum grossen Theil harzartig zusammen, wird dunkel und nimmt einen grünen Reflex an, ungefähr wie Rosolsäure. Er besteht zum weitaus grössten Theil aus Farbstoff; er enthält ferner Asche und etwas stickstoffhaltige Substanz.

Der Aether wird nun abdestillirt und die zurückbleibende alkoholische Lösung zur Krystallisation hingestellt. Es ist wesentlich, dass dieselbe sehr langsam vor sich gehe; man darf nicht einmal im Vacuum verdunsten lassen, da sonst die Lösung bald ganz zähflüssig wird ohne Krystallausscheidung.

Trotz der vorhergehenden Lösung in Alkohol und Aether sind die ersten Krystallisationen immer stark aschenhaltig. Der Aschengehalt nimmt jedoch bei jeder weitem Krystallisation ab und schliesslich erhält man ganz aschenfreie Krystalle. — Aus den aschenhaltigen Krystallisationen lassen sich schwierig aschenfreie erhalten; trotzdem sie sich aus einer beinahe zur Syrupconsistenz eingedampften Lösung abgeschieden hatten, so lösten sie sich hernach auch bei stundenlangem Kochen in Alkohol nicht wieder vollständig auf; der Theil, der sich nicht löste, war zwar stark aschenhaltig; aber die ersten Krystallisationen aus der Lösung waren es nicht minder.

Die Ausbeute an krystallisirtem Farbstoff war immer sehr gering; aus 1 kg Lac-dye im besten Falle 20 g.

Die Analyse von vier verschiedenen Präparaten des reinen, krystallisirten, bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Farbstoffes ergab:

	No. I.		No. II.		No. III.	No. IV.
C	57.98	58.06	58.11	58.34	57.93	58.45 pCt.
H	4.18	4.17	3.89	3.94	4.10	4.20 "

Aus den erhaltenen Werthen lässt sich die Formel $C_{16}H_{12}O_8$ berechnen, welche verlangt

C	57.83
H	3.62
O	38.55

Die gefundenen Werthe stimmen zwar mit den berechneten nicht sehr gut überein, doch würde man, um eine bessere Uebereinstimmung zu erhalten, zu einer sehr hoch molecularen Verbindung gelangen, ohne dass, so lang die Analysen von gut krystallisirenden Derivaten fehlen, ein definitiver Entscheid getroffen werden könnte.

Der reine Farbstoff, dem ich den Namen »Laccainsäure« geben möchte, bildet entweder ein bräunlichrothes, krystallinisches Pulver, oder dunklere, krystallinische Krusten. Unter dem Mikroskope beobachtet man gut ausgebildete, scheinbar rhombische Tafeln, von gelbrother Farbe.

Er ist reichlich, aber langsam löslich in Alkohol, leicht löslich in Holzgeist, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, etwas weniger in Wasser mit blutrother Farbe; unlöslich in Ligroin und Benzol, kaum löslich in Aether; die alkoholische Lösung des reinen Farbstoffes wird jedoch durch Aether nicht gefällt, eine Eigenschaft, die auch dem Cochenillefarbstoff zukommt. Beim Erhitzen tritt, ohne vorhergehendes Schmelzen, bei circa 180° Zersetzung ein. Aus der wässerigen Lösung, namentlich wenn sie angesäuert ist, lässt er sich durch Amylalkohol leicht vollständig ausschütteln. Die wässerige Lösung der Laccainsäure schmeckt schwach zusammenziehend säuerlich und röthet blaues Lakmuspapier. Sie zeigt folgende Reactionen:

Starke Mineralsäuren ziehen die Farbe sehr wenig ins Gelbliche hinüber.

Kali- und Natronlauge bewirken eine intensive, sehr charakteristische fuchsinrothe Färbung; auf Zusatz von Alkohol werden die entsprechenden salzartigen Verbindungen als violette Flocken ausgeschieden, unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Die violettrothe Flüssigkeit wird beim Stehen an der Luft bald entfärbt, offenbar in Folge von Oxydation, denn in gefüllten, zugeschmolzenen Röhren hält sich die Lösung unbegrenzte Zeit ganz unverändert.

Ammoniak und Alkalicarbonate verhalten sich gerade so.

Durch Barytwasser wird der Farbstoff vollständig als violetter Lack abgeschieden. Chlorbaryum bewirkt eine ziegelrothe Fällung; auf Zusatz von Natriumacetat oder Ammoniak wird der Farbstoff ganz ausgefällt. — Aehnlich verhält sich Chlorcalcium.

Magnesiumsulfat bringt keine Veränderung hervor; auf Zusatz von Ammoniak wird der Farbstoff vollständig als purpurner Lack ausgefällt.

Durch Alaun wird die Farbe in's Weinrothe gezogen; auf Zusatz von Ammoniak wird der Farbstoff auch vollständig als carmoisinrother Lack ausgefällt.

Eisenvitriol bewirkt schon allein eine vollständige Ausfällung des Farbstoffes in Form eines schwarzen Niederschlages; es muss also dabei Schwefelsäure frei werden! Eisenchlorid giebt Schwarzfärbung ohne Fällung. — Genau so verhält sich auch Carminsäure.

Frisch bereitete, mit Salzsäure angesäuerte Zinnchlorürlösung erzeugt einen starken, bräunlichrothen Niederschlag; eine gleich concentrirte Lösung von Carminsäure giebt unter diesen Umständen keine Fällung.

Zinntetrachlorid fällt den Farbstoff, sogar aus ziemlich stark saurer Lösung, als lebhaft rothen, voluminösen Niederschlag aus; da die Fällung noch bei Gegenwart von viel Salzsäure vollständig erfolgt, glaubte ich auf diesem Wege den Farbstoff gut reinigen zu können; allein der Niederschlag ist noch schwerer zu filtriren als der Bleilack und wird durch Schwefelwasserstoff nur äusserst schwer zersetzt. In einem Ueberschuss von Zinntetrachlorid löst er sich mit schön rother Farbe wieder auf.

Durch Natriumbisulfid, respective schweflige Säure, wird die Farbe der Laccainsäure nicht verändert, hingegen wird sie rasch zerstört durch Chlor und Brom, sowie durch Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung. Auch durch Zinkstaub wird die alkoholische Lösung rasch entfärbt; durch Schütteln der abfiltrirten Flüssigkeit an der Luft wird die ursprüngliche Farbe regenerirt.

Der Farbstoff reducirt Fehling'sche Lösung nicht, doch reducirt er mit Leichtigkeit ammoniakalische Silberlösung.

Die Farbe der Lösung der Laccainsäure in Wasser ist nicht verschieden von derjenigen der Carminsäure; Lösungen beider Farbstoffe, von genau gleicher Stärke, zeigten im Wolff'schen Colorimeter durchaus keinen Unterschied sowohl in der Nüance als in der Intensität derselben. Es ist dabei unbedingt nöthig, mit Salzsäure etwas anzusäuern, da schon die geringste Menge Alkali, wie solche aus dem Glase aufgenommen werden kann, eine Aenderung der Nüance hervorbringt.

Vergleichende Färbeversuche, die mit reiner Laccainsäure und (nach Schaller¹⁾ dargestellter) Carminsäure angestellt wurden, ergaben auch keinen sehr grossen Unterschied. Bei Zusatz von Weinstein und sogenannter »Zinncomposition« oder von Zinnchlorür, Weinstein und Oxalsäure erhält man auf Wolle ein sehr schönes Scharlach; mit Laccainsäure ist die Nüance etwas gelblicher, aber nicht minder schön, als mit Carminsäure, während die Farbintensität die gleiche ist. Laccainsäure wird etwas schneller aufgenommen als Carminsäure, und die damit erzielte Färbung widersteht bedeutend besser dem Seifen.

Auf Seide, mit derselben Beize, ist der Unterschied der Nüancen viel grösser; doch sind die Farben wenig schön.

Aus den angeführten Reactionen sieht man, dass der Farbstoff sich den Basen gegenüber als ziemlich starke Säure verhält. Kohlensäure verdrängt er ganz, denn Alkalicarbonate bewirken einen ebenso

¹⁾ Bulletin de la Société chimique [2] 2, 415.

vollständigen Farbenumschlag als Aetzkalkien; auch Natriumacetat verhält sich so, nur ist in diesem Falle der Umschlag nicht so vollständig. Sogar starke Mineralsäuren vermag er theilweise oder ganz zu verdrängen, je nach der Natur der vorhandenen Base.

Alle diese Reactionen bieten jedoch kein sicheres Mittel, um die Laccainsäure vom Farbstoffe der Cochenille, der Carminsäure zu unterscheiden. Vielmehr sind sie grösstentheils für beide Farbstoffe so übereinstimmend, dass sie eher für deren Identität sprechen würden. Eine Identität der Laccainsäure und Carminsäure wird jedoch bestimmt ausgeschlossen durch das Ergebniss der Analyse. Zwar haben verschiedene Forscher für den Cochenillefarbstoff ganz verschiedene Resultate erhalten; doch unterscheiden sich ihre Zahlen von den für Laccainsäure gefundenen sämtlich durch einen bedeutenden Mindergehalt an Kohlenstoff. So fand Warren de la Rue ¹⁾ im Mittel 54.1, Schaller ²⁾ 50.5 pCt. Kohlenstoff. Schützenberger ³⁾ giebt zwei Formeln, von denen die eine 55.1, die andere 47.4 pCt. C. verlangt. Die Formel endlich, welche Hlasiwetz und Grabowski ⁴⁾ ihrem »Glucosid« Carminsäure zuertheilen, verlangt 56.1 pCt. Kohlenstoff, während sie für das, durch Abspaltung von Zucker aus der Carminsäure entstehende Carminroth 51.2—51.7 pCt. C. fanden. Uebrigens ist auch die Glucosidnatur des Cochenillefarbstoffes von verschiedener Seite angezweifelt worden ⁵⁾.

Die Analysen der Laccainsäure hingegen beziehen sich auf gut krystallisirte Producte verschiedener Darstellungen, und kann ihre Richtigkeit durchaus nicht in Zweifel gezogen werden. Wir besitzen also für die procentische Zusammensetzung und Formel der Laccainsäure viel mehr Sicherheit als für diejenige der Carminsäure.

Ein recht interessantes Resultat hat die spectroscopische Vergleichung beider Farbstoffe ergeben.

Die Absorptionsspectren der alkalischen Lösungen nämlich sind bei beiden Farbstoffen absolut gleich; mittelst des Vergleichsprismas übereinander gelagert bemerkt man auch nicht den geringsten Unterschied. In concentrirter Lösung ist das ganze Spectrum von *d* an nach dem Violett hin ausgelöscht; bei genügender Verdünnung tritt dann ein starker Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E* auf, ein weniger starker zwischen *F* und *b*, und ein schwächerer bei *F*.

Auch in der neutralen, wässerigen Lösung konnte kein Unterschied wahrgenommen werden. Anders jedoch verhielt es sich mit

¹⁾ Liebig's Ann. Chem. Pharm. 64, 20.

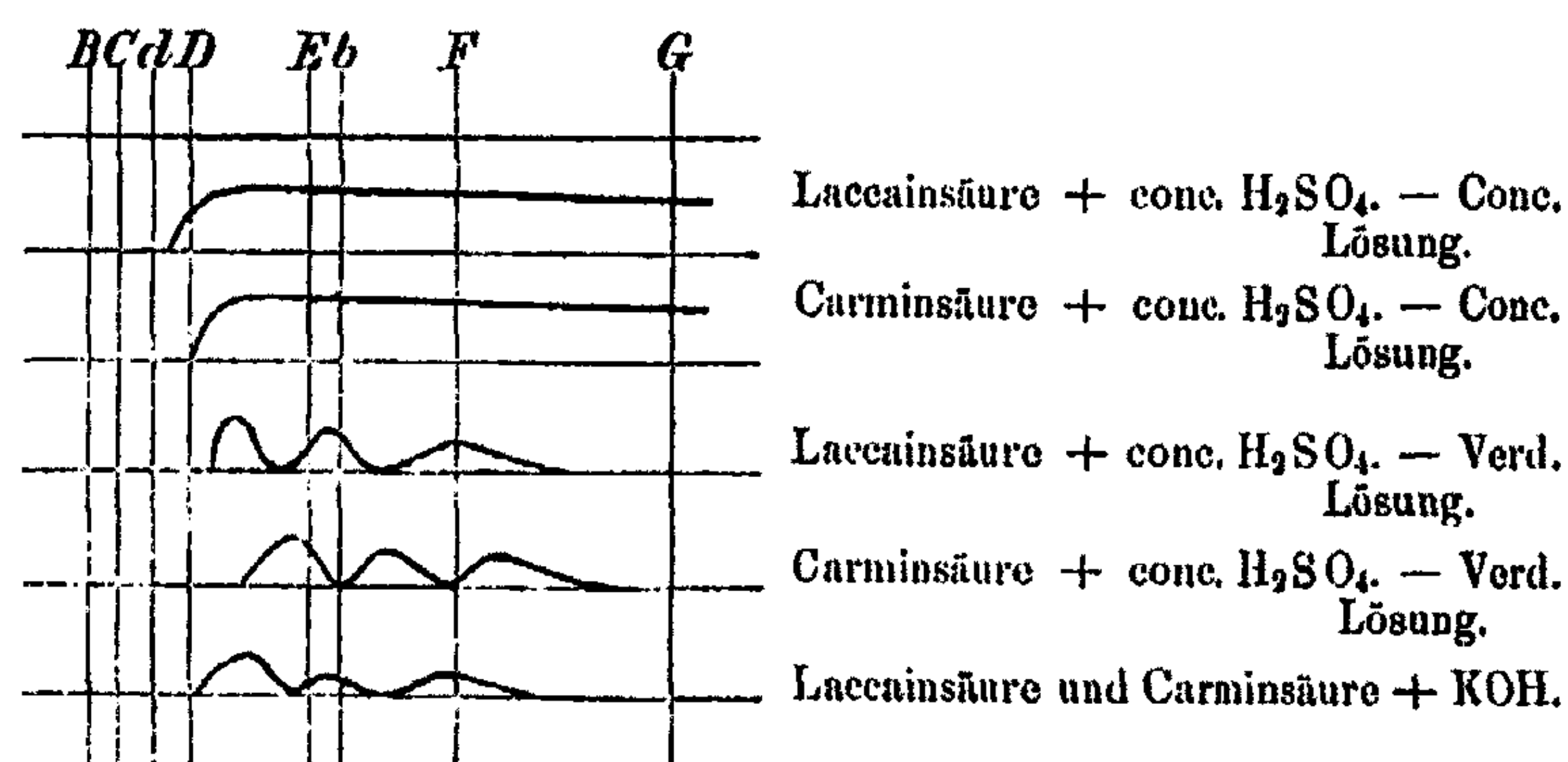
²⁾ Bulletin de la Société chimique [2] 2, 415.

³⁾ Annales de chimie et de physique [3] 54, 52.

⁴⁾ Liebig's Ann. Chem. Pharm. 141, 329.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 1971. 3180. — Wurtz's Dictionnaire III, 290.

der Lösung in reiner, concentrirter Schwefelsäure, in welcher sich beide Farbstoffe unverändert auflösen. Die concentrirte Lösung bewirkt eine totale Auslöschung des Spectrums von *D* an nach dem Violett hin; aber schon hier beginnt die Auslöschung bei der Laccainsäure etwas weiter nach dem Roth hin. Verdünnt man nun die Lösungen, d. h. fügt man mehr Schwefelsäure hinzu, so löst sich die continuirliche Auslöschung in einzelne Bänder auf. Die so erhaltenen Spectren haben bei beiden Farbstoffen vollkommen denselben Charakter, nur sind die Streifen der Laccainsäure gegenüber denen der Carminsäure um ihre ganze Breite nach dem Roth hin verschoben. Laccainsäure zeigt dann einen intensiven Streifen bei $D \frac{1}{3} E$, einen etwas schwächeren zwischen *E* und *b*, einen dritten bei *F*. Bei Carminsäure liegt der erste Streifen bei $D \frac{3}{4} E$, der zweite auf der violetten Seite von *b*, und der dritte auch rechts (d. h. auf der violetten Seite von *F*). — Es sei noch bemerkt, dass die Streifen der Laccainsäure schärfer abgegrenzt sind als die der Carminsäure. Die folgenden Skizzen werden das eben Gesagte noch deutlicher machen.



Dieses spectroscopische Verhalten deutet auf einen näheren Zusammenhang zwischen Laccainsäure und Carminsäure, da schon mehrfache Untersuchungen¹⁾ dargethan haben, dass durch den Eintritt substituierender Gruppen in ein Farbstoffmolekül der Charakter des betreffenden Absorptionsspectrums nicht geändert, sondern die Dunkelheitsmaxima bloss um einen gewissen Betrag verschoben werden. Die bis jetzt gefundenen Thatsachen (durch den Eintritt einer Methylgruppe findet die Verschiebung bald nach der einen, bald nach der andern Seite statt)²⁾, erlauben jedoch keinen weiteren Schluss.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2054; XVIII, 1426; XIX, 2327.

²⁾ C. Liebermann und St. von Kostanecki, Diese Berichte XIX, 2329.

Salze der Laccainsäure.

Obwohl der Farbstoff des Lac-dye eine relativ starke Säure ist so war es doch ziemlich schwierig, gut definierte Salze daraus darzustellen. Da dieselben nur in Form von amorphen Niederschlägen erhalten wurden, so boten sie kein weiteres Hilfsmittel zur Bestätigung der oben gegebenen Formel $C_{16}H_{12}O_8$. Deshalb wurde auch von einer vollständigen Elementaranalyse derselben abgesehen und bloß die Bestimmung der betreffenden Base ausgeführt.

Das Kalisalz, $C_{16}H_9O_8K_3$, wurde erhalten durch Fällen einer Lösung von Laccainsäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali; die Fällung wurde unter Eiskühlung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen.

Die Analyse zweier bei 100° getrockneten Präparate ergab

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{16}H_9O_8K_3$
K	25.94	25.83	26.23 pCt.

Im frisch gefällten Zustande bildet das Kalisalz einen feinflockigen, rotbraunen Niederschlag. Im feuchten Zustande bei 100° getrocknet wird es weich und backt harzartig zusammen zu einer dunklen Masse mit bläulichem Schimmer, ähnlich wie Anilinblau. Nach vorherigem Trocknen im Exsiccator behält es sein Aussehen noch bis 115° unverändert. Es ist hygroskopisch und zerfließt an der Luft sehr schnell. In Wasser löst es sich mit intensiv rother Farbe.

Das Baryumsalz, $C_{16}H_{10}O_8Ba$, wurde dargestellt durch Fällen einer wässrigen Laccainsäurelösung mit einer Mischung von Chlorbaryum und kohlenstofffreiem Ammoniak und Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks in einem kohlenstofffreien Luftstrom. Bei 100° getrocknet entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{10}O_8Ba$.

Merkwürdigerweise sind hier nur 2 Wasserstoffatome durch Metall vertreten, währenddem im Kaliumsalz es deren drei sind. Das Baryumsalz bildet frisch gefällt einen braunrothen Niederschlag, der in Wasser mit weinrother Farbe etwas löslich ist. Beim Trocknen schwindet er sehr stark und bildet dann schwarze, glänzende Stücke.

Der Niederschlag, den man erhält durch Fällen von Laccainsäurelösung mit Bleiacetat, besitzt keine constante Zusammensetzung.

Versuche, die angestellt wurden, um weitere Derivate zu erhalten, hatten nur geringen oder gar keinen Erfolg, was seinen Grund darin hat, dass diese Derivate nur sehr geringes Krystallisationsvermögen zeigen und mir, trotz der mühevollen Aufarbeitung von 10 kg Lac-dye

immer nur sehr geringe Mengen reinen Materials zur Verfügung standen.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid allein wird die Laccainsäure leicht acetyliert. Die rothe Farbe der Lösung wird gelb, beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser scheidet sich ein gelbes Harz ab, dass sehr leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Essigäther u. s. w. ist, mit Kalilauge in der Kälte schon den ursprünglichen Farbstoff wiedergibt, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Verschiedene Aetherificationsversuche hatten keinen guten Erfolg.

In essigsaurer Lösung wird der Farbstoff durch Brom sehr leicht angegriffen. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein schön gelber Niederschlag aus, der in Alkohol und anderen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich, aber auch nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Aus Mangel an Substanz musste leider auch die Weiterverfolgung dieser vielversprechenden Reaction unterlassen werden.

Etwas interessantere Resultate ergab die Einwirkung von Salpetersäure und von concentrirter Schwefelsäure, weil sich hier sofort eine gänzliche Verschiedenheit von dem Verhalten der Carminsäure denselben Körpern gegenüber ergab.

Durch Salpetersäure wird der Cochenillefarbstoff bekanntlich zu Nitrococcussäure $C_6(NO_2)_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot COOH$ und Oxalsäure oxydirt.¹⁾ Die Laccainsäure liefert nun bei gleicher Behandlung Pikrinsäure. Oxydirt man im offenen Gefässe mit concentrirter Salpetersäure, so entstehen neben Pikrinsäure noch harzartige Substanzen und Oxalsäure. Oxydirt man aber mit verdünnter Salpetersäure (Säure von 1.4 spec. Gew. mit dem gleichen Volumen Wasser) im zugeschmolzenen Rohre bei 160°, so entsteht nur Pikrinsäure und zwar in bedeutender Menge. Dieselbe wurde als solche identificirt durch ihr Verhalten gegen Cyankalium, gegen ammoniakalische Kupfersulfatlösung, gegen Zink und Salzsäure²⁾, sowie durch ihren Schmelzpunkt.

Nach Liebermann und van Dorp³⁾ giebt der Cochenillefarbstoff beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure neben einem Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$ — Ruffococcin $C_{16}H_{10}O_6$, das sich dadurch auszeichnet, dass es in Aether mit schön moosgrüner Fluorescenz löslich ist. Ganz anders verhält sich die Laccainsäure. Dieselbe löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure unverändert mit lebhaft kirschrother Farbe auf. Beim Erhitzen geht die Farbe bald in Violett über, und beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein neuer Körper in rothbraunen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 64, 23.

²⁾ Repertorium für analytische Chemie VI, 649.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

Flocken ab, die dem Aether jedoch durchaus keine Fluorescenz ertheilen, also kein Ruficocin sind.

Der rothbraune Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war. Der Rückstand ist jedoch blos in angesäuertem Wasser schwer löslich, in reinem Wasser löste er sich ganz auf bis auf einen geringen Rest, der ein schwarzes Pulver darstellt, das sich in Kalilauge mit blavioletter, in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löst.

Der neue, in Wasser lösliche Körper zeichnet sich dadurch aus, dass er schwefelhaltig ist; er ist ziemlich löslich in Alkohol, kaum in Eisessig, nicht in Amylalkohol, Essigäther, Chloroform und Benzol. Er löst sich in Alkalien mit violettblauer Farbe; seine wässrige Lösung giebt mit Bleiacetat einen dunkelgrünen Niederschlag.

Aus der viel geringeren Löslichkeit des Körpers könnte man folgern, dass durch die Schwefelsäure eine Condensation stattgefunden hat, nebst Eintritt von Schwefel in das Molekül.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure unter Druck und bei höherer Temperatur.

Erhitzt man die Laccainsäure mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 180°, so findet man beim Erkalten den Inhalt in einen dicken Brei von ziegelrother Farbe umgewandelt. Unter dem Mikroskope betrachtet, besteht er aus sehr feinen, nadel-förmigen Krystallen, welche ein Umwandlungsproduct des Farbstoffes darstellen. Beim Oeffnen der Röhren ist ziemlich starker Druck vorhanden; das entweichende Gas brennt mit grünesäuerter Flamme und scheint daher Chlormethyl, Chloräthyl oder ein ähnliches Gas zu enthalten¹⁾. Der neue Körper ist sehr schwer löslich in allen indifferenten Lösungsmitteln; er löst sich aber leicht in Aetzalkalien mit violettblauer Farbe und fällt beim Ansäuern der Lösung in Form rothbrauner Flocken wieder aus. So dargestellt enthält der Körper immer 1–2 pCt. Chlor, das auch durch wiederholtes Lösen in Alkali und wieder Ausfällen mit Schwefelsäure nicht entfernt werden kann. Absolut chlorfrei erhält man ihn durch längeres Kochen mit concentrirter Kalilauge und Füllen mit Säure. Es scheint daher, dass zuerst, wie das schon für das Hämatein und Brasilin²⁾ beobachtet wurde, ein wenig stabiles, chlorhaltiges Zwischenproduct, das sein Chlor vollständig beim Kochen mit Kali verliert, gebildet wird. Gleichzeitig muss eine Condensation zweier oder mehrerer Laccainsäuremoleküle

¹⁾ Von den natürlichen Farbstoffen giebt auch derjenige des Santelholzes beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck Chlormethyl. Siehe N. Franchimont, diese Berichte XII, 14.

²⁾ J. J. Hummel und A. G. Perkin, Diese Berichte XV, 2341, 2344.

zu einem complicirteren Molekül stattfinden, was aus der Schwerlöslichkeit des neuen Körpers in allen Lösungsmitteln hervorgeht.

Die Elementaranalyse zweier Proben verschiedener Darstellungen ergab, nach Abzug von etwas Asche, deren Gegenwart in Folge der Reinigung mittels Kali unvermeidlich ist:

	I.	II.
C	62.2	61.9 pCt.
H	3.25	3.25 »

Diese Zahlen passen sehr gut auf die Formel $C_{26}H_{16}O_{11}$, welche verlangt:

C	61.9 pCt.
H	3.18 »
O	34.92 »

Es wäre zu gewagt, wollte man auf Grund dieser Zahlen den Bildungsprocess des neuen Körpers definitiv erklären. Als mögliche Deutung möchte ich anführen, dass, wenn man in obiger Formel zwei Wasserstoffatome weniger annimmt, und dass bei der Reaction Chloräthyl, Kohlensäure und Wasser abgespalten wird, man dafür folgende Gleichung hätte:



Aus seinen alkalischen Lösungen durch Säuren gefällt, bildet der Körper einen feinen, rothbraunen Niederschlag, nach dem Trocknen dunkelbraune, glänzende Stücke. Kaum löslich in Wasser (auch nicht bei 250°), Alkohol und Eisessig; in allen andern Lösungsmitteln unlöslich. Er löst sich in Kali und Natronlauge mit violettblauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Diese Lösungen zeigen kein besonders interessantes Absorptionsspectrum. Die Lösung in Aetzkalien ist deutlich dichroitisch; dickere Schichten sind purpurfarbig, dünnere blau. In Ammoniak löst sich die Verbindung schwierig mit brauner Farbe; sie löst sich nicht in Alkalicarbonaten, was auf die Abwesenheit von Carboxylgruppen deutet. Die wässerige Lösung giebt mit Bleiacetat einen schwärzlich grünen Niederschlag. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure.

Verhalten der Laccainsäure gegen schmelzendes Kali.

Bei weitem angenehmer als die bisher besprochenen Versuche verlief die Kalischmelze der Laccainsäure. Aber hier noch mehr als dort ist es nothwendig, eine genügende Menge Ausgangsmaterial zu haben, und wäre ich dabei nicht weit gekommen, wenn ich nicht, nachdem ich einige Vorversuche mit dem krystallisirten Farbstoff gemacht hatte, weniger reine, aber doch zum grössten Theil aus Farbstoff bestehende Producte in Arbeit genommen hätte, welche bei der Reindarstellung desselben abfallen.

Auf 1 Theil Farbstoff wurden 4—5 Theile Aetzkali in möglichst wenig Wasser gelöst und unter gleichzeitigem Erhitzen der feinzerriebene Farbstoff allmählich eingetragen. Die Masse fängt unter Gasentwicklung an stark zu schäumen und muss tüchtig durchgearbeitet werden. Von Zeit zu Zeit löst man eine Probe in Wasser und beobachtet die Farbe der Lösung; dieselbe ist anfangs die der unveränderten Laccainsäure in Alkalien; nach und nach wird sie heller, erst braunroth und dann bräunlichgelb. Wenn sie nicht mehr heller wird, hört man mit dem Erhitzen auf; doch ist der richtige Endpunkt sehr schwer zu treffen.

Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst, sofort mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert, wobei sich bei Anwendung von nicht ganz reinem Farbstoff ein widerwärtiger, fäcesartiger Geruch entwickelt, von abgeschiedenen, braunen Materien abfiltrirt und die Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Vom ätherischen Auszuge wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand so lange der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, bis das Destillat durch Eisenchlorid nur noch sehr schwach blau gefärbt wurde. So erhält man einen mit Wasserdämpfen flüchtigen und einen damit nicht flüchtigen Theil.

1. Der mit Wasserdämpfen flüchtige Theil.

Das Destillat wurde mit reinem Natriumcarbonat übersättigt und mit Aether extrahirt.

Der Aether hinterliess beim Abdestilliren ein bräunliches Oel von starkem phenolartigem Geruch; in wenig Wasser ist es unlöslich, löslich in Natronlauge. Mit Eisenchlorid und Chlorkalk giebt es keine Reaction, ist also jedenfalls kein gewöhnliches Phenol. Die bis jetzt erhaltene Menge gestattete keine weitere Untersuchung.

Die mit Aether extrahirte Natriumcarbonatlösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Der Rückstand, ein dicker Brei, roch deutlich nach Essigsäure, der man ja bei den meisten ähnlichen Schmelzen begegnet. Er wurde mit Wasser erhitzt, worin er sich zum grössten Theil löst unter Zurücklassung eines schweren, dunkeln Oels, das beim Erkalten erstarrt und einen ganz eigenthümlichen phenolartigen Geruch besitzt. Die heisse, durch ein nasses Filter gegossene Lösung erfüllte sich beim Erkalten mit einem Aggregat feiner, langer Krystallnadeln. Dieselben wurden fünf Mal (so lange es eben die sehr geringe Menge erlaubte) aus heissem Wasser umkrystallisirt und jedesmal der Schmelzpunkt bestimmt; die dritte Krystallisation fing bei 140° an zu schmelzen, die fünfte schmolz bei $142-143^{\circ}$, so dass dieser Schmelzpunkt als sehr annähernd richtig betrachtet werden kann. Die Krystalle sind wenig löslich in kaltem,

leicht in heissem Wasser; sie sind geruchlos, ohne merklichen Geschmack; mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung eine intensiv blaue Färbung, viel blauer als die, welche Salicylsäure damit giebt. Es ist natürlich unmöglich, sie nach diesen wenigen Merkmalen mit irgend einer bekannten Verbindung zu identificiren. Jedenfalls hat man es aber mit einer Oxycarbonsäure der aromatischen Reihe zu thun, bei welcher das Hydroxyl zum Carboxyl in der Orthostellung steht.

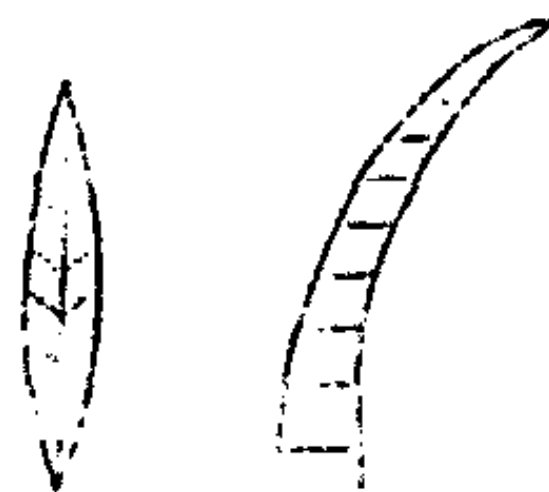
II. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Theil.

Die bei der Destillation mit Wasserdämpfen zurückbleibende Flüssigkeit ist immer sehr dunkel gefärbt. Durch Thierkohle konnte dieselbe nicht entfärbt werden; hingegen gelang dies leicht durch vorsichtigen Zusatz von Bleiacetat, welches die färbenden Verunreinigungen zuerst ausfällt. Ich will gleich erwähnen, dass ich bis jetzt aus der Lösung drei Körper isoliren konnte:

1. Einen in Wasser sehr schwer löslichen, krystallisirbaren Körper, der mit Eisenchlorid eine rothe Färbung giebt.
2. Einen in Wasser auch noch schwer, aber doch leichter als der vorige löslichen, leicht krystallisirbaren Körper, der mit Eisenchlorid keine Färbung giebt.
3. Einen in Wasser sehr leicht löslichen Körper, von geringer Krystallisationsfähigkeit, der mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag giebt.

Nachdem die färbenden Substanzen durch Bleiacetat ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt worden war, wurde ein Ueberschuss desselben Fällungsmittels zugegeben. Es entsteht ein starker, beinahe weisser Niederschlag, der hauptsächlich aus den Bleiverbindungen der beiden ersten Körper besteht. Die Trennung ist jedoch durchaus keine scharfe, der Niederschlag ist in Wasser ziemlich löslich, und der Körper, der mit Eisenchlorid eine schwarze Fällung giebt, wird bei genügender Concentration durch Bleiacetat auch gefällt. Durch Krystallisation aus Wasser lassen sich die Körper jedoch leicht trennen.

Zuerst krystallisirt der Körper mit der rothen Eisenreaction in Gestalt kleiner, warzenförmig gruppirter Krystalle heraus. Unter dem Mikroskope zeigen dieselben ein charakteristisches Aussehen; zum Theil sind es lange, beiderseitig zugespitzte Schuppen, die von einer



scharfen Mittellinie durchzogen sind, von welcher aus sich ebenso deutliche Linien unter einem bestimmten Winkel nach dem Rande hin-

ziehen; zum Theil sind es lange, allmählich zugespitzte, gebogene Spiesse, die durch parallele Querlinien in Segmente getheilt sind. Diese Krystalle wurden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt; drei verschiedene Krystallisationen schmolzen unter Zersetzung bei 285°; jede wurde, nach vorherigem Trocknen, bei 100°, wobei kein Gewichtsverlust eintrat, für sich analysirt. Es wurde gefunden:

	I.	II.	III.
C	53.70	54.21	53.69 pCt.
H	3.38	3.36	3.27 »

Es ist leider nicht möglich, gestützt auf diese Thatsachen, den Körper mit einem schon bekannten zu identificiren. Die bei der Analyse gefundenen Werthe liegen zwischen denen, welche eine Oxyptalsäure, $C_9H_6O_5$, und eine Oxyvitinsäure, $C_9H_8O_5$, verlangt (nämlich 52.75 pCt. Kohlenstoff und 3.30 pCt. Wasserstoff für die erstere, 55.1 pCt. Kohlenstoff und 4.08 pCt. Wasserstoff für die zweite). Doch stimmen die Eigenschaften der Säure aus Lacainsäure mit keiner der erwähnten Verbindungen überein. Das Gleiche gilt von einigen anderen schon bekannten Verbindungen, deren Zusammensetzung sich der meiner Säure nähern. Sollte für letztere aus den analytischen Daten eine Formel abgeleitet werden, so hätte man zu wählen zwischen $C_{10}H_6O_6$ und $C_{10}H_8O_6$:

	Gefunden (Mittel)	Berechnet	
		für $C_{10}H_6O_6$	für $C_{10}H_8O_6$
C	53.86	54.06	53.57 pCt.
H	3.34	2.70	3.57 »
O	—	43.24	42.86 »

Eine Verbindung mit der ersten Formel ist noch nicht bekannt und die bis jetzt beschriebenen von der zweiten Formel haben mit meinem Körper nichts gemein. Aus Mangel an Substanz konnte ich die Sache nicht weiter verfolgen.

Nach dieser Säure mit der rothen Eisenreaction krystallisirt die Säure aus, welche mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem, auch schwer löslich in Chloroform. Beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung krystallisirt sie in Form farbloser, äusserst feiner, langer Nadeln, welche alle von einigen wenigen Punkten ausgehen, so dass die Krystallisationen grosse Aehnlichkeit mit gewissen Pilzvegetationen im Wasser haben. Da nach zweimaligem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt nur um 2 Grade, und zwar auf 169°, gestiegen war, die Krystalle mit Eisenchlorid durchaus keine Reaction mehr gaben und die ganze Menge nur 0,1 g betrug, wurde zur Elementaranalyse geschritten.

Bei 100° verliert die Säure Krystallwasser, doch scheint dabei auch Sublimation stattzufinden, denn das Gewicht nahm fortwährend ab.

Die Analyse ergab Zahlen, die leidlich gut auf eine Oxytoluylsäure $C_8H_8O_3$ stimmen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8O_3$
C	63.51	63.15 pCt.
H	5.20	5.26 »

Welche der acht Oxytoluylsäuren hier vorliegt, lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden. Möglicherweise könnte es die *p*-Oxy-*m*-

Toluylsäure C_6H_3 $\begin{matrix} \text{CH}_3 & (3) \\ | & \\ \text{COOH} & (1) \\ | & \\ \text{OH} & (4) \end{matrix}$ ¹⁾ sein, welche mit Eisenchlorid keine

Reaction giebt, die mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig ist und deren Schmelzpunkt bei 172–173° liegt.

Was endlich den Körper mit der scharzen Eisenreaction anbelangt, so konnte ich seine Natur bis jetzt noch nicht mit Sicherheit erkennen; auch konnte ich ihn noch nicht im absolut reinen Zustande erhalten. Seine Lösung hat einen etwas zusammenziehenden, stark sauren Geschmack; beim Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade wird der Rückstand stark braun unter Entwicklung eines caramelartigen Geruches; auch die wässerige Lösung bräunt sich bald an der Luft; auf Zusatz von Alkali geschieht dies sofort in hohem Grade, offenbar in Folge von Sauerstoff-Absorption. Die Lösung wird bei genügender Concentration durch Bleiacetat gefällt; Baryumcarbonat löst sich darin unter Aufbrausen. — Die starke Löslichkeit des Körpers in Wasser, die schwarze Fällung, welche Eisenchlorid mit dieser Lösung giebt, sowie das Verhalten der alkalischen Lösung an der Luft, deuten auf einen polyphenolartigen Körper, ähnlich dem Pyrogallol.

Ogleich nun keine der bei der Kalischmelze entstehenden Verbindungen mit einer schon bekannten genügend identificirt werden konnte (es ist auch wohl möglich, dass die Säure mit der rothen Eisenreaction ein noch unbekannter Körper ist), so hat sich doch die bemerkenswerthe Thatsache ergeben, dass sich kein einziger jener Körper gebildet hat, denen man bei der Kalischmelze der übrigen natürlichen Farbstoffe bis jetzt begegnet ist, wie Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, *p*-Oxybenzoesäure, Protocatechusäure und andere. Ebenso wenig wurde Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin, welche bei der Kalischmelze der Carminsäure entstehen, aufgefunden.

Zum Schlusse sei endlich noch auf die interessante Thatsache hingewiesen, dass wir in der Laccainsäure, $C_{16}H_{12}O_8$, die nämliche Anzahl Kohlenstoffatome haben, wie im Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, im Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, und im Crocin (Farbstoff des Safrans) $C_{16}H_{18}O_6$. Auch

¹⁾ Diese Berichte XI, 777, 897; XII, 819.

jene Derivate der Carminsäure, welche Liebermann und van Dorp dargestellt haben, das Ruficoccin, $C_{16}H_{10}O_6$, und das Ruficarmin, $C_{16}H_{12}O_6$, zeigen die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome. Selbst die Anzahl der Wasserstoffatome ist für die Mehrzahl der genannten Verbindungen die gleiche.

Zürich. Chem. technisches Laboratorium des Polytechnikums,
im Januar 1887.

274. A. Hantzsch: Zur Constitution einiger Chinonderivate.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem habe ich durch glatte Ueberführung der Chinondioxy-*p*-dicarbonsäure in Nitranilsäure die letztere als *p*-Dinitrodioxychinon erkannt¹⁾; ein Resultat, zu welchem fast gleichzeitig auch Nietzki²⁾ gelangt war, und welches in so fern etwas auffallend erscheinen musste, als man nach den Untersuchungen von Lewy³⁾ die der Nitranilsäure so ähnliche Chlor- und Bromanilsäure als *o*-Dihalogen-derivate aufzufassen hat. Jedenfalls mussten diese Verhältnisse dazu anregen, in der Dioxychinondicarbonsäure die Carboxyle nicht nur durch Nitrile, sondern auch durch Halogene zu ersetzen, um die so erhaltenen unzweifelhaften *p*-Dihalogendioxychinone mit den bekannten Anilsäuren zu vergleichen.

Während Chlor allerdings leicht tiefer eingreifende Zersetzung bewirkt, lässt sich besagte Umwandlung durch Brom folgendermaßen bewerkstelligen: Das abnorme Natriumsalz der Dioxychinondicarbonsäure⁴⁾ wird mit concentrirter Bromwasserstoffsäure so lange erwärmt, bis es nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung vollständig gelöst ist; hierauf wird ohne weiteres unter fortwährendem Umschütteln Bromwasser bis zu dem Punkte hinzugefügt, bei welchem die zuerst dunkelrothe Flüssigkeit hellroth zu werden beginnt. Alsdann fällt fast augenblicklich ein schweres, krystallinisches Pulver aus, dessen Menge beim Stehen oder Eindampfen der Lösung noch etwas zunimmt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder zweckmäßiger durch Verwandeln in das Kalisalz, Reinigung desselben nach der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2398.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2727.

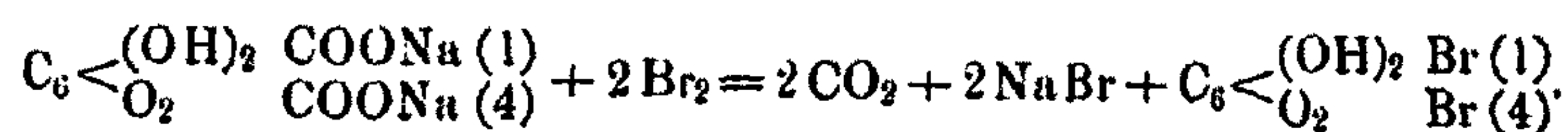
³⁾ Diese Berichte XVIII, 2366.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2386.

bei der Bromanilsäure angewandten Methode und Zurückgewinnung durch Säure erhält man das reine



welches durch seine Entstehung keinen Zweifel an dieser seiner Constitutionsformel zulässt:



Ueberraschender Weise trat sofort eine grosse Aehnlichkeit dieses Paraderivates mit der echten Bromanilsäure hervor; es erschien sowohl in dunkelrothen Nadeln als auch in broncefarbenen Blättchen, in beiden Formen der zum Vergleiche dargestellten Säure aus Bromanil zum Verwechseln ähnlich. Aber auch der detaillirte Vergleich liess nicht die geringste Verschiedenheit erkennen.

Das Kaliumsalz der aus Tetrabromchinon dargestellten Säure enthält nach Stenhouse exsiccator-trocken 1 Molekül, luft-trocken 2 Moleküle Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_6 Br_2 O_4 K_2 + 2 H_2 O$		
$H_2 O$	8.9	8.6 pCt. (bei 125°).
K	19.0	19.4 »

Ganz gleiche Resultate ergab die Analyse des aus Dioxychinon-dicarbonensäure erhaltenen Salzes im lufttrockenen Zustande:

Gefunden	
$H_2 O$	8.9 pCt.
K	19.2 »

Es möge jedoch bemerkt werden, dass bei beiden Salzen auch unter nicht näher ermittelten Umständen ein grösserer Wassergehalt nachgewiesen wurde; sie enthielten beide bisweilen 3 und 4 Moleküle desselben.

Das Natriumsalz der Säure aus Chinondioxydicarbonensäureäther entsprach der Formel $C_6 Br_2 O_4 Na_2 + 4 H_2 O$, also ebenfalls der des Bromanilsäurederivates.

Berechnet		Gefunden
für $C_6 Br_2 O_4 Na_2 + 4 H_2 O$		
$4 H_2 O$	17.4	17.3 pCt. (bei 125°).
Na	11.1	11.2 »

Vollständig identisch waren endlich auch die in neutraler Lösung entstehenden Fällungen beider Dibromdioxychinone, welche, da sich hierauf bezügliche Angaben über das Verhalten der Bromanilsäure nicht vorfinden, beschrieben werden mögen: Niederschläge durch Baryumchlorid gelbbraun, durch Calciumchlorid hellbraun, durch

Ferrosulfat und Nickelsulfat grüngrau, durch Ferrichlorid braunschwarz, durch Kobaltnitrat braun, durch Bleiacetat rothbraun, durch Kupfersulfat grünbraun, durch Silber- und Mercuronitrat roth; Mercurichlorid gab in beiden Fällen keine Abscheidung.

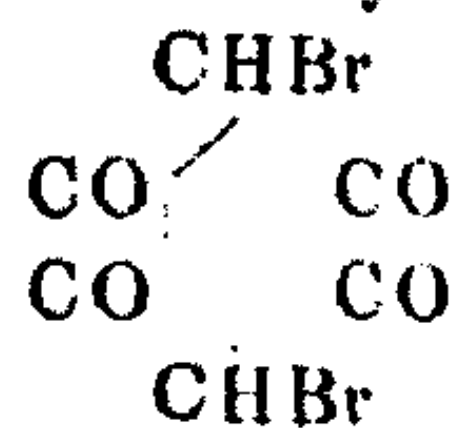
Aber auch die krystallographische Untersuchung beider Säuren, sowie ihrer Kali- und Natronsalze, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Lehmann in Aachen verdanke, ergab Uebereinstimmung in allen wesentlichen Punkten. Beide Dibromdioxychinone krystallisiren monosymmetrisch und mit denselben Grundformen, obgleich dies der äussere Habitus in Folge von Verzerrungen häufig nicht ohne weiteres erkennen lässt; die Natron- und Kalisalze aus beiden Proben krystallisiren in genau denselben Formen des asymmetrischen Systems; endlich bildeten beide Säuren mit Succinylobernsteinsäureäther und »Tetraoxyterephthalsäureäther« dieselben morphologisch identischen, ebenfalls asymmetrischen Verbindungen (nicht Mischkrystalle).

Nach alledem müssen also beide Dibromdioxychinone für identisch, mithin die Bromanilsäure gleich der Nitranilsäure als Paraderivat angesehen werden. Damit ist natürlich auch die Constitution der Chloranilsäure in demselben Sinne festgestellt.

Wie könnten nun diese Ergebnisse mit denen der so sorgfältig ausgeführten Lewy'schen Untersuchung in Uebereinstimmung gebracht werden? Lewy's Beweis für die Auffassung der Anilsäuren als Di-*o*-halogenderivate beruht bekanntlich darauf, dass sowohl aus *m*-, als auch aus *p*-Dichlordibromchinon durch Kali dieselbe Chlorbromanilsäure entsteht und dass dies nur möglich ist, wenn zwei in Orthostellung befindliche Halogenatome bei dieser Reaction intact bleiben. — Zuerst konnte es nicht ganz unmöglich sein, dass das aus *p*-Dichlor-*p*-dibromchinon erhaltene, mit der aus dem isomeren Metaderivat gewonnenen Säure identificirte Chlorbromdioxychinon doch ein zusammen krystallisirendes Gemenge gleicher Moleküle von *p*-Chlor- und *p*-Bromanilsäure darstellen möchte. Allein nachdem man ein Gemisch äquivalenter Mengen von Chlor- und Bromanil in die Kaliumsalze verwandelt oder auch die letzteren in reinem Zustande zusammen aufgelöst hatte, waren die einzelnen fractionirten Krystallisationen zwar stets chlor- und bromhaltig, aber keine derselben entsprach im Wassergehalt und der quantitativen Zusammensetzung dem bekannten chlorbromanilsauren Kalium. — Zweitens konnte für einen Augenblick an Identität der *o*- und *p*-Substitutionsproducte der Chinone gedacht werden. Allein wegen der Existenz mancher unzweifelhaft in drei Isomeren existirenden disubstituirtten Chinone, vor allem der drei durch Nölting scharf unterschiedenen Xylochinone¹⁾ muss eine derartige Vorstellung wenigstens für die gewöhnlichen Abkömmlinge der

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1151 u. 2673.

Chinone als unstatthaft zurückgewiesen werden. Könnten sich aber gewisse sauerstoffhaltige Orthoderivate nicht vielleicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in die stabileren Paraderivate umlagern, wie dies beispielsweise die Phenolsulfonsäuren bei 100° thun? Insbesondere etwa solche, welche in einer isomeren oder labilen Form als Hexamethylenderivate aufgefasst werden können? Wäre die Bromanilsäure überhaupt *p*-Dibromtetraketohexamethylen?

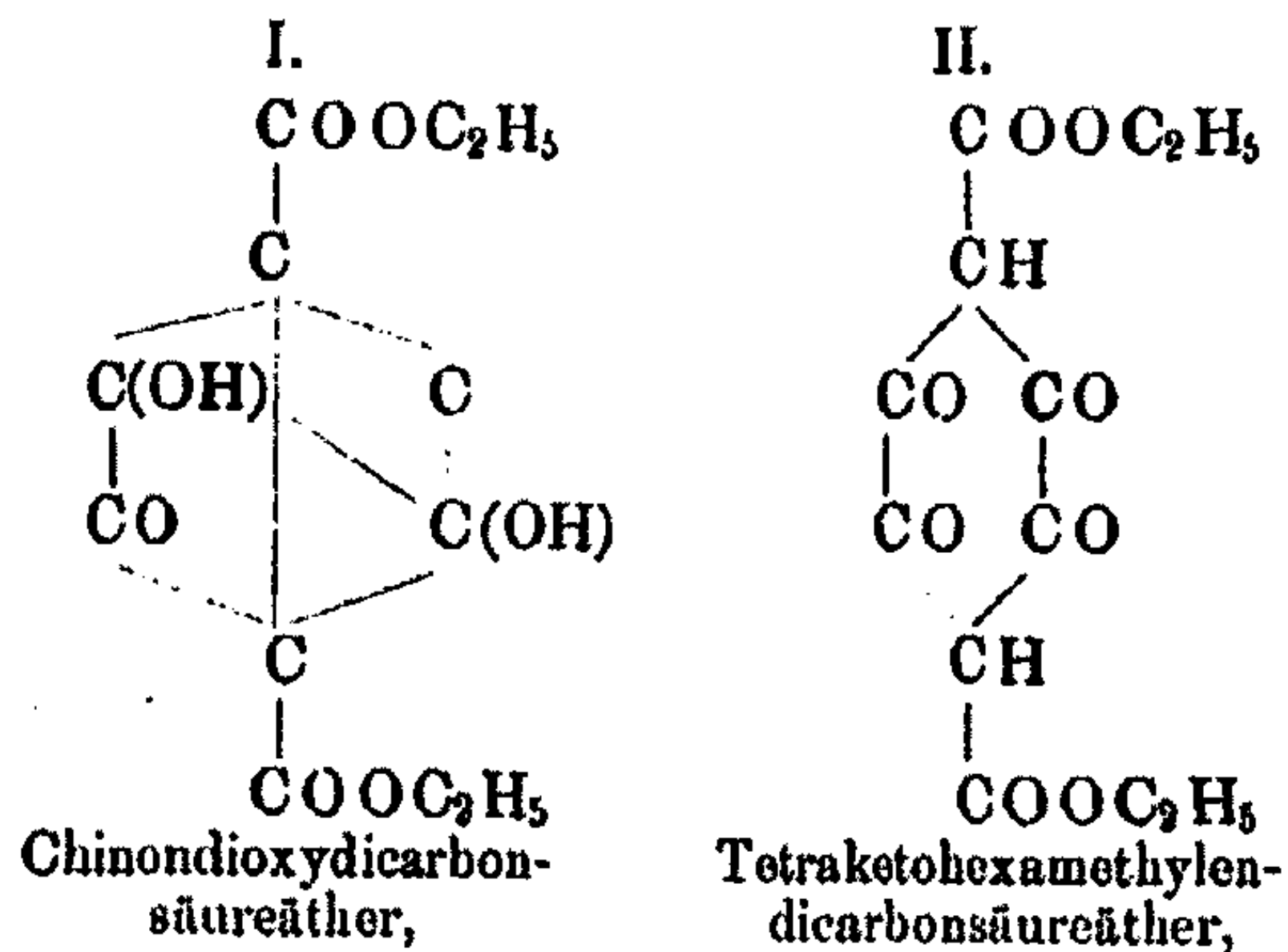


Die definitive Entscheidung aller dieser Fragen kann gegenwärtig noch nicht erbracht werden; nur hinsichtlich der letzt berührten seien noch einige Beobachtungen angefügt: Eine der obigen Formel entsprechende Constitution der Anilsäuren wird allerdings durch nichts bewiesen; im Gegentheil spricht sogar eine in der nächsten Mittheilung wiedergegebene Thatsache dafür, dass in diesem Falle die Atomgruppierungen $\text{CHCl} \cdot \text{CO}$ und $\text{CHBr} \cdot \text{CO}$ gegenüber den Anordnungen $\text{CCl} : \text{C}(\text{OH})$ und $\text{CBr} : \text{C}(\text{OH})$ wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht die stabile Lagerung repräsentiren. Aber für einige andere chinonartige Körper ist die Existenz zweier verschiedener Erscheinungsformen bekanntlich nachgewiesen und es können diese Beispiele durch einige neue, ebenfalls aus der Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers, vermehrt werden. Der Chinonhydrodicarbonsäureäther Herrmann's, nach v. Baeyer als Hydroxylverbindung reagirend, und daher als Dioxyterephthalsäureäther bezeichnet, besteht nach den krystallographischen Untersuchungen von O. Lehmann¹⁾ in zwei Modificationen, nämlich nicht nur in der bisher bekannten, gefärbten, stabilen und ihrerseits wieder dimorphen, sondern ausserdem noch in einer bei höherer Temperatur erhältlichen, stabilen, farblosen Form, und es ist daher erstere nach Herrmann auch weiterhin als Chinonhydroderivat mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}$, letztere dagegen mit der Gruppe $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}$, als Hydrochinonderivat, aufzufassen. Ganz ähnliche Verhältnisse bestehen nun bei demjenigen Oxydationsproduct dieses »tautomeren« Körpers, welches für die Constitution der Anilsäuren bestimmend gewesen ist. Der »Dioxychinondicarbonsäureäther« entsprach bei seiner krystallographischen Untersuchung durch Hrn. O. Lehmann²⁾ genau den Erwartungen, welche zu diesem Studium anregten. Aus Alkohol in monosymmetrischen Prismen von intensiv grüngelber Farbe krystallisirend, erscheint er aus siedendem Xylol in ganz blaugelben, asymmetrischen Blättchen, und erinnert somit in der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2232 und Zeitschr. für phys. Chem. I, 22.

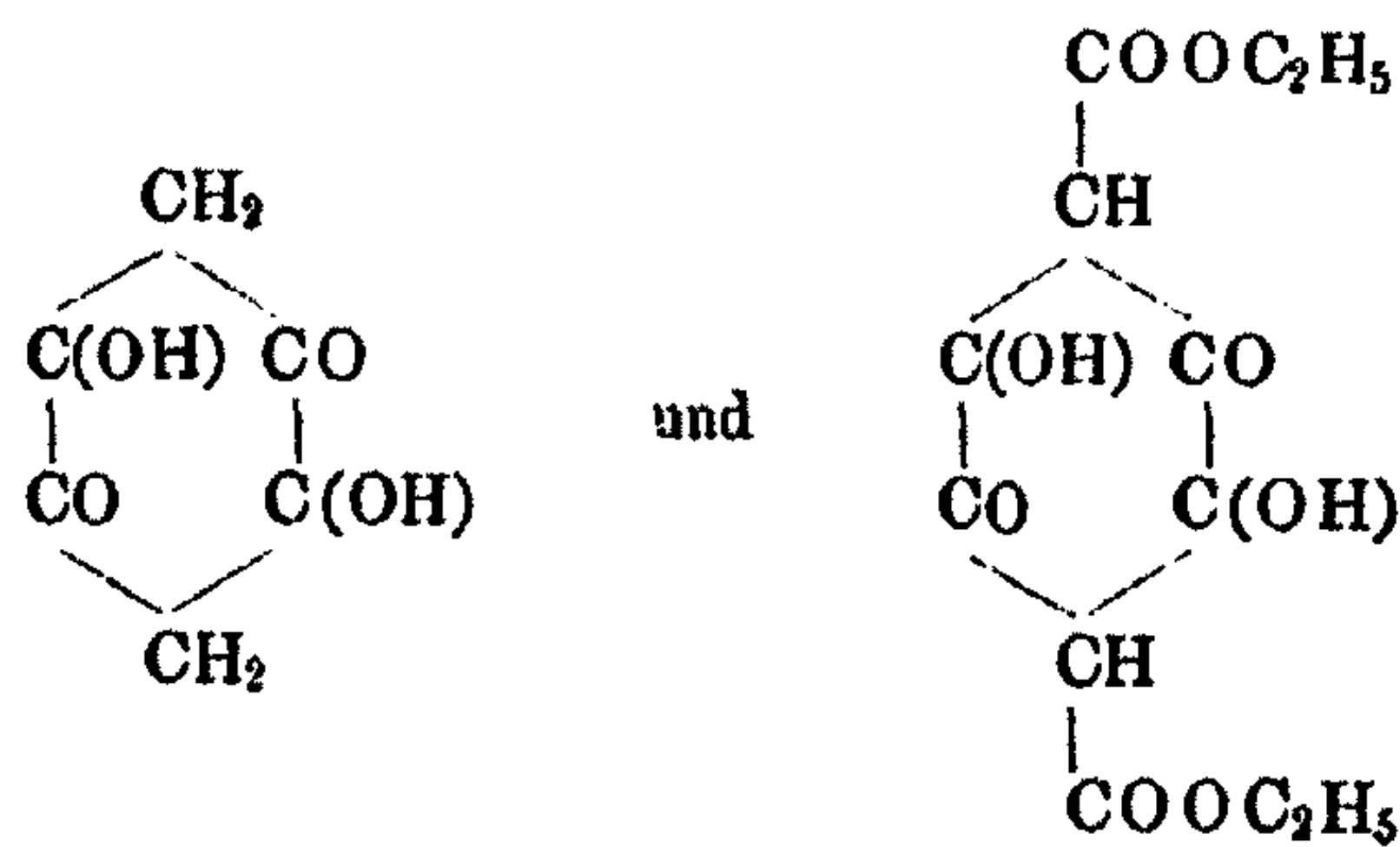
²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. I, 49.

ersteren Modification ebenso sehr an den Chinonhydrodicarbonsäureäther als wie in der letzteren an den Succinylobernsteinäther. Man wird daher wohl auch hier, wie bei dem Körper $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ (Chinonhydro- und Hydrochinondicarbonsäureäther), diese zwei eigenartigen morphologischen Isomeren zugleich als chemische zu deuten haben. Dem Körper $C_6H_2O_4(COOC_2H_5)_2$ kommen hiernach folgende beiden Erscheinungsformen zu:



von welchen erstere die Analogie mit dem Chinonhydrodicarbonsäureäther, letztere diejenige mit dem Succinylobernsteinsäureäther als »Diketohexamethylen dicarbonsäureäther« zu erkennen giebt.

Wenn endlich die bis vor Kurzem nicht angezweifelte Thatsache, dass alle echten Hydroxylderivate des Benzols farblose Körper seien, durch die Entdeckung des echten (weil farblosen) Hydrochinon-*p*-dicarbonsäureäthers eine neue Stütze erhalten hat und eine weitere übrigens auch in der nächsten Publication noch erhalten wird, so müssen jetzt auch einige andere gefärbte Reduktionsprodukte des Dioxychinondicarbonsäureäthers, welche ich nach v. Baeyer's Vorgang bezüglich des gelben Chinonhydroäthers, ebenfalls als echte Benzolderivate bezeichnen zu dürfen glaubte, als Abkömmlinge eines partiell hydrirten Benzols aufgefasst werden. Das gelbgefärbte sogen. »Tetraoxybenzol« sowie der intensiv goldgelbe »Tetraoxyterephthalsäureäther« erscheinen nunmehr im Sinne der Formeln:



als *p*-Dioxychinondihydrür, beziehentlich als *p*-Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther, wenn auch die isomeren und vermuthlich farblosen Modificationen bisher ebenso wenig wie die zweite Erscheinungsform des Succinylobernsteinsäureäthers beobachtet werden konnten.

Herrn H. Jaekel, welcher die beiden Dibromdioxychinone auf chemischem Wege identificirt hat, statue ich hierdurch meinen besten Dank ab.

Zürich, im April 1887.

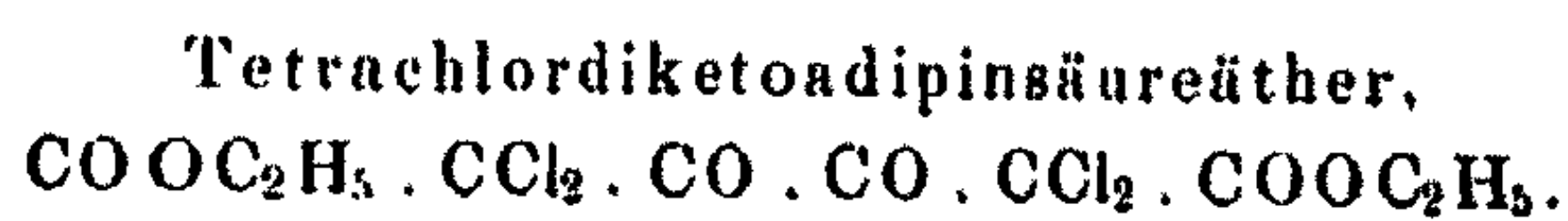
275. A. Hantzsch und A. Zeckendorf: Derivate des Chinon-*p*-dicarbonsäureäthers.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers gewinnt in dem Maasse, als sie gegenwärtig von verschiedenen Seiten eingehender untersucht wird, an Interesse; sie bildet den Ausgangspunkt für die Gewinnung einer Reihe neuer Chinonderivate, insbesondere von Chinoncarbonsäuren; sie liefert die ausgezeichnetsten Beispiele für Tautomerien, sie hat wichtigen Schlüssen bezüglich der Constitution des Benzols als Basis gedient. Es erschien daher auch eine weitere Ausdehnung der von Hantzsch und Loewy begonnenen Untersuchungen¹⁾ der Mühe werth zu sein, welche das Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf Chinonhydrodicarbonsäureäther, den Dioxychinondicarbonsäureäther und weitere Derivate dieses letzteren, behandelt hatten. Insbesondere galt es hier zuerst noch eine Lücke auszufüllen. Hr. Loewy hatte durch Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther eine merkwürdige, jedenfalls nicht mehr zu den aromatischen Verbindungen gehörende Substanz erhalten, und dieselbe unter Reserve zufolge der Formel $C_5H_6Cl_2O_3$ vermuthungsweise als Formyldichloressigäther $CHO \cdot CCl_2 \cdot COOC_2H_5$ angesprochen, dabei aber ausdrücklich bemerkt, dass es zur definitiven Feststellung der Formel und Constitution eingehenderer Versuche bedürfe. In Folge der Behinderung des Hrn. Loewy haben wir dieselben ausgeführt, sind indessen hierbei zu dem Resultate gelangt, dass dieses Spaltungsproduct des Dioxychinondicarbonsäureäthers nicht der empirischen Formel $C_5H_6Cl_2O_3$, sondern der um 1 Atom Wasser-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 26 und 2385.

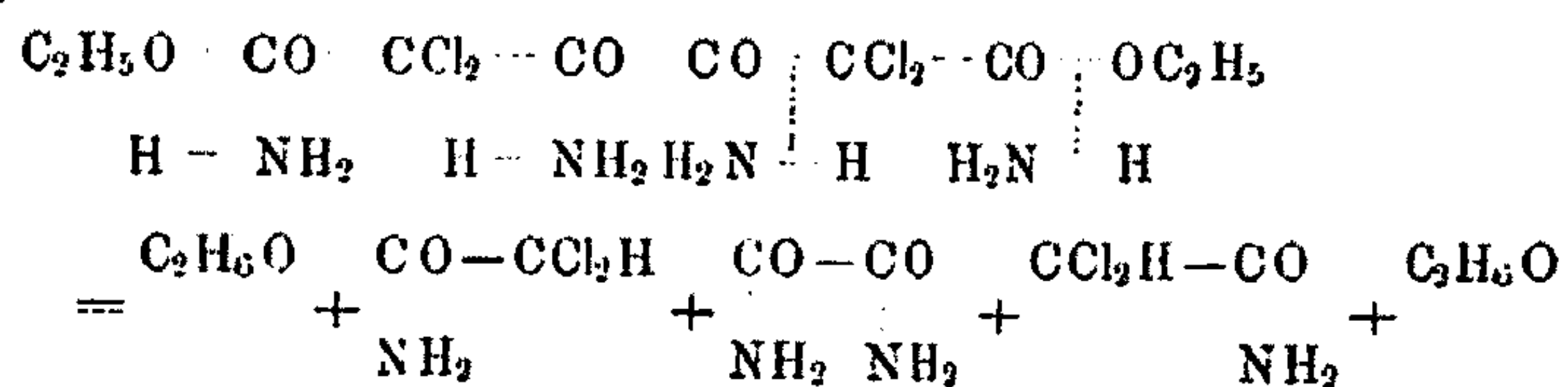
stoff ärmeren $C_5H_5Cl_2O_3$ entspricht, thatsächlich die Molecularformel $C_{10}H_{10}Cl_4O_6$ besitzt und, von nicht minder eigenartiger Constitution, am besten bezeichnet wird als



Die nach Loewy in schwach grüngelbten Prismen erhaltene, bei 93° schmelzende Substanz ergab bei sehr sorgfältig ausgeführter Analyse einen Wasserstoffgehalt, welcher eher für die wasserstoffärmere zweite Formel spricht:

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_5H_6Cl_2O_3$	für $C_5H_5Cl_2O_3$	I.	II.
C	32.4	32.6	32.3	32.2 pCt.
H	3.2	2.7	3.1	3.2 »

Der Beweis für die obige Constitutionsformel wird aber erst erbracht durch die quantitativ erfolgende Spaltung des Körpers mittelst Ammoniak in 1 Molekül Oxamid und 2 Moleküle Dichloracetamid¹⁾, welche sich nur mit der wasserstoffärmeren Formel, mit dieser aber in ausgezeichnete Uebereinstimmung bringen lässt:



Löst man den Körper in kaltem absoluten Alkohol und setzt vorsichtig überschüssiges alkoholisches Ammoniak hinzu, so fällt ein in Wasser und Alkohol vollständig unlösliches, chlorfreies, amorphes Pulver nieder, das sich in heissem Alkali unter Entwicklung von Ammoniak löst und alsdann die Reactionen der Oxalsäure giebt: dasselbe ist also Oxamid; gelöst bleibt, wenn man nur nicht mit zu concentrirten Flüssigkeiten arbeitet, eine in Alkohol ziemlich, in Wasser sehr leicht lösliche, chlorhaltige Substanz; zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt, erhält man dieselbe in glänzenden langen Säulen vom Schmelzpunkt $97-98^\circ$; sie spaltet mit heissem Kali ebenfalls Ammoniak ab und ist hiernach und zufolge der Stickstoffbestimmung Dichloracetamid.

Ber. für $CHCl_2 \cdot CONH_2$	Gefunden
N 11.2	11.4 pCt.

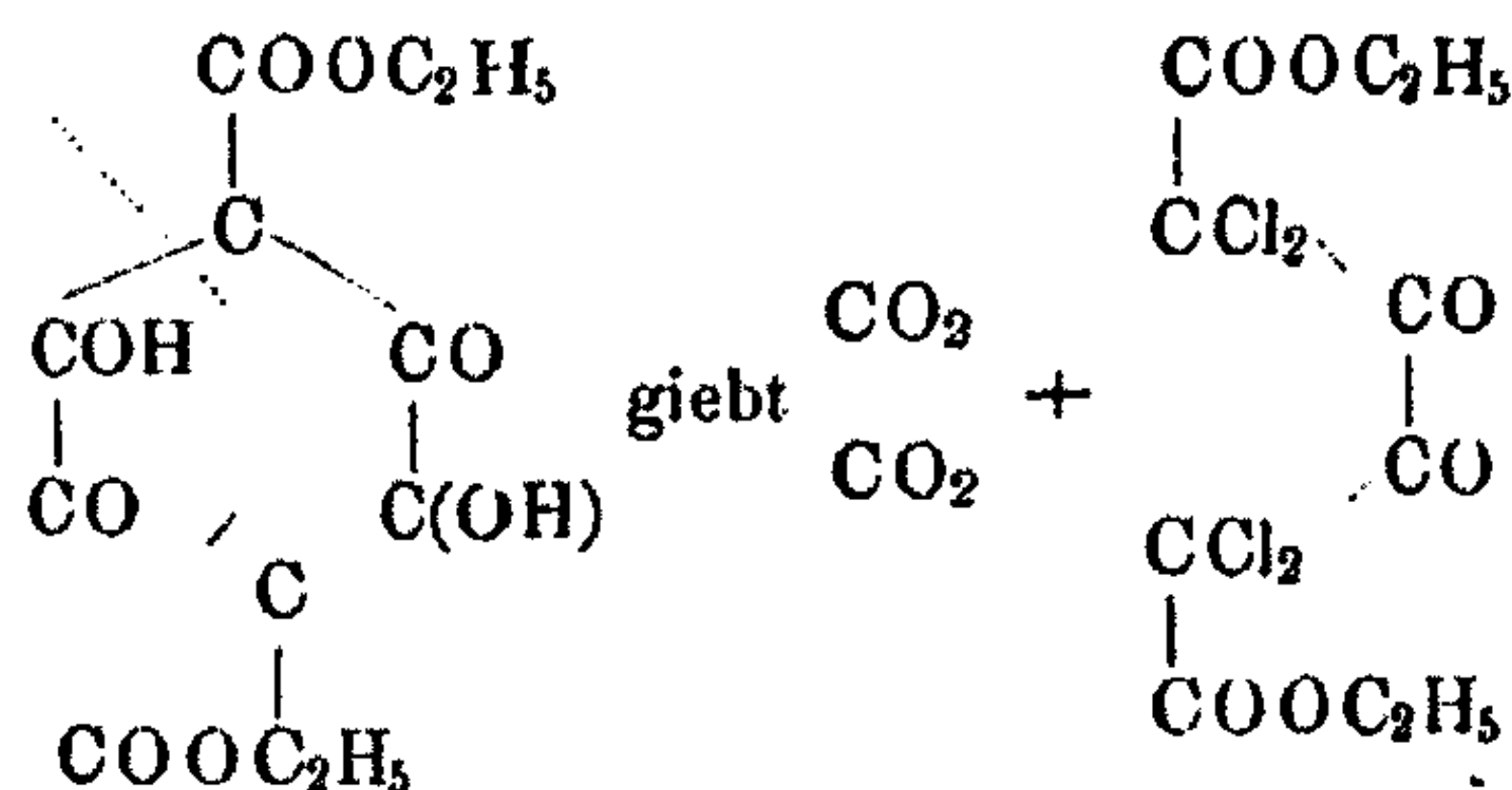
¹⁾ Bereits Loewy fand, dass durch Kali aus $2C_5H_6Cl_2O_3$ 1 Molekül Oxalsäure entstand.

Bei einem quantitativ ausgeführten Spaltungsversuche ergaben 0.7308 g Tetrachlordiketoadipinsäureäther 0.1786 g auf gewogenem Filter gesammelten, mit Wasser gewaschenen, und bei 100° getrockneten Oxamids, und 0.5046 g über Schwefelsäure zur Trockne gebrachten Rückstandes aus dem Filtrat, fast reinen Dichloracetamids.

Nach der Gleichung: $C_{10}H_{10}Cl_4O_6 + 4NH_3 = 2C_2H_5OH + 2CCl_2H \cdot CONH_2 + (CO)_2(NH_2)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Oxamid . . .	23.9	24.4 pCt.
Dichloracetamid	69.6	69.0 »

Der Tetrachlordiketoadipinsäureäther kann als solcher natürlich nicht, worauf Loewy's Formel führte, durch Spaltung des Benzolringes an zwei Parastellen entstanden sein; vielmehr werden bei der Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther in wässriger Suspension 2 Kohlenstoffatome in Orthostellung als Kohlendioxyd entfernt, während die übrigen vier in Verbindung mit einander bleiben, und in ihrer Verbindung mit den anderen Radicalen ebenso ungezwungen auf die obige Constitutionsformel des Spaltungsproductes führen:



Nach diesem Producte der Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther untersuchten wir die nahe liegende

Einwirkung von Chlor auf Chinonhydrodicarbonsäureäther und auf Succinylobernsteinsäureäther, welche in beiden Fällen zu demselben Endproducte der Reaction führt:



Leitet man in eine Suspension des Chinonhydrodicarbonsäureäthers in Alkohol Chlor ein, so färbt sich die Flüssigkeit rasch, die festen Partikeln des Esters langsamer, aber nach und nach vollständig, intensiv grüngelb. Succinylobernsteinäther verhält sich ähnlich, löst sich aber zuvor zu einer braunen Flüssigkeit, um erst dann aus der wieder hell gewordenen Flüssigkeit dieselben grüngelben Nadeln niederfallen zu

lassen. Beide Producte sind identisch; bei der Schwerlöslichkeit in Alkohol und Aether krystallisirt man sie aus siedendem Eisessig oder Chloroform um, bis sie bei 195° schmelzen. Alsdann liegt reiner Dichlorchinondicarbonsäureäther vor.

Ber. für $C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$		Gefunden
C	44.8	44.8 pCt.
H	3.1	3.1 »
Cl	22.1	22.2 »

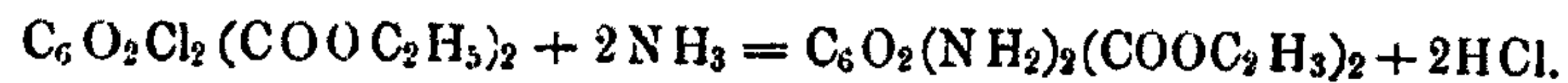
Das analoge Dibromderivat hat bereits Herrmann¹⁾ flüchtig erwähnt.

Bemerkenswerth ist für den Dichlorchinondicarbonsäureäther die ausserordentliche Beweglichkeit der beiden Chloratome, welche die zweier ebenfalls in Parastellung befindlicher Halogenatome im Chlor- und Bromanil entschieden übertrifft, sowie die Widerstandsfähigkeit des Esters bei Verseifungsversuchen.

Von sehr verdünnter Natronlauge wird derselbe beim Schütteln leicht gelöst; durch concentrirte Lauge fällt ein schön krystallisirtes Natronsalz aus, in welchem wir das der Säure vor uns zu haben glaubten. Allein dasselbe ist vollständig chlorfrei, und giebt durch Säuren gelbe Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 152° schmelzen, und sich hierdurch und durch alle übrigen Reactionen als Dioxychinondicarbonsäureäther zu erkennen geben, wie denn auch das Natronsalz mit der Natriumverbindung des letzteren Esters identificirt werden kann. Das Alkali hat also nicht verseift, sondern, wie bei den halogenisirten Chinonen, die Halogene durch Hydroxyle substituirt.

Dieselbe Analogie mit den letzt erwähnten Körpern wiederholt sich bei der Reaction gegenüber Ammoniak und Aminen. So entsteht fast quantitativ aus Dichlorchinondicarbonsäureäther

p-Diamidochinondicarbonsäureäther, $C_6O_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$
im Sinne der Gleichung:



Man feuchtet den chlorirten Ester mit Alkohol an und fügt vorsichtig alkoholisches Ammoniak im Ueberschusse zu, wobei unter lebhafter Reaction ein Farbenumschlag von gelblich grün in orange stattfindet, lässt einige Stunden stehen, damit sich die Krystalle durch und durch umwandeln, und krystallisirt aus siedendem Chloroform um. Hierbei geht bis auf einen geringen, aber stets auftretenden dunkelrothen Rückstand alles in Lösung, und wird beim Erkalten in gold-

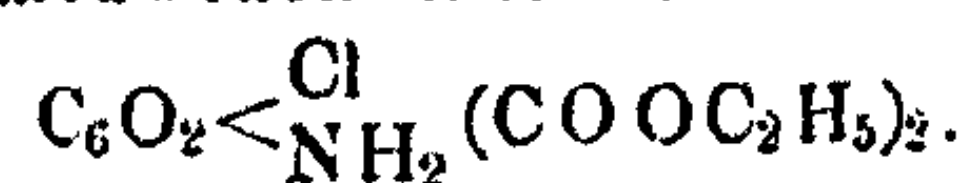
¹⁾ Diese Berichte XIX, 2234.

glänzenden Blättchen ausgeschieden, die sich gegen Lösungsmittel ähnlich dem Ausgangsmaterial verhalten, und erst bei 270°, ohne zu schmelzen, zersetzt werden.

Ber. für C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₆		Gefunden	
		I.	II.
C	51.1	50.7	— pCt.
H	5.0	5.3	— „
N	10.1	—	10.7 „

Während dieser Körper chlorfrei ist, enthält der oben erwähnte unlösliche Rückstand, von röthlicher Nüance, so viel Chlor, dass er wahrscheinlich anzusehen ist als

Chloramidochinondicarbonsäureäther,



	Berechnet	Gefunden
Cl	11.1	10.1 pCt.

Er entsteht übrigens in so geringer Menge, dass von genauerer Untersuchung Abstand genommen wurde.

Ebenso geben primäre aromatische Amine entsprechende, sehr schön gefärbte und krystallisirende Verbindungen. So löst sich der mit Alkohol übergossene Chlorchinondicarbonsäureäther durch Zusatz von Anilin mit dunkelrother Farbe; nach einiger Zeit fällt

Dianilidochinondicarbonsäureäther,



in prachtvoll granatrothen, diamantglänzenden Krystallen nieder, die bei 246° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	6.5	6.5 pCt.

o-Toluidin giebt ein entsprechendes ziegelrothes, β -Naphthylamin ein braunrothes, bronceglänzendes Product, Dimethylanilin unter gleichen Bedingungen eine intensiv blaue Lösung, welche nach dem Ausschütteln mit Salzsäure in ätherischer Verdünnung violett wird und einen amorphen, blaugrauen Körper abscheidet, der durch Lösen in Aether oder Alkohol gereinigt werden kann.

Das bemerkenswertheste Derivat ist jedenfalls das Reductionsproduct des Dichlorchinondicarbonsäureäthers. Löst man letzteren in warmem Eisessig, und fügt Zinkstaub in kleinen Portionen, und schliesslich im Ueberschusse hinzu, so erhält man aus der grüngelben, filtrirten und mit Aether ausgewaschenen Lösung lange, sehr dünne, sternförmig gruppirte Nadeln, die in Aether leicht löslich sind, und bei 123° schmelzen, von allen hier behandelten Verbindungen der Gruppe des Succinylbernsteinsäureäthers sich aber

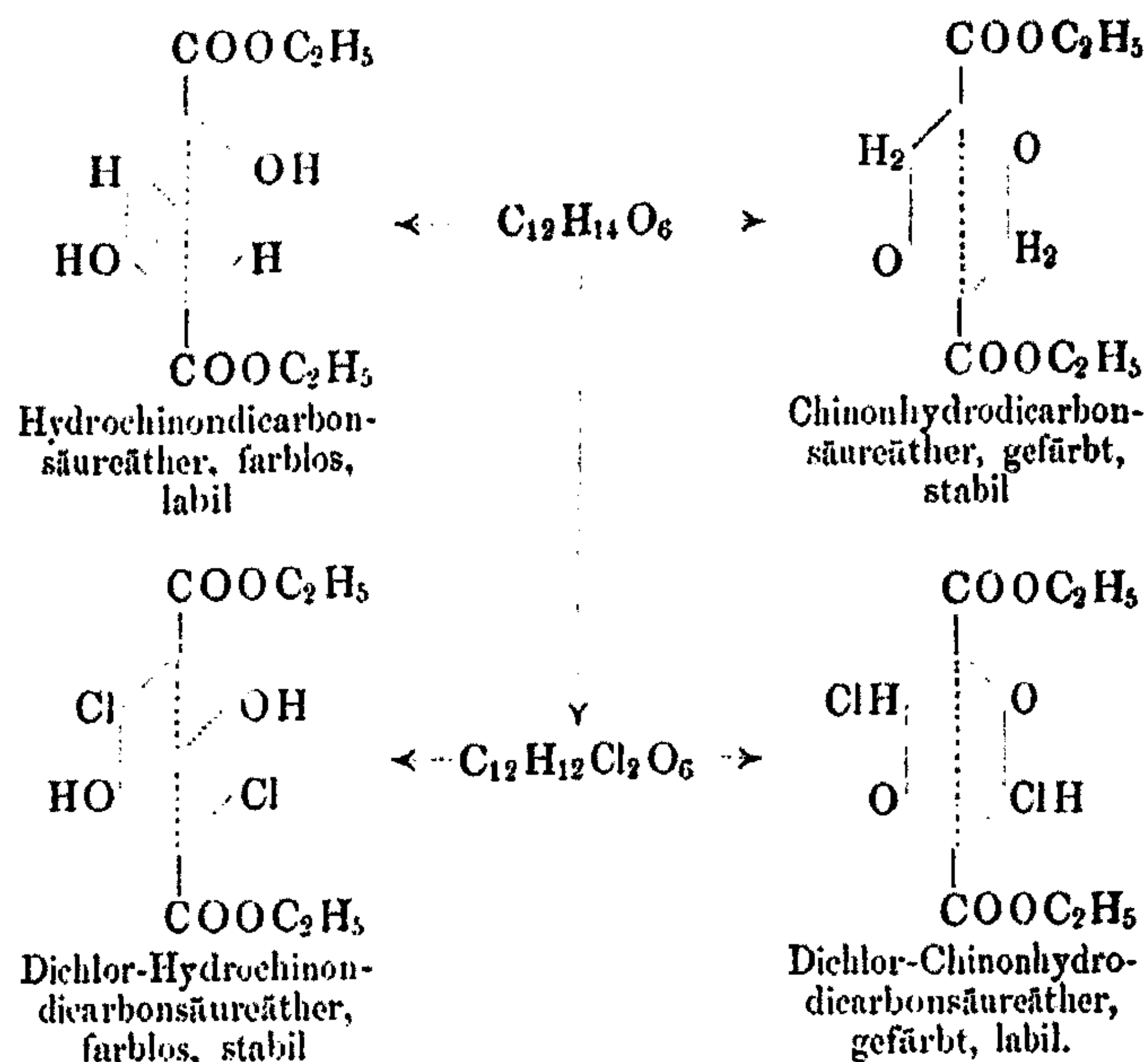
durch den Mangel der Körperfarbe und Fluorescenz scharf unterscheiden. Der entstandene neue Körper ist durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome aus dem Dichlorchinondicarbonsäureäther hervorgegangen, und hiernach am einfachsten zu bezeichnen als

Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther, (Dichlordioxyterephthalsäureäther) $C_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ \diagdown \\ Cl_2 \end{matrix} (COOC_2H_5)_2$.

Ber. für $C_{12}H_{12}Cl_2O_6$		Gefunden	
		I.	II.
C	44.6	44.2	— pCt.
H	3.7	4.2	— »
Cl	22.0	—	21.6 »

Ebenso ist er aber in letzter Linie von der Substanz $C_{12}H_{14}O_6$, dem Chinonhydrodicarbonsäureäther oder Dioxyterephthalsäureäther als deren Dichlorsubstitutionsproduct $C_{12} \begin{matrix} H_{12} \\ \diagdown \\ Cl_2 \end{matrix} O_6$ abzuleiten, wie er ja auch aus jener durch Chlorirung und hierauf folgende Hydrürung entsteht. Dieser Auffassung scheinen nun allerdings die sehr verschiedenen äusseren Eigenschaften des farblosen chlorhaltigen und des gefärbten chlorfreien Esters zu widersprechen. Man begreift nicht, mag man den Körper $C_{12}H_{14}O_6$ mit Herrmann als Chinonhydrodicarbonsäureäther oder mit v. Baeyer als Dioxyterephthalsäureäther betrachten, warum durch Eintritt zweier Chloratome für zwei Wasserstoffatome das farbige Benzolderivat farblos wird. Diese Widersprüche lösen sich aber sehr einfach, wenn man sich einmal der in vorangehender Arbeit erwähnten zwei Modificationen des Esters $C_{12}H_{14}O_6$ erinnert, sodann aber noch vollständiger durch die Hrn. Prof. Lehmann zu verdankende Bestätigung der Vermuthung, dass für den Ester $C_{12}H_{12}Cl_2O_6$ ebenfalls zwei Erscheinungsformen existiren, eine stabile und eine labile, die den ersteren vollständig analog sind; nur mit dem bemerkenswerthen Unterschiede, dass die stabile Modification des einen der labilen des anderen entspricht, und umgekehrt. Schon wir beobachteten, dass die farblose Substanz zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt und glaubten hierin die Anzeichen einer intermolecularen Umlagerung zu sehen. Nach den von Hrn. Lehmann anderen Ortes ausführlicher zu publizirenden Mittheilungen gehen nun die oben beschriebenen farblosen Nadeln des chlorirten Esters unter Umständen, besonders durch rasche Abkühlung des Schmelzflusses, in gelbgrüne, dichroitische Tafeln über, die zwar bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, aber bei gelidem Erwärmen sich sehr leicht in die farblosen Nadeln zurückverwandeln. Hiernach repräsentiren letztere die stabile Modification und den als Hydroxy-Benzolderivat farblosen Hydrochinondicarbonsäureäther $C_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ \diagdown \\ Cl_2 \end{matrix} (COOC_2H_5)_2$, erstere die labile Modification

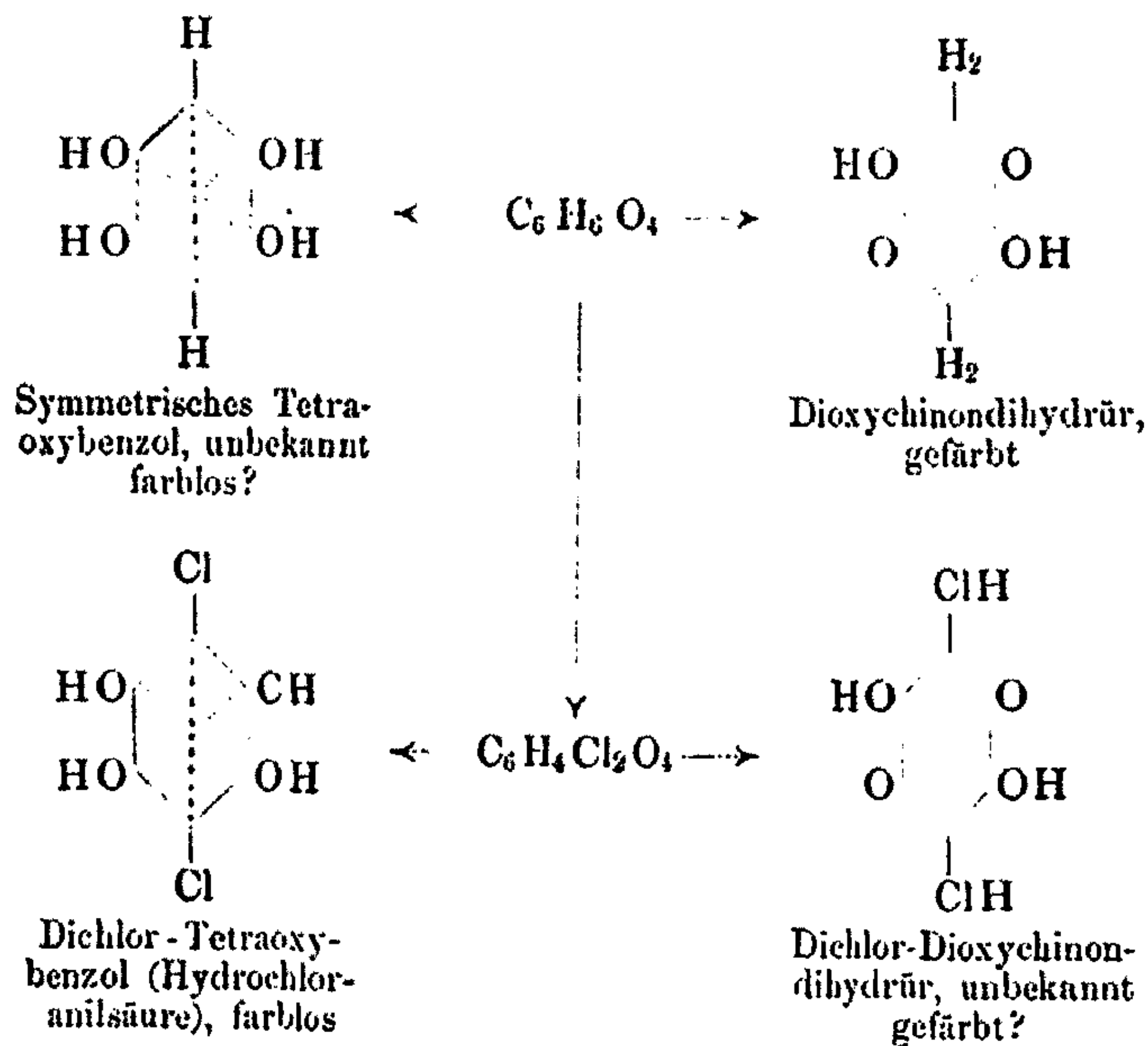
und den als hydriertes Chinonderivat gefärbten Dichlor-Chinonhydrodicarbonsäureäther $C_6 - \overset{VIII}{H_2} \overset{O_2}{(COOC_2H_5)_2}$, wogegen umgekehrt die chlorfreie Muttersubstanz als Hydrochinondicarbonsäureäther unbeständig ist und für gewöhnlich als Chinonhydrodicarbonsäureäther existiert:



Der ebenfalls von Herrmann bereits kurz erwähnte Körper $C_6O_2Br_2H_2(COOC_2H_5)_2$ ist jedesfalls das entsprechende Bromderivat. Der chlorierte Ester, welcher übrigens noch eingehend untersucht werden wird, löst sich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch raschen Zusatz von Säure, genau wie das angeführte Bromderivat, unverändert wieder ausgefällt.

Diese noch näher zu verfolgenden Verhältnisse illustriren, was schon bei Besprechung der Anilsäuren antecipirt wurde, dass in denjenigen, übrigens noch näher zu bestimmenden Fällen, in welchen beim sechsgliedrigen Kohlenstoffringe die Gruppierung $CH_2 - CO$ gegenüber der normalen Anordnung $CH - C(OH)$ bevorzugt wird, nach dem Eintritt eines Halogenatoms für Wasserstoff umgekehrt die Neigung überwiegt, die Gruppe $C \begin{smallmatrix} H \\ (ClBr) \end{smallmatrix} - CO$ in die normale $C(ClBr) - C(OH)$ zurückzuverwandeln, also die gewöhnlichen Bindungsverhältnisse des Benzols wiederherzustellen.

Zur weiteren Bestätigung der Richtigkeit dieser Auffassung diene ein anderes Beispiel, welches sich noch dadurch auszeichnet, dass die den labilen Modificationen der letzt erwähnten Körper entsprechenden Formen hier überhaupt noch nicht haben nachgewiesen werden können, also wohl nicht existenzfähig zu sein scheinen. Der am Schlusse der vorangehenden Abhandlung erwähnte Körper $C_6H_6O_4$, welcher infolge seiner Farbigkeit nicht als symmetrisches Tetraoxybenzol, sondern als Dioxychinondihydür anzusehen ist, enthält hiernach die Gruppierung $CH_2 - CO$, und zwar ist dieselbe hier so stabil, dass Hr. Prof. Lehmann sogar für den zugehörigen, weil ebenfalls farbigen Dicarbonsäureäther nicht die Existenz des isomeren, labilen, farblosen Tetraoxyterephthalsäureäthers nachweisen konnte. Andererseits sind aber schon längst Körper bekannt, welche besonders nach Einstellung der Anilsäuren in die Parareihe, unzweifelhaft als *p*-Dihalogensubstitutionsproducte des nur farbige bekannten Körpers $C_6H_6O_4$ aufzufassen sind: Die Hydrochlor- und die Hydrobromanilsäure. Und doch sind dieselben farblos; sie sind eben echte Dihalogen-Tetraoxybenzole und als solche mit der Farblosigkeit bedingenden normalen Gruppierung $C(ClBr) - C(OH)$ versehen. Und auch diese Anordnung ist hier von derselben Stabilität, wie die abnorme bei der halogenfreien Muttersubstanz; wenigstens sind hier umgekehrt farbige labile Modificationen bisher noch nicht bekannt.



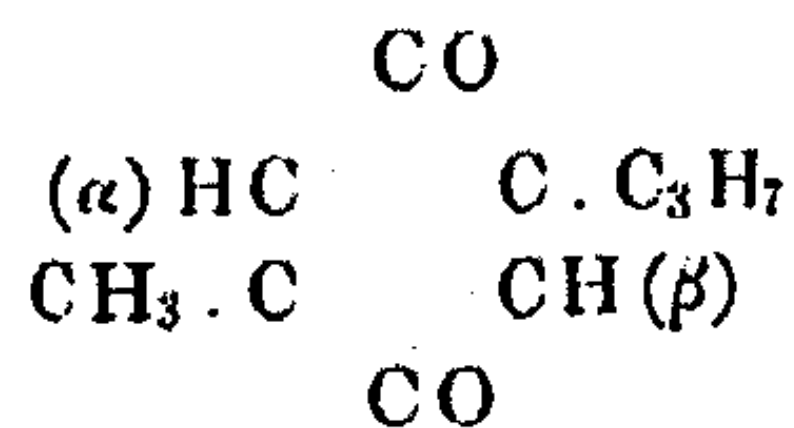
Zürich, im April 1887.

276. K. Schniter: Ueber die isomeren Chlor- und Brom-Thymochinone.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

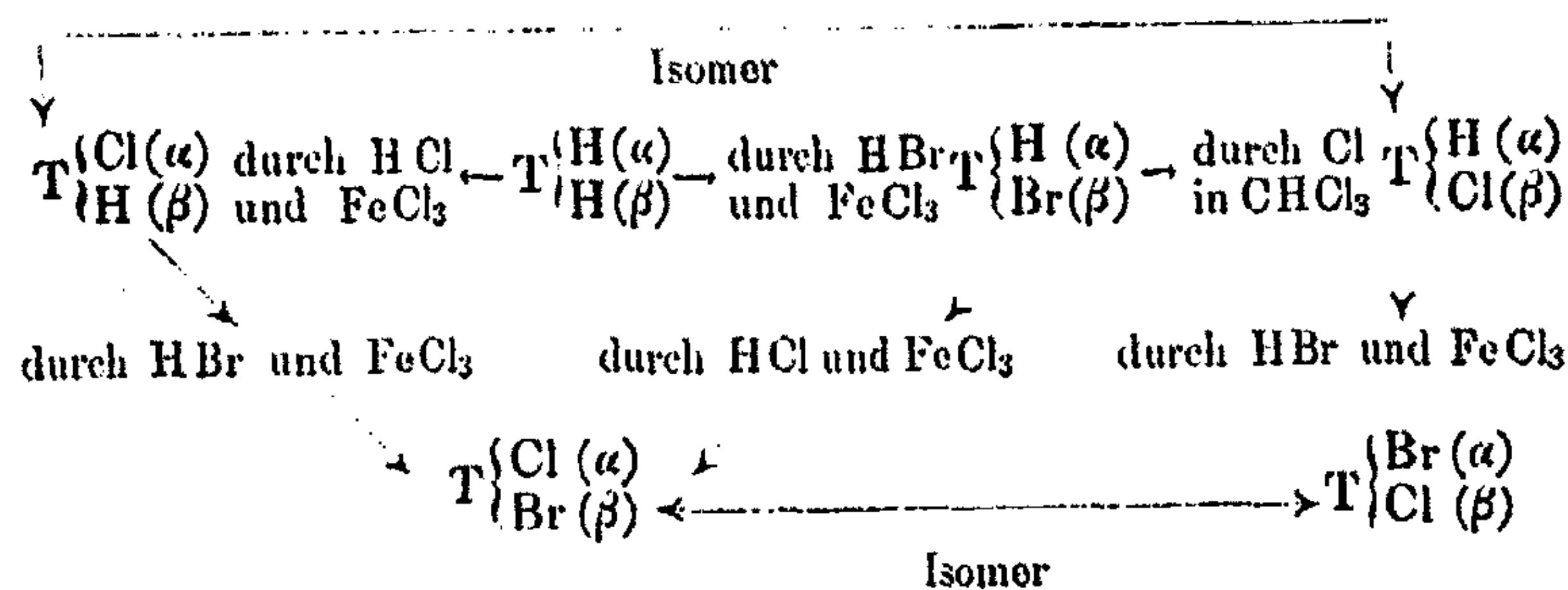
Das unerwartete Ergebniss der Arbeit von Prof. Hantzsch, nach welcher sämtliche Anilsäuren Paraderivate sind, während sie nach Lewy der Orthoreihe zugehören sollen, liess es nicht überflüssig erscheinen, über die Isomerieverhältnisse der Chinone, trotz vielfacher Behandlung dieser Frage, immer noch einige ergänzende Versuche anzustellen. So schien es namentlich aus hier nicht anzugebenden Gründen der Mühe werth zu sein, im Thymochinon die Ungleichwerthigkeit der beiden in Parastellung befindlichen Kernwasserstoffatome und deren Verhalten gegenüber Halogenen zu constatiren. Und obgleich hierbei bezüglich des ersten Punktes das nach allen herrschenden Anschauungen über die Constitution der Chinone vorauszusagende Resultat gewonnen wurde, so sind doch die Ergebnisse der Untersuchung in letzterer Hinsicht erwähnenswerth, ganz abgesehen davon, dass die Kenntniss gerade der Monosubstitutionsproducte des Thymochinons bisher nur eine lückenhafte gewesen ist.

Die Ungleichwerthigkeit der beiden mit α und β bezeichneten Wasserstoffatome im Thymochinon



ist schliesslich durch den Nachweis der Existenz zweier isomerer Chlorbromderivate bestätigt worden, wie dies nicht anders zu erwarten war. Unerwartet war es jedoch, dass man identische Chlorbromthymochinone erhielt, gleichviel ob — durch Anlagern von Halogenwasserstoff und nachherige Oxydation — zuerst Chlor, und dann Brom eingeführt wurde, oder umgekehrt; eine Thatsache, die nur dadurch zu erklären ist, dass hierbei nicht ein und dasselbe Wasserstoffatom durch das zunächst eingeführte Halogen vertreten wird, sondern dass gerade das bei zuerst erfolgter Chlorirung intact bleibende Atom durch Brom zunächst ersetzt wird und umgekehrt. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wird dadurch erbracht, dass aus dem auf obigem Wege erhaltenen Monobromthymochinon durch Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung unter einfachem Ersatz des Broms durch Chlor ein neues Mono-chlorthymochinon hervorgeht, welches mit dem durch Salzsäure und Eisenchlorid aus Thymochinon direct dargestellten isomer ist, und dass man erst aus diesem durch Bromirung zum zweiten Chlorbromthymochinon gelangt.

Diese Beziehungen werden durch folgendes Schema übersichtlicher, in welchem die Thymochinonformel mit den beiden in Betracht kommenden Wasserstoffatomen einfach durch das Symbol $T \begin{matrix} H(\alpha) \\ H(\beta) \end{matrix}$ bezeichnet.



In Folgendem wird in aller Kürze die Beschreibung dieser bisher entweder noch nicht, oder wenigstens noch nicht rein erhaltenen Körper sowie der zugehörigen, sämtlich dargestellten Hydrochinone gegeben:

Die Monosubstitutionsproducte lassen sich aus dem Thymochinon durch directe Einwirkung von Halogenen schon nach früheren Beobachtungen von Carstanjen¹⁾ nie frei von Dihalogenderivaten erhalten; sie sind daher stets durch Anlagerung von Halogenwasserstoff und nachherige Destillation der so gewonnenen halogenisirten Hydrochinone mit Eisenchlorid dargestellt worden. Die Reduction der Chinone zu Hydrochinonen wird auch hier um so schwieriger, je halogenreicher dieselben sind; so lassen sich die Chlorbromderivate nur nach Goldschmidt und Schmid²⁾ durch Hydroxylamin reduciren.

α -Chlorthymohydrochinon $TH_2 \begin{matrix} Cl(\alpha) \\ H(\beta) \end{matrix}$; beim Eintragen von pulverisirtem Thymochinon in bei 0° gesättigte Salzsäure unter Abkühlung entstehend; nach 24stündigem Stehen aus Ligroin umkrySTALLISIRT; lange, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 70°, leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum in Wasser, schwierig in Ligroin.

Ber. für $C_{10}H_{13}ClO_2$	Gefunden
Cl 17.7	18.0 pCt.

α -Chlorthymochinon $T \begin{matrix} Cl(\alpha) \\ H(\beta) \end{matrix}$; durch Destillation des Hydrochinons mit Eisenchloridlösung als gelbliches, bewegliches Oel übergehend, auch bei wochenlangem Stehen in der Kälte nicht erstarrend. Mit Wasserdampf leicht flüchtig, aber nicht unzersetzt siedend, leicht

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2), 3, 55.

²⁾ Diese Berichte XVII, p. 2060.

in Alkohol und Aether löslich, mit Salzsäure und Eisenchlorid Dichlorthymochinon liefernd.

Ber. für $C_{10}H_{11}ClO_2$	Gefunden
Cl 17.9	18.0 pCt.

β -Bromthymohydrochinon $TH_2 \begin{matrix} H(\alpha) \\ Br(\beta) \end{matrix}$, ganz wie das oben beschriebene Chlorderivat erhalten, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 53° ; enthält, wie gezeigt werden soll, das Brom nicht an Stelle desjenigen Wasserstoffatoms, welches in den durch analog entstandenen Chlorderivaten durch Chlor vertreten ist.

β -Bromthymochinon $T \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}$, ebenfalls wie das Monochlorderivat dargestellt und gleich diesem, allerdings ebenfalls ohne Garantie der Einheitlichkeit, schon früher von verschiedener Seite nebenbei beschrieben, ist fest und bildet prachtvoll glänzende, gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 45° .

Ber. für $C_{10}H_{11}BrO_2$	Gefunden
Br 32.9	32.7 pCt.

α -Chlor- β -bromthymohydrochinon $TH_2 \begin{matrix} Cl(\alpha) \\ Br(\beta) \end{matrix}$ entsteht sowohl durch Behandlung der α -Chlorverbindung mit Bromwasserstoff, als auch des letztbeschriebenen β -Bromderivates mit Chlorwasserstoff; allerdings nur schwierig, und noch langsamer im ersteren Falle, so dass die Gewinnung aus dem ausschliesslich beschriebenen Chinon durch Reduction vorzuziehen ist. Es wird am besten aus alkoholischer Lösung durch Fällen mit Wasser krystallisirt erhalten, und bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 63° .

α -Chlor- β -bromthymochinon $T \begin{matrix} Cl(\alpha) \\ Br(\beta) \end{matrix}$; durch Destillation des vorher beschriebenen Hydrochinons mit Eisenchlorid, am bequemsten aber aus dem α -Chlorchinon durch vorsichtige Bromirung direct zu erhalten. Hierbei verwandelt sich der flüssige Körper unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff in das feste Chlorbromderivat, welche aus siedendem Alkohol in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 87° krystallisirt. Schweflige Säure regenerirt unter keinen Umständen des Hydrochinon, wohl aber freies Hydroxylamin. Löst man das Chinon in Alkohol, fügt das $1\frac{1}{2}$ fache Gewicht salzsaures Hydroxylamin sammt der zur Zersetzung nöthigen Menge Sodalösung hinzu, so tritt eine heftige Reaction ein und nach kurzer Zeit ist nur Hydrochinon in der Lösung vorhanden, das wie üblich isolirt wird. — Die Chlor- und Brombestimmung des Chinons ergab:

Ber. für $C_{10}H_{10}ClBrO_2$	Gefunden
Cl + Br 41.6	41.1 pCt.

Wenn es schon die Entstehung ein und desselben Chlorbromthymochinons sowohl aus Monochlor- als auch aus Monobromthymochinon wahrscheinlich macht, dass in jenem das Chlor ein anderes Wasserstoffatom substituirt habe, als das Brom in diesem, so wird dies folgendermaassen bewiesen.

Wenn man in die Lösung des zuletzt besprochenen Bromthymochinons in Chloroform unter guter Kühlung Chlor bis zur Sättigung einleitet, so erhält man zufolge der Analyse unter einfacher Substitution des Broms durch Chlor ein dem oben als α -Chlorthymochinon bezeichnetes isomeres β -Chlorthymochinon $\text{T} \begin{matrix} \text{H}(\alpha) \\ \text{Cl}(\beta) \end{matrix}$; dasselbe ist allerdings ebenfalls ölig, und nur durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen, war alsdann aber vollständig bromfrei

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$	Gefunden
Cl 17.9	17.7 pCt.

und unterscheidet sich vom isomeren α -Derivat einmal dadurch, dass das auf analoge Weise durch Hydroxylamin dargestellte β -Chlorhydrothymochinon auf keine Weise fest erhalten werden konnte, sodann aber noch charakteristischer dadurch, dass es nach den für die Gewinnung des obigen Chlorbromthymochinons gegebenen Vorschriften übergeht in das isomere

β -Chlor- α -bromthymochinon $\text{T} \begin{matrix} \text{Br}(\alpha) \\ \text{Cl}(\beta) \end{matrix}$; dasselbe bildet zwar ebenfalls gelbe Blätter, indess von etwas rötherer Nüance, schmilzt aber um 9° niedriger, also bei 78° .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClBrO}_2$	Gefunden
Cl + Br 41.6	41.2 pCt.

Endlich liefert es auch bei aller sonstiger Aehnlichkeit mit seinem Isomeren, durch Hydroxylamin ein mit dem oben beschriebenen isomeres

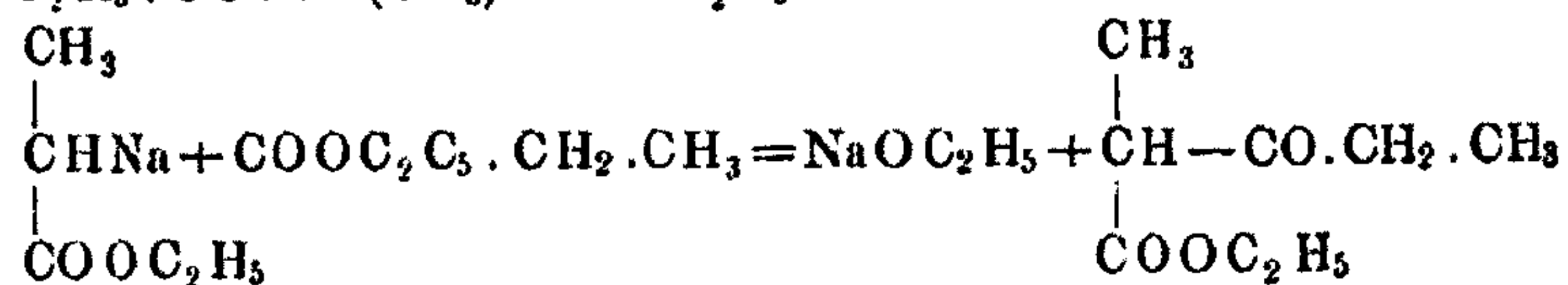
β -Chlor- α -bromthymohydrochinon $\text{TH}_2 \begin{matrix} \text{Br}(\alpha) \\ \text{Cl}(\beta) \end{matrix}$ von dem Schmelzpunkt 56° , während die entsprechende Verbindung aus dem höher schmelzenden Chlorbromderivat erst bei 73° flüssig wird.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

277. A. Hantzsch und Olga Wohlbrück: Ueber den sogen. Propiopropionsäureäther.

(Eingegangen am 25. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

So vielseitig und genau auch der Process der Einwirkung des Natriums auf Essigäther studirt ist, so wenig Angaben besitzen wir über die Natur der entsprechenden, aus höher molecularen Fettsäuren gebildeten Körper. Nur das Product aus Natrium und Propionsäureäther, zuerst von Oppenheim und Hellon¹⁾ erhalten, ist von Israel in einiger Hinsicht näher untersucht²⁾, und als »Propiopropionsäureäther« (genauer als β -Propionionylpropionsäureäther) im Sinne der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, resp. $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ betrachtet worden. Dieser Ester wäre hiernach also gar kein verwandter des Acetessigäthers und überhaupt der β -Ketonsäureester, sondern vielmehr ein echtes Homologe des Esters der Lävulinsäure, als einer γ -Ketonsäure. Dieser Auffassung stehen indessen manche Bedenken entgegen. Schon die von Israel selbst aufgefundene Thatsache, dass die freie »Propiopropionsäure«, welche doch hiernach ebenso beständig sein müsste, als wie die Lävulinsäure, aus dem Ester durch Verseifung nicht erhalten werden konnte, sondern dass dafür Diäthylketon und Kohlensäure auftrat, musste verdächtig erscheinen; erinnert doch diese Zersetzlichkeit der Säure ganz an die der Acetessigsäure und der β -Ketonsäuren überhaupt. Ebenso wenig vereinbar mit obiger Formel sind unsere jetzigen Kenntnisse der einzelnen Phasen bei der Bildung des Acetessigäthers aus Essigäther durch Natrium. Wenn sich hierbei nach v. Baeyer in erster Linie Natriumessigäther bildet, so wird aus Propionsäureäther analog ein Natriumpropionsäureäther entstehen. Derselbe müsste nun aber der Formel $\text{CH}_2 \text{Na} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ entsprechen, um durch Reaction mit einem Moleküle unveränderten Esters zu einem Propiopropionsäureäther der obigen Constitution führen zu können; viel wahrscheinlicher wird aber das Natrium an das dem Carbaethoxyl benachbarte Kohlenstoffatom treten; dieses α -Derivat $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ muss aber liefern: α -Propionyl-propionsäureäther, oder besser Methyl - Propionyl - Essigäther $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$:



¹⁾ Diese Berichte X, 699.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 197.

Diese Auffassung des Esters ist in der That die richtige; sie wird vor allem bewiesen durch seine Reduction zu einer Fettsäure, welche nicht die nach der ersteren Formel zu erwartende normale Capronsäure, vielmehr entsprechend der zweiten Methylpropyllessigsäure ist.

Für die Gewinnung des Ausgangsmateriales fanden wir es nicht nöthig, nach Israel (l. c. p. 199) die Einwirkung des Metalles auf den Ester successive vorzunehmen. Bei Anwendung fein granulirten, hirsekornartigen Natriums geht bei etwa zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade fast die berechnete Menge desselben in Lösung, so dass der Process sogar glatter verläuft, als die Bildung des Acetessigäthers. Die Ausbeute betrug auch bei nicht besonders sorgfältig geleitetem Versuche etwa 30 pCt. der theoretischen.

Wird der Propiopropionsäureäther in wässrig-alkoholischer Verdünnung mit Natriumamalgam in der Kälte so lange digerirt, bis die Flüssigkeit durch Wasserzusatz kaum mehr getrübt wird, so ist derselbe im wesentlichen zuerst übergegangen in eine bisher noch nicht bekannte Oxycapronsäure.

α -Methyl- β -Oxyvaleriansäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$. Da besonders bei anhaltender Einwirkung des Amalgams häufig auch schon etwas Fettsäure entsteht, so säuert man zur Gewinnung der ersteren mit Schwefelsäure schwach an, treibt die letztere durch Wasserdämpfe über, und erhält die Oxysäure aus dem ätherischen Extrakte des concentrirten und stark angesäuerten Rückstandes als einen unkrystallisirbaren Syrup.

Das Natriumsalz $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_3$, am einfachsten durch Neutralisation der mit Wasser nicht flüchtigen Partie mit Soda, Eindampfen zur Trockne und Extraction mit Alkohol gewonnen, krystallisirt daraus in kleinen, luftbeständigen Blättchen, die, über Schwefelsäure getrocknet, wasserfrei sind:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_3$	Gefunden
Na 14.9	14.7p Ct.

Die meisten Salze der Oxysäure sind leicht löslich; Blei-, Nickel-, Cadmium-, und Quecksilberoxysalze erzeugen mit dem Natriumsalze keine, Quecksilberoxydulnitrat eine weisse, allmählich grau werdende, Kupfersulfat beim Erwärmen eine apfelgrüne Fällung. Das Silbersalz fällt aus concentrirten Lösungen amorph, kann aber leicht aus Wasser umkrystallisirt werden.

Erwärmt man das Natronsalz mit etwas mehr als der gleichen Menge von Phosphordijodid unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, so erhält man, analog wie zuerst Lautemann Milchsäure in Propionsäure überführte, die zugehörige Fettsäure:

Methyl-Propyl-Essigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$. Zur Reinigung des öligen Destillates wurde dasselbe in verdünntem

Alkali gelöst, das klare Filtrat zur Entfernung der flüchtigen Phosphorverbindungen aufgeköcht, angesäuert, die ausgeschiedene Säure in ätherischer Verdünnung vom Jod durch Schütteln mit Quecksilber befreit, und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Schon bei der ersten Destillation ging fast alles zwischen 191—194° bei 737 mm Druck über; der Siedepunkt des Destillates lag bei 193°; war also genau der der Methylpropylessigsäure unter fast gleichem Barometerstand, während normale Capronsäure erst bei 205° siedet.

Ber. für $C_6H_{12}O_2$	Gefunden
C 62.1	62.2 pCt.
H 10.3	10.5 »

Die Säure gab ferner die im Unterschiede von der normalen Verbindung charakteristische fleischfarbene Fällung mit Eisenchlorid.

Das Calciumsalz, durch Kochen der Säure in alkoholischer Lösung mit Kalk gewonnen, schied sich ebenfalls, wie für diese Säure angegeben, aus absolutem Alkohol wasserfrei aus.

Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca 17.4	17.1 pCt.

Durch den Nachweis, dass der Propiopropionsäureäther zu Methylpropylessigsäure reducirt werden kann, ist also bewiesen, dass der Ester selbst Methyl-Propionylessigäther ist. Eine Reihe weiterer Versuche hat denn auch die hiernach vorhandene Analogie mit dem Methylacetessigäther in allen Punkten bestätigt.

Methylacetessigäther und seine Homologen gehen bekanntlich als Monobromderivate bei 100° in Säuren der Tetrinsäurereihe über. Genau so verhält sich der Propiopropionsäureäther; sein nach Israel dargestelltes öliges Monobromsubstitutionsproduct, jedenfalls von der Formel $C_2H_5 \cdot CO \cdot CBr \cdot CH_3 \cdot COOC_2H_5$ verwandelt sich bei 100° in eine krystallinische Masse einer der Tetrinsäure homologen Säure; ist jene wirklich α -Acetylacrylsäure, so ist diese

α -Propionylacrylsäure $C_6H_8O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot C:CH_2 \cdot COOH$?
Die zur Reinigung abgepresste und aus Wasser umkrystallisirte Säure bildet farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 106—108°.

Ber. für $C_6H_8O_3$	Gefunden
C 56.8	56.1 pCt.

Dieselbe wird noch näher untersucht werden.

Endlich erfolgt die Spaltung des Propiopropionsäureäthers durch salpetrige Säure genau im Sinne der Säurespaltung monalkylierter Acetessigäther. Wird in die alkoholische Lösung des Esters in der berechneten Menge Natriumäthylat salpetrige Säure eingeleitet, bis die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit hellgelb geworden ist, hierauf über Schwefelsäure rasch abgedunstet und mit Aether aufgenommen, so erhält man nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether reinen,

bei 94° schmelzenden α -Oximidopropionsäureäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$	Gefunden
N	10.7	10.5 pCt.

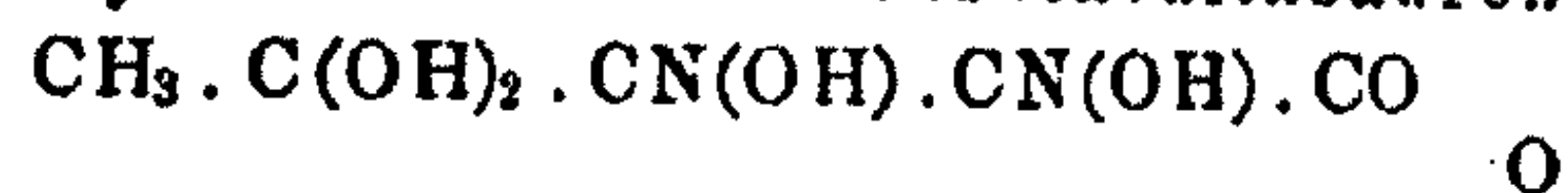
Der Propiopropionsäureäther ist also, wie der α -Acetopropionsäureäther unter Entstehung von Essigsäure, so unter Bildung von Propionsäure in dasselbe α -Isonitrosoderivat übergeführt worden. — Wie er sich im Sinne der Geuther'schen Formel als β -Propionyl-derivat gegenüber Stickstofftrioxyd verhalten haben würde war zwar nicht sicher vorher zu bestimmen, wurde aber dadurch festgestellt, dass der β -Acetopropionsäureäther, unter denselben Bedingungen mit salpetriger Säure behandelt, bis auf eine spurenweise stattgefundene Verseifung vollständig unverändert blieb und beim richtigen Siedepunkte destillirte; so hätte also auch der β -Propionylpropionsäureäther intact bleiben müssen. Kurz, der untersuchte Ester verhält sich in jeder Beziehung als Methyl-Propionyl-Essigäther.

Bei Gelegenheit der zuletzt beschriebenen Versuche wurden dieselben auch auf freie Lävulinsäure ausgedehnt, und aus dieser unter gewissen Umständen vermittelt salpetriger Säure eine merkwürdige Substanz erhalten. Wird die aus Rohrzucker in üblicher Weise erhaltene, mehrmals destillirte, zwischen 238—241° siedende Säure mit dem mehrfachen Volum Aether verdünnt und mit möglichst reinem Stickstofftrioxyd behandelt, so fällt nach einigen Minuten ein schneeweisses, amorphes Pulver nieder; dasselbe ist in der Kälte in allen indifferenten Lösungsmitteln gar nicht, in heissem Alkohol nur unter vollständiger Zersetzung löslich, und musste daher ohne weiteres analysirt werden. Die von Lävulinsäure verschiedenster Darstellung herstammenden Producte erwiesen sich hierbei stets von derselben Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{11}$, d. i. empirisch als eine Verbindung zweier Moleküle Diisonitrosolävulinsäure $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOH}$ mit einem Moleküle Wasser:

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{11}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	32.8	32.8	—	33.1 pCt.
H	3.8	3.7	—	3.9 „
N	15.3	—	15.2	— „

Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man diesen in seinen physikalischen Eigenschaften an den Dinitrososuccinylobernsteinäther Ebert's erinnernden Körper auffasst als

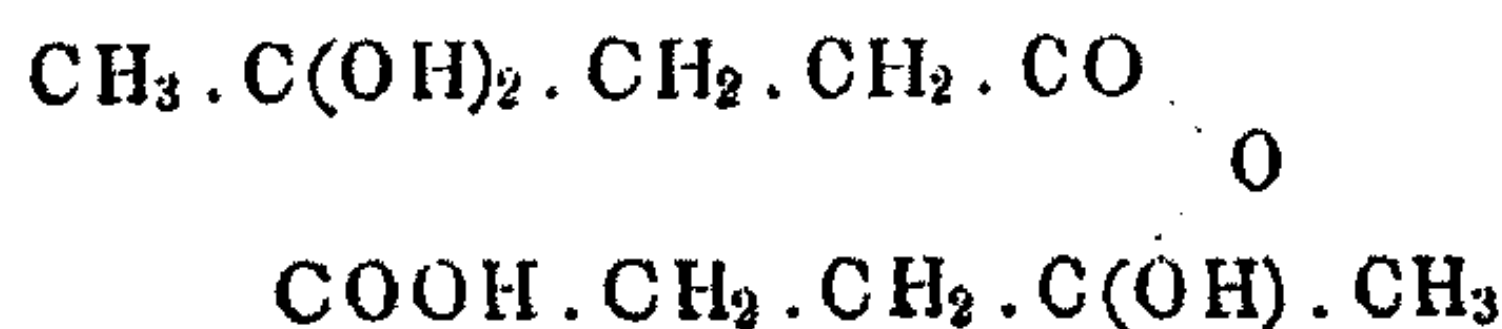
Esteranhydrid des Diisonitrosolävulinsäurehydrates:



O



Hierfür sprechen auch die eigenartigen Umstände, unter welchen diese Verbindung erhalten wird. Zunächst entsteht dieselbe nur aus der mehrfach destillirten, zwischen 238—241° übergehenden, hellgelbgefärbten »Lävulinsäure«, und auch dann nur in einigermaßen erheblicher Menge, wenn man die Säure sofort nach der Destillation verarbeitet. So erhielten wir günstigsten Falles bis zu 10 pCt. vom Gewichte des Ausgangsmateriales an Nitrosokörper, während Proben derselben Partie nach 2 Tagen nur noch etwa 5 pCt., nach mehrtägigem Stehen überhaupt nichts mehr ergaben. Schliesslich wurde auch constatirt, dass reine, krystallisirte Lävulinsäure — wie sich dieselbe übrigens unter Umgehung der umständlichen Reinigung durch das Kalksalz einfacher durch starkes Abkühlen der zwischen 230—245° sieden- den Fraction und Abpressen der erstarrten Partie am Thonteller gewinnen liess — nicht eine Spur des festen Nitrosokörpers lieferte, vielmehr der Hauptsache nach unverändert blieb. Alles dies beweist, dass die Bildung desselben überhaupt nicht durch die Anwesenheit der Lävulinsäure als solcher, sondern wahrscheinlich durch die eines Esteranhydrides:



veranlasst wird. Und wenn nach den schönen Untersuchungen von Wolff¹⁾ beim Erhitzen der Lävulinsäure nicht nur Angelikalaktone, sondern auch noch untergeordnetere Nebenproducte gebildet werden, so kann unter ihnen sehr wohl auch jenes Esteranhydrid oder ein demselben sehr ähnlicher Körper als die Muttersubstanz des Isonitrosokörpers enthalten sein, und beim Stehen durch Wasseraufnahme langsam in die Säure zurückverwandelt werden. Vielleicht dürften auch die besagten Laktone, oder die Acetyl-Pseudolävulinsäure von Bredt²⁾ diese oder eine ähnliche Verbindung in besserer Ausbeute liefern.

Derivate dieser Substanz lassen sich nur schwierig darstellen. Dieselbe zersetzt sich langsam schon an feuchter Luft, rasch bei 100° unter heftiger Gasentwicklung, explosionsartig beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure. Beim gelinden Erwärmen wird sie durch Ammoniak allmählich, leichter durch Natron, am besten durch alkoholisches Natron in Lösung gebracht. Die Flüssigkeit giebt durch ihre stark reducirenden Eigenschaften die Anwesenheit von Hydroxylamin zu erkennen; genau neutralisirt, giebt sie einzig mit concentrirtem Silbernitrat in der Kälte ein weisses Silbersalz, welches sich durch gelindestes Erwärmen schwärzt; rasch abfiltrirt und in wenig Wasser

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 249.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 225.

gelöst, krystallisirt es über Schwefelsäure langsam in blumenkohlartigen, aus feinen Nadeln bestehenden Aggregaten, ist vollständig stickstofffrei und könnte der Analyse nach vielleicht Silberacetat sein, wenn nicht, abgesehen von den anderen Eigenschaften, die Abwesenheit selbst von Spuren von Essigsäure (wie auch von Kohlensäure und Oxalsäure) hätte constatirt werden können. Am wahrscheinlichsten ist die Formel $C_{10}H_7Ag_5O_{12}$, auf welche die verschiedenen, jedesmal mit frisch dargestelltem Material ausgeführten Analysen in Hinsicht auf die Zersetzlichkeit des Salzes genügend stimmen:

	Ber. für $C_{10}H_7Ag_5O_{12}$	Gefunden	
		I.	II.
C	14.0	14.5	14.7 pCt.
H	0.8	1.4	1.5 »
Ag	62.9	62.4	62.8 »

Selbstverständlich muss die Entscheidung über die Formel und Constitution durch nähere Untersuchung der zugehörigen Säure, welche bisher nur in wenig einladender Form erhalten wurde, getroffen werden.

Wir haben bereits begonnen, die Einwirkung des Natrium auch auf höher moleculare Fettsäureäther zu studiren, besonders die enorm heftige Reaction bei Anwendung von Isobuttersäureäther, werden uns aber mit Rücksicht auf die inzwischen publicirten, viel umfassenderen Arbeiten des Hrn. W. Wislicenus auf dieses kleine Gebiet beschränken.

Zürich, im April 1887.

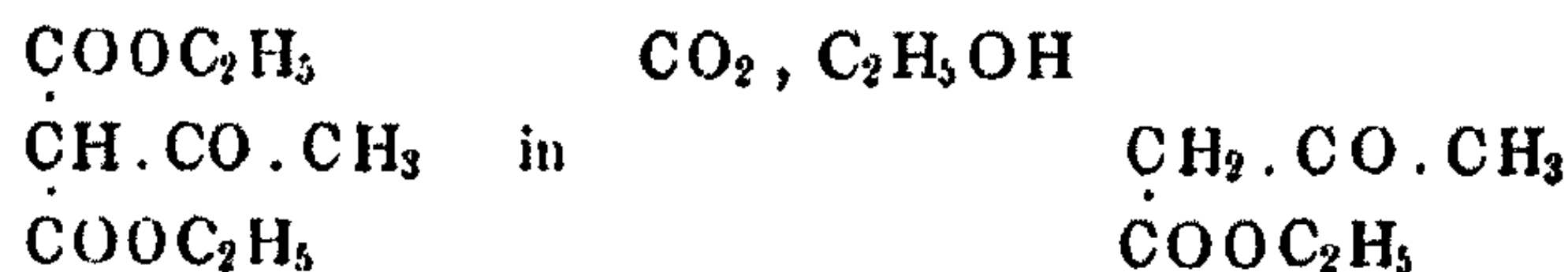
278. E. Lang: Ueber Spaltungen des Acetmalonsäureäthers und seiner Homologen.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Verschiedene Versuche zu neuen Synthesen des Acetessigäthers, welche zugleich die Gewinnung der noch nicht bekannten echten Homologen $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ gestatten sollten, haben bisher zu so wenig günstigen Resultaten geführt, dass eingehendere Mittheilungen über die versuchte Zusammenfügung derartiger Moleküle aus zwei verschiedenen Componenten vorläufig unterbleiben sollen; indessen mögen einige Beobachtungen, welche umgekehrt bei Versuchen gemacht wurden, durch Spaltungen zu Körpern der Acetessigäthergruppe zu gelangen, aus Anlass einer jüngst erschienenen Notiz des Hrn. Bergreen¹⁾ schon jetzt zur Kenntniss gebracht werden.

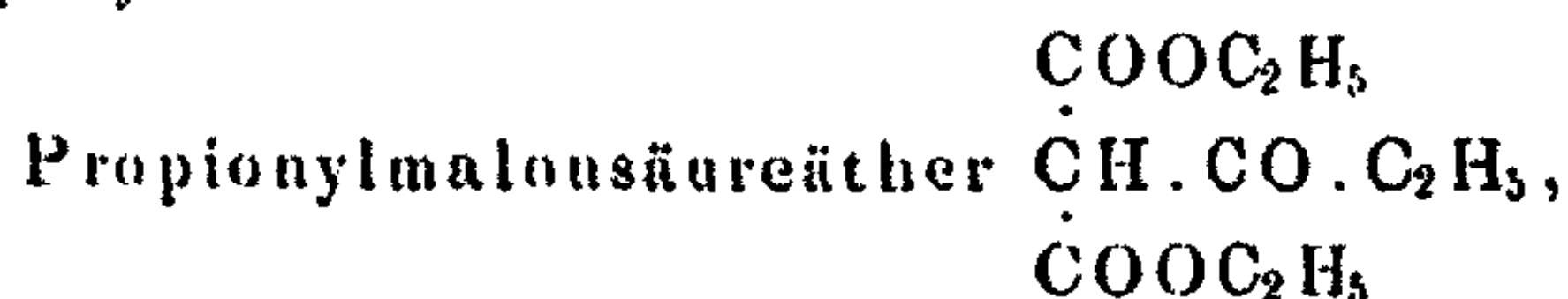
¹⁾ Diese Berichte XX, 531.

Zuerst sollte der Acetmalonsäureäther durch Abspaltung eines Carbäthoxyls in Acetessigäther verwandelt werden:



worauf dann andere, durch Säureradicale substituirte Malonsäureäther analog in Propionyl-Butyryl-Essigäther u. s. w. überzuführen gewesen wären.

Um sicher zu sein, dass der zu diesen Versuchen dienende Acetmalonsäureäther keine Spur von Acetessigäther von vornherein enthalten konnte, wurde derselbe nicht nach Conrad aus Natriumacetessigäther und Chlorameisenäther, sondern nach dem hierbei noch nicht angewandten Verfahren aus Natriummalonsäureäther und Acetylchlorid dargestellt. Man lässt zu dem durch Einwirkung granulirten Natriums auf Malonsäureäther in absolut ätherischer Verdünnung erhaltenen Natriumderivat vorsichtig die berechnete Menge Acetylchlorid zufließen, erwärmt alsdann noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, und erhält so, des weiteren nach üblichen Methoden verfahren, etwa 55 pCt. vom Gewichte des angewandten Malonsäureäthers an reinem Acetmalonsäureäther. Ganz analog wurden ebenso einige noch nicht bekannte höhere Homologe gewonnen. So durch Anwendung von Propionylchlorid:

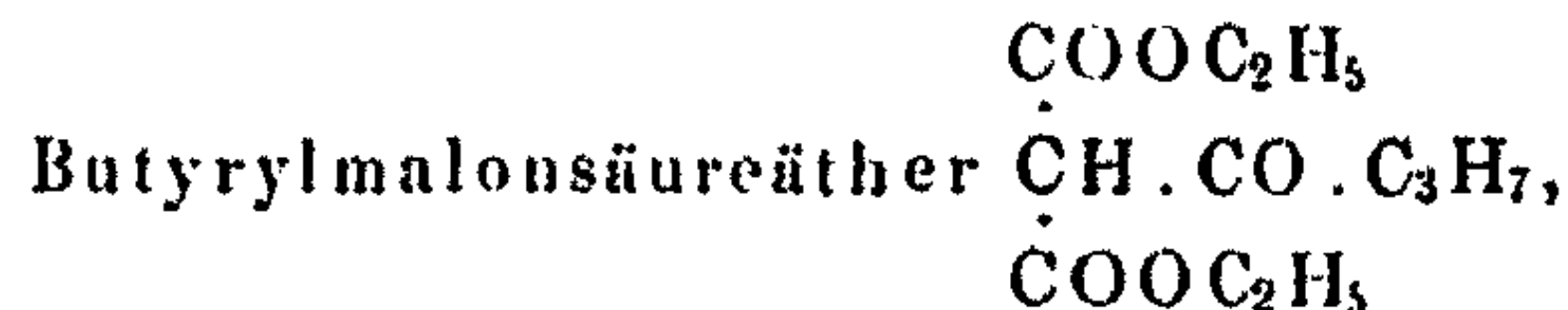


eine farblose, bei 239—242° (uncorr.) siedende Flüssigkeit.

Analyse:

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₅	Gefunden
C	55.5	54.9 pCt.
H	7.4	7.6 „

Ebenso durch normales Butyrylchlorid:



bei 247—252° (uncorr.) nicht ganz unzersetzt siedend.

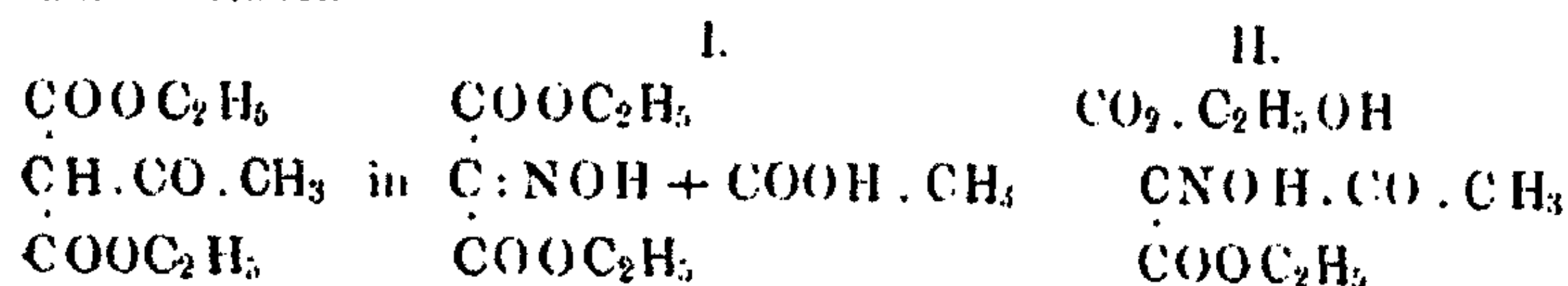
	Ber. für C ₁₁ H ₁₈ O ₅	Gefunden
C	57.4	58.3 pCt.
H	7.8	8.1 „

Keiner dieser Körper konnte aber im Sinne obiger, für das erste Glied angegebenen Gleichung in einen säuresubstituirtten Essigäther übergeführt werden. Sowohl durch Säure, als auch durch Alkali in

berechneter Menge zerfällt auch bei verschiedenster Modification der Einwirkungsbedingungen ein Theil der Moleküle stets vollständig, während die andere Partie intact bleibt.

Wenn es nun aber auch nicht möglich war, auf diese Weise direct zu Acetessigäther und seinen echten Homologen zu gelangen, so konnten doch wenigstens Derivate derselben erhalten werden, und zwar indirect durch Spaltung des Acetmalonsäureäthers und seiner Homologen durch salpetrige Säure.

Acetessigäther liefert durch Stickstofftrioxyd bekanntlich Isonitrosoacetessigäther; die Monalkylacetessigäther dagegen, welche von den beiden durch Oximid zu ersetzenden Wasserstoffatomen der Methylengruppe nur noch eines besitzen, spalten nach V. Meyer hierbei entweder das Acetyl oder das Carboxyl ab und geben so entweder α -Isonitrosfettsäuren, oder Isonitrosoacetone. In genau derselben Weise könnte Acetylmalonsäureäther entweder in Isonitrosomalonsäureäther und Essigsäure, oder in Isonitrosoacetessigäther und Kohlensäure zerfallen:



Es findet nun in der That der unter II. skizzirte Zerfall statt, wenn man unter ähnlichen Bedingungen arbeitet, unter welchen Isonitrosoacetessigäther aus Acetessigäther entsteht¹⁾. Zu 1 Molekül Acetmalonsäureäther wird 1 Atom Natrium als Natron und hierauf etwas Alkohol bis zur vollständigen Lösung des Esters hinzugefügt; dann mit 1 Molekül Kaliumnitrit versetzt, angesäuert, etwas stehen gelassen, alkalisch gemacht, der unveränderte Acetmalonsäureäther mit Aether ausgeschüttelt, angesäuert und schliesslich wieder mit Aether extrahirt. Hierbei gewinnt man ein in Alkalien mit gelbrother Farbe lösliches Oel, welches getrocknet über Schwefelsäure einige Krystalle — Isonitrosoacetone — abschied, der Hauptmasse nach aber nicht erstarrte. Dasselbe besteht im wesentlichen aus Isonitrosoacetessigäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$	Gefunden	
C	45.9	45.0	— pCt.
H	5.7	5.3	— „
N	8.8	—	9.6 „

Demn wenn die gefundenen Zahlen auch nicht auf vollständige Reinheit schliessen lassen, so entfernen sie sich doch von denen der

¹⁾ V. Meyer und Züblin, diese Berichte XI, 322.

procentischen Zusammensetzung des nach I. zu erwartenden Isonitrosomalonsäureäthers (C 43.4, N 7.3 pCt.) ebenso sehr, wie von der des Isonitrosoacetons (C 41.5, N 16.1 pCt.).

Butyrylmalonsäureäther lieferte ebenso, wenngleich schwieriger und in noch weniger reinem Zustande

Isonitrosobutyrylessigäther $C_3H_7 \cdot CO \cdot CNOH \cdot COOC_2H_5$, ein gelbes, in Alkalien mit rothgelber Farbe lösliches Oel.

	Ber. für $C_7H_{13}O_4N$		Gefunden	
C	51.3	52.6	53.0	— pCt.
H	7.0	—	7.0	— „
N	7.5	—	—	6.5 „

Dass in beiden Fällen trotz den unscharf stimmenden Analysen im wesentlichen die betreffenden Isonitrosokörper wirklich vorlagen, bewies auch der bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure durch Natron jedesmal auftretende charakteristische Kötingeruch, und es ist damit durch die bisherigen, übrigens noch nicht abgeschlossenen Versuche jedenfalls so viel dargethan worden: »Die Säureradicale enthaltenden Malonsäureäther vermögen durch salpetrige Säure in die Isonitrosoderivate des Acetessigäthers und seiner Homologen überzugehen.«

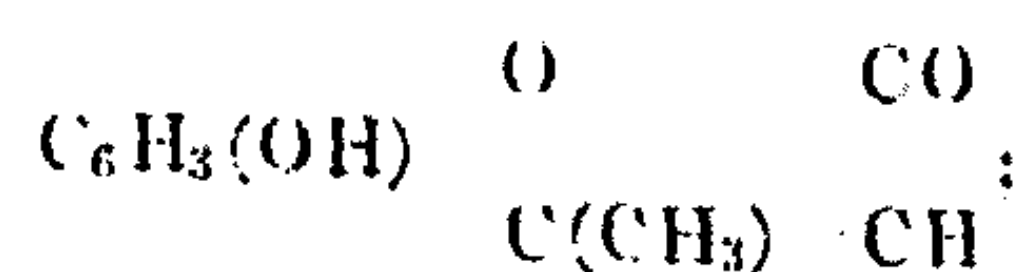
Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

279. A. Hantzsch und H. Zürcher: Ueber Polycumarine.
(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

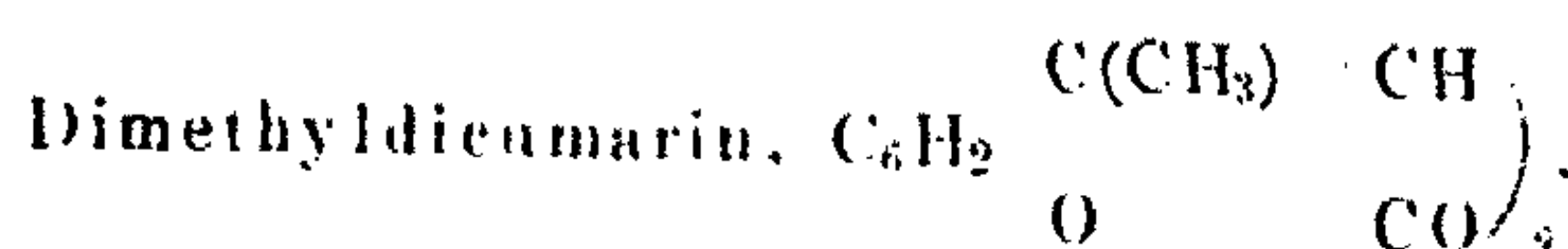
Wenn aus Chloracetessigäther und den Natriumverbindungen polyvalenter Phenole nicht nur Oxycumarone, sondern auch Körper mit mehreren Furfuraringen, Polycumarone, erzeugt werden können, so konnte die in vieler Hinsicht ähnliche Reaction, nach welcher durch v. Pechmann und Duisberg¹⁾ Acetessigäther und mehrwerthige Phenole zu methylirten Oxycumarinen condensirt worden sind, unter Umständen wohl auch zur Bildung von Körpern mit mehreren Lactonringen, von Polycumarinen, führen; eine Vermuthung, welche durch die folgenden Versuche bestätigt worden ist.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2119.

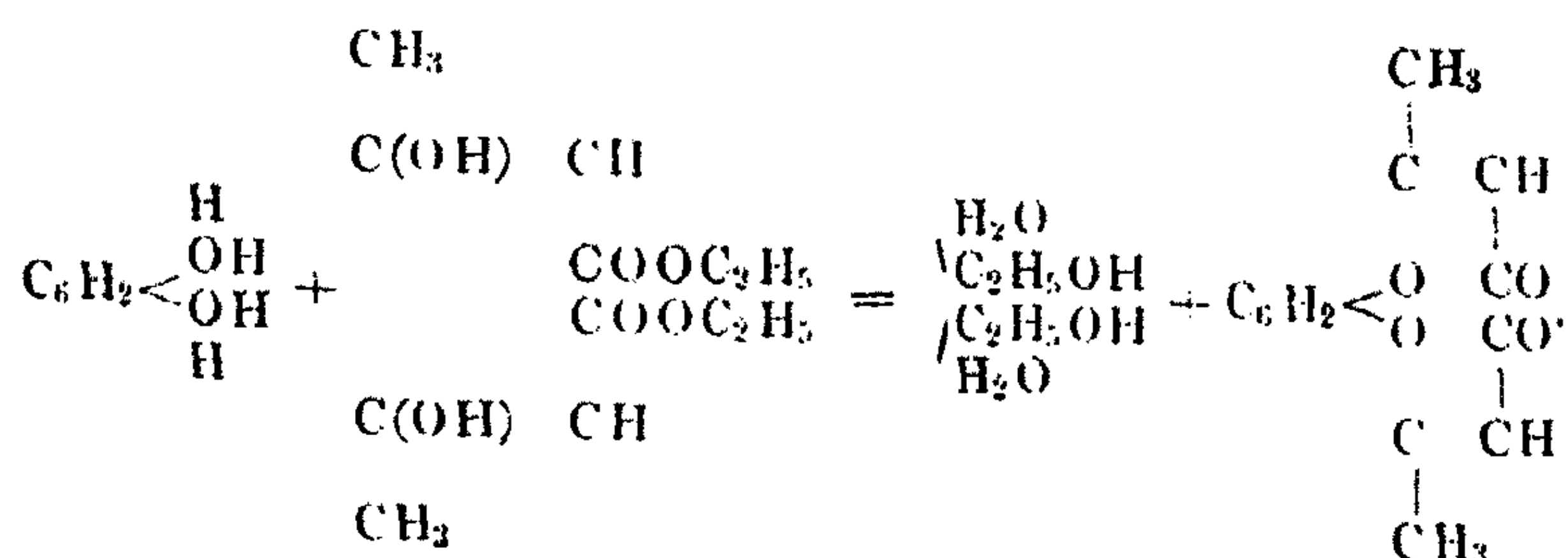
Resorcin und Acetessigäther reagieren bekanntlich beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure zu gleichen Molekülen unter Bildung von β -Methyloxyumarin oder β -Methylumbelliferon:



genau so, und unter ganz denselben Bedingungen, erhält man daneben aber auch nach mehrtägigem Stehen einer Lösung von 1 Molekül Resorcin und reichlich 2 Molekülen Acetessigäther in concentrirter Schwefelsäure beim Eintragen derselben in abgekühltes Wasser:



im Sinne der Gleichung:

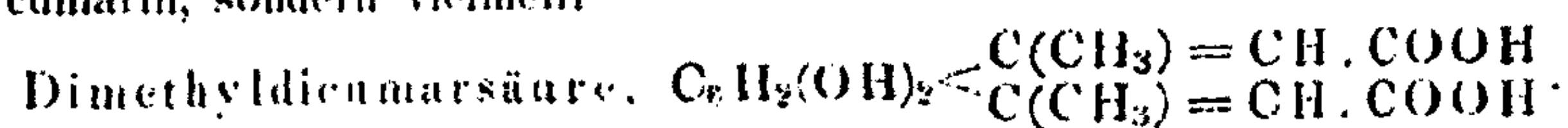


Die Menge desselben tritt allerdings auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Acetessigäther stets gegen die des Oxyumarins sehr zurück. Zur Entfernung des letzteren wird die durch Wasser entstandene Fällung mit Alkohol ausgekocht, welcher sämmtliches Oxyumarin, aber nur sehr wenig Dicumarin aufnimmt. Das hinterbleibende weisse Pulver wurde zur Analyse aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt, und ergab lufttrocken:

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gefunden
C	69.4	69.1 pCt.
H	4.1	4.6 "

Dimethyldicumarin bildet ein schneeweisses, mikrokrystallinisches, fast unmelzbares Pulver, ist in heissem Wasser, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. so gut wie gar nicht, in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich, dann aber auch nur langsam wieder abscheidbar. Dagegen löst es sich allmählich in Ammoniak, rasch in fixen Alkalien zu intensiv gelb gefärbten Flüssigkeiten, welche nicht, wie die des Oxyderivates, fluoresciren. Dieselben enthalten ferner, im Gegensatze zum Verhalten des Cumarins, welches sich bekanntlich aus kalter,

alkalischer Lösung unverändert ausfällen lässt, nicht das intacte Dicumarin, sondern vielmehr



Säuren fallen nämlich aus der Alkalilösung äusserlich zwar ein nicht vom Dicumarin zu unterscheidendes, weisses Pulver; dasselbe unterscheidet sich aber von diesem schon durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol, aus dem es freilich eben so wenig in deutlichen Krystallen zu erhalten ist, und wird auch von Aether zwar schwerer, aber doch merklich aufgenommen. Die Säure verwandelt sich sehr leicht in ihr Doppellacton zurück. Die abgedrückte, trockene Substanz verliert schon allmählich an trockener Luft, noch rascher über Schwefelsäure Wasser und wird in dem Masse, als sich hierdurch Dicumarin regeneriert, in den betreffenden Flüssigkeiten immer unvollständiger löslich. Beim Erhitzen auf 140° entspricht der Gewichtsverlust genau der völligen Umwandlung der Dicarbonsäure in das Dilacton, wie er sich nach der Gleichung $C_{14}H_{14}O_6 = C_{14}H_{10}O_4 + 2H_2O$ berechnet:

	Berechnet	Gefunden
2H ₂ O (Verlust)	12.9	12.9 pCt.

Der Rückstand erwies sich auch durch die Analyse als reines Dicumarin:

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	69.4	69.3 pCt.
H	4.1	4.5 >

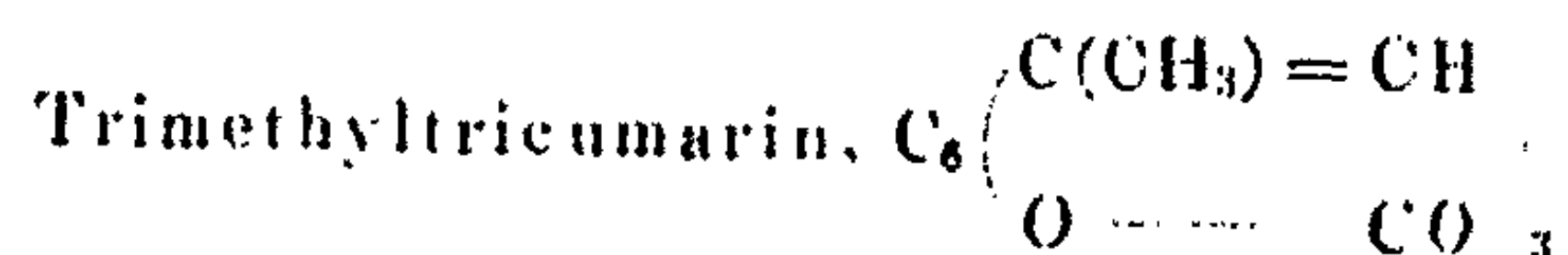
Aus der alkalischen Lösung wird die Dimethyldicumarinsäure schon durch Essigsäure partiell gefällt; neutralisirt man mit letzterer bis zur eben eintretenden Trübung, so erhält man mit den meisten Salzen voluminös niederfallende Salze der Dimethyldicumarinsäure. Charakteristisch ist namentlich der grünblaue Kupferniederschlag; derselbe löst sich bei Anwesenheit überschüssiger Essigsäure beim Sieden und wird dabei zugleich zersetzt, indem beim Erkalten alles Kupfer in Lösung bleibt und nun die weisse Säure ausfällt.

Die Ausbeute an Dicumarin ist gering; im günstigsten Falle erhielt man aus 20 g Resorcin circa 4 g, das ist etwa 10 pCt. der Theorie.

Phloroglucin gestattet ebenfalls, wie die Schliessung dreier Furfuranringe¹⁾, so auch diejenige dreier Cumarinringe. Wird 1 Molekül desselben in 3 Molekülen Acetessigäther gelöst, in Schwefelsäure eingetragen und mehrere Tage stehen lassen, so wird beim Eingiessen in Wasser eine schmutzig graue, sehr voluminöse Masse gefällt, die aus einem Gemenge des von v. Pechmann und Cohen erhaltenen

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2936.

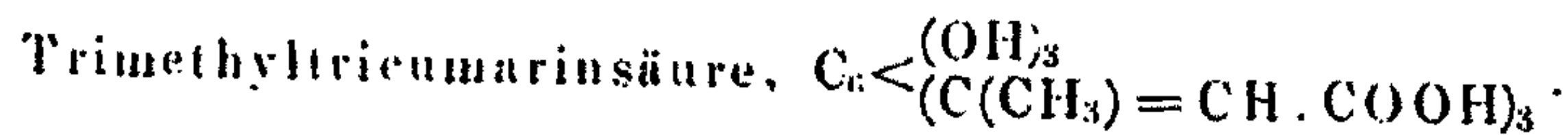
Dioxymethylcumarins¹⁾ und des Tricumarins besteht. Auch hier wird ersteres durch Auskochen mit Alkohol entfernt. Das rückständige



bildet eine graue, amorphe, in allen indifferenten Lösungsmitteln selbst beim Kochen fast vollständig unlösliche Masse, welche daher nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte, auch bei der Analyse ein nur annähernd genaues Resultat gab:

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6$:		Gefunden
H	66.7	66.0 pCt.
C	3.7	4.1 "

Dagegen wird sie durch Alkalien unter denselben Erscheinungen wie das Dicumarin in Lösung gebracht; die verdünnt intensiv gelb, concentrirt dunkelbraun erscheinende Flüssigkeit giebt beim Ansäuern einen grauweissen Niederschlag; derselbe ist aber auch hier nicht unverändertes Cumarin, sondern vielmehr



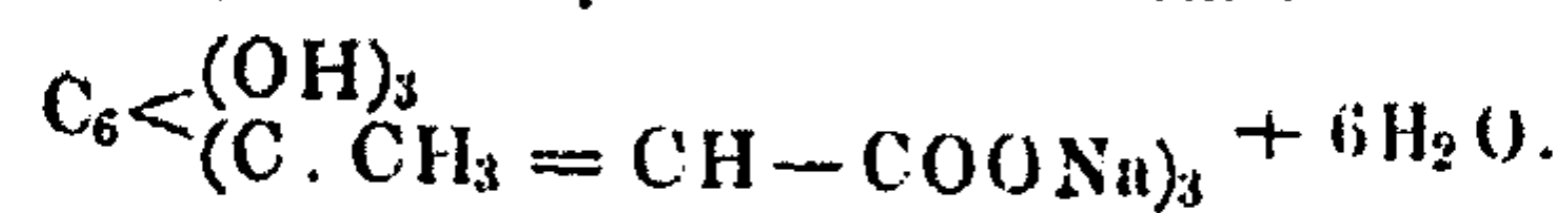
Ausserlich dem Tricumarin zum Verwechseln ähnlich, verwandelt sie sich unter denselben Bedingungen wie die Dicumarsäure schon freiwillig langsam, rasch bei 140° unter Verlust dreier Moleküle Wasser in das ursprüngliche Trilakton zurück.

Ber. für $C_{12}H_{12}O_6 \cdot 3H_2O$		Gefunden
Verlust	14.3	14.0 pCt.

Der Rückstand ist nunmehr reines Trimethyltricumarin:

Ber. für $C_{12}H_{12}O_6$		Gefunden
C	66.7	66.9 pCt.
H	3.7	3.9 "

Natriumsalz. Uebergiesst man das Tricumarin mit concentrirter Natronlauge, so verwandelt es sich in eine gelbe Krystallmasse; dergleichen fällt dasselbe Salz aus der gelben alkalischen Lösung durch concentrirtes Alkali als körniges Pulver nieder. Ohne weiteres abgepresst und analysirt, entspricht es der Formel:



Berechnet für $6H_2O = 19.6$. Gefunden bei $120^\circ = 19.9$ pCt.

Berechnet für wasserfreies Salz: Na = 15.5. Gefunden 15.9 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2189.

Die Ausbeute an Tricumarin aus Phloroglucin steht noch hinter derjenigen des Dicumarins aus Resorcin zurück; sie beträgt weniger als 10 pCt.

Oxydicumarine als Zwischenglieder sind nicht beobachtet worden; ebensowenig konnte ein solches Isomere aus Pyrogallol erhalten werden.

Zürich, im April 1887.

280. G. Nuth: Zur Kenntniss der Furfuranderivate.

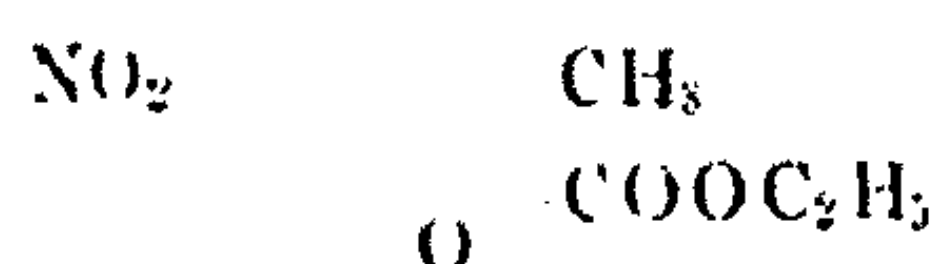
(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von Prof. A. Hantzsch aufgefundenene Reaction zur Darstellung complicirterer Furfuranabkömmlinge aus Chloracetessigäther und Phenolaten¹⁾, von ihm selbst am gewöhnlichen Phenol und Resorcin, von G. Pfeiffer an den Naphtolen, von E. Lang an den Kresolen und am Phloroglucin studirt, forderte zur Untersuchung des Verhaltens auch von Substitutionsproducten des Phenols auf, und habe ich daher die analoge Reaction auf die Nitrophenole und das Gaultheriaöl, sowie auf Brenzcatechin, Hydrochinon und den meist als Dioxyterephthalsäureäther wirkenden Chinonhydrodicarbonsäureäther ausgedehnt.

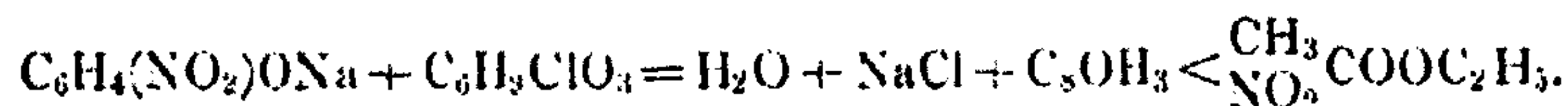
Von den drei Nitrophenolen reagirt nur die Paraverbindung einigermaßen befriedigend mit Chloracetessigäther, aber selbst diese beträchtlich schwieriger als das Phenol. Paranitrophenolnatrium wirkt bei Anwesenheit von Alkohol weder beim anhaltenden Kochen, noch beim Erhitzen auf höhere Temperaturen; ebensowenig, wenn es durch Zusatz von Wasser gerade in Lösung gebracht ist. Erwärmt man dagegen wasserfreies Salz gelinde mit der berechneten Menge salzsäurefreien Chloracetessigäthers, so tritt die Reaction unter den üblichen Erscheinungen mit Heftigkeit ein: es resultirt ein dunkelrothes Oel, wahrscheinlich *p*-Nitrophenoxylacetessigäther, welches nach dem Waschen mit Wasser zuerst vorsichtig in concentrirter Schwefelsäure, und sodann in dieser Lösung nach mehrstündigem Stehen in Wasser eingetragen wurde. Die ausgeschiedene dunkle Flüssigkeit färbte sich durch Waschen mit verdünnter Natronlauge in ätherischer Verdünnung hellgelb, und erstarrte, obgleich sie stets noch etwas Chloracetessigäther enthielt, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium

¹⁾ Diese Berichte XIX. 1299.

über Schwefelsäure langsam zu büschelförmig angeordneten Nadeln von *p*-Nitro-Methylcumarilsäureäther,



Die Entstehung, welche sich in den einzelnen Phasen genau an die Vorgänge bei der Reaction von Natriumphenolat auf Chloracetessigäther anschliesst, entspricht der Gleichung:



Durch Umkrystallisiren aus Aether rein weiss erhalten, schmilzt der Nitroäther bei 74°. Er ist in den üblichen Medien leicht löslich.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$	Gefunden
C 57.8	57.5 pCt.
H 4.4	5.0 "

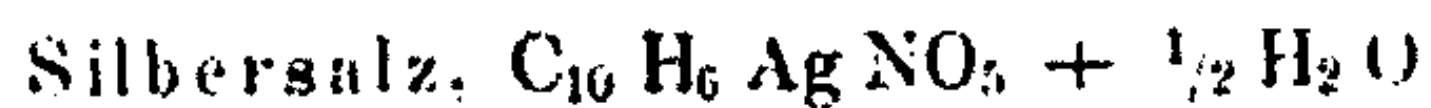
Durch wässrige Alkalien wird er beim Erwärmen langsam, durch alkoholische schon in der Kälte leicht verseift zu



Dieselbe ist auch bereits in dem alkalischen Washwasser des Aethers nach der Condensation mit Schwefelsäure enthalten, und scheidet sich aus diesem, bei nicht zu starker Verdünnung, durch Ansäuern aus, bisweilen zuerst ölig. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man sie rein in kurzen gelben Nadeln vom Schmp. 178.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$	Gefunden
N 6.3	6.7 pCt.

In kaltem Wasser löst sie sich kaum mässig in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Salze sind meist schwer löslich. So liefert sie in neutraler Lösung mit Blei-, Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen weisse, mit Cobaltnitrat rosafarbene, mit Kupfersalzen grünliche, und mit Eisenchlorid gelbweisse Fällungen. Das



ist ein weisser, ebenfalls schwer löslicher, etwas lichtempfindlicher Niederschlag; wurde zur Analyse aus kochendem Wasser umkrystallisirt und bildete dann feine, kurze Nadelchen. Bei 110° verlor es 2.3 pCt. Wasser; der obiger Formel entsprechende Gehalt beträgt 2.6 pCt.

Analyse des trocknen Salzes:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{AgNO}_5$	Gefunden
C 36.6	36.4 pCt.
H 1.5	2.3 "
Ag 32.9	33.2 "

Die besprochenen Derivate des *p*-Nitro-Methylcumarons geben beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine braurothe Färbung.

Meta-Nitrophenol, unter genau denselben Bedingungen wie die Paraverbindung als Natriumsalz mit Chloracetessigäther zur Reaction gebracht, und weiter verarbeitet, liefert nach der Condensation mit Schwefelsäure nur in ganz ungenügender Menge eine bei 70° schmelzende, in weissen, kurzen Nadeln krystallisirende Substanz, nach den Löslichkeitsverhältnissen und dem Verhalten gegen Alkalien jedenfalls als Metanitromethylcumarilsäureäther anzusprechen, wenschon die Menge zur Analyse nicht hinreichte. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht die Säure der Meta-Reihe, ihren Eigenschaften nach dem zuletzt besprochenen Isomeren ganz ähnlich.

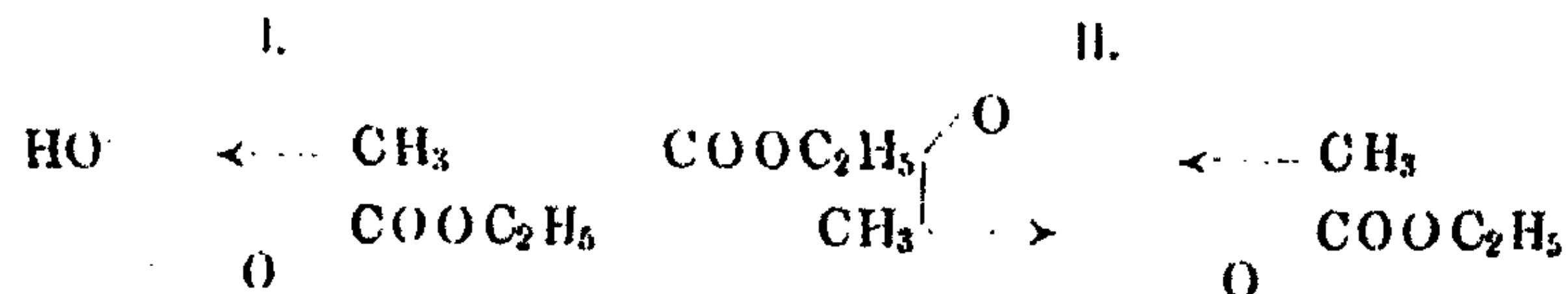
Orthonitrophenol ergab als Natriumverbindung in gleicher Weise behandelt, sehr viel unveränderte Substanz, das erwartete Orthonitrocumaronderivat entsteht, wenn überhaupt, jedenfalls nur in verschwindend kleiner Menge.

Es verhalten sich hiernach die drei Nitrophenole bezüglich ihrer Reactionsfähigkeit bei der Furfuransynthese ganz ähnlich, wie nach einer Beobachtung von E. Lang die drei Kresole: *p*-Derivate geben die besten, *m*-Körper viel geringere, *o*-Verbindungen ganz ungenügende Ausbeuten.

Wahrscheinlich in Folge derselben Regelmässigkeit konnte auch die Natriumverbindung des Gaultheriaöles — selbst bei Ausschluss von Wasser oder Alkohol, nicht in analoger Weise condensirt werden; es entstand statt der erwarteten Dicarbonsäure des Methylcumarons ausschliesslich Salicylsäure.

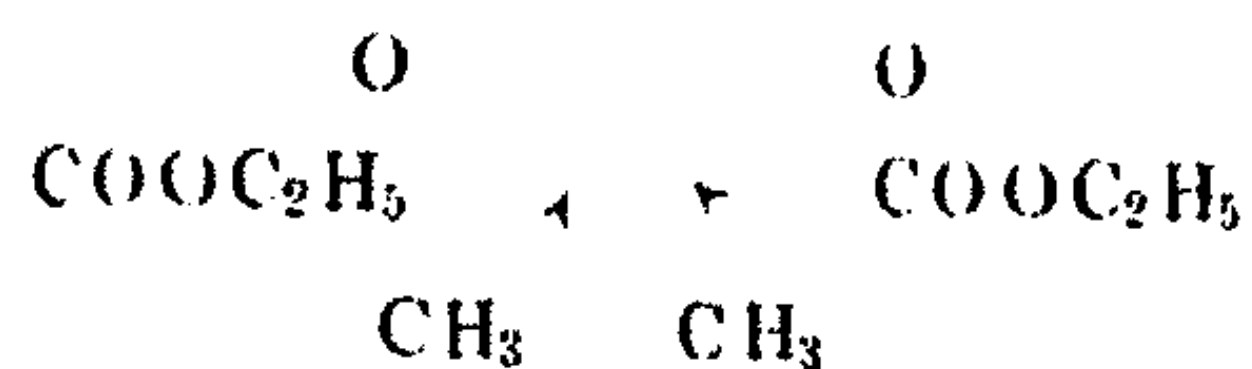
Etwas anders und günstiger liegen die Verhältnisse bei den Dioxycumarolen. Aus Resorcin entstehen nach Prof. Hantzsch¹⁾ von den vier möglichen furfuranartigen Verbindungen drei, nämlich direkt das Metaoxycumaronderivat, nach Condensation mit Schwefelsäure beide möglichen »Benzodifurfuranderivate«.

Hydrochinon mit Chloracetessigäther könnte analog drei Furfurankörper liefern: einen einzigen *p*-Oxymethylcumarilsäureäther und zwei isomere *p*-Benzodifurfurandicarbonsäureäther:

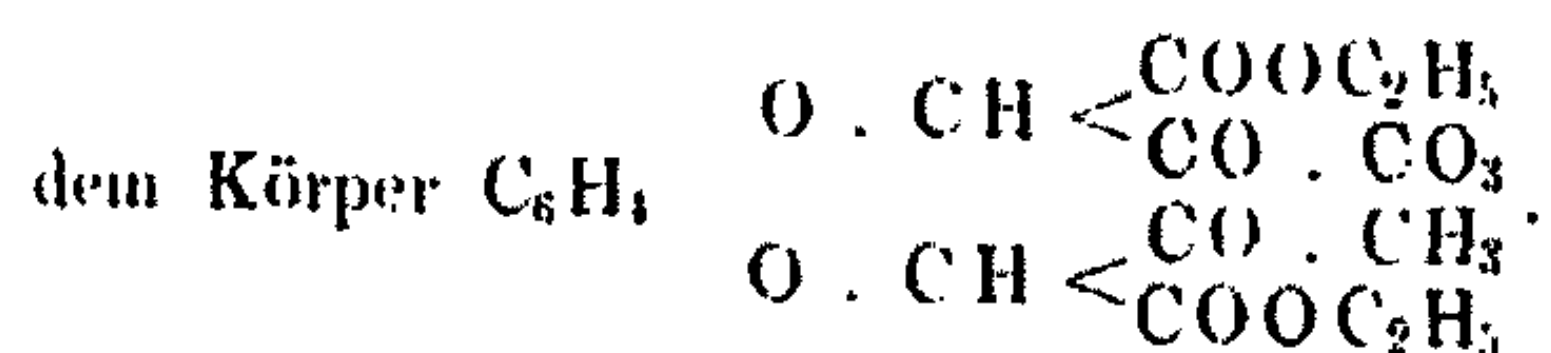


¹⁾ Diese Berichte XIX, 2927.

III.



Indessen konnte nur ein einziges Product isolirt werden. Bei Anwendung von Mononatriumhydrochinon und Gegenwart von Alkohol, also unter Bedingungen, unter welchen analog wie aus Resorcin (l. c.) der Oxyäther erwartet werden konnte, wurde nach der heftigen Reaction mit 1 Molekül Chloracetessigäther aus dem entstandenen Syrup durch langsame Krystallisation fast die Hälfte des Hydrochinons (aus 5 g 2.3 g) zurückgewonnen: die nicht erstarrte Partie condensirte sich mit Schwefelsäure zum Difurfuran, bestand also wohl vorwiegend aus



Alles dies beweist, dass die Mononatriumverbindung bei der Reaction in Hydrochinon und das Dinatriumderivat zerfallen ist und dass letztere allein reagirt hat.

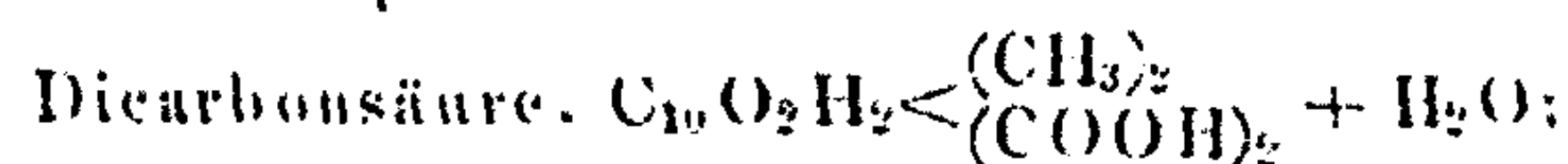
Der *p*-Benzo-Dimethyl-Difurfurandicarbonsäureäther entsteht natürlich in grösserer Menge unter Anwendung zweier Moleküle Chloracetessigäther und des Dinatriumhydrochinons, im Speciellen genau unter den beim Resorcin ermittelten Bedingungen. Beim Eintragen des öligen primären Reactionsproductes in concentrirte Schwefelsäure verwandelt es sich rasch in einen zähen dunkelgrünen Brei; nach dem Eingiessen in Wasser wurde der halbfeste Kuchen herausgenommen, möglichst getrocknet, und in siedendem Alkohol gelöst; die übrige Partie mit Aether extrahirt. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man auch bei fractionirter Krystallisation stets nur ein und dasselbe, bei 150° schmelzende Product in Gestalt grünlich glänzender Blättchen, die sich in allen indifferenten Flüssigkeiten selbst beim Sieden nur schwer lösen.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₈ O ₆	Gefunden
C	65.5	64.8 pCt.
H	5.5	5.6 »

Obgleich die Analyse dieselbe Zusammensetzung für das Oxyderivat wie für den Difurfurankörper ergeben muss, so ist doch das ganze Verhalten, namentlich die Unlöslichkeit in kalten Alkalien, entscheidend für die Constitution im letzteren Sinne. Ob dem Ester weiterhin ein der obigen Formel (2) entsprechendes, anthracenartig gebautes »normales« oder ein der Formel (3) analog constituirtes, phenanthrenähnliches »Iso«-Benzodifurfuran zu Grunde liegt, hätte entschieden

werden können, falls Natrium-Dioxyterephthalsäureäther mit Chloracetessigäther ähnlich reagiert haben würde. Denn der hierbei erwartete Difurfurantetracarbonsäureäther hätte ein eindeutiges, anthracenartiges Difurfuran liefern müssen; das aus obigem Dicarbonsäureäther gewonnene Product wäre daher im Falle der Identität ebenfalls der normalen, im Falle der Verschiedenheit aber der Iso-Reihe zugehörig gewesen. Allein Natrium-Dioxyterephthalsäureäther verhält sich ähnlich wie Salicylsäureäther; er bildet beim Erhitzen mit Chloracetessigäther einfach den Ester zurück. Die Frage nach der Constitution des Hydrochinonderivates bleibt daher offen, wenn man nicht wegen der ähnlichen Bildung eines phenanthrenartigen »Pseudo-phenanthrolins« aus *p*-Phenylendiamin¹⁾ der analogen Formel (3) den Vorzug geben wollte.

Beim Erwärmen mit verdünntem alkoholischem Kali verwandelt sich der Ester in ein gelbes Salz; aus dessen wässriger Lösung fallen Säuren die entsprechende



eine gelatinöse, im trockenen Zustande gelblich-grüne, amorphe, in allen Lösungsmitteln so gut wie unlösliche Masse. Sie verliert ihr Wasser bei 110°.

Berechnet für 1 Molekül H₂O: 3.7 pCt., gefunden 3.5 pCt.

Die Analyse der entwässerten Substanz ergab:

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₆	Gefunden
C	61.3	60.9 pCt.
H	3.7	3.9 »

Der Schmelzpunkt der Säure liegt so hoch, dass er nach der üblichen Methode nicht bestimmt werden konnte. Ihre Salze sind, mit Ausnahme derer der Alkalien, sämtlich unlöslich. Genauer untersucht wurden Baryum- und Silbersalz.

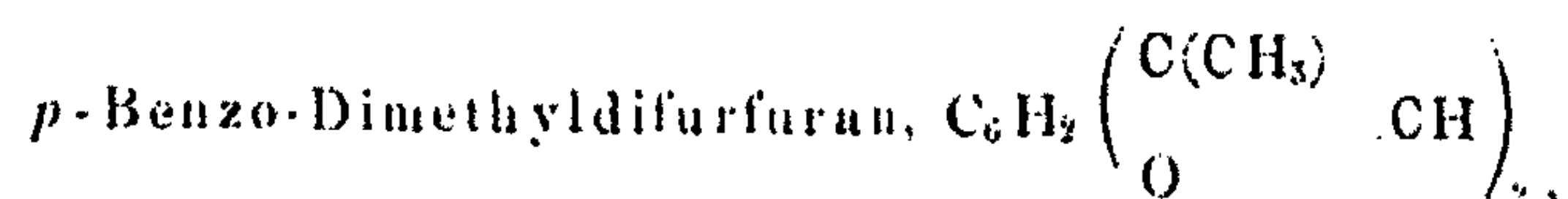
Baryumsalz, C₁₄H₈BaO₆ + 2H₂O, aus ammoniakalischer Lösung der Säure als gelblich weisses Pulver gefällt, wird bei 110° wasserfrei.

	Ber. für C ₁₄ H ₈ BaO ₆ + 2H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	8.2	8.3 pCt.
Ba	30.8	30.8 »

Silbersalz, C₁₄H₈Ag₂O₆, aus neutraler Lösung als voluminöser Niederschlag erhalten, ist wasserfrei.

	Ber. für C ₁₄ H ₈ Ag ₂ O ₆	Gefunden
C	34.4	33.9 pCt.
H	1.4	1.8 »
Ag	44.3	44.7 »

¹⁾ Monatshefte für Chemie 4, p. 569.



bildet sich glatt bei der Destillation des rohen, mit Kalk gemengten Kalisalzes mit russender Flamme. Das übergehende Oel erstarrt schon im Kühlrohr zu einer weisslichen Masse; es wurde mit Aether gesammelt, mit Kalilauge gewaschen und ergab beim Verdunsten der getrockneten Lösung prachtvoll perlmutterglänzende, grosse Tafeln von bläulicher Fluorescenz und eigenartigem Geruch. Ist in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 108° ¹⁾.

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
C	77.4	77.5 pCt.
H	5.4	5.6

Brenzcatechin und Chloracetessigäther könnten endlich nur zur Bildung je eines Oxy- und eines Difurfuranes Veranlassung geben. Lässt man Brenzcatechin als Dinatriumverbindung in bekannter Weise mit 2 Molekülen Chloracetessigäther reagiren, so erhält man, bei äusserlich gleichem Verlaufe des Processes, auch hier erst nach der Condensation mit Schwefelsäure, indessen nur in sehr schlechter Ausbeute, einen festen Körper; derselbe ist

Orthobenzodimethyldifurfurandicarbonsäureäther,



und als solcher von eindeutiger Constitution.

Krystallisirt aus Alkohol in kurzen Prismen, aus Aether in feinen, langen Nadeln, schmilzt bei 155° , ist von rein weisser Farbe und in kaltem Alkali unlöslich.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_6$	Gefunden
C	65.5	65.2 pCt.
H	5.5	5.2 „

Die Orthodicarbonsäure, $C_{10}O_2H_2 \left\langle \begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ (COOH)_2 \end{array} \right\rangle$, im Uebrigen der Paraverbindung aus Hydrochinon sehr ähnlich, unterscheidet sich fast nur durch den Mangel des Krystallwassermoleküles.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_6$	Gefunden
C	61.3	61.1 pCt.
H	3.7	3.9 „

¹⁾ Das zuerst dargestellte Meta-Difurfuran aus Resorein, nach meinen ersten Angaben bei etwa 17° schmelzend (diese Berichte XIX, 2933) und im unreinen Zustande lange ölig bleibend, krystallisirte nach langem Stehen in compacten Prismen, welche alsdann erst bei 27° schmolzen; dahin ist also die Angabe des Schmelzpunktes zu berichtigen. A. Hantzsch.

Das Baryumsalz, $C_{14}H_8BaO_6 + 2H_2O$, entspricht dem oben beschriebenen vollständig.

Ber. für $C_{14}H_8BaO_6 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	8,2	8,4 pCt.
Ba	30,8	30,4

Wegen der geringen Reactionsfähigkeit und der Kostbarkeit des Orthodioxycumars wurde auf die Isolirung des Difurfurans verzichtet; ebenso deshalb auch nicht festgestellt, ob aus Brenzcatechin ein Oxy-cumaron entstehen könnte.

Während die Körper aus Hydrochinon die bei den meisten hochmolecularen Furfuranen beobachtete intensiv blaue Färbung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geben, giebt Orthoäther und Säure erst eine grüne Lösung, die beim stärkeren Erhitzen stahlgrau wird.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

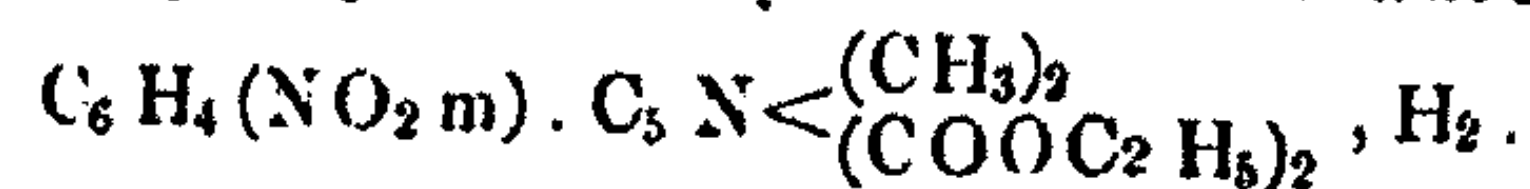
281. R. Lepetit: Das Verhalten der drei Nitrobenzaldehyde gegen Acetessigäther und Ammoniak.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch die Einwirkung von Acetessigäther und Ammoniak auf die Nitrobenzaldehyde müsste man bei normalem Verlaufe der Reaction zu nitrirten Pyridinderivaten gelangen: $C_7H_5NO_3 + 2C_6H_{10}O_3 + H_3N = 3H_2O + C_{19}H_{22}N_2O_6$. Wegen des Interesses für die aus diesen zu erhaltenden Amidkörper und deren Derivate habe ich auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch eine hierauf bezügliche Arbeit begonnen. Hierbei ergab sich zunächst, dass sich die drei Isomeren in dieser Beziehung durchaus nicht gleich verhalten; Paranitrobenzaldehyd und noch mehr das Orthoderivat stellen sich in Gegensatz zur Metaverbindung, welche allein in glatter Weise analog den übrigen Aldehyden reagirt. Wir beginnen deshalb auch zunächst mit der Besprechung der

1. Reaction mit Meta-Nitrobenzaldehyd:

Metanitrophenyllutidinhydrodicarbonsäureäther.

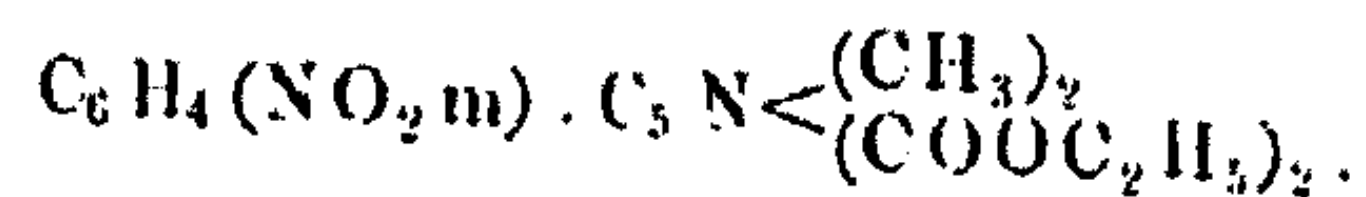


Vermischt man eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Metanitrobenzaldehyd und 2 Molekül Acetessigäther mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak, so erwärmt sich die Flüssig-

keit zwar merklich und färbt sich dunkel, scheidet aber selbst nach mehrtägigem Stehen keinen festen Körper aus. Erst durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade tritt die Condensation ein. Das nitrierte Hydroxydinderivat krystallisiert beim Erkalten in wohlausgebildeten, compacten Tafeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 161° schmelzen. Weitere Mengen desselben werden aus der Mutterlauge gewonnen, wenn man sie nach Verdampfen des Alkohols in ätherischer Verdünnung erst mit verdünnter Säure und dann mit verdünntem Alkali wäscht. Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, äusserst leicht in Aceton; er entsteht zu etwa 65 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Ber. für $H_{15}H_{22}N_2O_6$	Gefunden
N 7.5	7.8 pCt.

Metanitrophenylhydridindiacbonsäureäther,



Die Oxydation des Hydroäthers zu dem echten Pyridinderivat vollzieht sich etwas schwieriger, als in den meisten anderen Fällen. Löst man ersteren in Alkohol und leitet salpetrige Säure ein, so wirkt dieselbe erst beim anhaltenden Kochen und noch besser nach Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure. Nach dem Abkühlen erhält man in der Regel schöne, spießförmige, fast farblose Krystalle, vom Schmelzpunkt $129-130^{\circ}$. Dieselben sind jedoch das Nitrat des oxydirten Esters und geben den letzteren erst nach Zersetzen mit Ammoniak, aus Aether oder Alkohol in glänzenden, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 65° krystallisirend.

In anderen Fällen erhält man auch den freien Ester direct aus der Oxydationsflüssigkeit. Eine geringe Menge desselben ist übrigens in Folge seiner basischen Eigenschaften in den sauren Mutterlauge enthalten, und aus diesen durch Ammoniak fällbar.

Ber. für $C_{19}H_{20}N_2O_6$	Gefunden
N 7.5	7.7 pCt.

Das salzsaure Salz ist wegen seiner Leichtlöslichkeit zur Analyse ungeeignet. Aus seiner Lösung fällt Platinchlorid das krysallinische, orangefarbene

Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{20}N_2O_6)_2 H_2 Pt Cl_6$,

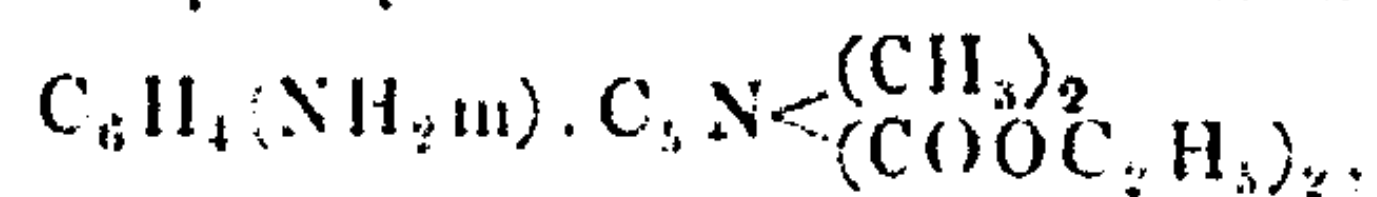
welches bei 202° unter Zersetzung schmilzt.

Ber. für $C_{38}H_{42}N_4O_{12}PtCl_6$	Gefunden
Pt 17.3	17.0 pCt.

Der Nitroäther lässt sich nicht glatt verseifen: durch Zusatz von alkoholischem Kali färbt er sich dunkel, vielleicht unter partieller Oxydation zu Azoderivaten; beim Stehenlassen bei gewöhn-

licher Temperatur bleibt er im Wesentlichen unverändert. in der Hitze scheidet sich ziemlich viel Kaliumcarbonat aus. Es wurde daher zur Reduction des Nitroäthers geschritten.

Metamidophenylhydridindiacarbonsäureäther.



entsteht mit Leichtigkeit beim Erwärmen der salzsauren Lösung mit Zinn, fällt durch überschüssiges Natron direct aus und krystallirt aus Alkohol oder Aether in schönen farblosen Tafeln vom Schmp. 109 bis 110°, die von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
N 9.4	9.3 pCt.

Der Amidoäther ist eine zweisäurige Base, als solche erwiesen durch die Zusammensetzung seines

Platindoppelsalzes, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}^2\text{O}$.

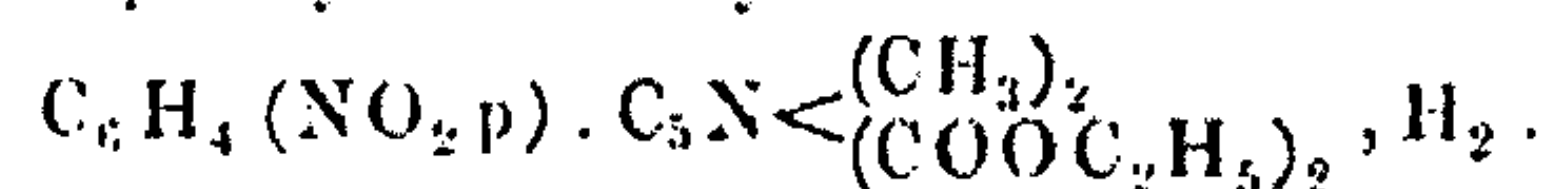
welches feine, hellgelbe, mikroskopische Nadeln bildet. bei 110 bis 120° sein Wasser verliert und über 260°, ohne zu schmelzen sich zu zersetzen beginnt.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O 5.0	4.8 pCt.
Pt 25.2	25.1 "

Der Amidoäther lässt sich leicht verseifen und verhält sich im Uebrigen ganz wie ein primäres aromatisches Amin; spaltet beim Erwärmen mit Natriumnitrit und Salzsäure Stickstoff ab, lässt sich in der Kälte diazotiren und liefert in dieser Lösung mit Aminen und Phenolen Azofarbstoffe, die den Gegenstand einer weiteren Untersuchung bilden werden.

2. Die Reaction mit Paranitrobenzaldehyd verläuft zwar im Allgemeinen analog, indess durchaus nicht so glatt, als beim Metaderivat. Unter den bei letzterem angeführten Bedingungen entsteht eine zähe Masse, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war, und erst nach wiederholtem Anschütteln in ätherischer Verdünnung mit Salzsäure und Natronlauge, unter Abgabe erheblicher Mengen von Nebenproducten, eine schwer zu reinigende krystallinische Substanz ergab. Dasselbe schmolz nach öfterem Abpressen am Thonteller zwischen 118—122°, und ist, obwohl noch nicht ganz rein, doch zufolge ihres Stickstoffgehaltes

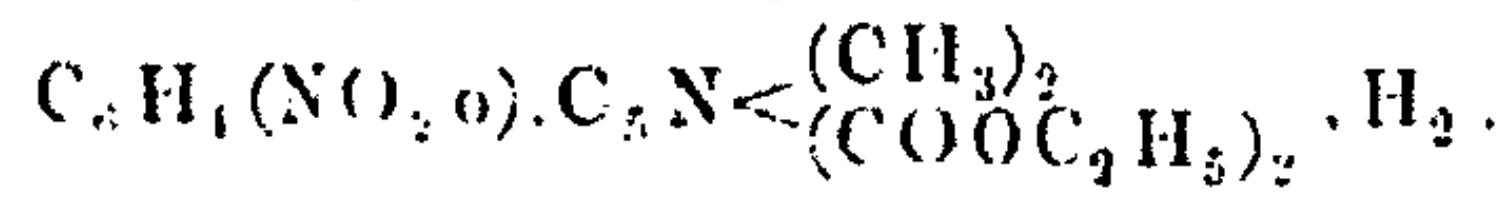
Paranitrophenylhydridindiacarbonsäureäther,



Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$	Gefunden
N 7.5	7.9 pCt.

3. Die Reaction mit Orthonitrobenzaldehyd ergab die abweichendsten Resultate. Hier entstehen unter allen Umständen zwei verschiedene Körper, und beide bemerkenswerther Weise in besserer Ausbeute, wenn man auf 1 Molekül des Aldehyds nicht, wie es bei normalem Verlaufe zu erwarten wäre, 2 Molekül Acetessigäther, sondern gleiche Moleküle beider mit Ammoniak reagiren lässt. Setzt man letzteres zu einer alkoholischen Lösung von Orthonitrobenzaldehyd und Acetessigäther, zweckmässig in kleinen Portionen und unter Abkühlung, so scheiden sich allmählich gelbe, sehr schwer lösliche, warzenförmige Krystalle aus, während aus der viele Schmierer enthaltenden Mutterlauge eine schwer zu reinigende, in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Verbindung zu isoliren ist. Letztere kann nur unter grossem Verlust durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether und Abpressen am Thonteller rein gewonnen werden, alsdann bildet sie hellgelbe rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 119—120°. Der Analyse zufolge ist sie das normale Reactionsproduct:

Orthonitrophenylhydridinhydrodicarbonsäureäther.



Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60.9	60.6	60.4	— pCt.
H	5.8	5.7	5.7	— „
N	7.5	—	—	7.9 „

und als Hydroäther unlöslich in verdünnten Säuren. Ein Oxydationsversuch zum echten Pyridinderivat durch salpetrige Säure lieferte neben viel Harz nur so wenig einer krystallisirenden Substanz, dass bei der Schwierigkeit der Reinigung beider Körper von näherer Verfolgung des Processes vorläufig abgesehen wurde.

Der zuerst erwähnte, selbst in siedendem Alkohol und Benzol sehr schwer lösliche Körper wird am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Amylalkohol gereinigt, wobei er sich in Form voluminöser, gelber Nadelchen vom constanten Schmp. 189° ausscheidet.

Durch die Analyse — sicherer noch durch die später folgende Zusammensetzung des salzsauren Salzes — ergibt sich für die Substanz die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$, möglich ist freilich auch die um zwei Atome Wasserstoff reichere $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$:

	Berechnet		Gefunden			
	für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$	für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$	I.	II.	III.	IV.
C	59.1	59.4	59.4	58.9	59.1	— pCt.
H	5.7	5.2	5.4	5.6	5.6	— „
N	14.5	14.5	—	—	—	14.3 „

Die Bildung des Körpers findet, die wasserstoffärmere Formel als richtig vorausgesetzt, durch folgende Gleichung ihren Ausdruck:



wobei der Wasserstoff jedenfalls zur Reduction eines Theiles des Orthonitrobenzaldehyds verwandt wird. Die Substanz zeigt basische Eigenschaften, löst sich beim vorsichtigen Zerreiben nicht nur in Salzsäure, sondern auch in Essigsäure auf und verhält sich demnach nicht wie die hydrirten Pyridinecarbonsäureäther.

Das salzsaure Salz, $C_{19}H_{29}N_4O_5 \cdot HCl$, aus der kalt bereiteten, concentrirten Lösung beim Reiben mit einem Glasstabe ausfallend, bildet ein schwer lösliches, hellgelbes Pulver und schmilzt unter Zersetzung gegen 150° , verliert aber schon im Exsiccator, rascher bei 100° Salzsäure.

Ber. für $C_{19}H_{29}N_4O_5Cl$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	54.2	53.3	53.0	—	—	— pCt.
H	5.0	5.0	4.8	—	—	— „
N	13.3	—	—	13.6	—	— „
Cl	8.4	—	—	—	8.1	8.3 „

Die Base ist hiernach entschieden einsäurig; die schlecht stimmenden Zahlen für Kohlenstoff sind auf eine Zersetzung des Salzes zurückzuführen; dasselbe ist nämlich sehr unbeständig, verschmiert schon bei seiner Darstellung in grösseren Mengen bisweilen und zersetzt sich beim Erwärmen partiell unter Abscheidung von Chlorammonium.

Das Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{29}N_4O_5)_2H_2PtCl_6$, durch Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrates niederfallend, enthält ebenfalls fast regelmässig etwas Ammoniak als Platinsalmiak beigemischt, wodurch sich der zu hoch gefundene Platiningehalt erklärt.

Ber. für $C_{38}H_{58}N_8O_{10}PtCl_6$		Gefunden
C	38.6	39.3 pCt.
H	3.5	3.5 „
Pt	16.5	18.0 „

Die schon in den Salzen hervortretende Unbeständigkeit der Base veranlasst beim Kochen mit Chlorwasserstoff ihre totale Zersetzung; während Chloräthyl und Kohlendioxyd entweichen, destillirt mit den Wasserdämpfen reines Orthonitrobenzaldehyd (Schmelzpunkt 44.5°) über, und im Rückstaude bleibt neben geringen Mengen einer bei Erwärmen mit Natron Indigblau liefernden Substanz viel Chlorammonium. Bei Versuchen zur Verseifung und zur Reduction erhält man ebenfalls neben Ammoniak nur Producte wenig einladender Natur; durch vorsichtige Einwirkung von salpetriger Säure auf die in Alkohol suspendirte Base geht dieselbe in Lösung, um sich nach einiger Zeit in eine in gänzlich weissen Nadeln ausfallende, neue

Verbindung zu verwandeln. Dieselbe entspricht der gleichen Formel, wie das Ausgangsmaterial:

	Ber. für $C_{19}H_{20}N_4O_5$	Gefunden	
C	59.3	58.9	— pCt.
H	5.2	5.3	— „
N	14.5	—	14.7 „

unterscheidet sich aber von diesem, schärfer noch als ihre gegen 192° eintretende vollständige Zersetzung, durch ihre Unfähigkeit, salzartige Verbindungen zu bilden. Leider konnten auch aus diesem Körper durch Verseifung u. s. w. keine wohlcharakterisirten Producte gewonnen werden, und die Constitution dieser 4 Atome Stickstoff enthaltenden Körper bleibt vorläufig unaufgeklärt.

Das von einander so abweichende Verhalten der 3 Nitrobenzaldehyde gegenüber Acetessigäther und Ammoniak veranlasste, dieselben auch in anderer Hinsicht zu vergleichen, z. B. in ihrer Reaction auf Phenylhydrazin. Indessen entstehen hier in allen Fällen die normalen Hydrazide. Gleiche Moleküle der Nitroaldehyde und des Phenylhydrazins treten unter starker Erwärmung zu den schön krystallisirten Condensationsproducten $C_6H_4(NO_2)CH=N_2HC_6H_5$ zusammen. Die Verbindung des am heftigsten reagirenden Orthoderivates krystallisirt in rubinrothen, kleinen, bei 152° schmelzenden Prismen, das Paraderivat bildet dunkel granatrothe Krystalle mit blauem Flächenschimmer, vom Schmp. 155° , während die Metaverbindung scharlachroth ist und schon bei 120° schmilzt. Für diese Condensationsproducte berechnet sich nach der Formel $C_{13}H_{11}N_3O_2$ ein Stickstoffgehalt von 17.5 pCt.; gefunden wurde bei Analyse der Ortho- und der Paraverbindung je 17.6 pCt.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

282. George Pfeiffer: Ueber Halogenderivate von Pyridinbasen aus Pyridincarbonsäuren.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Körper der Pyridinreihe zeichnen sich bekanntlich im Gegensatze zu den Benzolderivaten durch ihre grosse Indifferenz gegenüber den substituierend wirkenden Agenzien, Schwefelsäure, Salpetersäure und den Halogenen aus. Erstere wirkt erst bei sehr hoher Temperatur sulfurirend; Nitropyridine sind zur Zeit noch nicht bekannt, ebenso wenig Jodpyridine; Chlor- und Bromderivate nur in beschränkter

Zahl, und herrschen bei letzteren über die relative Stellung des Halogens zum Stickstoff immer noch einige Zweifel.

Aus Pyridin und Brom entsteht nach A. W. Hofmann neben wenig Monobrompyridin ein Dibromderivat¹⁾; ersteres ist nach den Untersuchungen von Weidel und Blau²⁾ die β -Verbindung. Für das Dibrompyridin wird durch die Letztgenannten die Auffassung als $\beta\beta'$ -Verbindung zwar höchst wahrscheinlich gemacht, indess noch nicht bewiesen, was unter anderem in dieser Abhandlung geschehen soll. Endlich ist noch ein isomeres sogenanntes β -Dibrompyridin von O. Fischer und Riemerschmied³⁾ vom Schmelzpunkt 164—165°, jedoch ebenfalls von unbekannter Stellung des einen Bromatoms, beschrieben worden.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Hantzsch habe ich einige der nach seiner Synthese erhaltenen Pyridinderivate in ähnlicher Richtung untersucht; zuerst das symmetrische Collidin, in der Hoffnung durch Bromirung nach A. W. Hofmann's Vorgang zu einem $\beta\beta'$ -Dibromcollidin zu gelangen.

Fügt man zu der Base in Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte Brom, so erhält man einen orangefarbenen, krystallinischen Körper. Derselbe ist, da er zu seiner Entstehung gerade ein Molekül Brom auf ein Molekül Collidin erfordert, jedenfalls

Collidindibromid, $C_8H_{11}N \cdot Br_2$

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}N \cdot Br_2$
Br	56.13	56.94 pCt.

aber von ähnlicher Unbeständigkeit wie das von A. W. Hofmann⁴⁾ zuerst beschriebene Pyridindibromid und die meisten ähnlichen Additionsproducte, welche sich übrigens nach meiner Beobachtung aus fast allen Pyridincarbonensäuren mit Leichtigkeit gewinnen lassen.

Dieses Collidindibromid wandelt sich indessen weder beim Erhitzen für sich noch als Chlorhydrat nur einigermassen glatt in Substitutionsproducte um; neben kohligen Nebenproducten wurde stets die Hauptmasse des Collidins, mit Spuren einer bromhaltigen Base verunreinigt, zurückerhalten.

Ueberraschend ist jedoch das Resultat bei der

¹⁾ Diese Berichte XII, 988.

²⁾ Monatsh. für Chem. VI, 651 und ff. — Siehe auch O. Fischer, diese Berichte XV, 62.

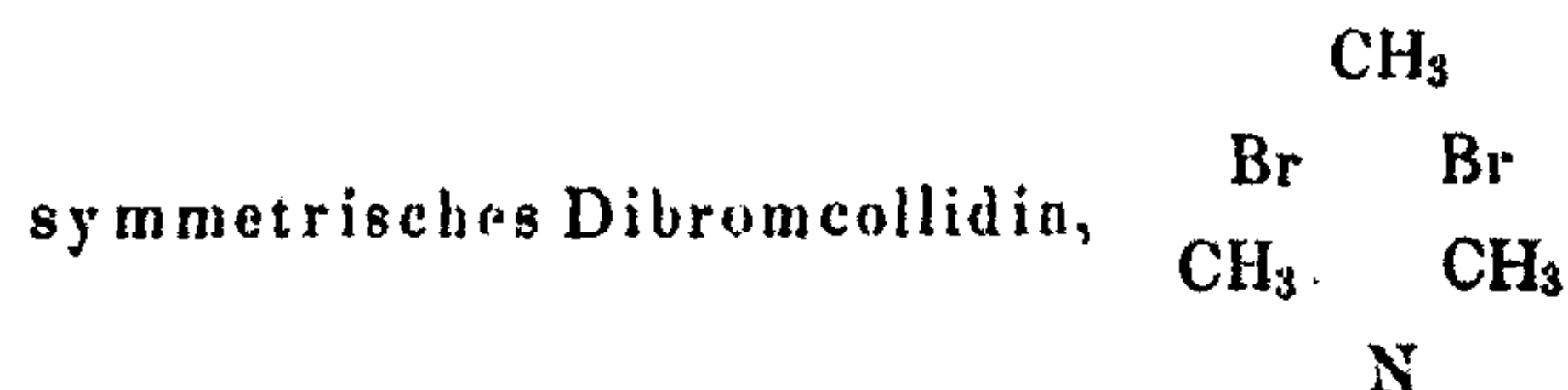
³⁾ Diese Berichte XVI, 1183.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 988.

Einwirkung von Brom auf Collidindicarbonsäure.

So wenig das Brom in saurer oder in alkalischer Lösung eine Reaction bewirkt, so leicht tritt diese in neutraler Lösung ein. Das durch Verseifen des Collidindicarbonsäureesters erhaltene Kalisalz der Säure ¹⁾ wird in der doppelten bis dreifachen Menge Wasser gelöst und mit der doppelten Gewichtsmenge Brom versetzt.

Als bald beginnt, besonders beim Umschütteln, eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung, während sich eine rothe, krystallinische Masse absetzt, welche zum Theil das Dibromid der unveränderten Dicarbonsäure, zum Theil das der gebildeten bromirten Base enthält. Die den Process begleitende Wärmeentwicklung wird so bedeutend, dass man, um Verlusten des flüchtigen Reactionsproductes vorzubeugen, am Rückflusskühler arbeitet. Zum Schluss wird noch einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann durch Natronhydrat das überschüssige Brom entfernt. Das hinterbleibende schwere Oel erstarrt schon bei geringer Abkühlung zu einem weissen Krystallkuchen, den man von der alkalischen Mutterlauge trennt und nochmals unter Wasser umschmilzt. Wird derselbe sodann in siedendem Alkohol gelöst, so erhält man beim Erkalten sofort reines



in Form schneeweisser, perlmutterglänzender Krystallbänder, welche direct zur Analyse verwendet wurden.

	Gefunden	Ber. $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}$
Br	57.26	57.35 pCt.

Nach der Bildungsgleichung, welche die Entstehung des Bromadditionsproductes in Rechnung zieht,



sind also die Carboxyle ganz glatt durch zwei Bromatome verdrängt worden, ein Vorgang, der sein Analogon nur in der erst kürzlich veröffentlichten Darstellung von vierfachsubstituirten Halogenpyrrolen durch directe Halogenisirung von Pyrrolcarbonsäuren ²⁾ findet.

Eine ähnliche Reaction besteht in der Ersetzung von Sulfogruppen durch Brom, wie sie W. Kelbe ³⁾ für die *m*-Isocymolsulfosäure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 26.

²⁾ Diese Berichte XX, R. 123.

³⁾ Diese Berichte XVI, 617.

ausgeführt hat, und wie sie in der Pyridinreihe der Bereitung von β -Dibrompyridin¹⁾ dient.

Dass sich die Bromatome wirklich in der $\beta\beta'$ -Stellung des Kernes befinden, wird durch die Darstellung einer Dibromtricarbonsäure sogleich bewiesen werden.

Dibromcollidin ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und wird daraus in oft mehrere cm langen Bändern erhalten. Sehr leicht ist es löslich in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. Es schmilzt bei 81° und siedet unter 726 mm Druck bei 262 – 263° fast ohne Zersetzung; verdampft langsam, indess viel weniger als Dibrompyridin, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und ertheilt denselben einen eigenthümlich aromatischen Geruch. Der reine Körper ist fast geruchlos und rührt der dem unreinen Producte stets anhaftende intensive, aber nicht unangenehme Geruch von Spuren von Nebenproducten her. — Die Ausbeute an reinem Dibromcollidin beträgt im besten Falle 50 pCt. von der theoretischen, was daran liegt, dass stets ein Theil der Carbonsäure der Bromirung entgeht. Dieser lässt sich einigermassen wiedergewinnen, wenn man die alkalische Mutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze zum grössten Theil absättigt, das beim Erkalten ausfallende Glaubersalz abfiltrirt und nun in der Kälte durch überschüssige Säure die Collidindicarbonsäure als Bromid ausfällt. —

Dibromcollidin ist eine schwache Base; es löst sich allerdings schon in verdünnten Säuren, verflüchtigt sich aber beim Kochen langsam selbst aus stark salzsaurer Lösung. Lässt man eine heisse, concentrirte salzsaure Lösung der Base erkalten, so krystallisirt Chlorwasserstoffsäures Dibromcollidin $C_8H_9Br_2N \cdot HCl$, in kleinen, dicken Polyedern von starkem Glanze aus; diese sind, obwohl leicht löslich in Wasser, nicht zerfliesslich und wurden lufttrocken analysirt. Die Verbindung ist wasserfrei.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_9Br_2N \cdot HCl$
Cl	11.3	11.8 pCt.

Schon bei 100° nimmt dieses Chlorhydrat langsam und andauernd an Gewicht ab, indem es sich in die beiden flüchtigen Componenten dissociirt. Beim raschen Erhitzen sublimirt es theilweise, und schmilzt dann unter Aufschäumen bei 202 – 204° . Mit Brom entsteht in salzsaurer Lösung ein gelbrother Niederschlag, das Chlorhydrat des Dibromadditionsproductes. Versetzt man eine mässig concentrirte, heisse Lösung mit Platinchlorid, so wird beim Erkalten das

¹⁾ Fischer und Riemerschmied, Diese Berichte XVI, 1184. Königs und Geigy, Diese Berichte XVII, 593.

Platindoppelsalz, $(C_8H_9Br_2N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$

in schönen orangegelben Nadeln erhalten, die von heissem Wasser langsam, aber reichlich aufgenommen werden. Das Krystallwasser geht nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 120° vollständig fort; das wasserfreie Salz ist selbst bei 290° noch nicht geschmolzen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_9Br_2N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$
H ₂ O	3.72	3.57 pCt.
Pt	19.51	19.58 „

Dibromcollidindichromat, $(C_8H_9Br_2N)_2H_2Cr_2O_7$, in schönen Nadeln aus salzsaurer Lösung durch Chromsäure- oder Kaliumbichromatlösung niederfallend, gleicht dem entsprechenden Salze des Collidins. Es schmilzt bei 146° , färbt sich am Licht dunkel und wird durch kochendes Wasser zersetzt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_9Br_2N)_2H_2Cr_2O_7$
Cr	13.32	13.51 pCt.

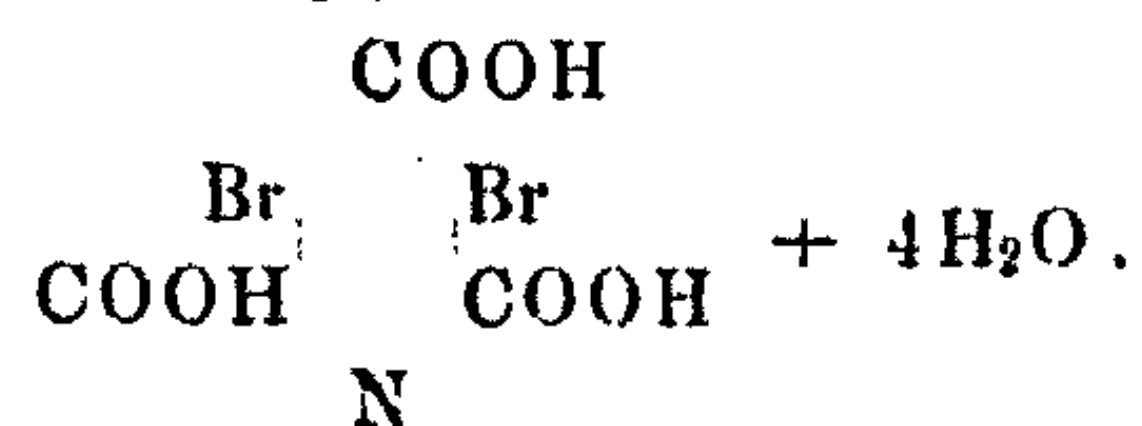
Das Pikrat scheidet sich aus heisser alkoholischer Lösung der Base auf Zusatz von Pikrinsäure in dunkelgelben, flachen Prismen vom Schmelzpunkt $159-160^\circ$ ab. Es ist in heissem Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich.

Das Aurochlorat bildet in Wasser schwerlösliche, gelbe Nadelchen.

Die Oxydation des Dibromcollidins verfolgte einen doppelten Zweck; einmal durch Gewinnung einer Dibrompyridinricarbonsäure, den Eintritt der Bromatome in den Kern zu beweisen, sodann aus dieser das β - β' -Dibrompyridin zu gewinnen und das bei so vielen Reactionen erhaltene Hofmann'sche Dibrompyridin mit diesem zu vergleichen.

Die Base oxydirt sich mit etwas mehr als der 6 Molekülen entsprechenden Menge Permanganat in 5-10procentiger Lösung am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt zwar langsam, sodass erst nach 5 Tagen die Flüssigkeit ziemlich entfärbt ist, dafür aber auch viel glatter und vollständiger als das Collidin selbst zur

β - β' -Dibrompyridinricarbonsäure,



Zur Gewinnung derselben dampft man das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat vom Braunstein stark ein, wobei sich bei genügender Concentration in der erkaltenden Lösung reichliche Mengen eines später zu beschreibenden sauren Kalisalzes abscheiden.

Aus diesem vermögen Mineralsäuren die Säure nicht frei zu machen; man fällt am besten das umkrystallisirte saure Salz in wässriger Lösung durch Silbernitrat und zersetzt das abgeschiedene krystallinische, saure Silbersalz mit Schwefelwasserstoff. Aus dem erkaltenden concentrirten Filtrat vom Schwefelsilber erhält man sofort kalifreie platte Nadeln von starkem Glanze. Beim raschen Erwärmen decrepitiren dieselben, beim langsamen Erhitzen auf 105° werden sie wasserfrei; der Verlust von 15.75 pCt. ergibt die Anwesenheit von 4 Mol. Wasser. Berechnet 16.3 pCt. Eine Brombestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_5Br_2N(COOH)_3 + 4H_2O$
Br	36.39	36.28 pCt.

Die Säure ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether und schmeckt adstringirend bitter. Wasserfrei schmilzt sie unter Zersetzung bei 204—206°.

Das bereits oben erwähnte, aus salzsaurer Lösung krystallisirend saure Kalisalz entspricht der Formel



Es bildet büschelig-vereinigte, spröde, glänzende, farblose Nadeln, die schon an der Luft unter Mattwerden bald verwittern und nur in heissem Wasser leicht löslich sind. Das Wasser entweicht rasch bei 110°.

	Gefunden	Berechnet für $C_5Br_2N \begin{matrix} \text{COOK} \\ \text{---} \\ \text{(COOH)}_2 \end{matrix} + C_5Br_2N(COOH)_3 + 6H_2O$
H ₂ O	12.56	12.21 pCt.
K	4.59	4.41 »

Das Kupfersalz, $C_5Br_2N(COOcu)_3 + \frac{1}{2}H_2O$, wird aus der Lösung des sauren Kalisalzes durch Kupferacetat bei gelindem Erwärmen als hellblaues, mikrokrySTALLINISCHES Pulver erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_5Br_2N(COOcu)_3 + \frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	2.00	1.92 pCt.
Cu	32.68	32.98 »

Das Silbersalz, $C_5Br_2N(COOAg)_3 + H_2O$, aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt, scheidet sich zuerst amorph und voluminös ab, wird aber nach wenigen Secunden unter plötzlicher Volumverminderung in ein krystallinisches Pulver verwandelt.

	Gefunden	Berechnet für $C_5Br_2N(COOAg)_3 + H_2O$
H ₂ O	2.82	2.54 pCt.
Ag	45.57	45.76 »

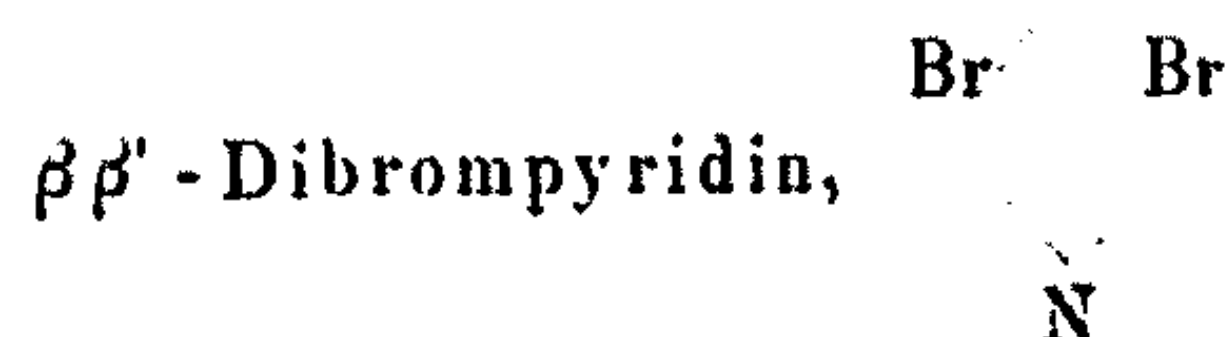
Beim Erhitzen wird es rapid unter Bildung einer ausserordentlich voluminösen Russmasse zersetzt.

Gleichfalls unlöslich sind die weissen, amorphen Blei- und Quecksilbersalze, schwer löslich das in Nadeln krystallisierende Calciumsalz, löslich das Eisenoxydsalz. Ferrosulfat erzeugt die nach Skraup für alle α -Carbonsäuren des Pyridins charakteristische, in diesem Falle carminrothe, Färbung.

Durch Erhitzen der Dibrompyridintricarbonsäure hätte man erwarten können, analog wie bei der bromfreien symmetrischen Säure, durch Abspaltung zunächst der beiden α -Carboxyle zur Dibromisonicotinsäure zu gelangen; indessen blieben die darauf hinzielenden Versuche erfolglos. Beim Kochen mit Eisessig bleibt die Säure intact, erhitzt man sie für sich, so bildet sich schon bei 165° unter andauernder Gewichtsabnahme ein Sublimat zollanger, weisser Nadeln; dieselben sind jedoch nicht die erwartete Dibromisonicotinsäure, sondern Dibrompyridin. Ebenso wenig ergab eine Probe, welche so lange erhitzt war, bis der Gewichtsverlust dem Austritt der beiden α -Carboxyle entsprach, die erwartete Säure. Der Rückstand bestand vielmehr aus einem Gemisch von Dibrompyridin und unveränderter Tricarbonsäure.

Die Dibromisonicotinsäure zerfällt also jedenfalls in Folge der Nachbarschaft der beiden Bromatome so leicht unter Abspaltung des sonst so energisch festgehaltenen γ -Carboxyls, dass sie auf diesem Wege überhaupt nicht zu erhalten ist.

Das an ihrer Stelle erhaltene



welches man auch durch Destillation des sauren Kalisalzes mit Kalk auf die übliche Weise in Form von Nadeln oder rasch erstarrenden Oeltropfen erhält, bildet durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, lange flache, perlmutterglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt $110-111^{\circ}$ und erweist sich hierdurch, sowie durch Uebereinstimmung auch des ganzen sonstigen Verhaltens als identisch mit dem Dibrompyridin von Hofmann.

Die erwartete Zusammensetzung wird durch den Platingehalt des in schönen, goldgelben Nadeln krystallisirenden Platinsalzes bestätigt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_3Br_2N)_2H_2PtCl_6$
Pt	22.11	22.32 pCt.

Nach dieser glatten Bildung aus der $\beta\beta'$ -Dibrompyridintricarbonsäure ist also die Richtigkeit der schon mehrfach ausgesprochenen

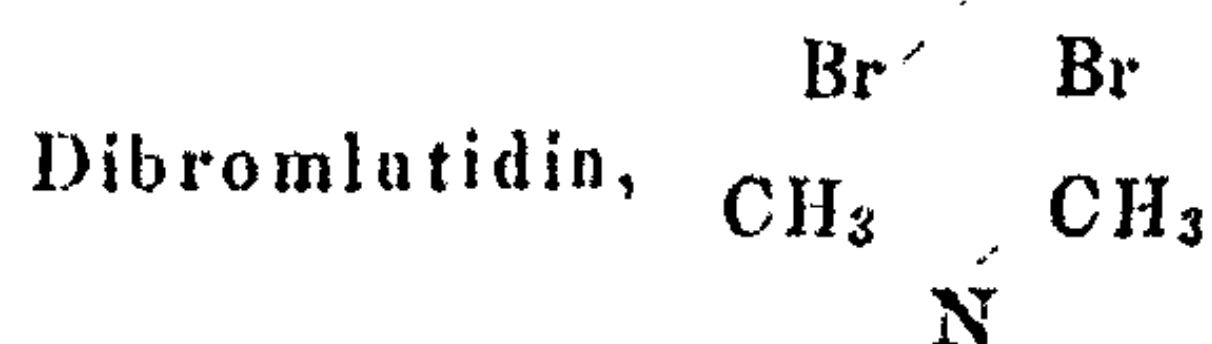
Vermuthung, dass das Hofmann'sche Bromderivat eine $\beta\beta'$ -Verbindung sei, positiv bewiesen.

Da sich nach A. W. Hofmann und nach Weidel, die Halogenatome weder durch Amide noch durch Cyan u. s. w. ersetzen lassen, so verzichtete ich auf dieselben Versuche beim Dibromcollidin; auch einige andere ergaben wenig befriedigende Resultate. Ganz erfolglos blieb der Versuch, ein Pentamethylpyridin durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl zu erhalten. Nach mehrtägigem Erhitzen mit überschüssigem wasserfreiem Natriumäthylat und Alkohol erhält man analog wie Weidel aus dem Dibrompyridin, eine äthoxylirte Base, welche auch nach seiner Angabe zu reinigen versucht wurde; indessen gelang es nie, dieselbe von noch unangegriffenem Dibromcollidin vollständig zu befreien, da dieses sich aus der mit Salzsäure angesäuerten Reaktionsmasse als stärkere Base durch Kochen viel schwieriger als Dibrompyridin austreiben lässt.

Das gewonnene $\beta\beta'$ -Diäthoxycollidin, $C_5N(CH_3)_3(OC_2H_5)_2$, siedete bei 217—219° unter 726 mm Druck, ergab jedoch wegen des Bromgehalts nur unbefriedigende analytische Daten, die Analyse des Platinsalzes ein immerhin annäherndes Resultat.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.51	24.00 pCt.

Die Einwirkung von Brom auf symmetrische Lutidindicarbonsäure¹⁾ führte zu der entsprechenden Base. Die Umsetzung vollzieht sich indessen schwieriger und viel weniger glatt. Man muss Lutidindicarbonsaures Kali mit der theoretischen Menge Brom mehrere Stunden auf 180° erhitzen und den zum Theil verkohlten Rohrinhalt aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf destilliren. Hierbei erhält man, aber nur in geringer Menge, neben Bromoform das durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende



Dasselbe ist dem Dibromcollidin äusserlich und in seinem Verhalten täuschend ähnlich, schmilzt jedoch schon bei 65° und ist bedeutend flüchtiger als jenes.

Die Zusammensetzung der Base wurde festgesetzt durch die Analyse des in schönen Nadeln krystallisirenden



¹⁾ Engelmann, Ann. Chem. Pharm. 231, 49

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.21	3.69 pCt.
Pt	19.83	19.93 »

Wegen Mangel an Material konnte die Base, namentlich bezüglich ihrer Oxydationsfähigkeit, nicht näher untersucht werden.

Einwirkung von Brom auf Chinolinsäure.

Im Hinblick auf den verhältnissmässig glatten Ersatz der in der β -Stellung befindlichen Carboxylgruppen durch Brom konnten sich vielleicht auch andere Pyridincarbonsäuren ähnlich verhalten. Die Chinolinsäure hätte, im Falle auch hier eine einfache Substitution erfolgte, α - β -Dibrompyridin liefern sollen; dies geschieht jedoch nicht. Die Säure reagirt für sich, sowie auch in neutraler Lösung mit etwa der doppelten Menge Brom erst bei 120—130°. Nach 2—3 stündiger Digestion ist das anfangs gebildete krystallinische Additionsproduct verschwunden und dafür eine schwere ölige Flüssigkeit abgeschieden. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Kohlendioxyd. Da sich ziemlich viel Bromoform gebildet hatte, so wurde dasselbe zuerst aus stark salzsaurer Lösung sammt überschüssigem Brom durch Wasserdampf abgetrieben, sodann der alkalisch gemachte Rückstand wieder destillirt. Man erhält hierbei schon im Kühlrohr weisse krystallinische Massen, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 110—111° schmolzen und sich auch im Uebrigen als das bekannte β - β' -Dibrompyridin herausstellten.

Für das daraus erhaltene Platinsalz berechnet sich 22.3 pCt. Platin. Gefunden 22.1 pCt.

Es ist also merkwürdigerweise in der Chinolinsäure die α -Carboxylgruppe einfach abgespalten worden, dafür aber das Brom nicht nur an Stelle des β -Carboxyls, sondern gleichzeitig auch an der β' -Stelle eingetreten. Zu einem ähnlichen Ergebnisse führte die

Einwirkung von Brom auf Pyridinpentacarbonsäure,

insofern unter denselben Bedingungen, ohne dass ein Bromadditionsproduct der Säure beobachtet werden konnte, bei 170° weder Perbrompyridin, noch etwa Dibromisonicotinsäure, sondern wieder nur das bei 110—111° schmelzende Dibrompyridin entsteht.

Da zur Zeit Jodderivate des Pyridins noch so gut wie unbekannt sind, so war der Versuch berechtigt, die Anwendbarkeit der im Vorhergehenden beschriebenen Methoden auf diesen Fall zu prüfen.

Nun ergab die Behandlung von Collidindicarbonsäure mit Jod zwar kein befriedigendes Resultat; in unvorhergesehener Weise verläuft dagegen die

Einwirkung von Jod auf Chinolinsäure.

Man löst 1 Theil Chinolinsäure in mässig concentrirter Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und fügt dazu die doppelte Menge Kaliumjodid und 3 Theile feingepulvertes Jod. Wird diese Mischung einige Stunden bei 180—200° digerirt, so haben sich in der durch überschüssiges Jod noch dunkelgefärbten Flüssigkeit prachtvolle braune Nadeln in reichlicher Menge abgeschieden. Dieselben werden gesammelt, zur Entfernung von Jod rasch mit concentrirter kalter Natronlauge, dann mit verdünnter Säure gewaschen, schliesslich getrocknet und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Die Jodbestimmung, sowie die übrigen Eigenschaften des Körpers rechtfertigen die Auffassung als

Dijodoxypyridin, $C_5H_2J_2(OH)N$.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_2J_2(OH)N$
J	73.21	73.41 pCt.

Dasselbe bildet hellbraune, flache Nadelchen, ist in Aether, Alkohol und Chloroform kaum, sehr schwer und mit saurer Reaction in siedendem Wasser, am leichtesten in siedendem Eisessig oder Amylalkohol löslich, schmilzt unscharf bei 257—259° und zersetzt sich auf dem Platinblech erhitzt unter Entwicklung von Joddämpfen. Vorsichtig zwischen 2 Uhrgläsern angewärmt, sublimirt es in fast farblosen Nadelchen. Der basische Charakter des Körpers ist fast unbemerkbar; er löst sich nur in concentrirter Schwefelsäure von 50° und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus. Dagegen treten die sauren Eigenschaften deutlich hervor. Allerdings wird die Verbindung von concentrirter kalter Natronlauge wegen der Unlöslichkeit des Natronsalzes nicht aufgenommen, hingegen von Ammoniak und verdünnten Alkalien in der Wärme leicht und unverändert gelöst.

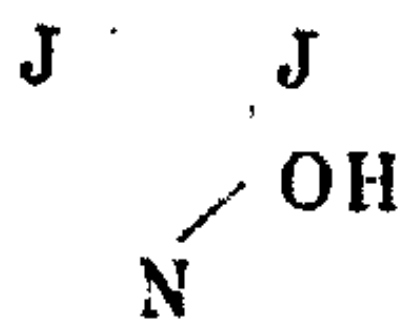
Das wohlcharakterisirte Natriumsalz $C_5H_2J_2(ONa)N + 3H_2O$ bestätigt die Auffassung des Jodproductes als Oxyderivat.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_2J_2(ONa)N + 3H_2O$
H_2O	12.42	12.81 pCt.
Na	5.29	5.43 >

Diese Natriumverbindung löst sich in heissem Wasser unter geringer Zersetzung, krystallisirt beim Erkalten in fast farblosen, glänzenden Schuppen aus, und wird auch aus verdünnter Lösung durch concentrirte Natronlauge gefällt. Das Baryumsalz ist krystallinisch und sehr schwer löslich. Silber-, Blei- und Quecksilbersalze geben einen weissen, Kupfersalze einen schmutziggrünen, flockigen Niederschlag.

Die Constitution dieses Dijodoxypyridins ergibt sich ungezwungen zufolge seiner Bildung aus Chinolinsäure. Jedenfalls entsteht einmal unter Substitution der beiden α - β -Carboxyle durch Jod, sodann in Analogie mit der Bildung des β - β' -Dibrompyridins unter Eintritt eines dritten Jodatoms in die β' -Stelle zunächst α - β - β' -Trijodpyridin. Dieses

wird bei der bekannten Beweglichkeit der in α -Stellung befindlichen Halogenatome der Chinolinbasen sofort durch das Erhitzen mit Wasser das α -Jodatome gegen Hydroxyl eintauschen. Dem Dijodopyridin kommt demnach höchst wahrscheinlich diese Constitution zu:



Analog wird wohl auch das durch Einwirkung von Brom auf α -Oxypyridin erhaltene Dibromoxypyridin¹⁾ constituirt sein. Nach diesen Ergebnissen bietet also die Entstehung verschiedenartiger, aber sämtlich β - β' substituierter Halogenderivate von Pyridinbasen aus den verschiedensten Pyridincarbonsäuren, einen der kräftigsten Beweise für die schon in vereinzelt Thatsachen beobachtete Neigung der Pyridinbasen, die Halogenatome ausschliesslich an denjenigen beiden Stellen des Kerns zu fixiren, an welchen sie sich in der entferntesten Beziehung zum Stickstoff befinden.

Zürich. Laboratorium des Professor A. Hantzsch.

283. **Å. G. Ekstrand: Untersuchungen über Naphtoësäuren.**

[Vierte Mittheilung].

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

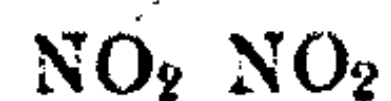
Die früher mehrfach²⁾ erwähnte Dinitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 265° lässt schon durch ihre eigenthümlichen Reducionserscheinungen vermuthen, dass die beiden Nitrogruppen darin benachbarte α -Stellungen einnehmen. Zur Gewissheit wurde diese Vermuthung durch einen Reducionsversuch mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure. Dabei schied sich ein gelbes Pulver ab, das unter dem Mikroskope kaum krystallinisch aussah. Nachdem das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt war, wurde das Filtrat zum Krystallisiren eingedampft und gab dabei eine Masse kleiner Blätter, deren Schmelzpunkt gegen 280° lag.

	Gefunden			Ber. für C ₁₀ H ₆ (NH ₂) ₂ 2HCl
	I.	II.	III.	
C	52.29	—	—	51.95 pCt.
H	5.75	—	—	5.19 „
N	—	11.76	—	12.12 „
Cl	—	—	29.87	30.73 „

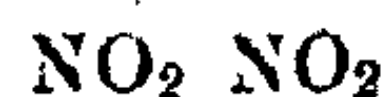
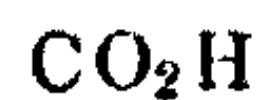
¹⁾ Diese Berichte XVII, 591.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1600; XIX, 1985; XX, 219.

Aus dieser Analyse geht nun unzweideutig hervor, dass sich bei der Reduction ein chlorwasserstoffsäures Diamidonaphtalin gebildet hatte. Die Lösung des Salzes wurde zur Abscheidung der freien Base mit Ammoniak versetzt, wobei ein bald krystallinischer Niederschlag entstand, der nach Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist in Nadeln vom Schmelzpunkt 64 — 65° erhalten wurde. Nach erneutem Lösen in Weingeist krystallisirte die Verbindung in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 65°. Ihre wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid erst eine braune Färbung und nachher einen kastanienbraunen Niederschlag. Das erhaltene Diamidonaphtalin war also identisch mit dem zuerst von Aguiar¹⁾ aus dem sogenannten β -Dinitronaphtalin dargestellten, dessen Schmelzpunkt nach ihm bei 66.5° liegen soll. Dem β -Dinitronaphtalin kommt, wie ich früher²⁾ gezeigt habe, die Constitution



zu, und in Folge dessen muss die Dinitro- α -naphtoesäure vom Schmelzpunkt 265° nach der Formel



zusammengesetzt sein; sie ist nämlich durch Nitrirung der Säure



erhalten worden.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass, während in der genannten Dinitrosäure die Carboxylgruppe durch Nitrirungsmittel nicht beeinflusst wird, diese Gruppe sich durch kräftige Reductionsmittel entfernen lässt; in den beiden Mononitro- α -naphtoesäuren lässt sich dagegen die Carboxylgruppe ziemlich leicht durch die Nitrogruppe ersetzen.

Einige Naphthydroxamsäuren.

Obwohl die Benzoylderivate des Hydroxylamins ziemlich eingehend untersucht sind, vorzugsweise durch Lossen³⁾ und seine Schüler, wie

¹⁾ Diese Berichte VII, 309.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2881.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 347; 175, 257 u. a. m.

auch in letzter Zeit durch Tiemann und Krüger¹⁾ im nächsten Zusammenhange mit ihren Untersuchungen über die Constitution des Benzenylamidoxims und einige Derivate desselben, sind doch die entsprechenden Naphtoylderivate bis jetzt gar nicht bekannt. Es lag mir daher ob, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen, deren Resultate nachstehend mitgetheilt werden.

α-Mononaphthhydroxamsäure.

1 Molekül chlorwasserstoffsäures Hydroxylamin wurde mit 8 bis 10 Theilen Wasser übergossen, Natriumcarbonat zur vollständigen Bindung der Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und nachher ungefähr 1 Molekül *α*-Naphtoylchlorid zur Lösung gethan. Schon bei gewöhnlicher Temperatur schied sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, das in Alkohol leicht löslich war. Aus der alkoholischen Lösung hatte sich nach einiger Zeit eine geringe Menge farbloser Blätter abgesetzt, die gegen 185° schmolzen. In der Mutterlauge war noch der weitaus grösste Theil des Reactionsproductes gelöst; aber die Lösung gab beim Eindampfen kein einheitliches Product, sondern es waren wenigstens drei Verbindungen darin vorhanden: theils und hauptsächlich *α*-Naphtoösäure, theils die vorige, gegen 185° schmelzende Verbindung, theils noch eine dritte, deren Schmelzpunkt gegen 150° lag. Es stellte sich nun im Folgenden heraus, dass diejenige vom Schmelzpunkt 185° eine *α*-Mononaphthhydroxamsäure, die vom Schmelzpunkt 150° eine *α-α*-Dinaphthhydroxamsäure war; die letztere krystallisirte in feinen Nadeln. Nachher wurde der Versuch in etwas grösserem Maassstabe wiederholt, wobei das *α*-Naphtoylchlorid langsam unter kräftigem Umschütteln zur wässrigen Hydroxylaminlösung gesetzt wurde. Es mag bemerkt werden, dass bei diesen ersten Versuchen nur so viel Natriumcarbonat angewandt wurde, als zur Bindung des im Hydroxylaminchlorhydrate vorhandenen Chlors nöthig war. Das Naphtoylchlorid wurde also zu einer neutralen, statt, wie es Lossen vorschreibt, zu einer alkalischen Hydroxylaminlösung gesetzt, und weil ich darin den Grund der schlechten Ausbeute zu finden glaubte, war bei den späteren Versuchen eine auch für das Chlor des Naphtoylchlorids hinreichende Menge Natriumcarbonat vorhanden; die Ausbeute war aber auch dann sehr schlecht. Um die Reaction zu fördern, wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt; aber die bedeutende Selbsterhitzung, die dabei eintrat, wurde durch Kühlung aufgehoben. Das erhaltene, schneeweisse Pulver wurde getrocknet, nachher mit Aether digerirt, um die Naphtoösäure zu entfernen, und der in Aether unlösliche Rückstand in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten erfüllte sich diese Lösung mit glänzenden

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 727.

Blättern, die constant bei 186—187° schmolzen. Beim Schmelzen wurde die Verbindung unter Gasentwicklung zersetzt.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_7CO.NH.OH$
C	—	—	70.32
H	—	—	5.36
N	7.39	—	—
			70.58 pCt.
			4.81 „
			7.48 „

Es lag also eine Mononaphthhydroxamsäure vor; sie ist sehr wenig löslich in Aether und Benzol, auch beim Erwärmen, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol, der als das beste Lösungs- und Krystallisationsmittel zu bezeichnen ist. In kochendem Wasser ist sie ein wenig löslich, und diese Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief weinrothe Farbe. Wegen seines allzu geringen Lösungsvermögens kann Wasser nicht als Krystallisationsmittel benutzt werden. Die alkoholische Lösung der α -Mononaphthhydroxamsäure nimmt immer eine stark röthliche Färbung an, was auf eine theilweise Zersetzung hindeutet. Die leichte Zersetzlichkeit der Säure tritt besonders beim Erwärmen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten hervor, indem dabei der unangenehme Geruch des α -Naphthylamins sich kund giebt. Bei einem Versuche, das Natriumsalz zu erhalten, wurde die Säure mit Soda-lösung erhitzt; aus der Lösung krystallisirten nach dem Erkalten lange, flache Nadeln, die bei 50° schmolzen und deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid einen azurblauen Niederschlag gab, Eigenschaften, die das α -Naphthylamin kennzeichnen. Um bei der Darstellung des Kaliumsalzes einer Zersetzung womöglich vorzubeugen, wurde daher eine alkoholische Kalilösung zu einer heissen, gesättigten Alkohollösung der Naphthhydroxamsäure gesetzt; nach einiger Zeit war die Lösung mit feinen, farblosen Nadeln gefüllt, die sich bei der Analyse als eine Mischung von Kaliumcarbonat und hydroxamsaurem Kalium erwiesen. Zudem roch die Lösung und auch die Krystallmasse besonders beim Erwärmen stark nach α -Naphthylamin. Andere Versuche führten zu keinem besseren Resultate; es ist daher fraglich, ob sich die Salze der α -Mononaphthhydroxamsäure, sei es in wässriger oder alkoholischer Lösung, rein darstellen lassen.

Jedenfalls geschieht die Einwirkung des Kaliumhydrates zum grossen Theil im folgenden Sinne:



Auch die Darstellung des Aethyläthers scheiterte an der Unbeständigkeit der Hydroxamsäure in Gegenwart von Kaliumhydrat. Wenn Jodäthyl, alkoholisches Kali und Hydroxamsäure bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden auf einander eingewirkt hatten, wurde das Filtrat zur Trockniss gebracht, der Rückstand in Wasser gelöst, Kohlendioxyd eingeleitet und die Lösung mit Aether extrahirt; der

Aetherauszug zeigte aber keine Neigung zum Krystallisiren, sondern trocknete zu einem rothen Harz ein, das den Geruch des α -Naphthylamins in hohem Grade hatte.

Die α -Mononaphthhydroxamsäure wurde mit etwas mehr als 1 Molekül β -Naphtoylchlorid übergossen und die Mischung auf 100° erwärmt, bis das Anfangs ölige Product ziemlich fest geworden war und die Entwicklung des Chlorwasserstoffes fast aufgehört hatte. Das Reactionsproduct wurde jetzt mit Alkohol gekocht, worin es grösstentheils leicht löslich war; ein weisses, aus feinen Nadelchen bestehendes Pulver blieb jedoch ungelöst zurück; diese Nadelchen waren fast unlöslich in heissem Alkohol und schmolzen bei 275° . Die Verbindung war indifferenten Natur und unlöslich sowohl in Säuren wie in Alkalien. Das Material reichte nur für eine Stickstoffbestimmung hin:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_7NH)_2CO$
N	8.91	8.69 pCt.

Es wäre also ein Dinaphthylharnstoff, und obwohl diese einzige Analyse nicht genügt, um die Zusammensetzung des Körpers sicher festzustellen, spricht doch die von Rotermond¹⁾ constatirte Bildung des Diphenylharnstoffes aus Dibenzhydroxamsäure dafür. Die Bildung des Dinaphthylharnstoffes ist vielleicht in diesem Falle der Einwirkung des freigewordenen Chlorwasserstoffes auf die zuerst gebildete α - β -Dinaphthhydroxamsäure zuzuschreiben.

Nach der Analogie von Benzanishydroxamsäure, dargestellt durch Erwärmen der Benzhydroxamsäure mit Anisylchlorid, die nach Lossen²⁾ beim Kochen ihres Kaliumsalzes mit Wasser Diphenylharnstoff giebt, muss auch hier ein α - α -Dinaphthylharnstoff entstanden sein, und zwar mit grosser Wahrscheinlichkeit ein symmetrischer, weil ja keine Veranlassung einer unsymmetrischen Lagerung da ist. Die Verbindung ist also identisch mit dem schon früher von Delbos³⁾, Zinin⁴⁾ und zuletzt von Pagliani⁵⁾ dargestellten Dinaphthylharnstoff, dessen Schmelzpunkt zu 270° angegeben wird.

Die Mutterlauge vom Dinaphthylharnstoff gab beim Verdunsten des Alkohols eine Krystallmasse, die gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei eine neue in Nadeln krystallisirende Verbindung auftrat, deren Schmelzpunkt bei 148° lag. Die Substanz war zwar nicht ganz rein, es ging aber aus einer Stickstoffbestimmung mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass sie eine Dinaphthhydroxamsäure in diesem Falle also eine α - α -Dinaphthhydroxamsäure war.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 257.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 288.

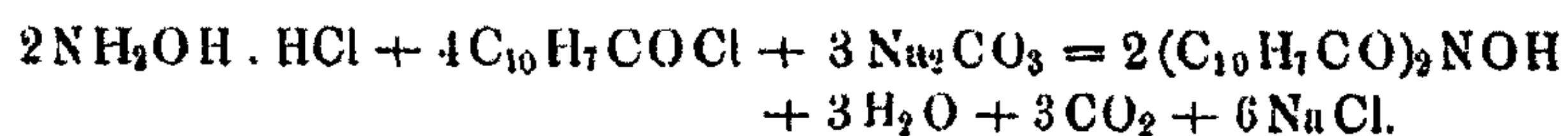
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 64, 370.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 108, 229.

⁵⁾ Diese Berichtg XII, 385.

α-α-Dinaphthhydroxamsäure.

Um diese Säure zu erhalten, wurden chlorwasserstoffsäures Hydroxylamin und Soda in wenig Wasser gelöst und *α*-Naphthoylchlorid darin eintröpfeln gelassen, für die Mengenverhältnisse war die folgende Gleichung maassgebend:



Nach jedem Zusatz von Naphthoylchlorid wurde tüchtig geschüttelt, und wenn Selbsterhitzung der Masse eintrat, wurde mit kaltem Wasser gekühlt. Das ausgeschiedene Krystallpulver wurde nach dem Waschen mit Wasser getrocknet, mit kaltem Aether digerirt und in heissem Alkohol gelöst.

Nach dem Erkalten krystallisirte ein Gemisch von Nadeln und Blättern vom ungefähren Schmelzpunkt 240°. Durch wiederholte Umkrystallisierungen aus Alkohol konnte das erhaltene Product in zwei Individuen zertheilt werden, theils Blätter vom Schmelzpunkt 187°, also die früher beschriebene *α*-Mononaphthhydroxamsäure, theils langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 150°, deren Zusammensetzung einer Dinaphthhydroxamsäure entsprach:

	Gefunden		Berechnet für (C ₁₀ H ₇ CO) ₂ NOH
	I.	II.	
C	—	77.60	77.41 pCt.
H	—	5.14	4.39 „
N	4.42	—	4.10 „

Die Verbindung ist ziemlich löslich in Aether und Benzol und kann dadurch von der Mononaphthhydroxamsäure getrennt werden; in Alkohol ist sie auch mehr löslich als diese. Aus Benzol wird die Säure in dicken Nadeln erhalten; in kochendem Wasser ist sie ein wenig löslich, die Lösung giebt aber mit Eisenchlorid keine merkbare Färbung.

Was die ursprünglich erhaltene, gegen 240° schmelzende Substanz betrifft, so habe ich nicht ihre Zusammensetzung und Natur ermitteln können, weil sie durch heissen Alkohol mehr und mehr zersetzt wurde.

Das Kaliumsalz wurde in der Weise dargestellt, dass eine heiss gesättigte alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Kalilauge versetzt wurde. Es war leicht löslich in Alkohol und krystallisirte bei dessen Verdunstung in langen Nadeln. Das so erhaltene Salz war jedoch nicht ganz rein, sondern roch deutlich nach *α*-Naphthylamin, und auch die Analyse gab zu wenig Kalium, indem gefunden wurde 9.10 pCt. Kalium; berechnet für (C₁₀H₇CO)₂NOK 10.34 pCt.

Die *α-α*-Dinaphthhydroxamsäure scheint somit auch einer Zersetzung durch Kaliumhydrat zu unterliegen, indem dabei ein Freiwerden

von α -Naphthylamin stattfindet. Ueberhaupt geht aus den bisherigen Versuchen hervor, dass die α -Naphthhydroxamsäuren sehr labiler Natur sind. —

β -Mononaphthhydroxamsäure.

Um diese Säure zu erhalten, wurde in derselben Weise verfahren, wie für die α -Säure angegeben ist. Der nach Auswaschen mit Aether bleibende Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisirten daraus feine Nadeln vom Schmelzpunkt 172° , die bald als β - β -Dinaphthhydroxamsäure erkannt wurden. In der Mutterlauge war die Monohydroxamsäure enthalten, und es bot gewisse Schwierigkeiten, sie daraus rein zu erhalten, weil beim Verdunsten und Krystallisirenlassen der Lösung jedesmal ein Gemisch der Mono- und Dihydroxamsäure anschoss, obwohl die Löslichkeit der reinen Säuren sehr verschieden ist. Schliesslich blieb mir nichts übrig, als eine mechanische Trennung thunlichst zu versuchen; wenn nämlich die Lösung langsam krystallisirte und nicht zuviel Dihydroxamsäure dabei war, setzte sich die Monosäure in harten Krusten ab, die von den Nadeln einigermaassen getrennt werden konnten. Die reine Säure krystallisirte aus Alkohol in warzenförmigen, sehr harten Aggregaten von kleinen quadratischen Blättern, deren Schmelzpunkt bei 168° lag.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_7CO.NH.OH$
	I.	II.	
C	—	70.65	70.58 pCt.
H	—	5.60	4.81 „
N	7.59	—	7.48 „

Die Säure ist wenig löslich in Aether und Benzol, leicht löslich dagegen in Alkohol, besonders beim Erwärmen. Kochendes Wasser löste etwas davon, und diese Lösung nahm mit Eisenchlorid eine weinrothe Farbe an, die jedoch bald heller wurde. In der Lösung des Kaliumsalzes trat die Farbe viel schärfer hervor.

Das Kaliumsalz, durch Versetzen einer concentrirten alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Kalilauge erhalten, war schwer löslich in Alkohol und krystallisirte aus der noch warmen Lösung in Nadeln oder Blättern. Das bei 100° getrocknete Salz gab 17.93 pCt. Kalium; berechnet für $C_{10}H_7CO.NHOK$ 17.37 pCt.

Die wässrige Lösung des Salzes gab mit Chlorbaryum und Chlorcalcium weisse flockige Niederschläge, mit Kupfersulfat einen blassgrünen, mit Ferrosulfat einen rostbraunen Niederschlag.

β - β -Dinaphthhydroxamsäure.

Bei der Darstellung der β -Monohydroxamsäure wurde, wie bereits erwähnt, auch die Dinaphthhydroxamsäure erhalten, und nachdem das

Reactionsproduct durch Waschen mit Aether von der in grosser Menge gebildeten β -Naphthoësäure befreit war, wurde die Hauptmenge der Dihydroxamsäure leicht rein erhalten, indem sie in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und daher schon beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung grösstentheils auskrystallisirt. Nach erneutem Auskochen mit wenig Alkohol wurde die Verbindung in feinen, farblosen, Nadeln vom Schmelzpunkt 171° erhalten.

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_7CO)_2N.OH$
	I.	II.	
C	—	77.04	77.41 pCt.
H	—	4.86	4.39 »
N	4.29	—	4.10 »

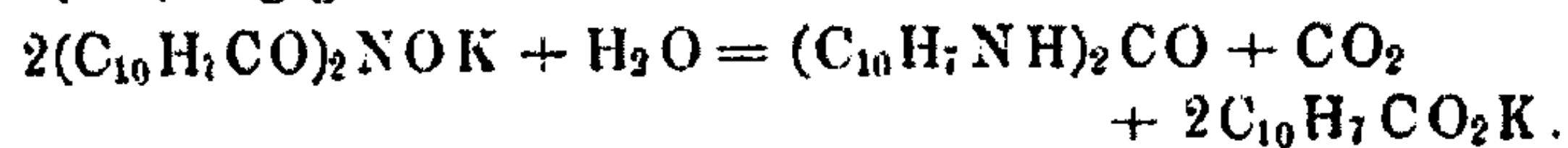
Die Säure löst sich in Aether und Benzol viel leichter als die β -Mononaphthhydroxamsäure, und scheint besonders Benzol ein geeignetes Trennungsmittel der beiden Säuren zu sein. In kochendem Wasser war sie spurenweise löslich; aber die Lösung wurde nicht von Eisenchlorid gefärbt.

Das Kaliumsalz schied sich bei Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu der heiss gesättigten alkoholischen Lösung der Säure als kleine, glänzende Schuppen aus. Das bei 100° getrocknete Salz gab 10.26 pCt. Kalium; berechnet für $(C_{10}H_7CO)_2NOK$ 10.34 pCt.

β - β -Dinaphthylharnstoff.

Das eben beschriebene Salz bleibt in kaltem, wie in warmem Wasser scheinbar unverändert, ohne sich merkbar zu lösen, was auf eine Zersetzung hindeutet.

Um eine Zerlegung der Dinaphthhydroxamsäure in dem von Rothermund (l. c.) angegebenen Sinn:



vollständig herbeizuführen, erhitzte ich das Kaliumsalz längere Zeit mit Wasser zuletzt zum heftigen Kochen. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde mit Alkohol, worin er kaum löslich war, gekocht; der Schmelzpunkt des so gereinigten Körpers lag bei 286° . Aus Alkohol krystallisirte er in feinen Nadelchen.

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_7NH)_2CO$
	I.	II.	
N	9.02	—	8.69 pCt.

Es war also, wie zu erwarten, ein β - β -Dinaphthylharnstoff und zwar der symmetrische.

β - α -Dinaphthhydroxamsäure.

β -Mononaphthhydroxamsäure und α -Naphthoylchlorid wurden zu gleichen Molekülen auf 100° zusammen erhitzt, bis der Geruch nach

Chlorwasserstoff verschwunden war; das Product wurde sodann in heissem Alkohol gelöst und krystallisirte beim Erkalten in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 160°.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_7CO)_2NOH$
N	4.20	4.10 pCt.

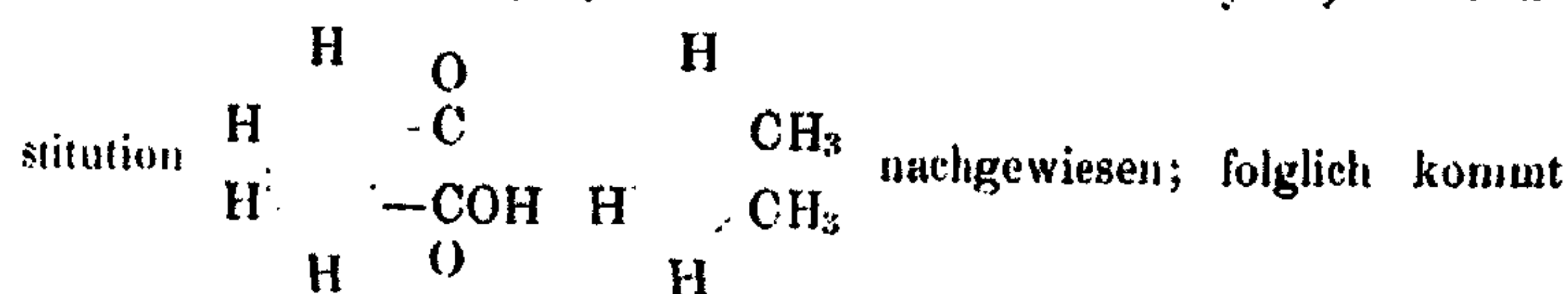
Die Säure war auch löslich in Aether und noch mehr in Benzol und schied sich beim Erkalten einer heissgesättigten Benzollösung in hübschen Nadelchen aus.

Upsala. Universitätslaboratorium. im April 1887.

284. K. Elbs und H. Eurich*): Ueber (2.3)-Dimethylanthra-
chinon.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die *o*-Xyloyl-*o*-benzoësäure liefert beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in guter Ausbeute ein Dimethylanthra-
chinon. Für die *o*-Xyloyl-*o*-benzoësäure hat F. Meyer¹⁾ die Con-

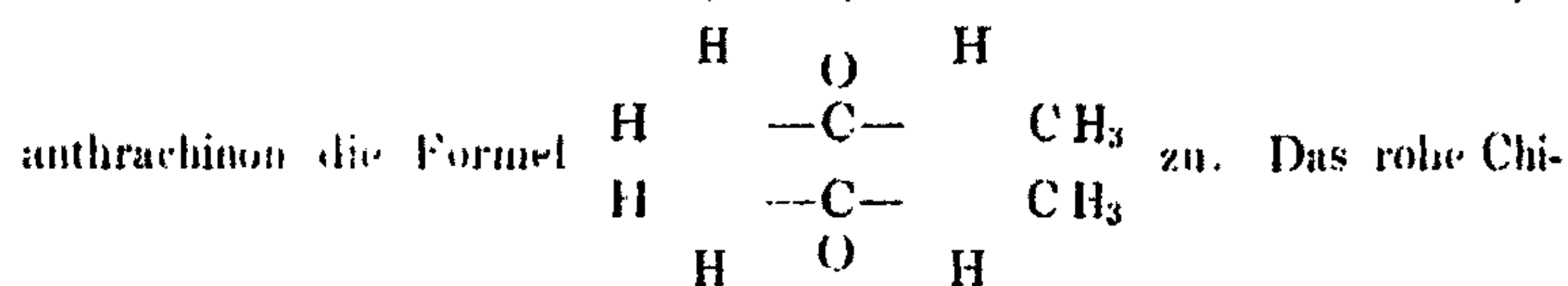


*) Anmerkung. Nachdem der Eine von uns im vorigen Jahre im Journal für prakt. Chem. 33, 318 die Darstellung einer Reihe von Homologen des Anthrachinons aus homologen Benzoyl-*o*-benzoësäuren angekündigt und über einige dieser Chinone kurze Notizen gebracht hatte, erschien eine Mittheilung von Hrn. L. Gresly, Ann. Chem. Pharm. 234, 239, aus welcher hervorgeht, dass schon früher Prof. Gräbe in seinem Laboratorium Untersuchungen in der gleichen Richtung hat ausführen lassen, ohne sogleich darüber zu berichten. Ich bin Hrn. Prof. Dr. Gräbe zu grösstem Danke verpflichtet für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir nicht nur das betreffende Gebiet überliess, sondern auch meine Arbeit wesentlich dadurch förderte, dass er mir die Dissertation von Hrn. Dr. F. Meyer zugänglich machte, welche eingehende Angaben über Darstellung und Eigenschaften zahlreicher Homologen der Benzoyl-*o*-benzoësäure enthält. Für die Zusendung dieser Schrift möchte ich gleichfalls an dieser Stelle dem letztgenannten Herrn meinen Dank abstaten.

Elbs.

¹⁾ Diese Berichte XV, 637.

dem durch einfache Wasserabspaltung daraus entstandenen Dimethyl-



non reinigt man am besten durch Umkrystallisiren aus siedendem Xylol; in seinen physikalischen Eigenschaften gleicht es sehr den übrigen Anthrachinonen. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	81.4	81.0	81.1 pCt.
H	5.1	5.1	5.1 »

Wenn man das *o*-Dimethylanthrachinon mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.1 im Einschmelzrohr 5 Stunden lang auf 210--220° erhitzt, so oxydirt es sich quantitativ zu Anthrachinon-(2.3)dicarbonsäure, welche nach dem Auswaschen mit Wasser keiner weiteren Reinigung bedarf. Die Säure krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt bei 340° und löst sich in Wasser kaum, schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln. Von wässrigem Ammoniak wird sie leicht mit rother Farbe aufgenommen; die Lösung lässt sich nicht ohne Zersetzung eindampfen.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$	Gefunden	
C	64.9	65.1 pCt.	
H	2.7	2.5 »	

Die Salze der Anthrachinon(2.3)dicarbonsäure sind alle röthlich gefärbt, wenn die Base farblos ist, und mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser schwer oder gar nicht löslich. Eine neutrale, wässrige Lösung des Ammonsalzes liefert durch Zusatz von gelöstem Chlorcalcium, essigsäurem Blei und salpetersäurem Silber die entsprechenden neutralen Salze der Dicarbonsäure in Form von Niederschlägen, deren Metallgehalt bestimmt wurde.

	Metallgehalt berechnet	Gefunden
Pb	41.2	41.0 pCt.
Ca	11.9	11.8 »
Ag	42.4	42.5 »

In Übereinstimmung mit anderen Orthodicarbonsäuren spaltet die Anthrachinon(2.3)dicarbonsäure beim Erhitzen Wasser ab und geht in ihr Anhydrid über, welches als flockige, aus feinen, gelben Nadeln bestehende Masse mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes sublimirt. Das Anthrachinon(2.3)dicarbonsäureanhydrid schmilzt

bei 290° und löst sich in der Kälte kaum in Ammoniakflüssigkeit, leicht aber in Natronlauge.

Berechnet		Gefunden
für C_6H_4	$\begin{matrix} CO \\ < > \\ CO \end{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} CO \\ < > \\ CO \end{matrix} H$	
C	69.1	68.7 pCt.
H	2.2	2.3

Die Anthrachinon(2.3)dicarbonsäure wird durch Erwärmen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Zinkstaub glatt zu Anthracen(2.3)dicarbonsäure reducirt. Diese wird aus der Reactionslüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure in gelben Flocken ausgefällt, welche sich in Wasser kaum, in anderen Lösungsmitteln meistens ziemlich schwer lösen. Die Säure hat eine so geringe Krystallisationsfähigkeit, dass sie aus ihren Lösungen sich immer nur als krystallinisches Pulver abscheidet, welches eine grüngelbe Farbe besitzt und bei 345° schmilzt.

Berechnet		Gefunden
für C_6H_4	$\begin{matrix} CH \\ < > \\ CH \end{matrix} C_6H_2(COOH)_2$	
C	72.2	71.8 pCt.
H	3.8	3.9

Nach dem v. Perger'schen Verfahren mit Zinkstaub und Ammoniak gelingt die Reduction des (2.3)-Dimethylanthrachinons zum Kohlenwasserstoff leicht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Sublimation erhält man das (2.3)-Dimethylanthracen in nahezu weissen, blaugrün fluorescirenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 246° liegt.

Berechnet		Gefunden
für C_6H_4	$\begin{matrix} CH \\ < > \\ CH \end{matrix} C_6H_2(CH_3)_2$	
C	93.2	92.6 pCt.
H	6.8	6.9

Mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol lässt sich eine in granatrothen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung des Dimethylanthracens bequem darstellen, nicht aber bei Anwendung alkoholischer Pikrinsäure, da das Pikrat durch Alkohol sofort gespalten wird. In Gegenwart von Alkohol ist das Pikrat nur dann existenzfähig, wenn so viel Pikrinsäure vorhanden ist, dass dieselbe nicht ganz in Lösung gehalten wird, sondern mit Pikrat vermischt auskrystallisirt.

Freiburg im Br., im April 1887. Chem. Universitätslaboratorium.

285. K. Elbs und M. Günther: Ueber (1.3)-Dimethyl-anthrachinon.

(Eingegangen am 25. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem der eine von uns¹⁾ die Bildung eines Dimethyl-anthrachinons von der Structur $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6H_2(CH_3)_2$ durch

Wasserabspaltung aus der *m*-Xyloyl-*o*-benzoësäure kurz erwähnt hatte und bald darauf einige weitere Angaben über diesen Körper von anderer Seite erschienen waren²⁾, geben wir die bis jetzt bei der weiteren Untersuchung des Gegenstandes gewonnenen Ergebnisse im Ueberblick.

Die Condensation der *m*-Xyloyl-*o*-benzoësäure verläuft ziemlich glatt; man erhält durchschnittlich 60--70 pCt. der theoretischen Ausbeute an (1.3)-Dimethylanthrachinon; zur Feststellung seiner Reinheit wurde das Chinon analysirt:

Berechnet		Gefunden
für C_6H_4	$C_6H_2(CH_3)_2$	
	CO	
	CO	
C	81.4	81.4 pCt.
H	5.1	5.2 "

Durch Oxydation des Dimethylanthrachinons mit verdünnter Salpetersäure wird es quantitativ in reine Anthrachinon-(1.3)-dicarbonsäure übergeführt.

Dieselbe krystallisirt in gelben Nadeln, löst sich gar nicht in Wasser, ziemlich schwer in den andern gewöhnlichen Lösungsmitteln und schmilzt noch nicht bei 330°.

Analyse:

Berechnet		Gefunden
für C_6H_4	$C_6H_2(COOH)_2$	
	CO	
	CO	
C	64.9	64.7 pCt.
H	2.7	2.7 "

Ammoniakflüssigkeit nimmt die Säure leicht auf mit rother Farbe, beim Eindampfen dissociirt die Lösung theilweise; das Ammoniumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in blassrothen kleinen Warzen.

¹⁾ K. Elbs, Journ. für prakt. Chem. 33, 318.

²⁾ L. Gresly, Ann. Chem. Pharm. 234, 240. Siehe auch die Anmerkung der vorhergehenden Mittheilung.

Silbernitrat fällt aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes einen röthlichen Niederschlag von neutralem Silbersalz der Anthrachinon-(1.3)-dicarbonsäure. Dasselbe zersetzt sich in hoher Temperatur und liefert ein Sublimat von gewöhnlichem Anthrachinon.

Silbergehalt:

	Gefunden	Berechnet
Ag	42.5	42.4 pCt.

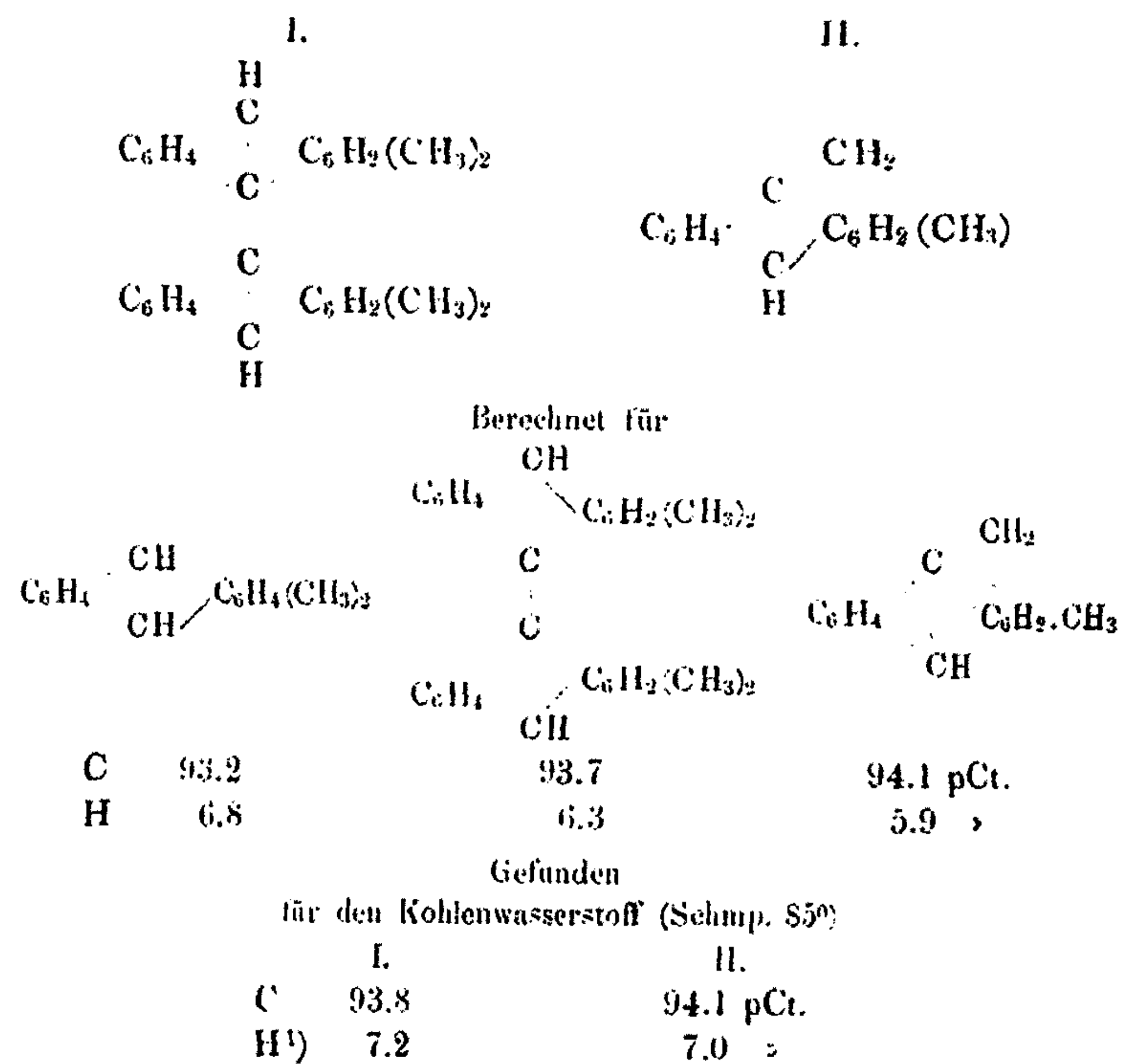
Wenn man die Lösung der Anthrachinondicarbonsäure in überschüssigem wässrigem Ammoniak mit Zinkstaub versetzt, so färbt sie sich intensiv blutroth; erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade unter gelegentlicher Zugabe von etwas Ammoniak und Zinkstaub, so macht schliesslich die rothe Farbe einer rein gelben Platz; zugleich zeigt sich starke blaue Fluorescenz. Aus der Flüssigkeit fällt Salzsäure in goldgelben Flocken Anthracen-(1.3)-dicarbonsäure. Diese Säure löst sich in Wasser kaum, ziemlich leicht in den sonstigen Lösungsmitteln, aus welchen sie sich immer als undeutlich krystallinisches Pulver abscheidet, das bei 330° noch nicht schmilzt. Die Verbrennung der Substanz ergab:

	Berechnet		
für C_6H_4	CH	$C_6H_2(COOH)_2$	Gefunden
	CH		
C	72.2		72.4 pCt.
H	3.8		4.2

Das (1.3)-Dimethylantracen ist schon von Gresly¹⁾ dargestellt durch Destillation der *m*-Xyloyl-*o*-benzoësäure mit Zinkstaub. Hierbei erhält man jedoch keine gute Ausbeute, und wir versuchten den Kohlenwasserstoff zu gewinnen durch Reduction des Chinons mit Zinkstaub und Ammoniak nach den Angaben von v. Perger, zumal da dieses Verfahren sich beim β -Methylantrachinon, beim (2.3)-Dimethyl- und Naphtantrachinon sehr bewährt hatte. Als die intensiv rothe Reactionsmasse nach längerem Erwärmen sich entfärbt hatte, wurde sie wie gewöhnlich verarbeitet; zu unserer Ueberraschung enthielt sie aber keine Spur des leicht erkennbaren (1.3)-Dimethylantracens, sondern neben anderen Substanzen als Hauptproduct einen Körper, welcher in reinem Zustande bei 85° schmilzt. Derselbe ist in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem schwer löslich, scheidet sich in farblosen, schmalen, concentrisch gruppirten Blättchen aus dieser Lösung ab und bildet mit alkoholischer Pikrinsäure ein in braunrothen feinen Nadeln krystallisirendes, aus Alkohol umkrystallisirbares

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 234. 240.

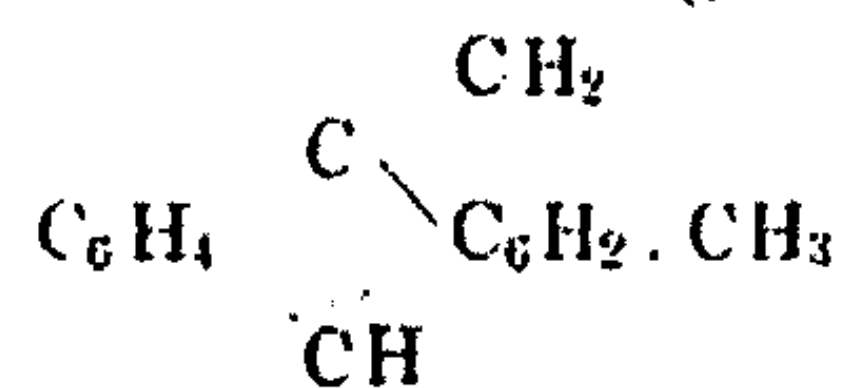
Pikrat. Es sind das lauter Eigenschaften, welche an in γ -Stellung alkylirte Anthracene erinnern. Andererseits lag die Vermuthung nahe, es liege hier ein ausnahmsweise beständiges Dihydroanthranol vor, welches nicht ohne weiteres unter Wasserabspaltung in den betreffenden Kohlenwasserstoff übergehe. Beide Annahmen werden durch die analytischen Befunde widerlegt, denn die Substanz ist sauerstofffrei und ihr Kohlenstoffgehalt übersteigt noch den des Dimethylanthracens, womit auch der von vornherein wenig wahrscheinliche Gedanke ausgeschlossen ist, dass durch Wanderung einer oder beider Methylgruppen ein isomeres Dimethylanthracen entstanden sei. Der Körper musste also ein kohlenstoffreicheres Condensationsproduct sein, für welchen Fall zunächst die nachstehenden Formelschemata in Betracht kommen:



Für die Formel II., also für stattgehabte innere Condensation, spricht der niedrige Schmelzpunkt der Substanz (85°) und ferner der

¹⁾ Der um etwas über ein Procent zu hoch gefundene Werth für Wasserstoff erklärt sich dadurch, dass die Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom eine aussergewöhnlich lange Zeit erfordert, weil dieselbe sehr leicht sublimirt und sehr schwer verbrennt; dabei führt der nicht vollkommen getrocknete Sauerstoff Wasser in den Absorptionsapparat.

Umstand, dass beim einfachen Anthrachinon, dem β -Methyl-, (2.3)-Dimethyl- und Naphthanthrachinon die Reduction zu Dihydroanthranolen bzw. Anthracenen glatt erfolgt, während nicht nur bei dem in Rede stehenden (1.3)-Dimethylanthrachinon, sondern auch beim (1.2.4)-Trimethylanthrachinon, welche das Gemeinsame haben, dass in ihrem Moleküle eine bzw. zwei Methylgruppen in Orthostellung zu einem Carbonyl des Anthrachinons stehen, ein abnormer Verlauf eintritt. Durch Bestimmung von Siedepunkt und Dampfdichte und durch Herbeiziehung weiterer Analogiefälle werden wir uns in nächster Zeit Material für die Beurtheilung der Richtigkeit oder Unrichtigkeit unserer Ansicht über die Constitution dieser interessanten Kohlenwasserstoffe verschaffen. Hier nur noch die Bemerkung, dass das Reductionsproduct des (1.3)-Dimethylanthrachinons von Chromsäure in Eisessiglösung sehr leicht oxydirt wird und zwar nicht zu β -Methylanthrachinon- α -carbonsäure, was mit Zugrundelegung der Formel



am wahrscheinlichsten erschiene, sondern zu (1.3)-Dimethylanthrachinon, soweit sich dies durch lediglich qualitative Reactionen feststellen lässt.

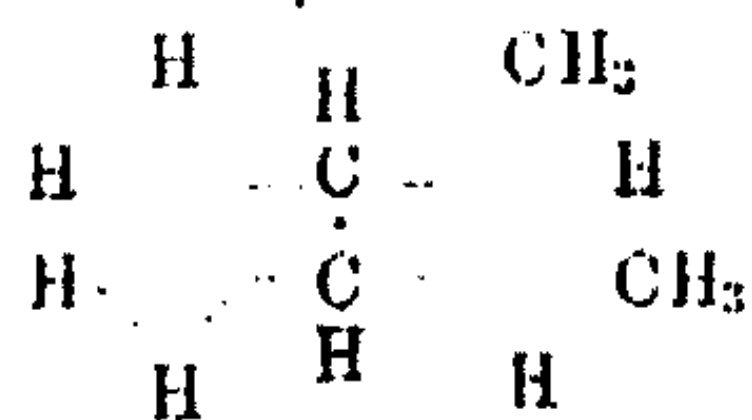
Setzt man zu einer warmen alkoholischen Lösung des bei 85° schmelzenden Kohlenwasserstoffs eine gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung, so scheidet sich eine in Alkohol sehr schwer lösliche Pikrinsäureverbindung als krystallinische, tief braunrothe Masse von sammetartigem Aussehen ab; bei langsamer Krystallisation erhält man gut ausgebildete Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 135° liegt.

Pikrinsäure- und Kohlenwasserstoffgehalt der Verbindung wurden mit nachstehendem Ergebnisse bestimmt:

		$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$	
Ber. für		$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$	Gefunden
Pikrinsäure	52.9		52.9 pCt.
Kohlenwasserstoff	47.1		47.4 »

Freiburg i. Br., Chemisches Universitätslaboratorium.

Anm.: Ein Dimethylanthracen, dem seiner Entstehung nach die Structur



zuzuschreiben ist, hat schon früher Louise, Bull. Soc. Chim. 44, 167 durch

286. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *N*-Methylpyrrol und *N*-Benzylpyrrol.

(Eingegangen am 26. April.)

Nachstehende Versuche wurden von uns in der Absicht ausgeführt, um zu erfahren, ob es möglich wäre, bei Pyrrolabkömmlingen, die an Stelle des Imidwasserstoffs ein Alkoholradical enthalten, mehr als zwei Mal die Acetylgruppe einzuführen. Die Pyrrolverbindungen, die wir uns zu unserm Zweck ausgesucht haben, waren das Methylpyrrol und Benzylpyrrol. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese beiden Körper haben wir jedoch nur Bisstitutionsproducte erhalten können in völliger Uebereinstimmung mit den aus dem Pyrrol erhaltenen Derivate.

N-Methylpyrrol.

Vor einigen Jahren beschrieb der Eine von uns in Gemeinschaft mit Dennstedt ¹⁾ eine Monacetylverbindung des Methylpyrrols, welche man aus letzterem durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält. Erhitzt man indessen 1 Theil Methylpyrrol mit 10 Theilen Essigsäureanhydrid während circa 8 Stunden auf 250° im Rohr, so bildet sich die Diacetylverbindung. Das Reactionsproduct stellt eine schwarze, halbfeste Masse dar, die mit Wasser, nachdem vorher die Essigsäure mit Soda abgestumpft wurde, wiederholt ausgekocht wird. Man erhält so ein gelbes Filtrat, das mit Aether erschöpft wird.

Wasserstoffabspaltung aus Mesitylphenylmethan erhalten; doch gibt er für dasselbe den Schmelzpunkt 218—219° an, während wir in Uebereinstimmung mit Gresly denselben zwischen 200—204° finden. Louise beschreibt ein Pikrat seines Kohlenwasserstoffs, während nach Gresly das (1.3)-Dimethylanthracen keine Verbindung mit Pikrinsäure eingeht. Unseren Versuchen zufolge läge hier kein unlösbarer Widerspruch vor: Gresly's Beobachtung ist insofern richtig, als in einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung kein Pikrat sich bildet; dies ist jedoch sofort der Fall, wenn man Benzol statt Alkohol als Lösungsmittel verwendet. Noch wichtiger erscheint uns die Angabe von Louise, dass neben diesem bei 218° nach seiner Angabe schmelzenden Kohlenwasserstoffe bei dem Erhitzen des Mesitylphenylmethans in weit grösserer Menge ein anderer, bei 71° schmelzender, von ihm β -Dimethylanthracen genannter Körper entsteht. Sollte dieser, wie nach der Beschreibung zu vermuthen ist, identisch sein mit unserm, durch Reduction des (1.3)-Dimethylanthrachinons gewonnenen Kohlenwasserstoff, der bei 85° schmilzt? Es wäre von grossem Interesse, wenn der französische Forscher die in Rede stehenden Substanzen bald einer genauen Untersuchung unterwerfen würde.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2952.

Nach dem Verdunsten der Aetherlösung bleibt ein öliger Rückstand, der jedoch sogleich fast vollständig erstarrt. Nach Abpressen desselben zwischen Fliesspapier und mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man farblose bei 133—134° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	56.59	56.45 pCt.
H	6.74	6.67 »

Die neue Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Sie bildet mit Silber keine Verbindung. In Folge ihrer Bildung und ihrer Analogie mit dem Pyrrylendimethyldiketon muss sie aufgefasst werden als *N*-methyl-*c*-diacetylpyrrol, $C_4H_2(COCH_3)_2NCH_3$, in welchem sich die beiden Acetylgruppen aller Wahrscheinlichkeit nach in der α -Stellung befinden.

N-Benzylpyrrol, $C_4H_4NCH_2C_6H_5$.

Von der Formel $C_{11}H_{11}N$ war bisher nur eine Verbindung bekannt, die Lichtenstein¹⁾ bei der Destillation des schleimsauren *p*-Toluidins erhielt. Lichtenstein theilt indessen keine nähere Beschreibung dieses Körpers, der wahrscheinlich ein *N*-Tolylpyrrol sein wird, mit, sondern giebt nur an, ein Tetraacetylderivat aus demselben erhalten zu haben.

Wir haben uns das Benzylpyrrol aus Pyrrolkalium und Benzylchlorid dargestellt. 25 g Pyrrolkalium werden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen mit 30 g Benzylchlorid im Wasserbade erhitzt. Die Masse kocht auf und innerhalb kurzer Zeit ist so die Reaction beendet. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf destillirt. Die ersten Fractionen enthalten Pyrrol und Benzylchlorid, dann destillirt die neue Verbindung, die in der Vorlage manchmal von selbst fest wird, und zuletzt gehen kleine Mengen eines gelb gefärbten Oels über. Die beiden ersten so erhaltenen Fractionen werden mit Aether behandelt; die letzte, die aus höher als das Benzylpyrrol siedenden Producten besteht, wurde bei Seite gestellt. Der mit Kali getrocknete Aetherauszug lässt nach dem Abtreiben auf dem Wasserbade ein Oel, das bei vermindertem Druck destillirt wurde. Bei 2.7 cm geht so unter 134° ein Gemisch von anangegriffenem Pyrrol und Benzylchlorid über; die Hauptmenge destillirt zwischen 134—139°, und der Siedepunkt wurde unter obigem Druck bei 138—139° beobachtet.

Bei einem Druck von 765 mm sort die ganze Menge zwischen 247—249°. Der Siedepunkt lag bei diesem Druck bei 247° (uncorrigirt).

¹⁾ Diese Berichte XIV, 933.

Die Analyse ergab auf die Formel $C_{11}H_{11}N$ stimmende Zahlen.

	Gefunden		Berechnet
C	83.66	84.13	84.08 pCt.
H	7.17	--	7.01 „

Das Benzylpyrrol ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, es schmilzt indessen schon, sobald man es mit der Hand berührt, zu einer farblosen Flüssigkeit, die an der Luft und am Licht sich gelb färbt. Es hat einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch, der in der Mitte liegt zwischen Methylpyrrol und Phenylpyrrol. Es ist fast unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Wir haben Essigsäureanhydrid auf das Benzylpyrrol einwirken lassen, indem wir dasselbe mit 10 Theilen Anhydrid in Röhren während 4—6 Stunden auf ca. 240° erhitzen. Der Röhreninhalt bestand aus einer dichten, schwarzen Flüssigkeit, die nach Abstumpfung der freien Essigsäure durch Soda mit Wasser gekocht wurde. Wir erhielten so eine wässrige Lösung, die sich beim Abkühlen trübte und schliesslich farblose Blättchen absetzte, sowie einen harzigen Rückstand, der noch einen grossen Theil des auch in siedendem Wasser wenig löslichen Products enthält. Wir behandelten letzteren daher mit siedendem Alkohol und erhielten so eine stark gefärbte Lösung, die längere Zeit mit Thierkohle gekocht wurde. Das weniggefärbte heisse Filtrat mit Wasser versetzt lässt einen öligen bald festwerdenden Körper fallen. Behufs weiterer Reinigung lösten wir ihn in Essigäther und fällten diese Lösung mit Petroleumäther. Die so erhaltenen farblosen kleinen Nadeln wurden noch einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab für die Formel $C_{15}H_{15}NO_2$ stimmende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet
C	74.39	74.69 pCt.
H	6.61	6.22 „

N-Benzyl-*c*-Diacetylpyrrol, $C_4H_2(COCH_3)_2NCH_2C_6H_5$, bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt farblose bei $129—130^{\circ}$ schmelzende Blättchen. Es ist wenig löslich in Wasser, auch in heissem; löslich ferner in Aether, Essigäther und Benzol; fast unlöslich in Petroleumäther. Auch von dieser Verbindung kann man, wegen der Analogie mit dem Pyrylendimethyldiketon, annehmen, dass die beiden Acetylgruppen sich in der α -Stellung befinden.

Roma. Istituto chim. della Università. 3. April 1887.

287. J. Annaheim: Ueber substituirte Naphtylendiamine.

(Eingegangen am 28. April.)

Seit die Herren Merz und Weith die ersten Resultate ihrer Untersuchung über Umwandlung der Phenole in Amine veröffentlicht haben ¹⁾, nachdem allerdings schon vorher (21. Februar 1880) die Badische Anilin- und Sodafabrik und wenige Wochen später (22. April 1880) Oehler in Offenbach diesbezügliche Patentgesuche in Berlin eingereicht hatten, ist dieselbe Reactionsmethode von verschiedenen Seiten und in mannigfaltiger Weise benutzt worden.

Während die Bestrebungen aller Obengenannten zunächst nur dahin gingen, aus monohydroxylierten Benzol und Naphtalin einfache oder substituirte Monamine zu erhalten, hat später A. Calm ²⁾ mit Erfolg versucht, aus dihydroxyliertem Benzol substituirte Diamine herzustellen. So erhielt er aus Resorcin neben anderem:

»Diphenyl-*m*-phenylendiamin«

und aus Hydrochinon:

»Diphenyl-*p*-phenylendiamin«.

In Fortführung und Ergänzung dieser Arbeit veröffentlichten später die Herren A. Hatschek und A. Zega ³⁾ die Resultate ihrer Untersuchung über

»Di-*p*-tolyl-*m*-phenylendiamin

und

Di-*p*-tolyl-*p*-phenylendiamin«.

Es schien mir nun, sowohl vom technischen wie vom wissenschaftlichen Standpunkte aus, von Interesse, zu untersuchen, ob und unter welchen Umständen auch die Bioxynaphtaline sich entweder in einfache oder substituirte Diamine umwandeln lassen.

Als Ausgangsmaterial wählte ich Bioxynaphtalin dargestellt nach der Methode von Ebert und Merz ⁴⁾.

Indem ich mir erlaube, die Ergebnisse derjenigen Versuche, welche dahin zielten, um durch Erhitzen von Bioxynaphtalin mit Ammoniak nach bekannten Methoden einfaches Naphtylendiamin $C_{10}H_6(NH_2)_2$ zu erhalten, hier zu übergehen und mir vorbehalte, später wieder darauf zurückzukommen, sei mir andererseits gestattet, mich ebenfalls nur auf wenige Mittheilungen über Darstellung und Eigenschaften substituirter Naphtylendiamine beschränken zu dürfen.

¹⁾ Juni 1880, Diese Berichte XIII, 1298.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2786.

³⁾ Journ. pr. Chemie 33, 209 oder Diese Berichte XIX, Ref. 246.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 609.

Nach den Angaben von A. Calm ist man genöthigt, bei der Umwandlung von Resorcin in Diphenyl-*m*-phenylendiamin relativ hoch zu erhitzen und starke Condensationsmittel anzuwenden. Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass bei Bioxynaphtalin weder das eine noch das andere erforderlich ist. Erhitzt man Bioxynaphtalin mit Anilin, so genügt ein Zusatz von salzsaurem Anilin vollkommen, um die Condensation zu bewirken; die Anwendung von wasserentziehenden Substanzen, wie Chlorzink, Chlorecalcium u. s. w. ist überflüssig, und die Reaction vollzieht sich schon weit unter dem Siedepunkt des Anilins. Ein weiterer Unterschied besteht ferner darin, dass beim Naphtalinderivat mit Leichtigkeit beide Hydroxylgruppen eliminirt, durch Aminreste ersetzt und so direct Diamine erhalten werden können. Auf diese Weise ist es mir gelungen, durch Behandlung von Bioxynaphtalin mit Anilin, Para- und Orthotoluidin, Xylidin u. s. w. und deren salzsauren Salzen eine ganze Reihe neuer Verbindungen zu erhalten, von denen einstweilen nur Diphenylnaphtylendiamin und Para-ditolylnaphtylendiamin beschrieben werden sollen.

I. Diphenylnaphtylendiamin. $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man zweckmässig folgendermassen:

Eine Mischung von 16 g Bioxynaphtalin, 37 g Anilin und 13 g salzsaurem Anilin (oder auch eine entsprechende Menge wässriger Salzsäure) wird auf dem Oelbad bei einer Temperatur von etwa 145 bis 160° so lange erhitzt, als noch Wasser austritt, nachher zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure behandelt, gewaschen, gepresst und getrocknet.

Es mag wohl überflüssig erscheinen, besonders anzuführen, dass obige Zahlen nach verschiedenen Richtungen hin wesentlich geändert werden können. Will man die neue Verbindung in chemisch reinem Zustand erhalten, so krystallisirt man das Rohproduct zunächst aus siedendem Toluol, dann aus Eisessig und zum Schluss zwei- bis dreimal aus siedendem Alkohol um.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.3006 g Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt ergaben an Kohlensäure = 0.9392 g entsprechend 85.19 pCt. Kohlenstoff und 0.1640 g Wasser entsprechend 5.95 pCt. Wasserstoff.

II. 0.3492 g Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer im Kohlensäurestrom verbrannt ergaben an Stickstoffgas 29.2 ccm bei 24° C. und einem Barometerstand von 740.6 mm entsprechend 9.14 pCt. Stickstoff.

Die chemische Formel: $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH} C_6H_5 \\ \text{NH} C_6H_5 \end{matrix}$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₂₂	264	85.16	85.19	—	
H ₁₈	18	5.80	5.95	—	
N ₂	28	9.03	—	9.14	
M	310.				

Diphenylnaphtylendiamin ist ein weisser, fester, silberglänzender Körper, unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, schwer löslich in kaltem Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, ziemlich leicht löslich dagegen in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, siedendem Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol, Cumol u. s. w., aber andererseits wiederum unlöslich in Ligroin. Zur Krystallisation kann man mit gleichem Vortheil anwenden entweder siedenden Aethyl- und Amylalkohol oder siedendes Benzol, Toluol oder Eisessig.

Die Krystalle bilden feine, glänzende Blättchen, aber von sehr unbestimmter, undeutlicher Begrenzung. Die neue Verbindung, deren Schmelzpunkt zwischen 163—164° (uncorr.) liegt, ist eine ziemlich reactionsfähige Substanz; bereits liegen eine Anzahl Derivate vor, über die später berichtet werden soll.

Eigenthümlich und charakteristisch ist das Verhalten zu Chlorzink. Vermischt man etwas Diphenylnaphtylendiamin mit festem Chlorzink, so entsteht schon beim einfachen Zusammenreiben, ganz besonders aber beim Erwärmen eine schöne fuchsinrothe Färbung, die aber beim Stehen an der Luft allmählich, bei Zusatz von Wasser sofort wieder verschwindet.

II. Para-Ditolylnaphtylendiamin, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH} C_7H_7 \\ \text{NH} C_7H_7 \end{matrix}$

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht in ganz gleicher Weise wie diejenige der vorigen, indem man entsprechende Mengen von Dioxynaphtalin, Paratoluidin und salzsaurem Paratoluidin zusammen erhitzt. Die Reinigung hingegen gestaltet sich etwas anders, weil der neue Körper fast in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Am besten behandelt man das rohe Reaktionsgemisch zuerst mit Wasser und Salzsäure, dann wiederholt mit kaltem oder heissem Alkohol, welcher die Hauptmenge der Unreinigkeiten entfernt, und krystallisiert schliesslich aus siedendem Xylol oder noch besser aus Cumol um.

Para-ditolylnaphtylendiamin ist im reinen Zustand ein prachtvoller, schneeweisser, fester Körper, unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, ebenso fast unlöslich in den meisten früher angegebenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w.

Nur siedendes Xylol und Cumol machen eine Ausnahme, indem man mit Hilfe dieser Lösungsmittel den Körper in feinen Nadeln krystallisirt erhalten kann.

Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch: er wurde gefunden bei 236 bis 237° (uncorr.).

Dem Chlorzink gegenüber verhält sich die Substanz wie das Anilinderivat, indem sie beim Erhitzen eine rothe Färbung annimmt.

Der Inhalt dieser Mittheilungen bildet den Gegenstand eines Patentgesuches des Hauses Durand & Huguenin in Basel und ist dasselbe schon am 22. September 1886 beim Patentamt in Berlin eingereicht worden.

Basel, den 24. April 1887.

288. Ad. Claus: Ueber aromatische Aethylendiketone und alkylierte Benzoyl- β -propionsäuren.

(Eingegangen am 28. April.)

Man erhält die in der Ueberschrift genannten Verbindungen, wenn man aromatische Kohlenwasserstoffe mit Succinylchlorid der Einwirkung von Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff in der Art unterwirft, wie es früher¹⁾ angegeben ist; und zwar erhält man im Allgemeinen als Hauptproduct das Diketon, wenn ein Ueberschuss, d. h. mehr als 2 Moleküle, des Kohlenwasserstoffs zur Anwendung kommt, während bei Anwendung von nur 1 Molekül Kohlenwasserstoff vorwiegend γ -Ketoncarbonsäurechlorid gebildet wird, insofern dann nur die eine Carboxylchloridgruppe des Bernsteinsäurechlorids zur Umsetzung gelangt.

In Gemeinschaft mit Hrn. Werner²⁾ habe ich zunächst mit Benzol und mit Metaxylol die Reaction ausgeführt; und dabei hat sich herausgestellt, dass, während der letztere Kohlenwasserstoff ziemlich glatt und mit Bietung einer ziemlich befriedigenden Ausbeute reagirt, Benzol dasselbe nicht in gleicher Weise thut, vielmehr nur eine äusserst mangelhafte Ausbeute, besonders an Diketon, gewährt. Das stimmt auch mit der früheren Angabe von Nölting & Kohn³⁾

¹⁾ Claus & Wollner, diese Berichte XVIII, 1856.

²⁾ Vergl. Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1887.

³⁾ Diese Berichte XIX, 146.

überein, die in Folge dieser spärlichen Ausbeute die Verfolgung der Reaction aufgegeben haben.

Diphenyläthylendiketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, sich aber in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w., wie in Alkohol leicht lösen, und den constanten Schmelzpunkt $140^\circ C.$ (uncorr.) zeigen.

	Berechnet	Gefunden
C	80.67	80.40 pCt.
H	5.89	6.00 »

Benzoylpropionsäure (Phenyl- γ -ketonsäure), $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, krystallisirt beim Erkalten ihrer wässrigen Lösung in weissen Blättchen, die bei $116^\circ C.$ (uncorr.) constant schmelzen. Sie stimmt mit der von Burker¹⁾ aus Bernsteinsäureanhydrid mittelst der Aluminiumchloridreaction erhaltenen Säure vollkommen überein.

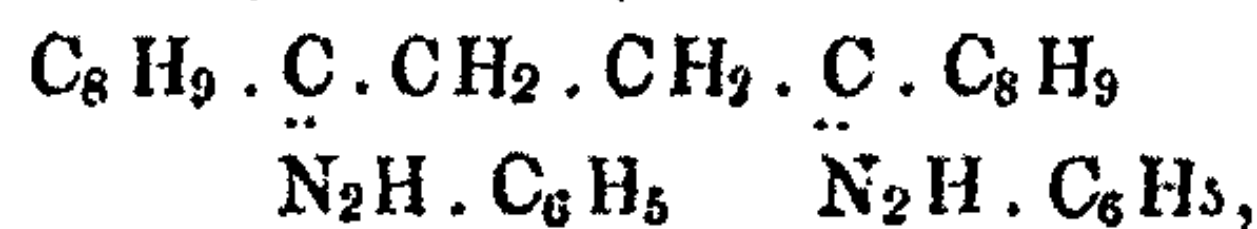
Bei der Analyse hat Hr. Werner folgende Resultate erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C	67.41	67.20 pCt.
H	5.61	6.0 »

Dimetaxylyl-äthylendiketon: $(\overset{2}{C}H_3)_2 \cdot C_6H_5 \cdot \overset{1}{C}O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{1}{C}O \cdot C_6H_5 \cdot (\overset{2}{C}H_3)_2$, bildet in Wasser unlösliche, nadelartige Krystalle, die in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich sind; schmilzt bei $129^\circ C.$ (uncorr.).

	Berechnet	Gefunden
C	81.63	81.34 pCt.
H	7.51	7.81 »

Mit 2 Molekülen Phenylhydrazin liefert das Diketon die in schwach gelbgefärbten Krystallen krystallisirende Verbindung:



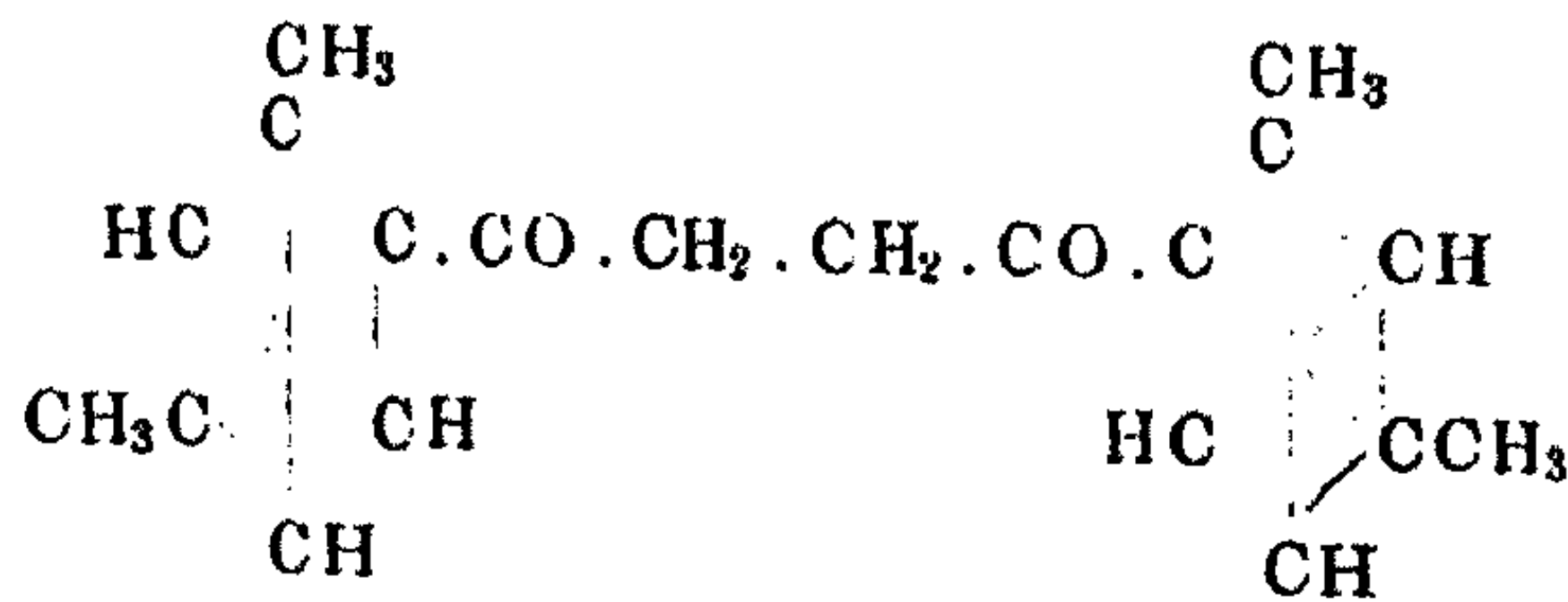
Dieselbe schmilzt bei $189^\circ C.$ (uncorr.). Die Stickstoffbestimmung ergab: 12.20 pCt. N., während die Formel $C_{32}H_{34}N_4$ 11.81 pCt. N. verlangt.

Auch mit 2 Molekülen Hydroxylamin setzt sich das Diketon um zu der Diisonotrosoverbindung: $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CNOH \cdot C_6H_5$; diese, nach dem Reinigen vollkommen weiss, schmilzt bei $140^\circ C.$ (uncorr.), und liess bei der Stickstoffbestimmung 8.80 pCt. N

¹⁾ Bl. 35, p. 17.

finden, während die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ — 8.64 pCt. N berechnen lässt.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure sowohl, wie mit Kaliumpermanganat liefert das Diketon die sogen. Metaxylylsäure vom Schmelzpunkt $126^\circ C.$, d. i. also *o-p*-Dimethylbenzoësäure, und Kohlensäure; und damit ist definitiv festgestellt, dass auch für die Bildung dieses Diketons das (1.3)-Metaxylyl mit dem Wasserstoffatom der Stellung 4 (oder 6) in Reaction tritt, und dass dem Diketon, das demnach als Di-*o-p*-dimethylphenyl-äthylen-diketon zu bezeichnen ist, die folgende Strukturformel zukommt:



Orthopara-dimethylbenzoyl- β -propionsäure, (Orthopara-dimethylphenyl- γ -ketoncarbonsäure) $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{2,4}{\text{CO}} \cdot \overset{1}{\text{CH}_2} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig etc. leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen in schönen, farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt $108^\circ C.$ (uncorr.) ist.

	Berechnet	Gefunden
C	69.92	69.74 pCt.
H	6.79	6.90 »

Das Ammoniak Salz wurde durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Benzollösung der Ketonsäure als weisse, krystallinische Ausscheidung erhalten, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist.

Das Kaliumsalz, $\text{K} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, ist gleichfalls leicht löslich in Wasser und scheidet sich aus der stark eingeeengten Lösung in weissen Krystallkrusten ab.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	22.78	22.86 pCt.
K	15.48	15.76 »

Das Natriumsalz, $\text{Na} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in zu Büscheln gruppirten, feinen, farblosen Nadeln. Das entwässerte Salz liess finden:

	Berechnet	Gefunden
Na	10.09	10.32 pCt.

Das Baryumsalz, $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in kurzen, nadelförmigen Krystallen, die zu rosettenförmigen Aggregaten gruppirt sind.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9.00	9.16 pCt.
Ba	25.05	24.98 » ¹⁾

Das Bleisalz, $\text{Pb}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$, aus den Alkalisalzen durch Bleiacetat gefällt, bildet einen weissen, nach dem Trocknen pulverförmigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag. Die Analyse des getrockneten Präparates führte zu folgendem Resultat:

	Berechnet	Gefunden
Pb	33.54	33.49 pCt.

Das Silbersalz, $\text{Ag} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3$, ist gleichfalls ein weisser, wie es scheint, klein krystallinischer Niederschlag, der sich im feuchten Zustand am Licht bald bräunt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.50	34.68 pCt.

Hr. Schlarb hat auf meine Veranlassung die Diketone und die γ -Ketoncarbonsäuren des Toluols und des Pseudocumols, und Hr. Murtfeldt die entsprechenden Verbindungen des Paraxylols und des *p-n*-Cymols dargestellt. Mit Mesitylen und den beiden leichter zugänglichen Darolen ist die Reaction gleichfalls in Angriff genommen, und endlich lasse ich soeben grössere Mengen von Tricarbaldehyd darstellen, um mit deren Chlorid der Darstellung von Propenyltriketonen, eventuell von Diketonecarbonsäuren und Ketondicarbonsäuren näher zu treten.

Paraditolyläthylendiketon, $\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3$, krystallisirt in Form von kleinen, farblosen Nadeln, welche bei 159°C . (uncorr.) schmelzen. Diese Verbindung ist auf gleiche Weise, wie es scheint gleichzeitig mit uns, von Hrn. A. F. Hollemann²⁾ dargestellt, und die Kenntnissnahme dieser Thatsache ist es, welche mich zur vorläufigen Mittheilung dieser Notizen veranlasst. — Uebrigens hat Hr. Schlarb direct nachgewiesen, dass auch bei der Bildung dieses Diketones die Ketonbindung im Toluol in Parastellung zur Methylgruppe stattfindet, da er durch Oxydation des Diketones mit verdünnter Salpetersäure reine Paratoluylsäure mit dem Schmelzpunkt 180°C . (uncorr.) erhalten hat.

¹⁾ Auf wasserfreies Salz berechnet.

²⁾ Rec. d. Tr. chim. d. Pays-Bas VI, p. 77.

Paratoluyll- β -propionsäure (oder Paramethylphenyl- γ -ketoncarbonsäure), $\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Nadelchen, die bei 127°C . (uncorr.) schmelzen.

Dipseudocumyläthylendiketon, $(\overset{2,4,5}{\text{C}}\text{H}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\overset{2,4,5}{\text{C}}\text{H}_3)_3$, bildet Krystalle, welche bei 120°C . schmelzen und bei der Oxydation zu der (2. 4. 5)-Trimethylbenzoësäure (Schmp. 150°C .) führen.

Pseudocumyl- γ -ketoncarbonsäure, (2. 4. 5-Trimethylbenzoyl- β -propionsäure): $(\overset{2,4,5}{\text{C}}\text{H}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, bildet farblose Kryställchen, deren Schmelzpunkt sich zu 105°C . (uncorr.) ergab.

Diparaxylyl-äthylendiketon, $(\overset{2,6}{\text{C}}\text{H}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\overset{2,6}{\text{C}}\text{H}_3)_2$, bildet Nadeln, die bei 123°C . schmelzen.

Paraxylyl- γ -ketoncarbonsäure, (Orthoallometadimethylbenzoyl- β -propionsäure), $(\overset{2,6}{\text{C}}\text{H}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, farblose Krystallnadeln mit dem Schmelzpunkt 84°C . (uncorr.)

Das Diketon und die γ -Ketoncarbonsäure des Para-*n*-Cymols konnten nicht in fester Form erhalten werden; sie bilden dickflüssige, hellgelbe Oele, von denen das erstere, das Diketon, gegen 320°C . siedet. — Die Analyse des aus der Cymyl- γ -ketoncarbonsäure dargestellten Bleisalzes liess 31.01 pCt. Pb finden, während sich theoretisch 30.80 pCt. Pb berechnen.

Die im Vorstehenden beschriebenen γ -Ketoncarbonsäuren, soweit dieselben am Benzolkern in Orthostellung zur Ketonbindung einen Alkylrest enthalten, können übrigens auch noch auf anderem Wege dargestellt werden: nämlich durch vorsichtige Oxydation der entsprechenden Propylmonoketone, welche aus den betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoffen und *n*-Butyrylchlorid mittelst der Aluminiumchloridreaction gewonnen werden. Aus dem Paraxylylpropylketon z. B. ist die oben angeführte Paraxylyl- γ -ketoncarbonsäure bereits dargestellt, und weitere Versuche in dieser Richtung werden unausgesetzt fortgeführt. — Von besonderem Interesse erscheinen mir ferner die Lactone, welche aus den γ -Ketoncarbonsäuren durch Reduction leicht erhalten werden können. Wir haben dieselben aus den oben beschriebenen Säuren bereits dargestellt, und ich hoffe in Bälde das Nähere über diese interessanten Verbindungen mittheilen zu können.

Freiburg, im April 1887.

289. Ad. Claus und A. Stiebel: Ueber Metanitro-parachloranilin.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

(Eingegangen am 28. April.)

Von den beiden theoretisch sich ableitenden Nitroderivaten des Parachloranilins ist dasjenige, welches die Nitrogruppe zur Amidogruppe des Anilins in Metastellung enthält, bis heute noch nicht dargestellt; wir haben dasselbe auf zwei Wegen erhalten: nämlich einmal durch Reduction des Orthoparadinitrochlorbenzols und zweitens durch directe Nitrirung des Parachloranilins.

Was die erstere Reaction anbetrifft, so gelingt die Reduction des α -Dinitrochlorbenzols am besten, wenn man dasselbe in absolutem Alkohol löst, concentrirte Salzsäure zufügt und dann nach und nach die Lösung der zur Reduction einer Nitrogruppe nöthigen Menge von Zinnchlorür zufließen lässt. Wird die intensiv gelbgefärbte Lösung eingedampft, so färbt sie sich dunkelbraun, und aus dem zur Syrupsconsistenz eingedampften Rückstand scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein flockiger, brauner Niederschlag ab, der nach dem Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisiren zu gelben Krystallnadeln führt, die bei 116–117° C. schmelzen, also offenbar das bekannte Metanitro-ortho-chloranilin repräsentiren, welches durch Reduction der zum Chloratom in Orthostellung stehenden Nitrogruppe des Orthoparadinitrochlorbenzols entstanden ist. — Aus der abfiltrirten sauren Zinnsalzlösung fällt, nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff, beim Neutralisiren mit Ammoniak ein zunächst schmutzig gelber Niederschlag, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, Alkohol und schliesslich aus Petroläther das Metanitro-parachloranilin mit dem Schmelzpunkt 102–103° C. (uncorr.) liefert. — Allerdings bildet dieses Product stets nur einem minimalen Theil der Ausbeute, während das Metanitro-*o*-chloranilin als weitaus überwiegendes Hauptproduct der Reaction auftritt; immerhin aber wird bei derselben, wenn sie freilich auch keine ergiebige Darstellungsmethode für dieses Präparat repräsentirt, stets das gesuchte Metanitro-*p*-chloranilin gebildet. — Ueber die Reduction des α -Dinitrochlorbenzols liegt nur eine ältere Angabe von Jungfleisch¹⁾ vor. Da aber der Schmelzpunkt des erhaltenen Reductionsproductes von diesem Chemiker zu 89° C. angegeben ist, so hat derselbe offenbar kein reines Nitrochloranilin in Händen gehabt.

In reichlicherer Ausbeute erhält man das Metanitro-*p*-chloranilin durch Nitriren des Parachloranilins, dazu ist nur nöthig, mit

¹⁾ Jahresberichte für Chemie 1868, p. 345.

einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zu operiren. Am besten löst man das *p*-Chloranilin in der zehnfachen Menge Schwefelsäurehydrat und lässt unter gutem Abkühlen mit Eis und Salz eine Mischung der zur Nitrirung als nöthig berechneten Menge Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.52) mit dem zehnfachen Gewicht Schwefelsäurehydrat langsam eintropfen. Aus der violettgefärbten Reactionsmasse fällt schon beim Verdünnen mit dem 4—5 fachen Volumen Wasser ein Theil des gebildeten Productes aus; den Rest scheidet man durch Neutralisiren mit Ammoniak ab. Nach dem Reinigen des braungelben Rohproductes durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren haben wir stets über 50 pCt. des Ausgangsmateriales an reinem Metanitro-*p*-chloranilin erhalten.

Das Metanitroparachloranilin ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem Wasser in ziemlicher Menge, in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich. In kaltem Petroläther ist es nicht leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in glänzenden, citronengelben, kleinen Nadeln; aus kochendem Wasser schießt es in dünnen, langen, oft die ganze Länge des Gefässes einnehmenden, Nadeln an.

Der Schmelzpunkt ist 102.5—103° C (uncorr.). Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	41.72	42.04	42.10 pCt.
H	2.89	3.12	3.25 „
N	16.27	16.64	—
Cl	20.57	20.18	—

Das Metanitroparachloranilin ist eine etwas stärkere Base als das Metanitroorthochloranilin, wie schon aus der erst beschriebenen Darstellungsweise hervorgeht. Immerhin aber sind seine basischen Eigenschaften so gering, dass es schwer ist, Salze von ihm rein zu erhalten. Schwefelsaures und salzsaures Salz erhält man in schönen Krystallen, wenn man die Base in überschüssiger Säure löst und einengt. Beide Salze dissociiren aber beim Zusammenkommen mit Wasser sofort, und das salzsaure Salz giebt schon beim Erwärmen über 50° C. Säure ab. — Eine Analyse des im Exsiccator getrockneten salzsauren Salzes liess finden:

	Berechnet	Gefunden
Cl	33.95	33.78 pCt.

Das Platindoppelsalz, aus der alkoholischen Lösung durch Aether zur Auscheidung gebracht, bildet rothe Kryställchen, die beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern gegen 270° C. sich unter Schwärzen zu zersetzen beginnen.

Eine Platinbestimmung hatte folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.15	24.86 pCt.

Die Acetylverbindung scheidet sich aus heissem Wasser in kleinen gelben Nadelchen, aus heissem Petroläther in gelben, flockigen Aggregaten ab, welche bei 99–100° C. schmelzen.

Um jeden Zweifel an der Constitution unseres Metanitroparachloranilins auszuschliessen, haben wir dasselbe einerseits durch Ersetzung der Amidgruppe durch Wasserstoff in das entsprechende Orthochlornitrobenzol, und andererseits durch Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor — nach der Sandmeyer'schen Methode — in Dichlornitrobenzo¹ übergeführt. — Bei der ersteren Reaction erhielten wir, unter der Einwirkung von Aethylnitrit in alkoholischer Lösung, ein röthliches Oel, das, nach einmaligem Destilliren mit Wasserdampf farblos, beim Abkühlen zu einer Krystallmasse erstarrte, deren Schmelzpunkt sich zu 33° C. (uncorr.) stellte.

Bei der zweiten Reaction erhielten wir durch Krystallisation aus Alkohol Krystalle, deren Schmelzpunkt sich zu 54–55° C. (uncorr.) ergab; dieses Chlornitrobenzol haben wir sodann durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200° C. in das bei 115° C. schmelzende Orthonitroparachloranilin überführen können, und dadurch ist denn unzweifelhaft das Orthometadichlornitrobenzol identificirt, und damit die Constitution unseres Metanitroparachloranilins endgiltig festgestellt.

Die Gewinnung des im Vorstehenden beschriebenen Nitrochloranilins war für uns von besonderer Wichtigkeit, um dasselbe zum Ausgangspunkt für Versuche zur synthetischen Darstellung des entsprechenden Metanitroparachlorchinolins zu machen. Durch Nitriren des Parachlorchinolins haben wir nämlich ein Nitrochlorchinolin vom Schmelzpunkt 129° C. erhalten, welches unzweifelhaft die Nitrogruppe in einer der beiden Metastellungen hat, da es mit dem aus dem Orthonitroparachloranilin dargestellten Nitrochlorchinolin, welches bei 157° C. schmilzt, nicht identisch ist. Bekanntlich ist von La Coste¹⁾ nachgewiesen worden, dass das Metanitrilanilin bei der Skraup'schen Reaction nicht Metanitrochinolin, sondern das von Skraup zuerst aus dem Metadiamidobenzol dargestellte Metaphenanthrolin liefert, dass also die Nitrogruppe des Metanitrilanilins an der Reaction in der Art theilnimmt, dass sie reducirt und dann mit ihrem Stickstoffatom in eine weitergehende Synthese hinein-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 675.

gezogen wird. Dem gegenüber haben wir nun Versuche in der Absicht begonnen, zu untersuchen, ob sich nicht einerseits durch Zusatz von leicht reducibaren Oxydationsmitteln diese Theilnahme der metaständigen Nitrogruppe an der Synthese verhindern lässt, und ob nicht andererseits mit noch anderweitig substituirtten Metanitranilinen die Chinolinsynthese wieder glatt und einfach verläuft.

Freiburg in Br., im April 1887.

290. Ernst Bornemann: Ueber die *m*-Methylzimmtsäure.

(Eingegangen am 29. April.)

Im letzten Heft dieser Berichte S. 1212 beschreibt Hr. Wilhelm Müller die *m*-Methylzimmtsäure als eine von ihm neu dargestellte Verbindung. Ich erlaube mir darauf hinzuweisen, dass dieselbe bereits vor einigen Jahren von mir erhalten und in der Abhandlung »Ueber die Étard'sche Reaction zur Darstellung aromatischer Aldehyde etc.«, eine Untersuchung, welche ich unter Leitung des Hrn. Prof. F. Tiemann ausgeführt habe, beschrieben worden ist.¹⁾ Hierbei möchte ich hervorheben, dass dieselbe aus Wasser sehr gut in feinen, weissen, seidenglänzenden, wohl ausgebildeten Nadeln krystallisirt, welche bei 110–111° C. schmelzen, und dass Eisenchlorid in der Lösung ihres Ammoniaksalzes, gleich der Zimmtsäure, ein charakteristisches gelbes, selbst in heissem Wasser unlösliches Eisensalz erzeugt.

Auch liegt der Schmelzpunkt der völlig reinen *m*-Toluylsäure nicht bei 105°, sondern bei 110° C., wie ich des öfteren zu constatiren Gelegenheit hatte.

Berlin im April 1887.

291. Richard Anschütz und Charles C. Selden: Beiträge zur Kenntniss der beiden Glaser'schen Monobromzimmtsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. April.)

Unter den einbasischen isomeren Säuren, die ähnliche Uebergänge ineinander zeigen wie Fumarsäure und Maleinsäure, sind die beiden von Glaser²⁾ entdeckten Monobromzimmtsäuren die einladendsten für ein eingehenderes Studium. Wir haben daher schon seit längerer

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1474.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 330.

Zeit eine vergleichende Untersuchung der Derivate beider Säuren in Anlehnung an die Resultate der Arbeiten des einen von uns über Fumarsäure und Maleinsäure aufgenommen und wollen einige unserer Beobachtungen im Nachfolgenden mittheilen.

Die Aether- der α - und der β -Bromzimmtsäure.

Barisch¹⁾ hat vor einigen Jahren gezeigt, dass bei dem Behandeln der β -Bromzimmtsäure mit Alkohol und Salzsäure der Aethyläther der α -Bromzimmtsäure entsteht, analog der Bildung von Fumarsäureäther aus Maleinsäure, Alkohol und Salzsäure. Da sowohl die β -Bromzimmtsäure in α -Bromzimmtsäure als die Maleinsäure in Fumarsäure durch Salzsäure allein umgewandelt werden kann, so hat das Verhalten der β -Bromzimmtsäure und der Maleinsäure gegen Alkohol und Salzsäure nichts Befremdliches. Schliesst man dagegen die freien Halogenwasserstoffsäuren bei der Aetherificirung aus, behandelt man maleinsaures Silber mit Jodalkylen, so entstehen, wie der eine von uns früher zeigte²⁾, in der That Alkyläther der Maleinsäure. Wir haben daher das β -monobromzimmtsaure Silber mit Jodalkylen behandelt, Versuche, die schon Barisch in Aussicht stellte und Michael und Browne³⁾ neuerdings unter Anwendung von Jodäthyl ebenfalls ausführten.

β -Bromzimmtsäuremethyläther, wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf trocknes β -bromzimmtsaures Silber erhalten und bildet eine klare, leicht gelblich gefärbte, etwas ölige Flüssigkeit, die beim Verseifen mit sehr concentrirter Kalilauge bei gelinder Wärme fast reine, bei 118—119° schmelzende β -Bromzimmtsäure ergibt. Der unter vermindertem Druck, etwa 11 mm, bei 145—147° (Temperatur des Paraffinbades 165—170°) constant siedende Aether verhielt sich gegen concentrirte Kalilauge wie der nicht destillirte Aether, er lieferte ebenfalls reine β -Bromzimmtsäure. Destillirt man dagegen den β -Bromzimmtsäuremethyläther unter gewöhnlichem Druck in einem Graphitbad, so geht von 286.5—288.5° eine Flüssigkeit über, die fast reiner α -Bromzimmtsäuremethyläther ist, denn sie liefert bei der vorsichtigen Verseifung reine α -Bromzimmtsäure.

α -Bromzimmtsäuremethyläther: $C_6H_5C_3HBrO_2CH_3$. Der wie eben angegeben entstandene Aether siedet unter etwa 14 mm Druck bei 158.5—159.5°, (Temperatur des Paraffinbades 178—183°) und ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlenwerthe:

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 20, 182.

²⁾ Diese Berichte XII, 2282.

³⁾ Diese Berichte XX, 550.

I. 0.1954 g Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.3632 g Kohlensäure und 0.0673 g Wasser.

II. 0.2465 g Substanz lieferten 0.4561 g Kohlensäure und 0.0868 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{10}H_9BrO_2$	I.	II.
C	49.79	50.69	50.46 pCt.
H	3.73	3.83	3.91 »

Bei beiden Analysen ist der Kohlenstoff etwas zu hoch gefunden worden, eine Beobachtung, auf die wir später eingehen.

β -Bromzimmtsäureäthyläther: $C_6H_5C_3HBrO_2C_2H_5$, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl bereitet, bildet ebenfalls eine klare, leicht gelb gefärbte, dickliche Flüssigkeit, die unter etwa 105 mm Druck bei $151.5-153^\circ$ (Temperatur des Paraffinbades $175-182^\circ$) siedet und bei der Verseifung mit concentrirter Kalilauge reine β -Bromzimmtsäure ergab. Michael und Browne ermittelten unter 30 mm Druck den Siedepunkt bei $173-174^\circ$, wir fanden unter etwa 30 mm Druck den Siedepunkt bei $176.5-177^\circ$ (Temperatur des Paraffinbades $195-202^\circ$).

I. 0.1953 g Substanz lieferten 0.1425 g Bromsilber.

II. 0.1859 g Substanz lieferten 0.1367 g Bromsilber.

III. 0.2551 g Substanz lieferten 0.4833 g Kohlensäure und 0.1042 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{11}H_{11}BrO_2$	I.	II.	III.
C	51.76	—	—	51.67 pCt.
H	4.31	—	—	4.53 »
Br	31.38	31.05	31.29	— »

α -Bromzimmtsäureäthyläther: $C_6H_5C_3HBrO_2C_2H_5$, entsteht, wenn man den β -Bromzimmtsäureäthyläther für sich unter gewöhnlichem Druck destillirt, was unter Anwendung eines Graphitbades bei $293.5-295.5^\circ$ stattfindet, also etwa bei der Temperatur, bei welcher nach den übereinstimmenden Angaben von Barisch, sowie von Michael und Browne daraus α -Bromzimmtsäure, Alkohol und Salzsäure dargestellte α -Bromzimmtsäureäther siedet. Bei der Destillation des β -Bromzimmtsäureäthyläthers erleidet indessen ein Theil der Substanz eine weitergehende Zersetzung, wie sich bei der Rectification unter vermindertem Druck zeigte. Der durch Ausfractioniren unter 10 mm Druck gewonnene, bei $159-160.5^\circ$ (Temperatur des Paraffinbades 185°), siedende α -Bromzimmtsäureäthyläther ergab bei der Analyse folgende Zahlenwerthe:

I. 0.2632 g Substanz lieferten 0.5080 g Kohlensäure und 0.1056 g Was.,

II. 0.2336 g Substanz lieferten 0.4510 g Kohlensäure und 0.0927 g Was.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}BrO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	51.76	52.63	52.65 pCt.
H	4.31	4.45	4.40 »

Michael und Browne geben den Siedepunkt des α -Bromzimmtsäureäthyläthers aus α -Bromzimmtsäure, Alkohol und Salzsäure unter 30 mm Druck zu 202° an, wir fanden den Siedepunkt des durch Destillation von β -Bromzimmtsäureäthyläther erhaltenen α -Bromzimmtsäureäthyläthers unter etwa 29.5 mm Druck bei $186.5-188.5^\circ$. Bei der vorsichtigen Verseifung des analysirten Aethers mit Kalilauge in der Kälte entstand bei $130-131^\circ$ schmelzende α -Bromzimmtsäure, die bei der Elementaranalyse folgende Resultate ergab:

- I. 0.1912 g Substanz lieferten 0.3373 g Kohlensäure und 0.0572 g Wasser.
 II. 0.1718 g Substanz lieferten 0.3010 g Kohlensäure und 0.0501 g Wasser.

	Ber. für $C_9H_7BrO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	47.57	48.19	47.77 pCt.
H	3.08	3.33	3.24 »

Fragen wir uns nach der Ursache der Umwandlung der β -Bromzimmtsäurealkyläther in die entsprechenden α -Bromzimmtsäurealkyläther bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, so ist es uns zweifelhaft, ob dieselbe in der hohen Temperatur zu suchen ist. Die beiden durch Destillation erhaltenen α -Bromzimmtsäureäther ergaben bei der Elementaranalyse etwas zu hohe Werthe für Kohlenstoff. Diese Thatsache würde ihre Erklärung finden, wenn man annimmt, dass ein kleiner Theil der Bromzimmtsäureäther unter Abspaltung von Bromwasserstoff in die entsprechenden Phenylpropionsäureäther¹⁾ übergegangen ist. Der auf diese Weise in Freiheit gesetzte Bromwasserstoff könnte vielleicht eine wesentliche Rolle bei der Umwandlung der β - in die entsprechenden α -Bromzimmtsäureäther spielen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Siedepunkte der vier untersuchten Bromzimmtsäureäther unter vermindertem Druck zusammengestellt:

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass wir im Anschluss an die Versuche über die Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen des Zimmtsäurephenyläthers (diese Berichte XVIII, 1945) das Verhalten des Phenylpropionsäurephenyläthers bei höherer Temperatur untersuchten und zu unserer Ueberraschung fanden, dass dieser letztere Aether unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirt. Ueber den Phenylpropionsäurephenyläther, das Phenylpropionsäurechlorid und einige andere Phenylpropionsäurederivate soll nächstens Genaueres mitgetheilt werden.

	Druck etwa	Temperatur des Bades	Siedepunkt
β -Bromzimmtsäuremethyläther . . .	11 mm	165—170°	145—147°
α -Bromzimmtsäuremethyläther . . .	14 "	178—183°	158.5—159.5°
β -Bromzimmtsäureäthyläther . . .	10.5 "	175—182°	151.5—153°
α -Bromzimmtsäureäthyläther . . .	10 "	185°	159—160.5°

Vergleicht man die α - und die β -Bromzimmtsäure mit Fumarsäure und Maleinsäure, so entspricht die α -Säure offenbar der Fumarsäure und die β -Säure der Maleinsäure. Der eine von uns zeigte früher¹⁾, dass die Maleinsäureäther höher siedend als die entsprechenden Fumarsäureäther; man hätte daher erwarten sollen, dass die Äther der β -Bromzimmtsäure höher siedend würden, als die entsprechenden Äther der α -Bromzimmtsäure, allein gerade das umgekehrte ist der Fall.

α -Bromzimmtsäurechlorid, $C_6H_5C_3HBrOCl$. Ehe wir diese Verbindung, die sich sowohl bei der Behandlung von α - als von β -Bromzimmtsäure mit Phosphorpentachlorid bildet, beschreiben, möge an die Erfahrungen erinnert werden, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Wirtz²⁾ vor einiger Zeit bei dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Maleinsäure sammelte. Es wurde nämlich ein unter gleichem Druck höher als Fumarylchlorid siedender Körper erhalten, der bei der Analyse auf die Formel $C_4H_2Cl_2O_2$ stimmende Zahlenwerthe ergab. Allein diese Verbindung veränderte sich beim Aufbewahren in einer zugeschmolzenen Glasröhre freiwillig, wie es scheint unter Bildung von Fumarylchlorid. Die Untersuchung dieser Reaction soll in nächster Zeit wieder aufgenommen werden, sie wurde einstweilen bei Seite gelegt, weil es sich als nothwendig erwies, vorher die Anilide der Fumar- und Maleinsäure besser kennen zu lernen.

Unsere Bemühungen, aus der β -Bromzimmtsäure ein von dem α -Bromzimmtsäurechlorid verschiedenes Chlorid zu gewinnen, waren erfolglos. Auch wenn man statt der freien Säure β -bromzimmtsäure Salze anwendet, entsteht ein in allen Eigenschaften mit dem α -Bromzimmtsäurechlorid identischer Körper.

Chlorid aus α -Bromzimmtsäure siedet unter etwa 12 mm Druck bei 152.4° (Temperatur des Bades 177°). Chlorid aus β -Bromzimmtsäure siedet unter etwa 12 mm Druck bei 152.6—152.8° (Temperatur des Bades 177°).

¹⁾ Diese Berichte XII, 2280.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1947.

Das α -Bromzimmtsäurechlorid bildet eine klare, schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, die bei der Analyse folgende Zahlenwerthe ergab:

I. 0.1822 g Substanz lieferten 0.2425 g Chlorsilber + Bromsilber und 0.0016 Silber.

II. 0.1670 g Substanz lieferten 0.2213 g Chlorsilber + Bromsilber und 0.0014 Silber.

III. 0.2009 g Substanz lieferten 0.3227 g Kohlensäure und 0.0472 g Wasser.

IV. 0.3197 g Substanz lieferten 0.5173 g Kohlensäure und 0.0727 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden			
	für C_9H_6BrClO	I.	II.	III.	IV.
C	43.99	—	—	43.97	44.13 pCt.
H	2.44	—	—	2.62	2.52 „
Br + Cl	47.04	46.87	46.59	—	— „

In Berührung mit Wasser geht das α -Bromzimmtsäurechlorid sehr langsam in die α -Bromzimmtsäure über, mit Ammoniak und mit Anilin liefert es das im Nachfolgenden beschriebene α -Bromzimmtsäureamid, resp. α -Bromzimmtsäureanilid. Besonders die letztere Verbindung haben wir häufig benutzt, um das aus β -Bromzimmtsäure dargestellte Chlorid als Chlorid der α -Bromzimmtsäure zu charakterisiren.

α -Bromzimmtsäureamid, $C_6H_5 \cdot C_3HBrO \cdot NH_2$, wird durch Zusammenbringen von α -Bromzimmtsäurechlorid mit überschüssigem wässrigem Ammoniak erhalten und bildet aus heissem Wasser, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisirt perlmutterglänzende, sehr dünne, bei $118.5-119^\circ$ schmelzende Blättchen.

I. 0.1651 g Substanz lieferten 0.1371 g Bromsilber.

II. 0.0839 g Substanz lieferten 0.0690 g Bromsilber.

III. 0.2640 g Substanz lieferten 14 ccm Stickstoff bei 16.5° unter 756.45 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden		
	für C_9H_6BrNO	I.	II.	III.
Br	35.40	35.33	35.00	— pCt.
N	6.19	—	—	6.10 „

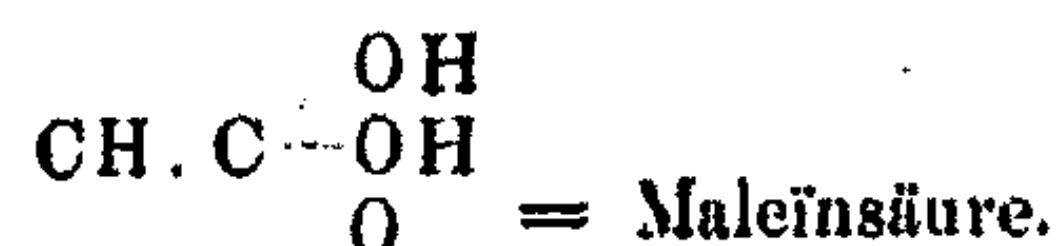
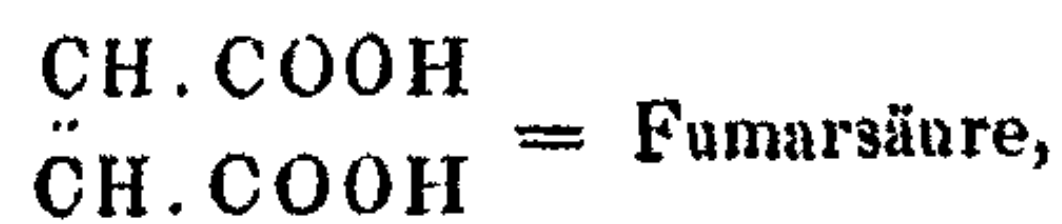
α -Bromzimmtsäureanilid, $C_6H_5 \cdot C_3HBrONH \cdot C_6H_5$, entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wenn man das α -Bromzimmtsäurechlorid mit Anilin zusammenbringt. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen, bei 80° schmelzenden Nadeln, die sich bei mehrtägigem Verweilen in der alkoholischen Mutterlauge freiwillig in sechsseitige plattenförmige Krystalle verwandelten von genau demselben Schmelzpunkt wie die Nadeln.

I. 0.1845 g Substanz lieferten 0.1135 g Bromsilber.

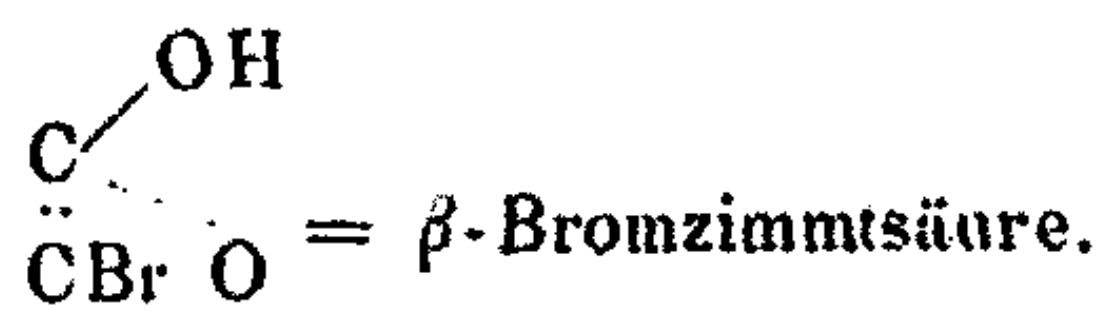
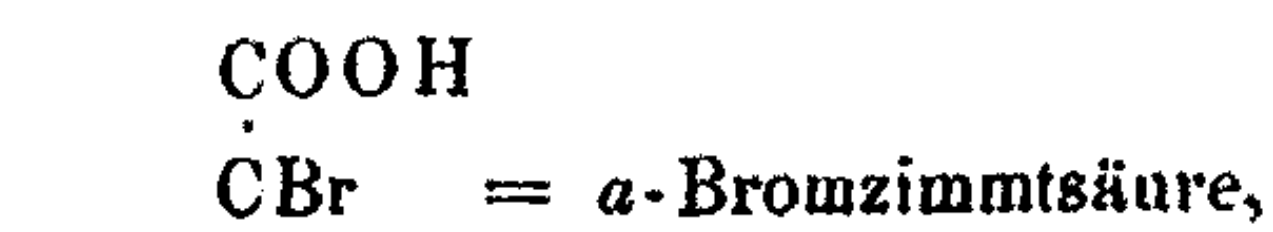
II. 0.2264 g Substanz lieferten 0.1402 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{15}H_{19}BrNO$	I.	II.
Br	26.49	26.18	26.35 pCt.

In einer der Redaction von Liebig's Annalen eingereichten Abhandlung: »Zur Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure«, habe ich versucht die folgenden Formeln für diese Substanzen zu beweisen:



Es liegt nahe, die Isomerie ber beiden Monobromzimmtsäuren durch ähnliche Formeln zu veranschaulichen:



Aber vorläufig lege ich auf diese Formeln noch keinen besonderen Werth, denn ihre einzige Stütze ist die entfernte Analogie, die sie mit den obigen Ausdrücken für Fumarsäure und Maleïnsäure hervortreten lassen. Wie bei den zuletzt genannten beiden Säuren, so wird auch bei der α - und β -Bromzimmtsäure die Entscheidung durch das Experiment gegeben werden müssen, und ich hoffe über die Resultate einiger, von dem angedeuteten Gesichtspunkt aus unternommener Versuche in Bälde berichten zu können.

292. Richard Anschütz und Wilhelm Berns: Beiträge zur Kenntniss der Phenyllessigsäure und des Desoxybenzoins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. April.)

Der eine von uns theilte vor einiger Zeit mit ¹⁾, dass er beabsichtige, die Hydroxylaminverbindung des Desoxybenzoins eingehender zu untersuchen. Diese noch nicht abgeschlossene Arbeit machte die Darstellung grösserer Mengen von Desoxybenzoïn nöthig, das man am bequemsten nach der Methode von Gräbe und Bungener ²⁾ aus Phenyllessigsäurechlorid ³⁾, Benzol und Aluminiumchlorid bereitet. Kürzlich hat nun Hotter ⁴⁾ angegeben, dass es ihm ebenso wenig wie anderen Chemikern vor ihm gelungen sei, reines Phenyllessigsäurechlorid zu gewinnen, er habe überhaupt nur 27.5 pCt. eines zwischen 170 und 180° bei gewöhnlichem Druck siedenden Productes erhalten, das er nicht vollständig von Phosphorverbindungen hätte befreien können. Ferner sei es ihm nicht möglich gewesen, aus dem nicht ganz reinen Phenyllessigsäurechlorid mittelst wasserfreier Oxalsäure nach der von dem einen von uns aufgefundenen Methode zur Darstellung der Anhydride von Säuren ⁵⁾ das Phenyllessigsäureanhydrid herauszuarbeiten. Unsere Erfahrungen in Betreff der Darstellung dieser Verbindungen sind die folgenden:

Phenyllessigsäurechlorid, $C_6H_5CH_2COCl$. Man löst 25 g Phenyllessigsäure ⁶⁾ in 50 g trockenem Chloroform auf und fügt zu der abgekühlten Chloroformlösung auf einmal die äquimolekulare Menge Phosphorpentachlorid. Um der Verflüchtigung von Chloroform vorzubeugen, nimmt man die Operation unter Rückflusskühlung vor und erwärmt schliesslich kurze Zeit auf dem Wasserbad bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. Waren alle Materialien rein, so erhält man eine kaum gefärbte Lösung von Phosphoroxychlorid und Phenyllessigsäurechlorid in Chloroform. Man destillirt hierauf unter Abkühlung der Vorlage mit einem aus Eis und Kochsalz hergestellten Kältegemisch das Chloroform und das Phosphoroxychlorid unter stark vermindertem Druck ab, wechselt die Vorlage und gewinnt ohne alle Schwierigkeit fast die berechnete Menge Phenyllessigsäurechlorid als farblose, unter 17 mm Druck bei 102.5° (Temperatur des Paraffinbades 122°) siedende Flüssigkeit.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 233, 348 Anm.

²⁾ Diese Berichte XII, 1079.

³⁾ Kekulé's Lehrb. d. org. Chem. III, 729.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 83.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 13.

⁶⁾ Mann, Diese Berichte XIV, 1645. — Staedel, Diese Berichte XIX, 1950.

Der eine von uns (Anschütz¹⁾) bestimmte in Gemeinschaft mit Hrn. Emery die Siedepunkte des Benzylchlorides, Benzylcyanides, der Phenyllessigsäure und des Phenyllessigsäurechlorides unter etwa 12 mm Druck:

	Siedepunkt	Temp. des Bades
Benzylchlorid	64—64.2 ^o	82 ^o
Benzylcyanid	107—107.4 ^o	125 ^o
Phenyllessigsäure . . .	144.2—144.8 ^o	160 ^o
Phenyllessigsäurechlorid	95.4—95.8 ^o	110—115 ^o .

1) 0.1053 g Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.2395 g Kohlensäure und 0.0460 g Wasser.

2) 0.1720 g Substanz lieferten nach fünfstündigem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 270^o 0.1586 g Chlorsilber.

	Ber. für C ₈ H ₇ OCl	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	62.13	62.01	—	
H	4.53	4.84	—	›
Cl	22.98	—	22.80	›
O	10.36	—	—	›
	100.00.			

Das reine Phenyllessigsäurechlorid ist eine farblose, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht unter Anwendung eines U-förmigen Sprengel'schen Pyknometers zu $d_{20}^{20}/4 = 1.16817$ bestimmt wurde.

Phenyllessigsäureanhydrid (C₆H₅CH₂CO)₂O. Während der Eine von uns ausdrücklich angab²⁾, dass man bei der Darstellung von Benzoesäureanhydrid aus Benzoylchlorid und Oxalsäure zweckmässig einen Ueberschuss des Chlorides zur Anwendung bringe, arbeitete Hotter mit einem Ueberschuss von Oxalsäure. Er ging dabei von der Erwägung aus, man müsse mit der Oxalsäure das seiner Meinung nach im unreinen Phenyllessigsäurechlorid vorhandene Phosphoroxchlorid zerstören. Wir haben daher den Versuch von Hotter unter Anwendung von überschüssigem Phenyllessigsäurechlorid ausgeführt und nach vollendeter Zersetzung der Oxalsäure die Reaktionsflüssigkeit sofort der Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen. Dabei zeigte es sich, dass sich trotz des überschüssigen Phenyllessigsäurechlorides nicht unbeträchtliche Mengen von Phenyl-

¹⁾ Die Art der Ausführung dieser Bestimmungen findet sich beschrieben in einer kürzlich erschienenen Brochüre: Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. Von Prof. Dr. R. Anschütz. Bonn 1887. Hermann Behrendt.

²⁾ loc. cit.

essigsäure gebildet hatten. Etwa 35° höher als die Phenyllessigsäure ging unter 11 mm Druck bei 179° scheinbar unzersetzt eine Verbindung über, die mit vielen Anhydriden die Eigenthümlichkeit gemein hat in der Hitze das Glas nicht zu benetzen. Allein bei der Elementaranalyse dieser nicht constant schmelzenden Substanz wurde für Phenyllessigsäureanhydrid zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff gefunden; statt der berechneten 75.59 pCt. Kohlenstoff und 5.51 pCt. Wasserstoff 73.53 pCt. Kohlenstoff und 6.00 pCt. Wasserstoff. Wir haben diese Reaction nicht weiter verfolgt, da wir auf einem anderen Weg ohne Schwierigkeit das gewünschte Ziel erreichten, nämlich durch Einwirkung von Phenyllessigsäurechlorid auf phenyllessigsäures Silber. Um die Reaction zu mässigen übergiesst man das Silbersalz mit Aether, fügt die berechnete Menge von Phenyllessigsäurechlorid gleichfalls in Aether gelöst hinzu und erwärmt zur Vollendung der Umsetzung mehrere Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad. Aus der von dem Chlorsilber abfiltrirten ätherischen Lösung erhält man nach dem Verdunsten des Aethers im Paraffin-Exsiccator weisse, prismatische Krystalle, die man durch Lösen in wenig Benzol und Vermischen der Benzollösung mit Petroläther rein gewinnt. Wie vorauszusehen ist, nähert sich das bei 72.5° schmelzende Phenyllessigsäureanhydrid in seinen Eigenschaften mehr dem Essigsäureanhydrid als dem Benzoësäureanhydrid, es hat nämlich grosse Neigung sich mit Wasser in Phenyllessigsäure umzusetzen, weshalb die Elementaranalysen fast immer etwas zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff ergaben.

1)	0.1577 g	Substanz	lieferten	0.4339	CO ₂	und	0.0820	H ₂ O
2)	0.1515	»	»	0.4143	»	»	0.0758	»
3)	0.2261	»	»	0.6178	»	»	0.1134	»
4)	0.1260	»	»	0.3454	»	»	0.0645	»
5)	0.1146	»	»	0.3237	»	»	0.0600	»
6)	0.1349	»	»	0.3721	»	»	0.0693	»

	Berechnet für		Gefunden					
	C ₈ H ₈ O ₂	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	70.59	75.59	75.04	74.58	74.52	74.76	74.78	75.24
H	6.88	5.51	5.77	5.52	5.56	5.68	5.75	5.77
O	23.53	18.90	—	—	—	—	—	—
	100.00	100.00						

Mit Hilfe des reinen Phenylsäureanhydrids wird sich ohne Zweifel ebenfalls leicht die Phenylacetursäure gewinnen lassen.

Wir wenden uns nun zu dem Desoxybenzoïn, das nach einer von dem einen von uns (A) in Gemeinschaft mit Herrn Emery ausge-

fürten Siedepunktsbestimmung unter etwa 12 mm Druck bei 177.4 bis 177.6° (Graphitbad) destillirt. V. Meyer¹⁾ hat kürzlich gezeigt, dass die CH₂-Gruppe im Desoxybenzoïn durch Natrium angegriffen wird. Im Verlauf unserer noch nicht abgeschlossenen Studien über die Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Desoxybenzoïn sahen wir uns veranlasst, ebenfalls das Verhalten von Natrium und Kalium gegen Desoxybenzoïn zu untersuchen. Natürlich werden wir die letztere Reaction nicht weiter verfolgen, dagegen möchten wir uns durch die nachstehenden Mittheilungen die ungestörte Bearbeitung der Einwirkungsproducte von alkoholischem Kali auf Desoxybenzoïn sichern.

Lässt man Desoxybenzoïn und alkoholische Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren bei 150° aufeinander einwirken, so entstehen nach den Angaben von Limpricht und Schwanert²⁾ als Umsetzungsproducte Stilbenhydrat und eine bei 102° schmelzende Substanz, der Limpricht und Schwanert den Namen Diäthylcarbобенzonsäure, C₁₈H₁₈O₂, gaben, ohne sich über die Constitution dieser Säure genauer auszusprechen. Die Untersuchung dieser Säure und ihrer unter Anwendung anderer Alkohole erhaltenen Homologen nahm später Zagoumenny³⁾ auf, der im Allgemeinen die Beobachtungen von Limpricht und Schwanert bestätigte. Vor einigen Jahren hat alsdann Mann⁴⁾ aus *p*-Methyldesoxybenzoïn durch Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol neben *p*-Tolylbenzylcarbinol eine der Diäthylcarbобенzonsäure entsprechende Verbindung erhalten, der er die empirische Formel C₁₉H₂₀O₂ beilegte. Da wir mit unserer Untersuchung dieser Reaction noch in keiner Art zu einem entscheidenden Resultat gelangt sind, so hat es keinen Zweck, das Auffallende in den Angaben, besonders von Zagoumenny über die Eigenschaften der Carbобенzonsäure, genauer zu erörtern, wir werden uns daher darauf beschränken, unsere bis jetzt erhaltenen Versuchsergebnisse zusammenzustellen.

Die nach der von Limpricht und Schwanert vorgeschriebenen Methode dargestellte Diäthylcarbобенzonsäure haben wir zur Reinigung der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Unter etwa 11 mm Druck siedet die sogenannte Diäthylcarbобенzonsäure bei 238—240° und bildet in der Hitze eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer glasartigen Masse erstarrt. Ueberschüttet man diese Masse mit etwas Aether, so verwandelt sie sich in einen festen weissen Körper, der aus Alkohol in weissen, bei

¹⁾ Diese Berichte XX, 534.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 63.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 163.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 1646,

103—104° schmelzenden Nadelchen krystallisirt. Bei der Elementar-Analyse dieser Verbindung wurden folgende Zahlenwerthe erhalten:

- 1) 0.1766 g Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.5148 g Kohlensäure und 0.1139 g Wasser.
- 2) 0.1497 g Substanz lieferten 0.4357 g Kohlensäure und 0.0947 g Wasser.
- 3) 0.1213 g Substanz lieferten 0.3547 g Kohlensäure und 0.0767 g Wasser.
- 4) 0.1062 g Substanz lieferten 0.3093 g Kohlensäure und 0.0680 g Wasser.

	Berechnet			Gefunden			
	f. $C_{18}H_{18}O_2$ I.	f. $C_{16}H_{16}O_2$ II.	f. $C_{16}H_{16}O_2$ III.	I.	II.	III.	IV.
C	81.20	79.34	80.00	79.50	79.40	79.72	79.50 pCt.
H	6.77	7.44	6.67	7.17	7.01	7.01	7.07 >
O	12.03	13.22	13.33				
	100.00	100.00	100.00				

	Gefunden von Limpricht und Schwanert.					Gefunden
	I.	II.	III.	IV.	V.	von Zagoumenny
C	81.2	81.3	80.8	81.3	80.9	80.98 pCt.
H	7.0	6.9	7.1	6.9	7.1	7.1 >

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die von Limpricht und Schwanert, sowie die von Zagoumenny ausgeführten Analysen am besten mit Formel I., die unsrigen am besten mit Formel III. stimmen. Wir betrachten indessen durch die von uns mitgetheilten Zahlen die Formel $C_{16}H_{16}O_2$ nicht als entschieden, es könnten die Differenzen immerhin durch eine Verunreinigung veranlasst sein, die sich bis jetzt unserer Beobachtung zu entziehen wusste. Allein der von uns bestimmte, ausserordentlich hohe Siedepunkt der Verbindung beweist, dass die Anzahl der in der Diäthylcarbonylsäure vorhandenen Kohlenstoffatome wohl 16 oder 18, aber nicht die Hälfte dieser Zahlen betragen kann. Der Siedepunkt des Aethyläthers der Diäthylcarbonylsäure kann daher unmöglich, wie Zagoumenny angiebt, zwischen 160—220° liegen.

Wir dachten zunächst daran, dass die Diäthylcarbonylsäure Aethyldiphenylsäure sein könnte. Das Verhalten der Diäthylcarbonylsäure gegen Ammoniak, in dem sie völlig unlöslich zu sein scheint, flösst uns indessen Zweifel daran ein, dass man es hier überhaupt mit einer Carbonsäure zu thun hat. Hoffentlich gelingt es durch das Studium der Spaltungsreactionen, mit dem wir zur Zeit beschäftigt sind, einen besseren Einblick in die Natur der Diäthylcarbonylsäure zu gewinnen, als wir ihn jetzt besitzen.

298. Mats Weibull: Ueber einige krystallisirte Zirconiumverbindungen.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

I. Zirconylechlorid, $ZrOCl_2 + 8aq.$

Krystallsystem: tetragonal.

$$a : c = 1 : 0.31816.$$

Bei Abdampfen einer Flüssigkeit, enthaltend sogenanntes Zirconoxychlorid, entstehen prismatische Nadeln von obiger Zusammensetzung. Ich habe früher ausführlich über dieses Salz in einer Abhandlung in schwedischer Sprache berichtet¹⁾.

Da die Angaben unserer neuesten Handbücher in dieser Frage sehr weit auseinander gehen und meist incorrect sind, muss ich hervorheben, dass die Formel des krystallisirten Salzes die obige ist. Dies zeigte zuvor Paykull²⁾. Meine Analyse gab damit übereinstimmend:

	Gefunden	Berechnet für $ZrOCl_2 + 8aq.$
Zr	28.14	27.99 pCt.
Cl	21.26	22.12 »

Gute Krystalle von Zirconylechlorid darzustellen, ist eine schwierige Aufgabe, und man muss dabei besondere Massregeln vornehmen. Da das Salz besonders leicht in Wasser löslich ist, aber schwieriger in Salzsäure, ist die Flüssigkeit stark sauer zu halten. Es wird nicht ohne Weiteres in unbedeckter Schale bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft, denn man erhält dann leicht eine übergesättigte Flüssigkeit, welche durch äussere Einwirkung feine Nadelchen abscheidet. Zu der nahezu gesättigten Flüssigkeit pflege ich eine Anzahl Krystallnadeln einer früheren Krystallisation zu setzen. Der erste Zusatz ist gewöhnlich binnen einigen Tagen gelöst, nach einem zweiten oder vielleicht dritten fangen die feinen Nadeln an zu wachsen. Um die Krystallisation zu verzögern und das Entstehen neuer Individuen zu verhindern, ist die Krystallisationsschale von einem Becher bedeckt. Bei constanter Temperatur erhielt man in dieser Weise nach einem Monate millimeterdicke Krystalle. Da das Salz an feuchter Luft zerfliesslich und in trockener matt (unter Verlust von Salzsäure) wird, muss die Untersuchung schnell bewerkstelligt werden.

Auftretende Flächen sind:

die Prismen p (100),
 m (110)
 und die Pyramide o (111),

¹⁾ Om Zirkonium och vers föreningar. (Lunds Univers. Årsskrift 1883.)

²⁾ Öfvers of Vet. Ak. Frih., B. 30, No. 6.

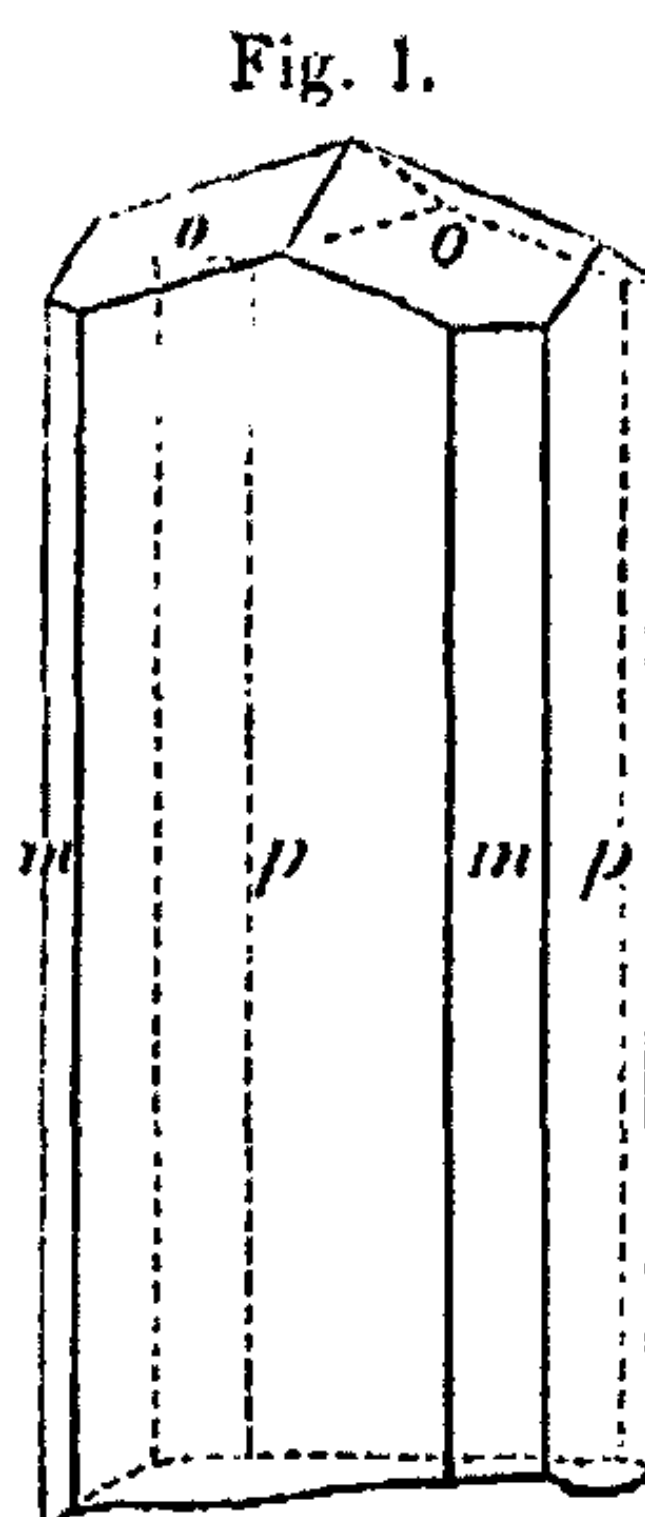
der das letztgenannte Prisma entspricht. Alle Krystalle sind lang prismatisch nach der G -Axe. Gewöhnlich sind die Prismenflächen uneben in der Nähe der Combinationskanten durch Parallelverwachsen mehrerer Individuen. Die bei Messungen in dieser Zone erhaltenen Reflexe waren schlecht; die Pyramiden gaben gute Bilder.

Eine deutliche Spaltbarkeit nach p (100).

Winkeltabelle:

	Gefunden	Berechnet
$p:p$ (100:010)	$89^{\circ} 5' - 91^{\circ} 5'$	$90'$
$m:p$ (110:100)	$42^{\circ} - 47^{\circ} 30'$	$45'$
$o:o$ (111: $\bar{1}\bar{1}1$)	$78^{\circ} 27'$	—
$o:o$ (111:1 $\bar{1}1$)	$33^{\circ} 51'$	$33^{\circ} 44'$
$o:m$ (111:110)	$65^{\circ} 47'$	$65^{\circ} 48\frac{1}{2}'$
$o:p$ (111:100)	$72^{\circ} 40'$	$73^{\circ} 5\frac{1}{2}'$

Die Krystalle sind optisch einaxig mit positiver Doppelbrechung.



II. Zirconylbromid, $ZrOBr_2 + 8 aq.$

Krystallsystem: tetragonal.

Zirconiumhydrat löst sich leicht in Bromwasserstoffsäure. Bei Abdampfen erhielt ich kleine glänzende Nadeln von dieser Zusammensetzung. Zwei in dem oben citirten Aufsatz angeführte Analysen gaben:

	Gefunden		Berechnet für $ZrOBr_2 + 8 aq.$
Zr	20.35	20.83	21.87 pCt.
Br	40.16	38.70	39.05 »

Dagegen habe ich keine messbaren Krystalle erhalten. Sie sind aber wie das Chlorid optisch einaxig und mit diesem isomorph.

III. Zirconiumsulfat $Zr(O_2SO_2)_2 + 4 aq.$

Krystallsystem: rhombisch.

$$a:b:c = 0.6326:1:1.3350.$$

Bei langsamem Concentriren einer freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung des Zirconiumsulfats bildet sich an den Wänden des Krystallisationsgefässes eine Kruste von diesem Salz. Dass der Wassergehalt gleich 4 Molekülen ist, zeigt eine von Paykull ausgeführte Analyse, sowie zwei Analysen von mir. Ich fand:

	Gefunden		Berechnet aus der Formel
ZrO ₂	33.98	33.99	34.36 pCt.
SO ₃	44.42	—	45.27 »
H ₂ O	—	21.96	20.37 »

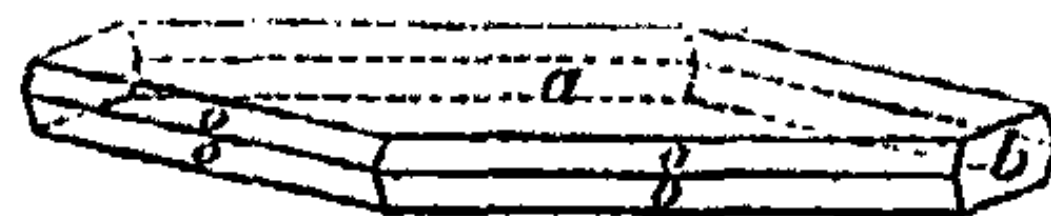
Gute Krystalle zu bekommen gelingt nicht leicht; denn in Wasser ist das Salz ganz leicht löslich und aus solchen Lösungen setzen sich nur runde oder linsenförmige Aggregate ab. Concentriert man eine saure Lösung über Schwefelsäure, so bekommt man meist die oben genannte Kruste mehrerer Individuen. Aus diesen schieden sich jedoch hier und da dünne Tafeln aus; und zuweilen erhielt man ausserordentlich kleine Tafeln von hexagonalem Umrisse. Zwei solche waren für genauere Messung brauchbar. Sie enthielten folgende Flächen:

Basis c (001),
Brachypinakoïd b (010) und
Pyramide o (111).

Die Reflexe an c (001), das krumm und rauh ist, waren unbrauchbar, an der Pyramide (111) und dem Brachypinakoïd (010) erhielt ich verhältnissmässig vorzügliche Bilder.

Winkeltabelle.		
	Gefunden	Berechnet
$o : o$ (111 : 111)	103° 21'	—
$o : o$ (111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	43° 39'	—
$o : o$ (111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	59° 19'	59° 31'
$o : b$ (111 : 010)	60° 21½'	60° 14½'

Fig. 2.



Die optische Axenebene liegt in c (001).

Lund. Universitätslaboratorium.

294. Ludwig Knorr: Notiz zu der Abhandlung von M. Conrad und L. Limpach: »Synthesen von Chinolinderivaten mittelst Acetessigester«.

(Eingegangen am 29. April.)

In dem 6. Hefte der Berichte, das ich soeben erhalte, beschreiben die Herren Conrad und Limpach die Synthese des γ -Oxychinaldins und Phenyllutidonmonocarbonsäureesters aus dem von mir entdeckten und bis jetzt nur flüchtig beschriebenen¹⁾ β -Phenylamido- α -crotonsäureester.

Ein Theil ihrer Entdeckungen fällt zusammen mit einigen Beobachtungen, welche ich bei dem wieder aufgenommenen Studium dieses Esters inzwischen gemacht habe.

Andere Arbeiten haben diese Untersuchung verzögert, so dass mir die Herren Conrad und Limpach mit ihrer schönen Arbeit zuvorgekommen sind.

Selbstverständlich stehe ich von der weiteren Verfolgung meiner Beobachtungen ab, doch möge es mir gestattet sein, die bisher erlangten Resultate kurz zu skizziren:

Der β -Phenylamido- α -crotonsäureester wird quantitativ in analysenreinem Zustande gewonnen, wenn man genau äquivalente Mengen von Anilin und sorgfältig gereinigtem Acetessigester mischt, nach einigen Tagen das ausgeschiedene Wasser vom öligen Reactionsproduct abhebt, letzteres über geglühtem Kaliumcarbonat trocknet und schliesslich filtrirt.

So bereitet stellt der Ester ein stark lichtbrechendes dickes Oel von der Zusammensetzung $C_{12}H_{15}NO_2$ dar.

	Berechnet	Gefunden
C	70.2	69.9 pCt.
H	7.3	7.4 »

Die Verbindung wird leicht durch Säuren und Alkalien unter Wasseraufnahme in die Componenten zerlegt, verhält sich daher bei vielen Reactionen wie ein Gemenge von Acetessigester und Anilin.

Bei Anwendung saurer Condensationsmittel konnte ich sie aus diesem Grunde nicht in ein Chinolinderivat überführen. Dagegen gelang diese Umwandlung leicht beim Erhitzen derselben auf 190–200°.

Der β -Phenylamido- α -crotonsäureester zeigt demnach gerade das umgekehrte Verhalten wie das Acetessiganilid, welches beim Erhitzen unter Bildung des Diphenylharnstoffes vollständig zersetzt, dagegen durch starke Mineralsäuren glatt ins γ -Methylcarbostyryl übergeführt wird.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 73.

Versucht man den β -Phenylamido- α -crotonsäureester zu destilliren, so bemerkt man leicht, dass dabei Reaction eintritt und Alkohol übergeht, während die Reactionsmasse beim Erkalten zu einem braunen krystallinischen Kuchen erstarrt.

Ich stellte mir das Reactionsproduct in der Weise in grösseren Mengen dar, dass ich den β -Phenylamido- α -crotonsäureester im Oelbad bis zur Beendigung der Alkoholentwicklung auf circa 200° erhitzte, die noch warme Reactionsmasse mit Aether mischte und den nach längerer Zeit ausgeschiedenen Krystallbrei durch Auskochen mit Aether reinigte.

Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten und bei 120° getrockneten Körpers führte zur Formel $C_{10}H_9NO$.

	Berechnet	Gefunden
C	75.5	75.0 pCt.
H	5.7	5.8 »
N	8.8	8.8 »

Derselbe ist isomer mit dem früher von mir beschriebenen α -Oxy-lepidin. Sein Schmelzpunkt 230° sowie alle von mir bis jetzt beobachteten Eigenschaften zeigen, dass er das soeben von Conrad beschriebene γ -Oxychinaldin darstellt.

Bei meinen Versuchen eine bessere Methode zur Darstellung des γ -Oxychinaldins aufzufinden, welche dasselbe bei niedriger Temperatur und in besserer Ausbeute liefern sollte, habe ich unter anderem die Condensation des β -Phenylamido- α -crotonsäureesters mit trockenem Natriumäthylat nach Claisen's Methode zu bewerkstelligen gesucht.

Ich erhielt dabei jedoch kein γ -Oxychinaldin, sondern eine schöne Substanz von sauren Eigenschaften und der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_3$.

	Berechnet		Gefunden	
C	69.1	69.1	68.7	— pCt.
H	5.4	5.7	5.4	— »
N	5.8	—	—	6.0 »

Ueber die Constitution dieses Körpers konnte ich mir bis jetzt kein sicheres Urtheil bilden.

Zusammensetzung, Schmelzpunkt¹⁾ und alle übrigen Eigenschaften desselben machen es unzweifelhaft, dass er mit der Phenyllutidonmonocarbonsäure identisch ist, welche Conrad und Limpach (Diese Berichte XX, 948.) ebenfalls aus dem β -Phenylamido- α -crotonsäureester auf etwas andere Weise erhalten haben.

¹⁾ Der Schmelzpunkt ist wegen der Zersetzung des Körpers schwer zu ermitteln. Bei raschem Erhitzen fand ich ihn bei 260—261°, bei langsamem Erhitzen bei 254—259°

Zu seiner Darstellung verfuhr ich in folgender Weise:

Aequivalente Mengen von β -Phenylamido- α -crotonsäureester und Natriumäthylat wurden innig zusammengerieben und das Gemisch einige Stunden in einem verschlossenen Gefäss auf etwa 80—90° erhitzt.

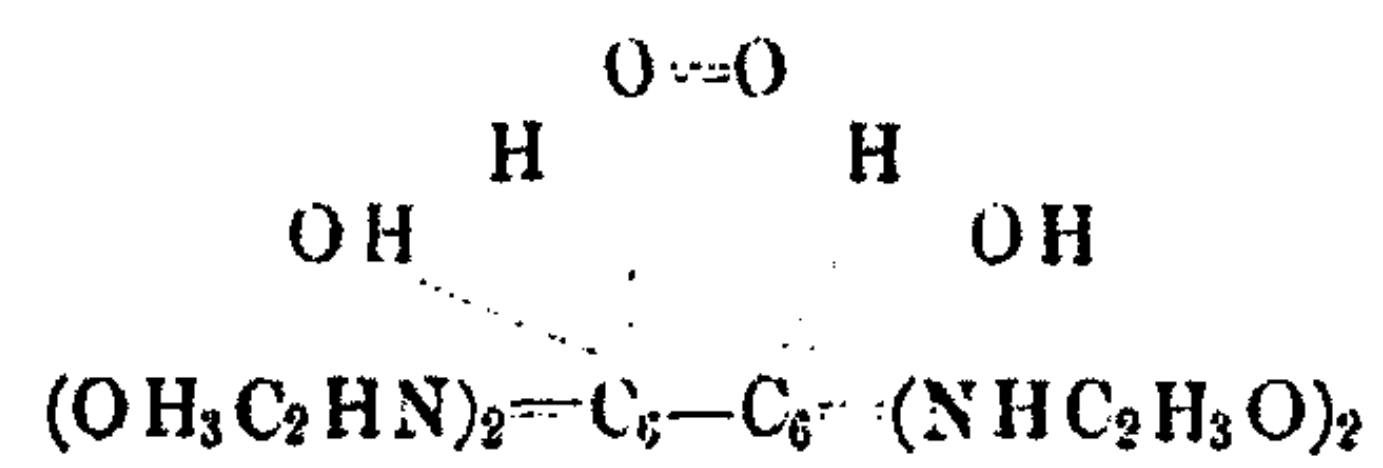
Die beiden Componenten hatten sich zu einer durchsichtigen Gelatine vereinigt, welche bald zu einer harten, undurchsichtigen Masse erstarrte.

Dieselbe wurde durch Anreiben mit Eisessig zersetzt. Ein Theil ging in Lösung, während sich ein Oel auf dem Eisessig abschied, das zum Theil aus unverändertem β -Phenylamido- α -crotonsäureester bestand.

Aus der Eisessiglösung schied sich auf Wasserzusatz in glänzenden Nadeln die Phenylglutidonmonocarbonsäure aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder starker Essigsäure gereinigt.

Berichtigung:

Jahrg. XX, No. 5, S. 737, Z. 8 v. u. lies:



Nächste Sitzung: Montag, 9. Mai 1887. Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Elektrochemische Studien. V. Abhandlung. Ueber das Gesetz von F. Kohlrausch, von W. Ostwald (*Zeitschrift für physik. Chemie* I, 74 und 97). Neue eingehende Untersuchungen haben den Verfasser überzeugt, dass die Maximalwerthe, welchen sich das elektrische Leitungsvermögen der Säuren bei starker Verdünnung nähert (vergl. die früheren Untersuchungen *diese Berichte* XVIII, Ref. 96, 483, 594; XIX, Ref. 329), für alle starken einbasischen Säuren zwar von gleicher Ordnung, aber keineswegs einander gleich seien. Zu demselben Ergebniss ist vor Kurzem auch F. Kohlrausch bezüglich der Neutralsalze gelangt (vergl. *diese Berichte* XVIII, 594). Der Verfasser findet gleichfalls an den Natrium-, Kalium- und Lithiumsalzen der von ihm untersuchten Säuren dieselben Unterschiede wieder, wie an den freien Säuren. — Da nun die Reactionsfähigkeit der betreffenden Säuren nicht in gleichem Maasse verschieden ist, so vermuthet der Verfasser, dass jene Unterschiede auf Reibungswiderstände zurückzuführen seien, welche die Ionen beim Durchgang durch die Lösung erfahren. Diese Ansicht wird in dem gegenwärtigen Falle durch die Bemerkung bestätigt, dass die Leitungsfähigkeit sowohl der Säuren als auch ihrer Salze um so kleiner ist, je grösser die Anzahl der Atome in dem wandernden Bestandtheil der Elektrolyte wird. — Dieselbe Bemerkung gilt nun auch für die neutralen Salze der schwachen einbasischen Säuren. Ferner zeigt sich auch für diese Salze das Gesetz von Kohlrausch gültig, insofern zwischen den Leitungsfähigkeiten der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze dieselben constanten Unterschiede bestehen, wie zwischen den entsprechenden Salzen der starken Säuren. Alle diese Salze scheinen darnach bei den angewandten Verdünnungen in vergleichbaren Zuständen sich zu befinden (was für die Säuren selbst nicht gilt). Es eröffnet sich damit ein Weg, die direct nicht zugänglichen Maximalwerthe des Leitungsvermögens für die schwachen Säuren auf einem Umwege zu ermitteln,

indem man den constanten Unterschied zwischen den starken freien Säuren und ihren Neutralsalzen bestimmt. — Die Leitungsfähigkeit der Natriumsalze aller untersuchten einbasischen Säuren nimmt bei der Verdünnung von 32 auf 1024 L um etwa 10 bis 13 Einheiten zu, bei allen mehrbasischen Säuren aber beträgt der Zuwachs, auf äquivalente Mengen bezogen, mehr, bei zweibasischen etwa 19 bis 25, bei den untersuchten dreibasischen ca. 28. Der Verfasser glaubt diese Eigenschaft als Kennzeichen der Basicität verwenden zu können. Ein- und mehrsaurige Basen zeigen ähnliche Unterschiede. Horstmann.

Einfluss der Neutralsalze auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Aethylacetat von S. Arrhenius (*Zeitschrift für physikal. Chem.* I, 110). Die Verseifung des Aethylacetates durch starke Basen wird durch die Gegenwart der betreffenden Neutralsalze nur unwesentlich verändert. Die Verseifungsgeschwindigkeit durch Ammoniak dagegen wird sowohl durch das entstehende Ammoniumacetat als auch durch zugesetzte Ammoniaksalze sehr erheblich vermindert. Die Verminderung hängt in näher beschriebener Art von der Menge des zugesetzten Salzes ab. Horstmann.

Die bisherige Entwicklung der Affinitätslehre von Lothar Meyer (*Zeitschrift für physik. Chemie* I, 134). Historische Betrachtungen mit kühnem Ausblick in die Zukunft der Affinitätslehre. Horstmann.

Einfluss des Magnetismus auf chemische Reactionen von Colardeau (*Journ. de Phys.* [2.] VI, 129). Der Verfasser beschäftigt sich mit der eigenthümlichen Anordnung des Kupferniederschlags, welcher im magnetischen Felde durch Eisen aus Lösungen abgeschieden wird (vergl. J. Remsen, *diese Berichte* XIV, 2222b). Horstmann.

Ueber die osmotische Steighöhe von P. Duhem (*Journ. Phys.* [2] XIV, 134). Van't Hoff hat vor Kurzem die bekannten osmotischen Erscheinungen, welche von Traube und von Pfeffer beschrieben worden sind, in geistreicher, aber nicht ganz strenger Weise benutzt, um die Theorie des chemischen Gleichgewichts in Lösungen weiter zu entwickeln (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 48). Der Verfasser acceptirt nun die Grundlage dieser Entwicklungen; er denkt sich wie van't Hoff ein Osmometer in Wasser getaucht, mit einer Salzlösung gefüllt und mit einer Membran verschlossen, die wohl für Wasser, aber nicht für das gelöste Salz durchlässig ist. Für diesen Fall stellt er alsdann die exacten thermo-dynamischen Beziehungen auf, welche die osmotische Steighöhe regeln, wobei er sich auf sein vortreffliches Werk »Le Potentiel thermo-dynamique et ses applications« (Paris 1886 bei A. Hermann) stützt. Es ergibt sich,

dass die Steighöhe unabhängig ist von der Natur der Membran, abhängig aber nicht nur von der Natur des gelösten Salzes, sondern auch von der Concentration der Lösung, von der Gestalt des Osmometers und von der Tiefe, bis zu welcher dieses in das Wasser eingetaucht ist. Wenn man aber die Grössen bestimmt, welche der experimentellen Messung zugänglich sind, so gestattet die aufgestellte Gleichung, die charakteristische, thermo-dynamische Function zu berechnen, von welcher alle andern Eigenschaften des Wassers in der betrachteten Lösung abhängen. Es gelingt auch leicht, die osmotische Steighöhe mit der Dampfspannung oder der Gefrierpunkterniedrigung in Zusammenhang bringen. Die resultirenden Gleichungen sind jedoch alle weniger einfach als van't Hoff angenommen. Unbeschadet ihrer Wichtigkeit im Allgemeinen müssen die Betrachtungen van't Hoff's darnach berichtigt und ergänzt werden.

Horstmann.

Die Unabhängigkeit der Stärke der Absorptionskraft von der Temperatur und daraus abgeleitete Folgerungen für die chemische Affinität von W. Müller-Erzbach (Separat-Abdruck aus *Repert. der Phys.* XXII, 538). Beobachtungen über die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers, welches von Thonerde absorbiert ist, bei verschiedenen Temperaturen, und daran geknüpfte theoretische Betrachtungen, welche sich im Auszug nicht wiedergeben lassen.

Horstmann.

Bestimmung des Siedepunktes des Ozons und der Erstarrungstemperatur des Aethylens von K. Olszewsky (*Wien. Monatshefte für Chem.* VIII, 69). Nach den Angaben von Hautefeuille und Chappuis vermuthete der Verfasser, dass der Siedepunkt des Ozons nicht viel tiefer liegen werde als der des Aethylens. In der That condensirte sich beim Durchleiten von ozonisirtem Sauerstoff durch ein mittelst siedendem Sauerstoff auf -181° abgekühltes Röhrchen bei Atmosphärendruck eine blaue Flüssigkeit, welche in 2 mm dicker Schicht fast völlig undurchsichtig war. Diese Flüssigkeit blieb bestehen, als das Röhrchen in flüssiges, auf -140° erkaltetes Aethylen gebracht wurde; sie begann erst wieder zu verdampfen, nachdem die Temperatur auf 106° gestiegen war. Diese letztere Temperatur ist daher als Siedepunkt des Ozons anzusehen. — In ein Glasröhrchen eingeschmolzen, verwandelt sich das flüssige Ozon in ein blaues Gas, welches stets wieder verdichtet werden kann, indem man es durch siedendes Aethylen abkühlt. — Aethylen erstarrte im siedenden Sauerstoff und schmolz darnach wieder bei -160° .

Horstmann.

Ueber das Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffs und der verflüssigten Luft von K. Olszewsky (*Wien. Monatshefte für Chem.* VIII, 73). Der flüssige Sauerstoff zeigt mehrere Absorp-

[18*]

tionsstreifen, welche mit tellurischen Linien des Sonnenspectrums zusammenfallen. Durch den Stickstoff in verflüssigter atmosphärischer Luft scheint die Absorption nicht vermehrt zu werden. Horstmann.

Ueber die Antimonweinsäure von Guntz (*Compt. rend.* 104, 850). Darstellung und calorimetrische Untersuchung der Verbindung. Horstmann.

Einwirkung der Fluoride auf Thonerde von Fremy und Verneuil (*Compt. rend.* 104, 738—740). In Anschluss an die Darstellung des Rubins aus Thonerde, Fluorbarium und Kaliumbichromat (Fremy und Feil 1877) haben Verfasser constatirt, dass die Kieselsäure der Tiegelwandungen bei der erwähnten Reaction keine Rolle spielt; sie haben ferner gefunden, dass fast alle Fluoride, z. B. Baryum- und Calciumfluorid, sowie Kryolith bei Rothgluth den Uebergang der Thonerde in Corund bewirken. Als man Calciumfluorid in einem Platintiegel mit Platinblech, welches mehrfach äusserst fein durchbohrt war, bedeckte, darauf die Thonerde schüttete und nun längere Zeit erhitze, fand ebenfalls ein Uebergang der Thonerde in den krystallinischen Zustand statt, also lediglich durch die Dämpfe, welche das Fluorid bei Calcination an feuchter Luft entwickelte.

Gabriel.

Ueber Veränderungen im Absorptionsspectrum des Didyms von Henri Becquerel (*Compt. rend.* 104, 777—780). Vergleicht man die Absorptionsspectren verschiedener künstlicher oder natürlicher Krystalle, welche Didym enthalten, so zeigt sich zwar stets eine grosse Zahl der verschiedenen charakteristischen Streifen, doch sind sie gegen einander, und zwar verschiedenartig bei den verschiedenen Verbindungen verschoben, während andere Streifen des nämlichen Spectrums ihre Stellen behalten haben. Die nämlichen Unterschiede machen sich beim Vergleich des Spectrums eines Krystalles mit demjenigen seiner Lösung bemerkbar, wie Verfasser an den Beispielen des Didymsulfates, des Didymkaliumnitrates und des Lanthankaliumnitrates zeigt. Bei ganz sicher einheitlichen Verbindungen dagegen werden die Absorptionsstreifen nicht zum Theil in verschiedenem, sondern stets insgesamt in gleichem Sinne verschoben. Die an Didymverbindungen beobachteten Erscheinungen würden zu erklären sein durch die Annahme, dass jeder variable Streifen einem verschiedenen Element (oder einer verschiedenen Verbindungsform desselben Elementes?) angehört. Die Beobachtung der einzelnen Verschiebungen giebt also ein Mittel, chemisch verschiedene Substanzen zu charakterisiren.

Gabriel.

Ueber die rothe Fluorescenz der Thonerde von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 104, 824—826). Nach seinen Versuchen mit Thonerde aus reinem Aluminiumchlorid und aus wiederholt umkrystallisirtem Ammoniakalaun hält Verfasser es für erwiesen, dass

die von Becquerel beobachtete rothe Fluorescenz durch Spuren Chromoxyd bedingt wird und nicht der reinen Thonerde eigenthümlich ist. (Vgl. auch Lecoq de Boisbaudran, *diese Berichte* XX, Ref. 192.)

Gabriel.

Ueber eine allgemeine Bildungsweise der Manganite aus den Permanganaten von G. Rousseau (*Compt. rend.* 104, 786—788). Nach P. Thenard zerfällt Kaliumpermanganat bei 240° nach einiger Zeit wie folgt: $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$. Verfasser findet, dass auch bei länger andauernder Erhitzung das Mangansuperoxyd auf das Manganat einwirkt und zwar derart, dass letzteres völlig verschwindet nach Verlauf von 7 Stunden bei 240° oder nach 4 resp. 1 resp. 1/2 Stunde, bei 280° resp. bei 320° resp. bei Dunkelrothgluth. Das Product stellt ein bräunlich-schwarzes Pulver dar, welches aus mikroskopischen, oft zu derben Massen vereinigten Krystallen besteht, in Folge seines Gehaltes an freiem Kali begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und nach mehrtägiger Digestion mit kochendem Wasser die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{MnO}_2$ zeigt. In ähnlicher Weise zerfällt Bariumpermanganat durch 15stündiges Erhitzen auf 320°; man erhält schwarze, glänzende Blättchen von $\text{BaO} \cdot 2\text{MnO}_2$, wenn die Calcination im geschlossenen Gefäss stattfand; hatte man dagegen den Zutritt von Feuchtigkeit nicht sorgfältig vermieden, so zeigt das Product nach Aufschlännen in Wasser und vorsichtigem Zusatz von Salzsäure bis zur bleibenden sauren Reaction die Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 7\text{MnO}_2$. Das Strontium- und Calciumpermanganat zerfällt ähnlich wie das Bariumsalz; auch die Permanganate der Metalle liefern nach Versuchen von G. Lallement zwischen 100—150° ebenfalls Manganite.

Gabriel.

Ueber die Bestimmung der Harnsäure mit Kaliumpermanganat von Ch. Blarez und G. Deangès (*Compt. rend.* 104, 789—791). Zur scharfen Bestimmung der Harnsäure empfehlen die Verfasser: 1. die Harnsäurelösung mindestens auf 1:8000 zu verdünnen, 2. die Menge der Harnsäure bei einem Versuch nicht höher als auf 0.1 g und 3. die Schwefelsäuremenge auf etwa 3.5 g zu bemessen. Unter diesen Umständen entspricht 1 cc 1/10 normal Chamäleon 0.0074 g Harnsäure, doch muss von der verbrauchten Menge Chamäleon der Betrag abgezogen werden, welcher bei einem blinden Versuch mit der gleichen Schwefelsäure- und Wassermenge verbraucht wird.

Gabriel.

Untersuchungen über das Gold [II. Mittheilung] von Gerhard Krüss (*Ann.* 238, 30—77. — I. Mittheilung: vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 162).

II. Bisherige Gewichtsbestimmungen des Goldes und ihre experimentelle Kritik (vergl. das Resumé des Verfassers in *diesen Berichten* XX, 205 f.).

III. Darstellung von reinem Gold und Funkenspectrum desselben. Zur Befreiung des Goldes von Spuren Silber und Platinmetallen wurden ca. 100 g »Frankfurter Scheidegold« (welches durch Reduction von Goldchlorid mittelst Eisenchlorids erhalten wird) gelöst, die Lösung zur möglichst vollständigen Ausscheidung des Chlorsilbers stark verdünnt, filtrirt und nun theils mit schwefliger Säure, theils mit Oxalsäure, theils mit Ferrosulfat das Gold abgeschieden, das Metall mit Schwefelsäure erhitzt und ausgewaschen (Entfernung von Spuren Silber), mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen und ausgewaschen (Entfernung von Palladium und event. Rhodium), mit Salpeter geschmolzen und ausgewaschen (Entfernung von Iridium, Ruthenium), alsdann gelöst und in je 2 Fractionen durch schweflige, resp. Oxalsäure, resp. Ferrosulfat gefällt; eine vierte Portion wurde durch Combination der 3 Methoden gereinigt und ebenfalls in 2 Fractionen zerlegt. Die für diese Operationen nöthigen Reagentien hat Verfasser selber gereinigt (Beschreibung im Original). Die nach den verschiedenen Methoden gereinigten Präparate zeigten sämmtlich dasselbe Funkenspectrum, dessen hellste Linien folgende sind: 627.5, 595.7, 583.8, 564.8, 506.0, 479.2, 448.9. Die vom Verfasser nicht beobachteten Goldlinien Lecoq de Boisbaudran's: 560.1, 523.0, 521.0, 443.7, 433.8, 406.4 gehören offenbar dem Platin, Palladium und Stickstoff an, welche nach Lecoq de Boisbaudran die Linien 560.1 (Palladium), 522.8 (Platin), 521.0 (Palladium), 444.2 (Platin), 434.5 und 406.2 (Stickstoff) zeigen; um diesen Linien scheinbar die Wellenlänge obiger 6 vermeintlichen Goldlinien zu verleihen, genügen Temperaturschwankungen des Apparates um wenige Grade, wie die vom Verfasser mitgetheilten Versuche über den Einfluss der Temperatur auf spectralanalytische Beobachtungen und Messungen schliessen lassen.

IV. Quantitative Bestimmung des Goldes und seine Trennung im Besonderen von den Platinmetallen von L. Hoffmann und G. Krüss. Gold kann durch halbstündige Digestion mit wässriger Schwefligsäure auf dem Wasserbade quantitativ niedergeschlagen werden, und zwar ist es vortheilhaft nicht zu verdünnte Goldlösungen zu verwenden, da sonst die Fällung sehr feinpulverig ist. Dieser Uebelstand wird in allen Fällen vermieden, wenn man mittelst Quecksilberoxyds (Volhard) fällt. Die Trennung von Gold und Platin wird durch Oxalsäure vollständig erreicht, während durch Ferrochlorid, sowie Schwefligsäure geringe Mengen Platin mit niedergeschlagen werden. Von Palladium kann das Gold dagegen nur durch Schwefligsäure, und von Iridium, Rhodium und Ruthenium durch alle 3 Reductionsmittel völlig getrennt werden. Aus Mischungen von Gold- und Quecksilberoxydsalzlösungen wird Gold quecksilberfrei durch Oxalsäure niedergeschlagen. Gabriel.

Ueber niedere Oxyde des Molybdäns von Wilhelm Muthmann (*Ann.* 238, 108—137). Auf Veranlassung Zimmermann's, der bereits eine Reihe von Untersuchungen über andere Metalle der Chromgruppe ausgeführt resp. veranlasst hat, ist auch die vorliegende Untersuchung angestellt worden, welche eine völlige Analogie zwischen Molybdän und Uran ergeben hat. — Als analytische Methoden zur Bestimmung des Molybdäns wurden die beiden von v. d. Pfordten ausgearbeiteten Verfahren benutzt. — Sollte nur die Oxydationsstufe eines in Lösung befindlichen Oxydes bestimmt werden, so ermittelte Verfasser das Verhältniss der Sauerstoffmengen, die nöthig waren, um eine bestimmte Quantität des Oxydes und die entsprechende Menge Mo_2O_3 zu Molybdänsäure zu oxydiren; dies geschah derart, dass ein bestimmtes Volumen der fraglichen Lösung mit Kaliumpermanganat titirt, dann ein gleiches Volumen derselben Lösung zunächst mit Zink und Salzsäure reducirt und darauf mit derselben Chameleonlösung titirt wurde; aus dem Volumenverhältniss der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung lässt sich die Oxydationsstufe berechnen. — Zur directen Sauerstoffbestimmung wurden ca. 0.3 des Oxydes im Kugelrohr abgewogen, mit trockenem, sauerstofffreiem Wasserstoff reducirt und das entstandene Wasser gewogen.

I. Die Reduction der Molybdänsäure auf trockenem Wege bei hoher Temperatur liefert entweder 1) Molybdändioxyd, MoO_2 , wenn sauren Alkalimolybdaten Sauerstoff entzogen wird, oder 2) molybdänsaures Molybdänoxyd, Mo_5O_{12} (nicht, wie bisher angenommen, Mo_3O_8), wenn während der Reduction freie, überschüssige Molybdänsäure vorhanden ist, oder 3. Molybdänmetall durch länger andauernde Einwirkung reducirender Gase, z. B. des Wasserstoffs oder wie Verfasser fand, des Kohlenoxyds, auf Molybdänsäure bei sehr hoher Temperatur, während Stickoxyd ohne Einwirkung bleibt. Zur Darstellung des Molybdändioxydes benutzt man vortheilhafter als Zink, Magnesium und Cadmium, das Ammoniak als Reduktionsmittel, indem man 8 g entwässertes, gewöhnliches Ammonmolybdat¹⁾, 7 g Molybdänsäure, 14 g calcinirtes Kaliumcarbonat und 7 g Borsäure mehrere Stunden in Fluss erhält und dann mit Wasser auskocht. Molybdänsaures Molybdänoxyd, Mo_5O_{12} , wird am besten nach Berlin (*Journ. prakt. Chem.* 49, 447) bereitet durch Glühen von Ammonmolybdat mit 2 Theilen Molybdänsäure, Extrahiren mit Ammoniak und Auskochen des Rückstandes mit Salzsäure zur Entfernung der Stickstoffverbindungen. Durch Elektrolyse von Molybdänsäure (siehe

¹⁾ Die von Mauro und Panebianco (*diese Berichte* XV, 526) vorgeschlagene Mischung von Molybdänsäure, Soda und Borax giebt kein Molybdändioxyd; die von ihnen benutzte Säure enthielt gewiss Ammoniak, welches in käuflicher Säure oft zu 59 pCt. vorkommt.

Wöhler und Buff, *Ann.* 110, 275) vermochte Verfasser das Oxyd Mo_3O_{12} nicht zu erhalten. Eine analoge Formel, nämlich U_3O_{12} , kommt nach Blomstrand (*Journ. prakt. Chem.* [2] 29, 191) dem Uranpecherz zu. (Vergl. dagegen Rammelsberg, *Berl. Acad.* 1885, 97.)

II. Von den beiden wasserlöslichen, intermediären Molybdänoxyden scheint das sogenannte »olivengrüne« (Berzelius) ein Gemisch von »blauem« Oxyd mit gelbbraunem Molybdändioxydhydrat zu sein. Das »blaue« Oxyd, welchem von verschiedenen Forschern verschiedene Formeln zuertheilt worden sind, hat die Formel Mo_3O_8 ; Verfasser vermochte es in fester Form nicht rein darzustellen, erhielt aber durch Auflösen von Molybdän in Molybdänschwefelsäure eine Lösung dieses Oxydes, dessen Formel er nach dem oben angegebenen Verfahren feststellte. Die Lösung zersetzt sich mit Alkali in Molybdat unter Abscheidung von Dioxydhydrat; Hüfer's Ilsemannit (1871), ein Zersetzungsproduct des Wulfenits, besteht seinen Eigenschaften nach aus dem blauen Oxyd. — Aus den Beobachtungen, welche Verfasser beim Auflösen von Molybdänmetall in concentrirter Schwefelsäure (vergl. v. d. Pfordten, *diese Berichte* XVII, 732) machte, schliesst er, dass zunächst Molybdändioxyd entsteht, welches bei wenig höherer Temperatur sich zur Säure oxydirt; letztere verbindet sich mit überschüssigem Dioxyd zum beständigeren Mo_3O_{12} , welches bei stärkerer Erhitzung in Mo_3O_8 und schliesslich in MoO_3 verwandelt wird.

III. Verbindungen des Molybdändioxyds mit Basen. Eine Verbindung $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ wird erhalten, wenn man in 10 g geschmolzenes Natriummolybdat 3 Theile Zink einträgt, die Schmelze mit Zinkoxyd bedeckt, dann eine Stunde über dem Brenner erhitzt, den Tiegel zerschlägt, den (nicht zerriebenen) Kuchen abwechselnd mit Salzsäure und Kalilauge auskocht und das resultirende Gemisch von Dioxydkristallen und feinpulvriger Substanz mit Wasser aufrührt. Die trübe Flüssigkeit wird vom Bodensatz abgossen und scheidet beim Stehen die Zinkverbindung als amorphes, (grünlich-) dunkelgraues Pulver ab, welches sich leicht in Königswasser löst. Die analoge Magnesiumverbindung $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, ein krystallinisches graues Pulver, wird bei Rothgluth aus Magnesium und Natriumtrimolybdat erhalten. Gabriel.

Neue Gasbürette von B. Franke (*Journ. prakt. Chem.* 85, 259—262). Die neue Gasbürette, welche sich durch Einfachheit der Construction und leichte Handhabung auszeichnet, wird von der Firma Greiner & Friedrichs in Stützerbach geliefert. Schotten.

Organische Chemie.

Neue Synthesen in der Fettreihe mittelst Aluminiumchlorids von Alphonse Combes (*Compt. rend.* 104, 855—858). Die aus Aluminiumchlorid und Acetylchlorid erhaltliche Verbindung $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_2$ (vergl. diese Berichte XX, Ref. 12) giebt, wenn man sie allmählich in gekühlten Alkohol einträgt und die nach vollendeter Reaction entstandene Flüssigkeit in Wasser giesst, ein röthliches Oel, aus welchem durch Rectification folgende Körper erhalten wurden: 1. Essigäther. 2. Acetessigäther. 3. Ein bei $120-125^\circ$ in vacuo siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$, welches der Dampfdichte zufolge (gefunden 5.9, berechnet 6.95) als Acetylacetessigäther $CH_3CO \cdot CH_2CO \cdot CH_2CO_2C_2H_5$ aufgefasst wird. 4. Eine Verbindung $(C_8H_{11}O_4)_6Al_2$, welche rothe Prismen darstellt, bei $129-130^\circ$ schmilzt, sich nicht in Wasser, leicht in warmem Alkohol, Petroläther und Benzol löst, in der Kälte von Schwefel- und Salpetersäure nicht angegriffen wird und in alkoholischer Lösung durch Alkali in Thonerde und ein krystallinisches Product zerfällt. — In ganz analoger Weise wie aus dem Acetylchlorid hat Verfasser aus Butyrylchlorid eine Aluminiumchloridverbindung gewonnen; letztere gab mit Wasser zersetzt eine zähe Masse, aus welcher das Anhydrid einer Dibutyrylbuttersäure $C_{12}H_{18}O_3$ (Siedepunkt 216° bei 14 mm Druck, Schmelzpunkt 107° , Kalisalz $C_{12}H_{19}O_4K$) isolirt werden konnte. Gabriel.

Untersuchungen über die Benutzung des Drehungsvermögens zum Studium gewisser in Weinsäurelösungen entstehenden Verbindungen von D. Gernez (*Compt. rend.* 104, 783—785). Biot (1837) hat gefunden, dass die Borsäure, obwohl selber inactiv, das Drehungsvermögen der Rechtsweinsäure bis auf das Vierfache zu steigern vermag, und ähnliche Beobachtungen hat Pasteur gemacht. Biot nimmt nun auf Grund seiner Untersuchungen von Lösungen verschiedener Zusammensetzung an, dass Molecularverbindungen in allmählich wechselnden Verhältnissen existiren. Verfasser hat die Frage der Existenz derartiger Verbindungen wieder aufgenommen und dabei zunächst festgestellt, dass eine grosse Zahl von Körpern z. B. Amide (Formamid, Acetamid, Harnstoff etc.), Säuren (Arsenig-, Arsen-, Antimon-, Molybdänsäure etc.) und Salze (Alkalimolybdate, -arsenate, -wolframate) ähnlich wie die Borsäure wirken; so wird z. B. die Drehkraft einer wässrigen Weinsäurelösung durch Ammoniummolybdat 50 mal so gross. Die vom Verfasser mitgetheilten Zahlenwerthe, welche bei Versuchen über den Einfluss wechselnder Mengen von Natriummolybdat auf das Drehungsvermögen einer wässrigen Wein-

säurelösung erhalten wurden, lassen Folgendes schliessen: Sind beide Substanzen in äquivalentem Verhältniss zugegen, so beträgt die Drehkraft das 37.57fache der Weinsäure; die entstandene Verbindung würde $2C_4H_6O_6 \cdot Na_2MoO_4$ sein; ein weiterer Zusatz von Molybdat beeinflusst das Drehungsvermögen kaum oder unbedeutend. Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und ätherischen Oele von O. Wallach (4. Abhdlg. *Ann.* 238, 78—89; 3. Abhdlg. vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 617). Zur Reindarstellung eines Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$ wird der bei 250—270° siedende Haupttheil des Cubebenöls in die bei 117—118° schmelzende Salzsäureverbindung $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ verwandelt, und aus letzterer durch Erwärmen mit Anilin der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ vom Siedepunkt 274—275° abgeschieden (während Oglialoro, der das Chlorhydrat mit Wasser zersetzte, den Siedepunkt zu 264—265° angiebt; *diese Berichte* VIII, 1357). Das nämliche Sesquiterpen kann man auch aus den bei 270 bis 280° siedenden Antheilen des Patschouly- und des Galbanumöls, jedoch weit billiger aus dem Sadebaumöl (*Oleum Sabinæ*) und besonders aus dem Radiöl (*Oleum Cadinum*, Destillationsproduct des Holzes von Juniperusarten) isoliren. Zur Reinigung des aus Rohöl erhaltenen Chlorhydrates $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ wird es mit Alkohol abgewaschen und aus Essigäther (eventuell nach Zusatz von Alkohol) in Krystallen gewonnen, welche rhombisch-hemiëdrisch sind ($a : b : c = 0.61379 : 1 : 0.41432$; 120, 100, 010, 102, 122). Aus dem Chlorhydrat kann man ebenso wie durch Anilin (s. oben) auch durch halbstündiges Kochen mit Eisessig und Natriumacetat das Sesquiterpen abscheiden; letzteres siedet bei 274—275°, hat die Dichte 0.921 bei 16°, ist in Alkohol und Eisessig schwer, in Aether leicht löslich, und hat grosse Neigung zu verharzen; mit dem mehrfachen Volumen Eisessig und dann mit rauchender Salzsäure vermischt und durchgeschüttelt geht es in das Chlorhydrat über; in analoger Weise kann man es überführen in das Bromhydrat, $C_{15}H_{24} \cdot 2HBr$, (weisse Nadeln, über 120° erweichend, bei 124—125° völlig geschmolzen, in Alkohol schwerer löslich als das Chlorhydrat) und in das Jodhydrat, $C_{15}H_{24} \cdot 2HI$, welches aus Petroläther in wolligen Nadeln anschiesst und bei 105 bis 106° unter Zersetzung schmilzt. — Das Sesquiterpen liefert bei der Oxydation mit Chromsäure viel niedere, mit Wasserdampf flüchtige Fettsäuren, löst sich in rauchender Salpetersäure unter lebhafter Reaction und giebt in Chloroform- (noch besser Eisessig-)lösung mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure geschüttelt eine grüne, dann blaue, beim Erwärmen rothe Färbung: diese Farbreactionen zeigen sich bei frisch destillirtem Material nur schwach, während für das Eintreten derselben eine fortschreitende Verharzung der Producte günstig ist. Versuche, das Sesquiterpen durch Polymerisation aus

Pinen $C_{10}H_{16}$ oder Isopren C_5H_8 zu gewinnen, schlugen fehl. — Isopren polymerisirt sich am Lichte zu einer mit Alkohol abscheidbaren, zähen, kautschuckartigen Masse. Durch Zusatz von Brom zu einer alkoholischen Lösung von Isopren entsteht ein Additionsproduct, welches man mit Wasser ausfällt und durch Abblasen mit Wasserdampf als eine schwere, farblose Flüssigkeit gewinnt: selbige geht, mit concentrirtem Ammoniak stehen gelassen, sehr bald in eine weisse, amorphe, in allen Lösungsmitteln fast unlösliche Masse über.

Gabriel.

Zur Kenntniss der ätherischen Oele von Ev. Weber (*Ann.* 238, 89—108). Die Arbeit ist auf Wallach's Veranlassung unternommen, um die Kenntnisse von den Terpenen zu erweitern. Rosmarinöl. Aus der zwischen 176 — 182° siedenden Fraction des Rosmarinöls hat Verfasser nach der von Wallach und Brass (*diese Berichte* XVIII, Ref. 531) angegebenen Vorschrift Cineol $C_{10}H_{18}O$ isolirt; drei andere Bestandtheile: ein Terpen, gewöhnlicher Laurincencampher und Borneol sind bereits von früheren Forschern (Lallemand, Gladstone 1862, Montgolfier 1876, Bruylants 1878) im Rosmarinöl aufgefunden worden.

Ceylon-Cardamomenöl. Durch wiederholte Destillation liefert das Oel folgende Hauptfractionen: I. 170 — 178° , II. 178 — 182° , III. 182 bis 190° , IV. 205 — 220° . Im wässrigen Vorlauf ist wesentlich Essigsäure und Ameisensäure enthalten. In den Fractionen werden folgende Körper nachgewiesen: 1) ein Terpen $C_{10}H_{16}$, dessen Siedepunkt (170 — 178°) dem des Limonens oder auch des Dipentens nahe liegt, jedoch ein Chlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ vom Schmelzpunkt 52° (statt 50°) liefert; 2) Terpinen, $C_{10}H_{16}$, welches an seiner Fähigkeit erkannt wurde, mit Salpetersäure eine Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3$ (aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 155°) einzugehen; 3) eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (Siedepunkt 205 — 220°), welche mit Terpeneol (Wallach, *diese Berichte* XVIII, Ref. 618) wahrscheinlich identisch ist, jedenfalls ihm sehr nahe steht. Der verharzte Destillationsrückstand enthält geringe Mengen einer noch nicht erkannten krystallinischen Verbindung vom Schmelzpunkt 60 — 61° .

Gabriel.

Ueber stickstoffhaltige Derivate des Terebenthens von C. Tanret (*Compt. rend.* 102, 791—794). Ein Gemisch von Alkohol, Salpetersäure und Terpentin-Oel liefert bekanntlich nach gewisser Zeit Terpin und flüssige Terpinhydrate. Verfasser hat die bei dieser Operation entfallenden Mutterlaugen neutralisirt und dann durch Wasserdampf ausser unverändertem Oel und den entstandenen Hydraten einen flüssigen Körper übergetrieben, welcher sich in den letzten Destillaten anhäuft, und seinem Verhalten nach ein Salpétrigäther zu sein scheint, da er mit alkoholischem Kali Kaliumnitrit liefert; er wird wenig

über 100° sauer, und zersetzt sich lebhaft gegen 155° unter Entwicklung von Stickstoff, Stickoxyd und Wasserdampf. Der flüssige Rückstand des Reactionsproductes wird mit verdünntem Natron geschüttelt, die Lauge mit Schwefelsäure angesäuert, mit Chloroform extrahirt, das Extract verdunstet und dem Rückstand durch kochendes Wasser eine krystallinische Substanz entzogen, welche man durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Die gleichen Krystalle können auch direct aus der Mutterlauge auf dem nämlichen Wege gewonnen werden; sie enthalten 2 Isomere $C_{10}H_{17}NO_2$, welche sich durch Aether trennen lassen: die in Aether schwerlösliche, α -Verbindung krystallisirt in flachen, trüben Prismen mit rhombischer Grundfläche, schmilzt bei 210°, siedet unter partiellem Zerfall bei 283°, löst sich in 20 (68) Theilen Wasser von 100° (13°) in 6 Theilen Alkohol, 30 Theilen Aether, leicht in Chloroform und dreht rechts $[\alpha]_D = +69$; die β -Verbindung (Gemisch?) schmilzt zwischen 100–114°, siedet bei 274°, löst sich in 2.5 Theilen Alkohol, in 17 (42) Theilen Wasser von 100° (13°), und in 7 Theilen Aether und dreht rechts $[\alpha]_D = +18.4$. Beide Verbindungen riechen in der Wärme kampferartig; sie geben mit Eisenoxysalzen Violett-färbung, wobei sich ein Körper $(C_{10}H_{17}NO_2)_6 \cdot Fe_2O_3$ bildet, den man als amorphe Masse gewinnen kann, wenn man zur Lösung Eisenchlorid fügt, mit Kochsalz sättigt und mit Chloroform extrahirt. — Das Kalksalz der α -Verbindung $(C_{10}H_{16}CaNO_2)_2 \cdot 3H_2O$ scheidet sich allmählich in schwerlöslichen, feinen Krystallen aus, wenn man eine gesättigte Lösung mit überschüssigem Kalksaccharat versetzt. Gabriel.

Darstellung von Aconitsäure von W. Hentschel (*Journ. prakt. Chem.* 35, 205–206). 100 g kryst. Citronensäure mit 50 g Wasser und 100 g reiner Schwefelsäure 4 bis 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht geben beim Erkalten einen festen Kuchen reiner Aconitsäurekrystalle. Dieselben werden mit rauchender Salzsäure, in welcher die Aconitsäure schwer löslich ist, angerührt, auf ein Asbestfilter gebracht und bis zur Entfernung aller Schwefelsäure ausgewaschen. Es bleiben dann glänzende, blendend weisse, vierseitige Krystallplatten zurück, welche nach dem Trocknen bei etwa 186° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt 35–45 g. Ein reichliches Drittel der gebildeten Aconitsäure bleibt in der schwefelsauren Lösung. Während der Operation entweicht Aceton und ein aus 2 Volumen Kohlensäure und 1 Volumen Kohlenoxyd bestehendes Gasgemenge (vergl. auch v. Pechmann, *diese Berichte* XVII, 2542). Schotten.

Zur Kenntniss der Einwirkung des Fünffach-Calorphosphors auf Acetanilid von A. Michaël (*Journ. prakt. Chem.* 35, 207–207). Lässt man auf 1 Molekül Acetanilid mehrere Moleküle Phosphorpentachlorid einwirken, so entstehen je nach der Art der Einwirkung

in der Kälte oder in der Wärme krystallisirte Chlor- und stickstoffhaltige Körper, deren Untersuchung sich der Verfasser vorbehält.

Schotten.

Ueber Alloisomerie in der Crotonsäurereihe von A. Michael und G. M. Browne (*Journ. prakt. Chemie* 35, 257—259). Vor einiger Zeit (*diese Berichte* XIX, 1378) haben die Verfasser gezeigt, dass die früher als β -Bromzimmtsäure aufgefasste Verbindung von der wahren β -Bromzimmtsäure, welche durch Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropionsäure entsteht, verschieden ist und daher als ein α -Derivat einer der Zimmtsäure isomeren Verbindung aufzufassen sei. In gleicher Weise ist die bisherige β -Bromcrotonsäure nicht identisch mit der durch Addition von Bromwasserstoff zu Tetrolsäure entstehenden β -Bromcrotonsäure und daher als α -Allobromcrotonsäure aufzufassen. Die Verfasser hoffen, auch noch die β -Allobromcrotonsäure und ferner die vier isomeren Chlorcrotonsäuren darstellen zu können.

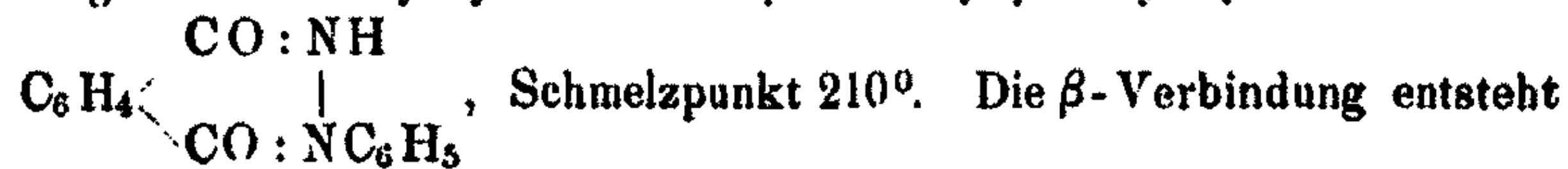
Schotten.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Amidobenzamid von A. Weddigge und H. Finger [vorläufige Mittheilung] (*Journ. prakt. Chem.* 35, 262—264). Nach der Gleichung $C_7H_8N_2O + NO_2H = C_7H_7N_3O + 2H_2O$ entsteht eine Azimidoverbindung, deren Imidwasserstoff durch Metalle und Alkoholradicale ersetzbar ist. Sie krystallisirt aus Benzol in Blättchen, Schmelzpunkt 213° ; ist leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren. Das Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, das Silbersalz aus wässriger Lösung in Nadeln. Der Methyläther, Schmelzpunkt 123° , entsteht sowohl aus dem Natriumsalz und Jodmethyl, als auch aus *o*-Amidobenzmethylamid und salpetriger Säure.

Schotten.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride zweibasischer Säuren, insbesondere Phtalsäureanhydrid von B. Hütte (*Journ. pr. Chem.* 35, 265—299). Lässt man gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid in Benzollösung mehrere Stunden oder in alkoholischer Lösung eine viertel Stunde am Rückflusskühler kochen, so entsteht die Anilidophthalaminsäure (*diese Berichte* XIX, 1401). Diese verliert beim Erhitzen auf 160 — 170° 1 Molekül Wasser und wird α -Phtalylphenylhydrazin oder Anilidophthalamid $C_6H_4(CO)_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (*diese Berichte* XIX, 69. Ref.) Das selbe lässt sich am einfachsten darstellen durch mehrstündiges Kochen einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Hydrazin und Anhydrid am Rückflusskühler. Für die angegebene Constitution spricht namentlich der Umstand, dass beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Diphenylhydrazin α -Phtalylidiphenylhydrazin $C_6H_4(CO)_2N \cdot N(C_6H_5)_2$, Schmelzpunkt 155° , entsteht, selbst wenn man einen Ueberschuss des Hydrazins anwendet. Lässt man 2 Moleküle Phenylhydra-

zin auf 1 Molekül Phtalsäureanhydrid bei 150° einwirken, so entsteht durch Addition Dianilidophtalyldiamid, $C_6H_4(CO)_2(NH)_2(NH)_2$ (C_6H_5)₂, Schmelzpunkt 191°. Dieses geht bei längerem Erhitzen auf etwa 160°, am besten im zugeschmolzenen Rohr, unter Abspaltung von Phenylhydrazin in β -Phtalylphenylhydrazin über



ferner aus dem Product der Vereinigung von α -Phtalylphenylhydrazin und Ammoniak, welches bei 160—170° ein Molekül Ammoniak verlierend, nicht wieder in die α -Verbindung übergeht. Die β -Verbindung entsteht drittens aus Benzoylphenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid bei 240—250° unter Abspaltung von Benzoesäure. Bei etwa 180° entsteht als Zwischenproduct die Phtalylphenylbenzoylhydrazinsäure, Schmelzpunkt 172°. — Derivate des α -Phtalylphenylhydrazins: α -Phtalylbenzoylphenylhydrazin, Schmelzpunkt 193°; α -Phtalylnitrosophenylhydrazin, Schmelzpunkt 153—154°; α -Phtalylnitrophenylhydrazin, Schmelzpunkt 148°, mit der Nitrogruppe am Stickstoff (!), durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung dargestellt, die etwas Wasser enthält. Bei Ausschluss von Wasser entsteht die Nitrosoverbindung. α -Phtalyl-dinitrophenylhydrazin, Schmelzpunkt 182°, entsteht, wenn die salpetrige Säure in heisse essigsäure Lösung von α -Phtalylphenylhydrazin eingeleitet wird. Phtalylphenylhydrazidamid oder Anilidophtalyldiamin, Schmelzpunkt 146°, bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen von α -Phtalylhydrazin mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 70—80°. Derivate des β -Phtalylphenylhydrazins: Silbersalz, weiss, amorph, unlöslich in Ammoniak; Aethyl-derivat, mit Hilfe von alkoholischer Kalilauge und Jodäthyl dargestellt, schmilzt bei 105—106°. Benzoylderivat, Schmelzpunkt 122°. — Beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Phenylhydrazin auf etwa 160° entsteht immer α -Succinylphenylhydrazin $C_2H_4(CO)_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$, gleichgültig, ob man 1 oder 2 Moleküle Phenylhydrazin einwirken lässt. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen, Schmelzpunkt 155°, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, warmem Alkohol und kochendem Wasser, schwerer in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin. Die Nitrosoverbindung, in alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure dargestellt, schmilzt bei 83 bis 84°. Aus Maleinsäureanhydrid konnte ebenfalls nur α -Maleinphenylhydrazin, Schmelzpunkt 258—259°, erhalten werden.

Schotten.

Ueber Methylderivate der Naphtochinoline und über Naphtoacridin von J. H. Reed (*Journ. pr. Chem.* 85, 298—322). Wenn das durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Paraldehyd und Ace-

ton resultirende Condensationsproduct (vergl. Beyer, *diese Berichte*, XIX, 344, R.) auf salzsaures β -Naphthylamin wirkt, so entsteht das bei 126—127° schmelzende, oberhalb 300° zum Theil unzersetzt destillirende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Dimethyl- β -Naphtochinolin, $C_{15}H_{13}N$. Das Pikrat ist etwa löslich auch in heissem Alkohol und eignet sich zur Reindarstellung der Base; das Dichromat ist etwa löslich in kaltem und kochendem Wasser; ebenso das Bisulfat und das Platindoppelsalz; das Nitrat ist leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol. Das Jodmethylat krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. Wird die Base in Chloroformlösung mit Brom behandelt, so resultirt das aus heissem Chloroform umkrystallisirbare Salz $(C_{15}H_{13}N \cdot Br_2)_2HBr$, welches beim Kochen mit verdünntem Alkohol in bromwasserstoffsäures Dimethylnaphtochinolin übergeht. Beim Auflösen der Base in 5 Theilen Nordhäuser Schwefelsäure bildet sich die in Wasser fast unlösliche, mit $1\frac{1}{2}$ aq in Nadeln krystallisirende Dimethyl- β -Naphtochinolinmonosulfosäure; wird auf 150—160° erhitzt, so entsteht die in Wasser, Alkohol und Aether leicht, weniger leicht in verdünnter Schwefelsäure lösliche, mit $4\frac{1}{2}$ aq in Nadeln krystallisirende Disulfosäure. Deren Kupfersalz krystallisirt mit 5, das Bariumsalz mit 7 Molekülen Wasser. Schmelzendes Kali verwandelt die Disulfosäure in die krystallisirende Oxymonosulfosäure. Permanganat oxydirt die Base, wie es scheint, zu β -Dimethylphenylpyridindicarbonsäure. — Dimethylnaphtochinolin $C_{15}H_{13}N$, in derselben Weise, aber nicht mit gleich guter Ausbente darstellbar, ist leicht löslich in Aether und warmem Petroleumäther, fast unlöslich in 90 pCt. Alkohol; es schmilzt bei 43—44°. Es wird mit Hilfe des aus heissem Alkohol gut krystallisirenden Pikrats gereinigt. — Bei der Einwirkung von β -Naphthylamin auf das Condensationsproduct von Methylal und Aceton entstehen neben Methyl- β -Naphtochinolin $C_{14}H_{11}N$, Schmelzpunkt 112°, in ziemlich beträchtlicher Menge γ -Methyl- β -Amidonaphthylhydronaphtochinolin $C_{24}H_{20}N_2$ und das β -Naphtoacridin $C_{21}H_{13}N$. Zur Herstellung des letzteren ist die Anwesenheit des Acetons nicht erforderlich. β -Naphtoacridin krystallisirt aus Aceton in gelben Nadeln, Schmelzpunkt 216°. Die alkoholische Lösung fluorescirt schön dunkelblau. Das Pikrat der Base $C_{24}H_{20}N_2$. Diese selbst krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton in farblosen Prismen, Schmelzpunkt 202—203°. In Chloroformlösung addirt sie 2 Moleküle Jodäthyl unter Bildung einer krystallisirten Verbindung. Mit salpetriger Säure behandelt addirt sie N_2O_2 . Die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung schmilzt bei 238° unter Zersetzung.

Schotten.

Studien über die Santoninfabrikation von A. Busch (*Journ. prakt. Chem.* 35, 322—341). Die Arbeit referirt, ohne wesentlich Neues mitzuthellen, über das bei der Herstellung des Rohsantonins aus *Artemisia Cina* (identisch mit *Art. maritima*) und dessen Raffination eingehaltene Verfahren. Der Wurmsamen wird mit Kalkhydrat angerührt, der santoninsaurer Kalk mit warmem Spiritus extrahirt, das von Alkohol befreite Filtrat mit Salzsäure zerlegt. Das hierbei ausfallende Rohsantonin mit einem Gehalt von 80—90 pCt. *Santoninum purum* wird durch Kochen der weingeistigen Lösung mit Thierkohle oder durch Ausfällen des Harzes aus weingeistiger Lösung mit Bleiessig gereinigt. In der Fabrik in Tschinkent in Russland werden 1.8—2 pCt. *Santoninum purum* aus dem Wurmsamen gewonnen.

Schotten.

Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren von A. Michael (*Journ. prakt. Chem.* 35, 349—356). Ausser den [*diese Berichte* XX, Ref. 140] discutirten Constitutionsformeln der Trimethylencarbonensäure ist eine dritte $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ möglich, zu deren Aufstellung der Verfasser das Verhalten der oben genannten Verbindungen geführt hat. Lässt man Zimmtsäureäthyläther mit Natriummalonsäureäther in Gegenwart von absolutem Alkohol mehrere Tage stehen, oder erhitzt man das Gemisch im Rohr einige Stunden im Wasserbad, giesst dann in Wasser, extrahirt mit Aether und destillirt das extrahirte Oel im luftverdünnten Raum, so geht bei 15 mm Druck und 213—215° die Verbindung beider Aether, nur mit Ersatz von Natrium durch Wasserstoff, über. Beim Verseifen dieses Aethers spaltet sich Kohlensäure ab und es resultirt Phenylglutarsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Essigester, sie schmilzt bei 138°. Mit der Untersuchung des Verhaltens von Natriumacetessigäther zu Zimmtsäureäther und den Aethern ungesättigter Fettsäuren ist der Verfasser noch beschäftigt.

Schotten.

Die Reduction von α - und Allo- α -bromzimmtsäure zu Zimmtsäure von A. Michael (*Journ. prakt. Chem.* 35, 357—358). Die Reduction erfolgt in Eisessiglösung durch Zinkstaub unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Platinechloridlösung; sie geht auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Zink und Säure nie über die Bildung von Zimmtsäure hinaus. Obwohl die erhaltenen Zimmtsäuren kleine Verschiedenheiten zeigen, kann der Verfasser nicht bestimmt behaupten, dass nicht dieselbe Zimmtsäure, sondern zwei Isomere vorliegen.

Schotten.

Ueber aromatische Hydroxylamine von A. Michael und G. M. Browne (*Journ. prakt. Chem.* 35, 358—359). Wird eine alkoholische Lösung von Pikrylchlorid mit einer wässrigen Lösung der

molecularen Menge oder auch eines Ueberschusses von Hydroxylamin versetzt, so scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Krystalle von Dipikrylhydroxylamin, $(C_6H_2[NO_2]_3)_2N.OH$, aus. Aus Alkohol unkrystallisirt, schmilzt dasselbe bei 169.5° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Pikrinsäureäthyläther mit einer concentrirten wässrigen Lösung der äquivalenten Menge Hydroxylamin, neutralisirt nach eintägigem Stehen und verdunstet an der Luft, so erhält man gelbe, glänzende Nadeln von Pikrylhydroxylamin, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.OH$; leicht löslich in Alkohol, Aether und in Essigsäure; Schmelzpunkt $99-100^\circ$. Die wässrige Lösung wird selbst durch eine Spur Ammoniak braun gefärbt.

Schotten.

Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die zweiwerthigen aromatischen Alkohole von Ed. Hjelt (*Finska Vetensk.-Soc. Förhandl.* B. XXIX). Phtalalkohol geht, mit 20 Theilen eines Gemisches von 2 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, in ein Anhydrid von nahezu der Zusammensetzung C_8H_6O über. Dasselbe bildet ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches gelbes Pulver. Erwärmt man nicht über 70° , so ist die Wasserentziehung weniger vollständig, ähnlich, wie man es bei dem Uebergang von Salicylalkohol in Saliretin beobachtet hat. Meta- und Paraxylylenglycol verhalten sich dem isomeren Phtalalkohol ganz ähnlich.

Schotten

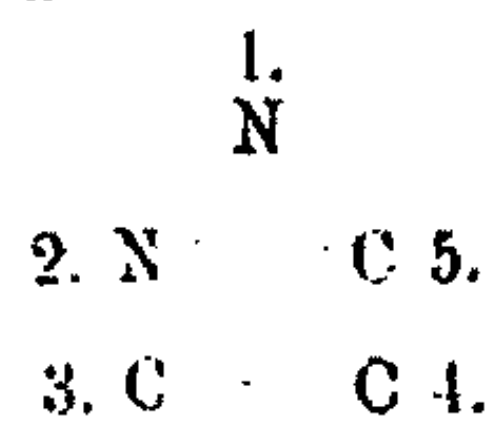
Synthetische Versuche mit dem Acetessigester von Ludwig Knorr (*Ann.* 288, 137-219. — II. Mittheilung; vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 55). III. Mittheilung: Ueberführung des Acetessigesters in Pyrazolderivate. Verfasser hat gemeinsam mit Blank und Jüdicke bereits in *diesen Berichten* (XVIII, 311, 931, 2256) eine Reihe von Derivaten des Pyrazols beschrieben. Er hält es für wahrscheinlich, dass die meisten β -Diketone der Formel $R'.CO.CHR''.COR'''$ mit primären aromatischen Hydrazinen Pyrazolderivate geben, und dass die meisten ungesättigten Ketone und Aldehyde der Formeln $R'.CO.CR'' : CHR'''$ resp. $HCO.CR' : CHR''$ befähigt sind, mit primären aromatischen Hydrazinen zu sauerstofffreien Pyrazolderivaten zusammenzutreten (vergl. auch E. Fischer und Bülow, *diese Berichte* XVIII, 2135), während sauerstoffhaltige Pyrazolbasen entstehen, wenn die den ungesättigten Ketonen und Aldehyden entsprechenden ungesättigten Säuren, resp. statt der β -Diketone die β -Ketonsäuren auf primäre, aromatische Hydrazine einwirken. Eine β -Ketonsäure ist nun z. B. die Acetessigsäure, und in der That hat Verfasser die aus dem Acetessigester und Phenylhydrazin erhältlichen Producte, welche er früher (*diese Berichte* XVI, 2567, XVII, 546, 2032, 2050) als Chinizinderivate auffasste, nunmehr als Pyrazolderivate erkannt und beschreibt

sie eingehend in vorliegender Abhandlung, unter Anwendung der neuen Bezeichnungsweise¹⁾. (Die älteren Bezeichnungen werden im Referat in Cursiv-Schrift beigelegt.)

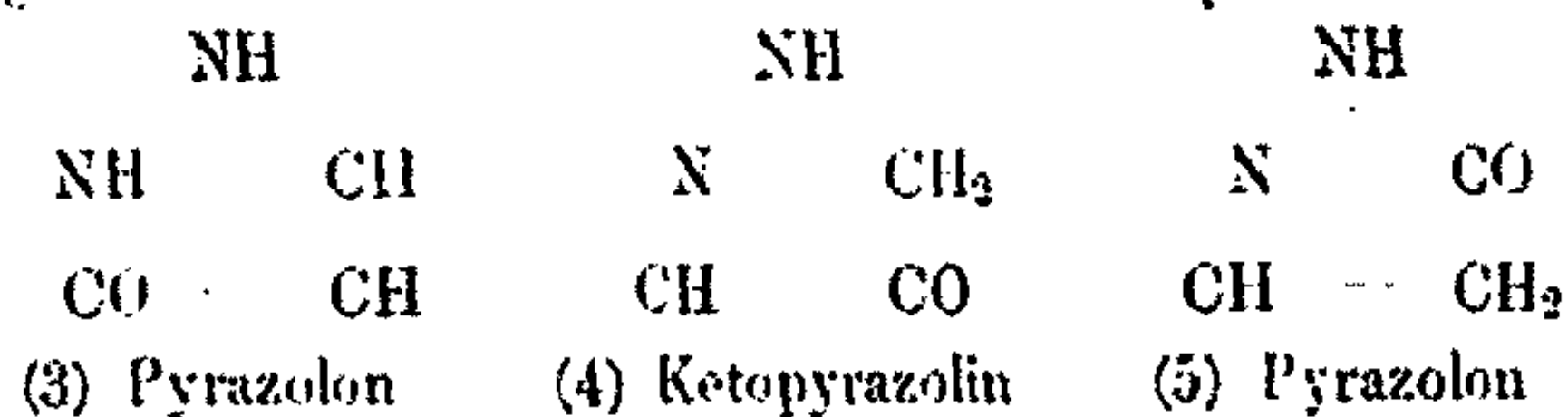
(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon [*Oxymethylchinizin*] $C_{10}H_{10}N_2O$ aus Acetessigester und Phenylhydrazin; schmilzt bei 127° , siedet bei 287° (265 mm Druck); die Verbindung büsst ihren sauren Charakter ein, wenn die beiden Wasserstoffatome des CH_2 substituiert werden. Salze: $C_{10}H_{11}N_2O \cdot Cl + aq$; $(C_{10}H_{11}N_2O)_2PtCl_6 + 4aq$; $(C_{10}H_9N_2O)_2Co$; $(C_{10}H_{10}N_2O)_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$; $C_{10}H_9N_2OAg$. Der Sauerstoff im Phenylmethylpyrazolon ist durch seine Indifferenz charakterisirt; er lässt sich nur durch Zinkstaubdestillation eliminiren, wobei ausser Anilin, Benzol, Ammoniak, C_2H_3N (Cyanmethyl?) etc. als Hauptproduct eine schwache Base $C_{10}H_{10}N_2$ auftritt, welche ihrem Verhalten²⁾ zufolge als Pyrazolbase, nämlich (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol anzusprechen ist; sie siedet bei ca. 230° unter 42 mm Druck und erstarrt allmählich krystallinisch; ihre Salze werden durch Wasser zerlegt. »Durch die Bildung einer solchen Base ist die Abstammung des Phenylmethylpyrazolons vom Pyrazolkern überaus wahrscheinlich gemacht.«

Das Silbersalz des Phenylmethylpyrazolons $C_{10}H_9N_2OAg$ (siehe oben) giebt mit Jod Bis-Phenylmethylpyrazolon (Di-Methyl-

¹⁾ Die Stellung der substituierenden Gruppen am Pyrazolkern wird durch Zahlen nach Maassgabe des folgenden Schemas bezeichnet:



Bei den vom Phenylhydrazin sich ableitenden Pyrazolderivaten erhält das mit Phenyl verbundene Stickstoffatom die Bezeichnung 1. Die Dihydropyrazole $C_3H_6N_2$ werden Pyrazolino, das Tetrahydropyrazol $C_4H_8N_2$ wird Pyrazin genannt. Die Formen:



werden genannt.

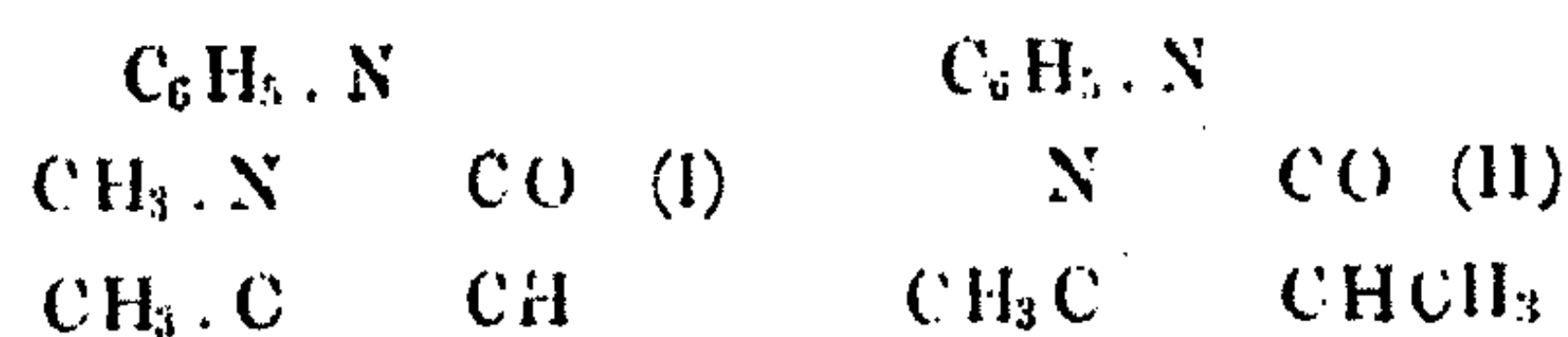
²⁾ Zur Erkennung geringer Mengen sauerstofffreier Pyrazolbasen dient die folgende »Pyrazolreaction«. Ein Tropfen der Base wird im Reagirglas in wenig Alkohol gelöst und in die siedende Lösung ein Stück Natrium geworfen. Nach Auflösung des Metalls (Ueberführung in Pyrazolinbasen) verdünnt man mit Wasser, säuert an und fügt einen Tropfen Kaliumbichromatlösung zu. War die Substanz eine Pyrazolbase, so nimmt die Flüssigkeit eine fuchsinothe Farbe an.

oxychinizin) ($C_{10}H_9N_2O$)₂. — (1)-Phenyl-(3,4)-dimethyl-(5)-pyrazolon [*Py-1,2-Dimethyl-3-Oxychinizin*] aus Methylacetessigester; schmilzt bei 117—120°. — Ueber (1)-Phenyl-(3)-Methyl-(4)-äthyl-(5)-pyrazolon, sowie (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(4)-essigsäureester und Derivate (vergl. *diese Berichte* XVII, 2051) unter *Py-1-Methyl-2-Aethyl-3-Oxychinizin* und *Methyloxychinizinessigsäureester*. — Durch Methylierung von Phenylmethylpyrazolon in alkalischer Lösung, sowie durch Einwirkung von Dimethylacetessigester auf Phenylhydrazin entsteht (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dimethylpyrazolon $C_{12}H_{14}N_2O$ vom Schmelzpunkt 55—56° und Siedepunkt 300—303° unter 745 mm Druck; es bildet quadratische Krystalle, ist leicht in den üblichen Lösungsmitteln, nicht in Alkalien und verdünnten Säuren löslich und mit Wasserdampf flüchtig (Unterschied vom Methylantipyrin, siehe unten). Pyrazolblau (siehe unter *Dichinizinblau*, *diese Berichte* XVII, 2047). — Bis-(1)-Phenyl-(3,4)-dimethyl-(5)-pyrazolon ($C_{22}H_{22}N_4O_2$), lange Prismen vom Schmelzpunkt 164°, entsteht durch Oxydation des Phenylmethylpyrazolons mit salpetriger Säure in saurer Lösung; das analog erhältliche Bis-(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-äthyl-(5)-pyrazolon schmilzt bei 160°. (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-brom-(5)-pyrazolon resp. -(4)-dibrom-(5)-pyrazolon schmelzen bei 128—130° resp. 80°, und werden durch Zusatz von Brom zu Phenylmethylpyrazolon in Eisessig gewonnen, während die entsprechende Dichlorverbindung vom Schmelzpunkt 61° am bequemsten mittelst Phosphorpentachlorids erhalten wird; alle 3 Halogenverbindungen gehen durch Reduktionsmittel in Phenylmethylpyrazolon zurück.

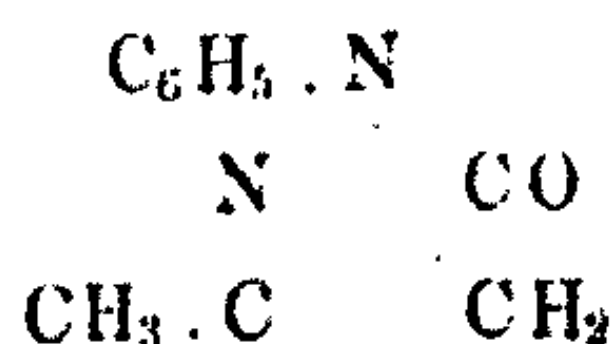
Aldehyde und Ketone treten mit Phenylmethylpyrazolon unter Abgabe eines Moleküls Wasser zusammen und zwar wurden erhalten 1) mit Benzaldehyd bei 140: (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon, $C_{17}H_{14}N_2O$ in tieforangerothern Prismen vom Schmelzpunkt 106—107°; 2) mit Zimtaldehyd bei ca. 140° (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-styrilen-(5)-pyrazolon, $C_{19}H_{16}N_2O$, in violettrothen, bei 159° schmelzenden Nadeln; 3) mit Aceton (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-isopropyl-(5)-pyrazolon, $C_{13}H_{14}N_2O$, in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 170° und 4-Isopropyl-bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon, $C_{23}H_{24}N_4O_2$, in farblosen Rauten vom Schmelzpunkt 138°. — Acetessigester und Phenylmethylpyrazolon geben bei 140° in analoger Weise unter Austritt von Wasser und Alkohol eine Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O_2$, welche farblose, bei 145° schmelzende Nadeln darstellt. Ferner erhält man aus dem Phenylmethylpyrazolon 1) durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon-(4)-azobenzol, $C_{16}H_{14}N_4O$, in orangerothern Nadeln vom Schmelzpunkt 155°, welche mit concentrirter Salpetersäure ein hellgelbes. bei

275° (unscharf) schmelzendes Nitroderivat liefern; 2) durch Kochen einer alkalischen Lösung mit Chloroform orangefarbene bei 180° schmelzende Nadeln einer Verbindung $C_{31}H_{28}O_3N_6$ (oder $C_{21}H_{18}O_2N_4?$); 3) mit salpetriger Säure (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-isonitroso-(5)-pyrazolon, $C_{10}H_9N_3O_2$, [*Isonitrosomethyloxychinin*: l. c. XVII, 2042], welches durch concentrirte Salpetersäure zu der entsprechenden Nitroverbindung, $C_{10}H_9N_3O_3$, oxydirt wird, die bei 127—130° schmelzende Prismen darstellt und — ebenso wie die Nitrosoverbindung — zu (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-amido-(5)-pyrazolon, reducirt werden kann: das Chlorhydrat dieser Base $C_{10}H_{11}N_3O.HCl$ bildet Nadelchen; die freie Base oxydirt sich an der Luft (oder in saurer Lösung durch Oxydationsmittel) zu Rubazonsäure, (s. u.) während sie in Eisessiglösung mit Benzaldehyd zusammengebracht, unter Wasseraustritt (1)-Phenyl-(3)-methylbenzyliden-(4)-amido-(5)-pyrazolon, $C_{17}H_{15}N_3O$, [glitzernde Blättchen vom Schmelzpunkt 186°] liefert. Die Rubazonsäure, $C_{20}H_{17}N_3O_2$, (s. oben) bildet sich auch beim Kochen des Pyrazolblaus mit Ammoniak, ferner bei Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf Phenylmethylnitrosopyrazolon; sie schießt aus Eisessig in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 181° an, löst sich in Alkali und Ammoniak mit tiefvioletter Farbe, welche beim Kochen in gelb unschlägt, indem wahrscheinlich durch Wasseraufnahme Phenylmethylnitrosopyrazolon und (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-keto-(5)-pyrazolon, $C_{10}H_8N_2O_2$, entstehen. Letztere Substanz verwandelt sich aber unter dem Einfluss des Alkalis unter Wasseraufnahme sofort in Phenylhydrazinacetyl-glyoxylsäure $C_{10}H_{10}N_2O_3$, welche nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, nach Verdunstung desselben als gelbe harzige Masse verbleibt; die Eisessiglösung des letzteren giebt mit Phenylhydrazinacetat versetzt gelbe, bei 212° schmelzende Nadelchen von Di-phenylhydrazinacetyl-glyoxylsäure, $CH_3.C(N_2HC_6H_5).C(N_2HC_6H_5).COOH$.

Phenylhydrazin-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-keto-(5)-pyrazolon, $C_{16}H_{14}N_4O$, entsteht beim Kochen äquivalenter Mengen Phenylhydrazin und Rubazonsäure in Eisessig nach der Gleichung $C_{20}H_{17}N_3O_2 + C_6H_5N_2 = C_{16}H_{14}N_4O + C_{10}H_{11}N_3O$; es bildet goldgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 155°. — 1-Phenyl-(2,3)-dimethyl-(5)-pyrazolon, (Antipyrin), [*Dimethyloxychinin*, vergl. l. c. XVII, 2037] lässt sich auch durch Condensation von Acetessigester mit symmetrischem Phenylmethylhydrazin bei 130—160° erhalten, eine Darstellungsweise, welche zwar keine gute Ausbeute giebt, aber für die Frage nach der Constitution des Antipyrins von Bedeutung ist. Mit dem Antipyrin (I) ist isomer das (1)-Phenyl-(3,4)-dimethyl-(5)-pyrazolon (II), welches aus Methylacetessigester und Phenylhydrazin (s. oben) entsteht:



Bei der üblichen Darstellung des Antipyrins durch Methylierung des Phenylmethylpyrazolons



findet mithin eine Umlagerung statt, insofern die Methylengruppe in die Methingruppe übergeht; dass in der That entgegen der älteren Annahme (Chinizinformel) im Antipyrin kein Methylen mehr sondern ein Methin enthalten ist, kann man aus folgendem schliessen: 1. Salpetrig- und Salpetrigsäure liefern Nitroso- und Nitroantipyrin (l. c. XVII, 20387) von basischem Charakter; 2. Benzaldehyd condensirt sich mit 2 Molekül Antipyrin (ebend. 2040); 3. Brom liefert ein Additionsproduct $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OBr}_2$, aus welchem $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OBr}$ entsteht; 4. zur Antipyrinbildung sind alle diejenigen Derivate des Phenylmethylpyrazolons befähigt, in welchen nur ein Methylenwasserstoff ersetzt ist wie z. B. im (1)-Phenyl-(3,4)-Dimethylpyrazolon. Schliesslich muss das Antipyrin als Derivat des Phenylmethylpyrazols (s. oben) den Pyrazolkern erhalten. Von den Abkömmlingen des Antipyrins sind zu erwähnen: Methylantipyrin (1-Phenyl-(2,3,4)-trimethylpyrazolon) aus 1-Phenyl-(3,4)-Dimethylpyrazolon, Methylalkohol und Jodalkyl bei 100—180° erhältlich, siedet bei 286° unter 153 mm Druck und schmilzt bei 82—83°; Bis-Antipyrin [*Di-Antipyrin*] vom Schmelzpunkt 245° entsteht aus Bis-phenylmethylpyrazolon durch Methylieren sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung und liefert die Salze $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{aq}$ und $(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ (Schmelzpunkt 232—236°); Antipyrindibromid aus einer Chloroformlösung des Antipyrins und Brom erhältlich, löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, nicht in Aether und Ligroin, schmilzt unscharf um 150° und zerfällt in Berührung mit kaltem Wasser sofort in Bromwasserstoff und Bromantipyrin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OBr}$, welches aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 117° anschießt, sich leicht in Alkohol, Chloroform und heissem Toluol, schwer in Wasser und Aether löst.

Verfasser giebt schliesslich eine genetische Zusammenstellung und eine Uebersicht über die Bildungsweisen der wichtigsten Derivate des Phenylmethylpyrazolons.

Gabriel.

Ueber Condensationsproducte von Aceton und Acetophenon mit Anilin und Ammoniak von P. Riehm (*Ann.* 238, 1—29).
I. Bei der Einwirkung von Aceton auf Anilin entsteht 1) unter

Austritt von Wasser und Sumpfgas α - γ -Dimethylchinolin und 2) unter Austritt von Wasser eine Base $C_6H_5NC(CH_3)_2$, wie der Verfasser gemeinsam mit Engler in *diesen Berichten* XVIII, 2245 und 3296 mitgetheilt hat. (Ueber analoge Versuche mit *m*-Xylidin, welche zu einem Tetramethylchinolin führten, vergl. Levin und Riehm, *diese Berichte* XIX, 1394.) II. Acetanilid und Acetophenon geben, mit Chlorzink auf 200° erhitzt, ebenfalls Sumpfgas und geringe Mengen einer bei 340° siedenden krystallisirten Base (vergl. loc. cit. XVIII, 2248). III. Aceton und Salmiak liefern durch 3–4tägige Digestion bei mindestens 265° Grubengas, und β -Collidin in sehr geringer Ausbeute. IV. Lässt man Aceton auf Harnstoff unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid oder besser Chlorzink bei 110 – 140° wirken, so entsteht, indem der Harnstoff seiner Hauptmenge nach zerfällt, vornehmlich β -Collidin und ausserdem eine bei 119° schmelzende, bei ca. 320° siedende Base, welche sich in den üblichen Lösungsmitteln löst, anscheinend monoklin krystallisirt und wahrscheinlich die Formel $C_{16}H_{17}N$ besitzt (wonach sie ein Pyridin sein könnte, welches 2 Methylgruppen und einen Mesitylenrest enthält). V. Ueber das bei Einwirkung von Acetophenon und Ammoniak entstehende Acetophenonin, $C_{23}H_{17}N$, (Triphenylpyridin) vom Schmelzpunkt 135° , vergl. Engler und Riehm, *diese Berichte* XIX, 40.

Gabriel.

Ueber die Bildung des Indigblau aus Orthonitrophenylpropionsäure mittelst Cyankalium von A. Michaël (*Journ. prakt. Chem.* 85, 254–256). Die Wirkungsweise des Cyankaliums bei der Bildung von Indigo während des Erhitzens von *o*-nitrophenylpropionsäurem Natron, Cyankali und etwas Glukose wird so aufgefasst, dass dasselbe Wasser in Wasserstoff und Hydroxyl oder Sauerstoff zu zerfallen veranlasst. Der Wasserstoff tritt dann mit dem Sauerstoff der Nitrogruppe aus, die Hydroxyle treten an die Kohlenstoffatome der Seitenkette u. s. w.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Azoverbindungen von J. V. Janovsky (*Monatsh. f. Chem.* 8, 49–63). Siehe die Mittheilungen des Verfassers in *diesen Berichten* XX, 357 und XIX, 2155.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Brom und Harnstoff von Alois Smolka (*Monatsh. f. Chem.* 8, 64–68). Verfasser konnte kein Bromsubstitutionsproduct des Harnstoffs aus Brom und Harnstoff darstellen, sondern erhielt, als er ein equimoleculares Gemisch in alkalischer Lösung verdunstete, wesentlich Bromammonium, während beim Erhitzen des Gemisches ohne Alkoholzusatz Cyanursäure und Bromammonium annähernd nach der Gleichung $6CON_2H_4 + Br_3 = 2(CNOH)_3 + 3NH_4Br + N_3 + 6HBr$ entstanden, und bei der Digestion des Ge-

misches im geschlossenen Rohr bei 90—100° sich Bromammonium, gasförmige Producte und etwas Cyamelid bildeten. Gabriel.

Zur Chemie des Egonins von W. Gintl und L. Storch (*Monatsh. f. Chem.* 8, 78—81. Egonin wurde mit 5 Theilen Jodmethyl und Methylalkohol 13 Stunden auf 100° erhitzt, das Reactionsproduct mit Chlorsilber und molecularem Silber erwärmt, aus der farblosen Flüssigkeit eine Salzmasse, und daraus ein Platinsalz hergestellt, welches erst auf Zusatz von Alkohol und Aether ausfällt und der Platinbestimmung nach einem Chlormethyladditionsproduct $(C_9H_5NO_3 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ entspricht. Verfasser halten es im Hinblick auf ihre Versuche über die Einwirkung von Salzsäure auf Egonin für wahrscheinlich, dass letzteres am Stickstoff eine Alkylgruppe enthält. (Vgl. Merck, *diese Berichte* XIX, 3002.) Bei der Destillation von Egonin mit Zinkstaub haben Verfasser u. A. Ammoniak erhalten (vgl. Skraup, *Monatsh.* VI, 556). Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss des Lactucerin von Georg Kassner (*Ann.* 288. 220—228). Bei der Untersuchung des Benzolextractes von deutschem Lactucarium ist Verfasser zu Resultaten gelangt, welche mit den von Hesse (*diese Berichte* IX, Ref. 701) erhaltenen nicht in allen Punkten übereinstimmen. Hesse nämlich hält das von ihm durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder selbst aus Eisessig gereinigte Lactucerin noch für unrein (C = 80—81.2, H = 10.8—11.4 pCt.), und zwar hauptsächlich deshalb, weil die Verbrennungsergebnisse eines aus seinen Spaltungsproducten (α -Lactuceryl und Essigsäure) reconstruirten Lactucerin auf die Formel $C_{18}H_{29}O \cdot C_2H_3O = C_{20}H_{32}O_2$ (C = 78.94, H = 10.52) deuten. Verfasser hält dagegen die früher angenommene Formel $C_{28}H_{44}O_2$ (C = 81.06, H = 10.67) für das Lactucerin aufrecht; letztere wird nämlich sowohl durch Lenoir's (*Ann.* 60, 83) als auch durch Hesse's (s. o.) sowie durch des Verfassers analytische Resultate gestützt, welche er bei der Untersuchung des mit Alkohol und Aether mehrfach gereinigten Lactucerin (Schmp. 210°) erhielt. Der Autor zeigt ferner, dass das von Hesse durch Behandlung von Lactucerin mit alkoholischem Kali erhaltene α -Lactuceryl, $C_{18}H_{30}O$, (Schmp. 179°) nicht identisch ist mit dem Lactucerylalkohol, der durch Schmelzen von Lactucerin mit Kali entsteht: letzterer tritt vielmehr in glatten, spitzigen, büschelförmig gruppirten Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 160—162° auf und zeigt die Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O$; er wird vom Verfasser Lactucol genannt, liefert mit Essigsäureanhydrid behandelt ein Acetylproduct $C_{13}H_{19}O \cdot C_2H_3O$ in farblosen, bei 198—200° schmelzenden Krystallen und dreht in 100 mm langer Schicht (0.5 g in 10 ccm Chloroform) 2° 30' rechts, während das Acetylproduct 3° 40' rechts dreht. Die Bildung des Lactucols aus

dem Lactucin wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: $C_{28}H_{44}O_2 + 2H_2O = CH_3.COOH + 2C_{13}H_{19}OH + H_4$ (in der That liess sich ein brennbares Gas nachweisen). — Diese Resultate stehen mit Hesse's Lactucinformel $C_{70}H_{32}O_2$ nicht im Einklang. Gabriel.

Ueber die Natur der Zuckerarten der Sojabohne von Th. Morawski und J. Stingl (*Monatsh. f. Chem.* 8, 82—84). Die Sojabohne enthält gegen 12 pCt. Zucker und zwar reichliche Mengen Rohrzucker neben einem nicht krystallisirenden Antheil, welcher bei der Oxydation Schleimsäure liefert, stärker dreht und schwerer zu invertiren ist als Rohrzucker. (Vgl. *diese Berichte* XIX, Ref. 493 und das folgende Referat.) Gabriel.

Ueber das Fett der Sojabohne von Th. Morawski und J. Stingl (*Monatsh. f. chem.* 8, 85—87). Bei der Untersuchung des Fettes der Sojabohne (vgl. *diese Berichte* XXVI, 1888 und *Monatsh. f. Chem.* 1883, 365) fanden Verfasser die Dichte 0.9270, den Verseifungswerth des Oels resp. der freien Fettsäuren 192.9 resp. 192.8 mgr KOH, die Jodzahl des Oels resp. der freien Fettsäuren 122.2 resp. 115.2 ferner einen Gehalt von 0.22 pCt. unverseifbaren Bestandtheilen und von 2.28 pCt. freien Fettsäuren (als Oelsäure berechnet). Bei der Mischung des Oels und Schwefelsäure steigt die Temperatur um 61°. Die freien Fettsäuren schmelzen bei 28° und erstarren bei 25°; die Menge der Fettsäuren aus 100 Theile Fett beträgt 95.45 Theile. Der Luft ausgesetzt überzieht sich das Oel mit einem dünnen Häutchen. Hiernach scheint das Oel zu den halbtrocknenden Oelen zu gehören und zwar nach Hübl's Tabelle zwischen Kürbiskern- und Sesamöl zu stehen. Gabriel.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Metalle. W. Beatson in Rotherham, Yorkshire. Gewinnung des Zinns von Weissblechabfällen. (E. P. 11667 vom 18. September 1885.) Das in kleine Stücke geschnittene Metall wird in einen Cylinder von Drahtgewebe gebracht. Der Cylinder rotirt langsam in einem heissen Bade von Natron- oder Kalihydrat; durch dieses lässt man einen elektrischen Strom derart hindurch gehen, dass der Cylinder bezw. dessen Inhalt die Anode bildet, während eine Platte oder ein System von Walzen die Kathode darstellt. Anstatt des Cylinders können auch flache Kästen aus Drahtgewebe verwendet werden, welche durch Hand oder anderweitig geschüttelt werden, ferner kann man an Stelle einer besonderen Kathode auch den eisernen Bottich, welcher die Lauge enthält, als solche benutzen, sodass sich also an denselben das Zinn ansetzt.

E. R. Blundstone in London. Wiedergewinnung von Zinn, Blei u. s. w. (E. P. 11624 vom 30. September 1885.) Die Metallabfälle werden mit einer heissen Lösung von Chromperchlorid behandelt; diese löst das Zinn und Blei und lässt Eisen u. s. w. ungelöst zurück. Beim Abkühlen scheidet die Lösung Krystalle von Blei bezw. Zinn (!) ab und kann dann von Neuem benutzt werden. Die Operation wird ohne Luftzutritt zur Flüssigkeit und zwar zweckmässig in Behältern ausgeführt, durch welche man Kohlensäure hindurchleitet.

Metalloide. T. V. Hughes in Holywell, North Wales und C. R. Chambers in South Kensington, London. Herstellung von Kohlen-Fäden für elektrisches Glühlicht. (E. P. 11876 vom 6. October 1885.) Die Fäden werden erhalten, indem man in einen von aussen bis zur hellen Rothglut erhitzten Graphit- oder Eisentiegel Leuchtgas einströmen lässt, wie solches aus Kohle von North Staffordshire gewonnen wird. Man lässt das Gas unten eintreten und die Zersetzungsproducte des Gases durch eine sehr schmale ringförmige Oeffnung oben am Rande des Tiegels entweichen.

Alkalien. P. A. Mawdsley in Flint, North Wales, und T. Macfarlane in Montreal, Canada. Behandeln von Alkali-rückständen. (E. P. 11178 vom 19. September 1885.) Der Alkali-rückstand wird in lockeren Haufen der Einwirkung der Atmosphäre

ausgesetzt, bis er beim Auslaugen eine Lauge von ungefähr 20° Tw. giebt. Die Haufen werden durch Anfeuchten mit Wasser kühl gehalten. Man kann die Lauge aber auch durch freiwillige Oxydation und natürliche Auslaugung des Sodarückstandes erhalten. Die Lauge wird mit Eisenchlorür behandelt. Der schwarze Niederschlag von Ferrosulfid und überschüssigem Schwefel wird von der Chlorcalciumlösung abfiltrirt, gewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet. Das so erhaltene grobe schwarze Pulver, welches ungefähr 70 pCt. hydratisches Ferrosulfid und 30 pCt. freien Schwefel enthält, wird bei Luftabschluss bis zu schwacher Rothglut erhitzt, wobei Schwefel überdestillirt, der condensirt wird; dann lässt man Luft hinzutreten und röstet das Eisensulfid ab. Die sich entwickelnde Schwefligsäure wird in Bleikammern geleitet und das rückständige Eisenoxyd als Farbe benutzt. Anstatt des Eisensalzes lassen sich Zinkchlorid, Manganchlorid oder andere Metallchloride verwenden.

T. Schmidtborn in New-York und D. Jarves in Detroit, Michigan, U. S. A. Ammoniumchlorid und Kaliumsulfat. (E. P. 12745 vom 23. October 1885.) Ammoniumsulfat und Kaliumchlorid werden als gesättigte Lösungen in äquivalenten Mengen mit einander gemischt, oder man fügt festes Chlorkalium zu einer heissen Lösung von Ammoniumsulfat bezw. dieses in fester Form zu einer heissen Lösung von Chlorkalium, oder man behandelt eine Mischung der beiden Salze wiederholentlich mit Wasser. In allen diesen Fällen scheidet sich Kaliumsulfat als Schlamm ab, der in einer Centrifuge von der Mutterlauge abgeschleudert und wiederholentlich mit kaltem Wasser gewaschen wird. Die Mutterlauge lässt beim Abdampfen das noch gelöste Kaliumsulfat ausfallen. Die von diesem befreite Lösung giebt beim Abkühlen Krystalle von Ammoniumchlorid, die durch Umkrystallisiren vollkommen rein werden. Die Mutterlauge von demselben wird zum Auflösen weiterer Mengen des Ammoniumsulfats und Kaliumchlorids benutzt.

Kunststeine. C. Jackson in Nottingham. Gehärteter Asbest. (E. P. 11972, 11975, 11976 vom 8. October 1885.) Asbest wird mit einer concentrirten Lösung von Schellack in Alkohol gemischt und theilweis getrocknet. Nachdem die Masse unter Druck geformt ist, wird sie vollkommen getrocknet und im Falle, dass sie hart werden soll, nochmals mit Schellacklösung gesättigt und getrocknet. Hierauf wird sie auf 160—205° C erhitzt und sehr stark gepresst. Es können passende Einlagen gemacht werden. Die Masse dient zur Herstellung von Schuhen, Stiefeln, Achsenlagern u. s. w.

Sprengstoffe. H. Dulitz in Düren bei Cöln. Sprengstoff. (E. P. 12837 vom 26. October 1885.) Ein fein gepulvertes oxydirendes Agens, vorzüglich Kaliumchlorat, wird mit einer Gallerte gemischt,

die durch Auflösen von Nitrocellulose in Nitrobenzol oder einem analogen Lösungsmittel erhalten wird.

R. Punshon und The Patent Oxonite Company in London. Sprengpatronen. (E. P. 11432 vom 25. September 1885.) Das Patent betrifft Verbesserungen in der Bereitung und Anwendung des in E. P. 2428/1883¹⁾ beschriebenen Sprengstoffes. Man vereinigt nämlich jetzt nur soviel concentrirte Salpetersäure mit der Pikrinsäure, als genügt, um die Masse plastisch zu machen. Demnach werden vier bis sechs Theile Pikrinsäure mit einem Theil Salpetersäure gemischt. Die Salpetersäure ist in einer Glasröhre enthalten, deren Enden ausgezogen und vor dem Löthrohr zugeschmolzen sind. Die Kattunhülle der Patrone wird säuredicht und hart gemacht, indem man sie mit einem Firniss aus Ozokerit, Terpentin, Harz u. dgl. bestreicht oder mit Kautschuk überzieht. Die Explosion wird durch einen Zünder bewirkt, der oben in oder auf der Patrone angeordnet ist.

Organische Verbindungen (diverse). Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von dialkyloxylierten Dichinolylen und deren hydrirten Abkömmlingen. (D. P. 38790 vom 21. Mai 1886, Kl. 22.) Werden die Aether des Diamidodiphenols, die Dianisidine, welche in dem Patent No. 38802, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (siehe weiter unten), beschrieben sind, der Skraup'schen Synthese zur Darstellung von Chinolinderivaten unterworfen, d. h. unter Zusatz eines Nitroproductes mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, so erhält man Condensationsproducte, welche der Chinolinreihe angehören und wahrscheinlich dialkyloxylierte Dichinolye sind. Aus schwefelsaurem Diamidodiphenoldimethylester $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{O}$, Orthonitrophenol, Schwefelsäure und Glycerin entsteht das dimethoxylierte Dichinolyl, eine weisse, in Wasser schwer lösliche, mit Wasserdämpfen etwas flüchtige, eigenthümlich betäubend riechende Base, die bei circa 100° C. schmilzt und in Wasser leicht lösliche, in Alkohol schwer lösliche Salze bildet. Werden diese Basen mit Wasserstoff entwickelnden Mitteln, wie Zinn und Zink und Salzsäure, behandelt, so entstehen hydrirte Basen. Das dimethoxylierte Hydrodichinolyl ist eine schwach gelb gefärbte, geruchlose, amorphe, oberhalb 230° schmelzende Base, die mit Säuren sehr leicht lösliche Salze bildet.

Faserstoffe. E. Frémy und V. Urbain in Paris. Gewinnung und Behandlung von Pflanzenfasern. (E. P. 11660 vom 30. September 1885.) Die faserhaltige Rinde von Pflanzen aus der Familie »Urtica« (also bes. Ramie) wird einige Zeit in verdünnte Salz-

¹⁾ Diese Berichte XVII, Ref. 368.

säure eingetaucht, um einen grossen Theil des Kalks zu entfernen, und gewaschen. Dann werden die Deckschicht und die die Faser verkittende Substanz durch ein- oder mehrmaliges Kochen mit Natronlauge unter Druck entfernt. Die ausgewaschene Masse wird wieder in verdünnte Salzsäure gebracht und nochmals gewaschen. Die Fasern werden nun in einem Bade aus Natronlauge und Oleinsäure erwärmt, wodurch der letzte Rest des Kalkes entfernt werden soll, und dann getrocknet. Es soll dann die Faser so hell sein, dass eine Bleichung nicht mehr erforderlich ist.

Papier. J. Hofmeier in Wien. Wasserdichtes Material für Buchbinder zum Ersatz von Callico, Leder u. s. w. (E. P. 12023 vom 9. October 1885.) Blätter von Leinen-, Baumwollfasern, Holzcellulose oder auch Gewebe werden bedeckt oder imprägnirt mit einer Lösung von gleichen Theilen Albumin und Glycerin, 5 pCt. Natriumborat und 10 pCt. Magnesiumnitrat oder -sulfat. Die so behandelten Blätter werden getrocknet und nach der Befeuchtung der Oberfläche zwischen erhitzten Platten oder Walzen gepresst. Es können auch Faserstoffe mit der Lösung zusammengemischt und die erhaltenen Massen in Formen gepresst werden.

Farbstoffe und Farben. G. L. and W. J. Wigg, und M. Steele in Runcorn, Cheshire. Herstellung von Calciumsulfat und Eisenoxyd. (E. P. 11129 vom 19. September 1885.) Das Patent bezieht sich auf eine Einrichtung zur Herstellung von Calciumsulfat und Eisenoxyd aus Abfalllaugen von Eisenvitriol und aus Chlorcalciumlauge. Die beiden Laugen werden gemischt, wobei sich ein Niederschlag von Calciumsulfat bildet und Eisenchlorür in Lösung bleibt. Aus letzterer fällt man durch Kalkmilch Eisenoxydulhydrat aus und regenerirt so das Chlorcalcium. Der Schlamm von Eisenoxydulhydrat wird in einem Weldon'schen Oxydirer oxydirt. Das Eisenoxydulhydrat wird gewaschen, in Filterpressen abgepresst und im Flammofen erhitzt, bis es die gewünschte Färbung annimmt; dann wird es von Neuem gemahlen, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, nochmals ausgelaugt und gemahlen. — Das Calciumsulfat wird zuerst mit Salzsäure und dann mit Wasser gut gewaschen.

T. C. Huntington und M. Chiapponi in Pertusala bei Spezzia, Italien. Antimonhaltige Farbe. (E. P. 12723 vom 23. October 1885.) Antimonhaltige Erze oder Antimonverbindungen werden mit dem Sulfid eines Alkalis oder einer alkalischen Erde (insbesondere Baryum) behandelt. Durch die Lösung wird ein Strom von Luft und Kohlensäure geleitet. Im Falle, dass ein Sulfid einer alkalischen Erde verwendet wurde, wird zunächst das Carbonat der letzteren gefällt. Nach dem Abfiltriren desselben leitet man noch

weiter die Gase ein, wodurch das Antimon als »Hyposulfit« sich niederschlägt. Der Niederschlag wird getrocknet und als Farbe benutzt.

Gustav Wendt in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer grünen Farbe. (D. P. 38792 vom 6. Juni 1886, Kl. 22.) Zur Herstellung der grünen Farbe wird eine mit gelbem Blutlaugensalz versetzte Lösung von Oxalsäure erhitzt und in eine heisse Lösung von Eisensulfat gegossen, wodurch eine grüne Fällung entsteht, welche nach dem Abfiltriren getrocknet wird und dann zur Verwendung als Farbe geeignet ist.

Robert Hinsberg in Oettingen, Lothringen. Verfahren zur Fabrikation von Zinkcarbonat, welches als weisse Farbe dient. (D. P. 38793 vom 11. Juni 1886, Kl. 22.) Zu einer concentrirten Lösung von Zinksulfat oder -chlorid lässt man Ammoniaklösung in dünnem Strahle zufließen und leitet zugleich Kohlensäure ein. Man rührt gut um, bringt die Temperatur der Flüssigkeit auf 80° C. und leitet fortgesetzt Kohlensäure ein. Nach Beendigung der Reaction kocht man auf und filtrirt das als gallertartige Masse niedergeschlagene Zinkcarbonat ab. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht, um die letzten Spuren von Ammoniaksalz daraus zu entfernen und dann entweder an der Luft oder zum Anreiben mit Oel bei 100° getrocknet. Die Farbe wird als Deckweiss benutzt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Benzidinmonosulfosäure und von Azofarbstoffen aus den Tetrazoverbindungen derselben. (D. P. 38664 vom 17. Februar 1886, Kl. 22.) Beim Erhitzen von Benzidin, oder zweckmässiger schwefelsaurem Benzidin mit Schwefelsäuremonohydrat oder ähnlichen Sulfirungsmitteln auf 170° entsteht neben anderen Sulfosäuren des Benzidins und Benzidiusulfons eine Benzidinmonosulfosäure, die sich in Alkalien leicht löst und von den höher sulfirten Benzidinsulfosäuren dadurch unterscheidet, dass sie sich in starken mineralischen Säuren unter Bildung von Salzen auflöst, welche beim Behandeln mit Wasser wieder zersetzt werden, dass ihre Tetrazoverbindung im Gegensatz zu derjenigen der Benzidin-disulfosäure in Wasser leicht löslich ist, und dass sie aus ihren Salzen durch Essigsäure abgeschieden wird. Diese letztere Eigenschaft wird zur Trennung der Säure von den sie begleitenden anderen Säuren benutzt. Durch Combination der Tetrazoverbindung mit zwei gleichartigen oder ungleichartigen Molekülen von Aminen, Phenolen, deren Sulfosäuren und Carbonsäuren erhält man Farbstoffe. So entsteht ein Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle im kochenden alkalischen Bade bläulich-roth färbt, indem man die aus Benzidinmonosulfosäure, Salzsäure und Natriumnitrit erhaltene gelbrothe Lösung der Tetrazover-

bindung langsam in eine wässrige Lösung von 1 Molekül salzsaurem Naphtylamin und essigsaurem Natron einlaufen lässt und nach kurzem Stehen eine wässrige Lösung von 1 Molekül betanaphtylaminmonosulfosaurem Natron (erhalten durch Sulfuriren von Betanaphtylamin nach der Neville-Winther'schen Methode) hinzusetzt. Der anfänglich schwarze Niederschlag färbt sich allmählich braunroth und wird durch Hinzufügen von Natronlauge prachtvoll blauroth gefärbt. Man filtrirt ab und trocknet.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von Thiobenzidin und Thiotolidin, sowie von Azofarbstoffen mittelst derselben. (D. P. 38795 vom 18. Juni 1886, Kl. 22.) Erhitzt man ein Molekül Benzidin oder aus Orthonitrotoluol dargestelltes Orthotolidin mit einem Molekül Schwefel auf 180—200°, so bilden sich unter Entweichen von Schwefelwasserstoff geschwefelte Producte, welche Thiobenzidin bezw. Thiotolidin genannt werden. Die Reaktionsmasse wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und die filtrirte Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser aufgeköcht, mit Ammoniak neutralisirt und kochend heiss filtrirt, wobei das nahezu unlösliche Thiobenzidin oder Thiotolidin zurückbleibt. Dieselben sind gelbe Harze, die in verdünnter Salzsäure löslich, in concentrirter unlöslich sind. Die schwefelsauren Salze lösen sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht auf. Lässt man auf die stark angesäuerten Lösungen salpetrige Säure in der Kälte einwirken, so bilden sich Diazoverbindungen, die sich nach Zusatz von essigsaurem Natrium mit naphtylaminmonosulfosaurem Natrium nach längerem Stehen zu Azofarbstoffen vereinigen. Die Farbstoffe werden durch Kochsalz vollständig ausgefällt und durch Umlösen gereinigt. Naphtionsaures Natrium giebt einen blautichig-rothen Baumwollfarbstoff, die β -Naphtylaminmonosulfosäuren II und III des Patentes 29084¹⁾ geben Farbstoffe, die Baumwolle in alkalischem Bade schön roth färben.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung neuer gelber, rother und blauer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen. (D. P. 38802 vom 19. November 1885, Kl. 22.) Der Diamidodiphenoldiäthyläther von Möhlau²⁾ oder die in analoger Weise aus den Aethern des Nitrophenols bezw. der durch Reduction in alkalischer Lösung aus diesen erhaltenen Hydrazoverbindungen dargestellten anderen Diamidodiphenoläther geben beim Diazotiren leichtlösliche Tetrazoverbindungen, (Tetrazodiphenoläther), welche durch Einwirkung auf Phenole und

¹⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 9.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 19, S. 381.

Oxyphenole gelb- bis blauröthe, nur im freien Alkali lösliche, auf Phenolcarbonsäuren gelbe, auf α - und β -Naphthol und deren Sulfosäuren, auf Naphtholcarbonsäuren und deren Sulfosäuren violette bis blaue, auf α - und β -Naphthylamin und deren Sulfosäuren sehr schöne gelbrothe bis tiefblauröthe Farbstoffe liefern. — An Stelle der Phenole, Amide und deren Sulfo- und Carbonsäuren ergeben die anderen Substitutionsproducte ähnliche Resultate. — Man stellt diese Farbstoffe am besten in der Weise dar, dass man bei der Combination mit Phenolen, Naphtholen und deren Sulfo- und Carbonsäuren die Producte in alkalischer, bei der Combination mit Amidon, α - und β -Naphthylamin und deren Sulfosäuren aber die Producte in organisch saurer Lösung zusammenbringt und dann mit Alkali neutralisirt. Sind die Farbstoffe an sich nicht wasserlöslich, so werden sie durch Behandeln mit Schwefelsäure wasserlöslich gemacht. Von dem Patent ausgeschlossen ist die Herstellung von Farbstoffen aus den diazotirten Diamidodiphenoläthern und β -Naphtholdisulfosäure R.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, indem man die aus 1 Molekül Tetrazodiphenylsalz mit 1 Molekül Naphthylaminsulfosäure u. s. w. erhaltenenen Zwischenproducte mit Aminen u. s. w. combinirt. (D. P. 39096 vom 29. August 1885, Kl. 22. II. Zusatz-Patent zu No. 28753 vom 27. Februar 1884¹⁾.) Das Verfahren beruht darauf, dass 1 Molekül Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl sich mit 1 Molekül Naphthylamin oder Naphthylaminmonosulfosäure zu einem Zwischenproduct verbindet, welches eine freie Diazogruppe enthält und daher sich mit noch einem Molekül eines Phenols oder Amins zu verbinden vermag. So erhält man durch Vereinigung des salzsauren Tetrazodiphenyls mit 1 Molekül naphthionsaurem Natrium in wässriger Lösung und bei Gegenwart von essigsaurem Natrium das erwähnte Zwischenproduct als braunen Niederschlag. Lässt man auf dasselbe eine Lösung von β -naphthylaminsulfosäurem Natron längere Zeit einwirken, so bildet sich ein rother Farbstoff. Die β -Naphthylaminsulfosäure lässt sich durch *m*-Sulfanilsäure oder α -Naphtholmonosulfosäure ersetzen. In letzterem Falle entsteht ein Farbstoff, der Baumwolle violett färbt.

Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe. (D. P. 39029 vom 3. Juli 1885, Kl. 22.) Schwarzblaue Azofarbstoffe erhält man, wenn die durch Einwirkung der Diazo- α - oder β -naphthalinmono-, di- und trisulfosäuren auf α -Naphthylamin entstehenden Amidoazonaphthalinsulfosäuren diazotirt und dann mit α - oder β -Naphtholmono- oder di-

¹⁾ Diese Berichte XVII, Ref. 453; XIX, Ref. 473.

sulfosäuren combinirt werden. Die Reactionen verlaufen am glattesten bei Verwendung der Naphthylamindisulfosäuren; man erhält aus ihnen Farbstoffe, die in verdünnter Schwefelsäure löslich sind. Die Farbstoffe sind je nach Natur der verwendeten Naphtolsulfosäuren röthlicher oder bläulicher nancirt. Es wird zur Darstellung eines der Farbstoffe naphthylamindisulfosaures Natrium in verdünnter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit unter Rühren versetzt und dann mit einer Lösung von salzsaurem α -Naphthylamin unter fortgesetztem Rühren vermischt. Die dunkelviolette Amidoazoverbindung scheidet sich sofort aus. Nach zwölfstündigem Stehen fügt man Salzsäure und unter Kühlung Natriumnitrit hinzu und lässt die nach mehreren Stunden gebildete Diazoazonaphthalindisulfosäure auf eine alkalisch gehaltene Lösung von naphtholmono- oder disulfosaurem Natron einwirken. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Ueberführung der tetraalkylirten Diamidobenzophenone in die entsprechenden Derivate des Thiobenzophenons. (D. P. 39074 vom 2. Juli 1886, Kl. 22.) 1 kg Tetramethyldiamidobenzophenon wird mit 0.2 kg Phosphorpentasulfid innig gemischt und in kleinen Portionen in einen emallirten Kessel bei einer 160° C. nicht übersteigenden Temperatur eingetragen. Die entstandene Schmelze wird dann zuerst mit Wasser, darauf mit sehr verdünnter Sodalösung und schliesslich wieder mit Wasser ausgekocht. Zur ferneren Reinigung wird das Product zweckmässig in der 9 bis 10fachen Menge Amylalkohol heiss gelöst und die filtrirte Lösung krystallisiren gelassen. In ähnlicher Weise lässt sich das Tetraäthyl-diamidoderivat des Thiobenzophenons darstellen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe aus Methylenblau oder Aethylenblau. (D. P. 38979 vom 4. Juli 1886, Kl. 22.) 1 Theil Methylenblau (oder Aethylenblau) wird in 100 Theilen Wasser gelöst, die Lösung wird mit 10 Theilen Schwefelsäure und dann mit einer Lösung von 0.8 Theilen Natriumnitrit versetzt. Nach mehreren Tagen nimmt die Lösung eine rein grüne Farbe an und wird dann ausgesalzen. Der durch Umlösen gereinigte Farbstoff ist in Wasser leicht löslich, färbt Seide oder mit Tannin gebeizte Baumwolle blaugrün, dagegen nicht Wolle. Beim Zeugdruck wird er wie Methylenblau verwendet. — Die Reaction vollendet sich rascher durch Erwärmen, die Ausbeute wird aber dadurch verringert. Ebenso wird die Reaction durch Zusatz von Salpetersäure beschleunigt.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.
Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Chemische Fabrik auf Action

(vormals E. Schering) [149]

Berlin N. Fennstrasse 11/12.

Präparate für Analyse, Pharmacie und Technik.

Aus einer Privatbibliothek sind abzugeben: [150]

- Muspratt-Stohmann-Kerl**, Theoret., pract. und analyt. Chemie. 3. Auflage, letzte vollständige Ausgabe von 1880. 7 Bände 4^o mit 3351 Abbildungen. (Ladenpreis M 260.40) für M 125.—
- Berzelius**, Lehrbuch d. Chemie v. Wöhler. 4. Aufl. 10 Bde. geb. für M 18.—
- Bolley-Kopp**, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen. 4. Auflage 1876. Halbfrzbd. für M 5.—
- Dumas**, Philos. der Chemie, von Rammelsberg. 1839. für M 3.—
- Limpricht**, Organische Chemie. 1862. 1292 Seiten. geb. für M 4.—
- Liebig**, Chemische Briefe. 2 Bände. gr. 8^o. 4. Auflage. geb. für M 7.—
- Whewell's History of Inductive Sciences**. 3 Bände. 1837. für M 25.—
- Bibliotheca chemica: d. Litteratur v. 1840—70**. 2 Thele. für M 5.—

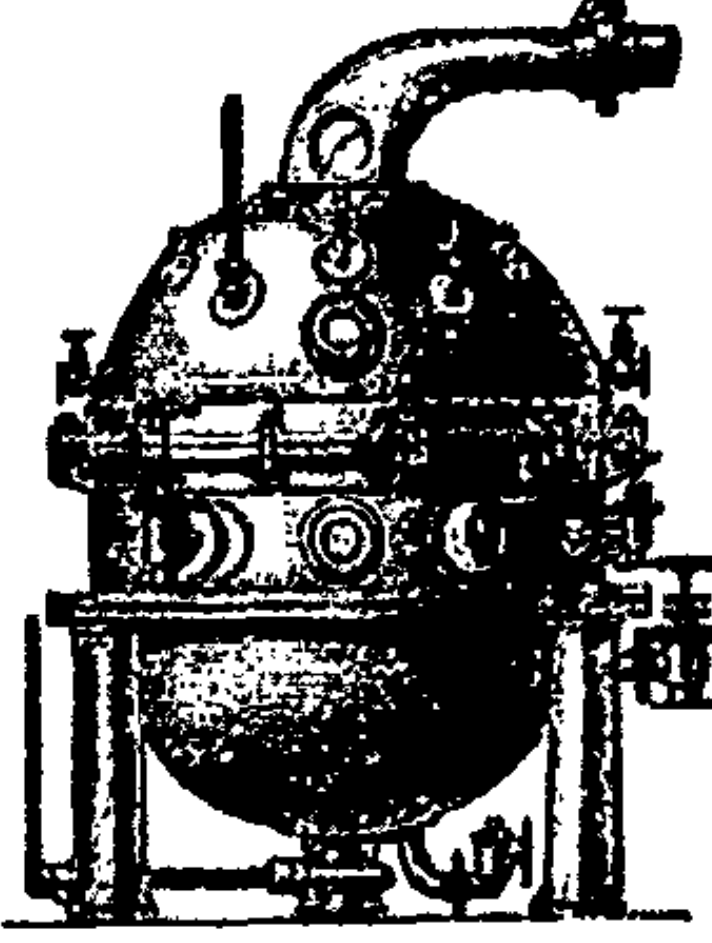
Aufträge zu richten an **R. FRIEDLAENDER & SOHN** in Berlin NW.

Theer-Destillation.

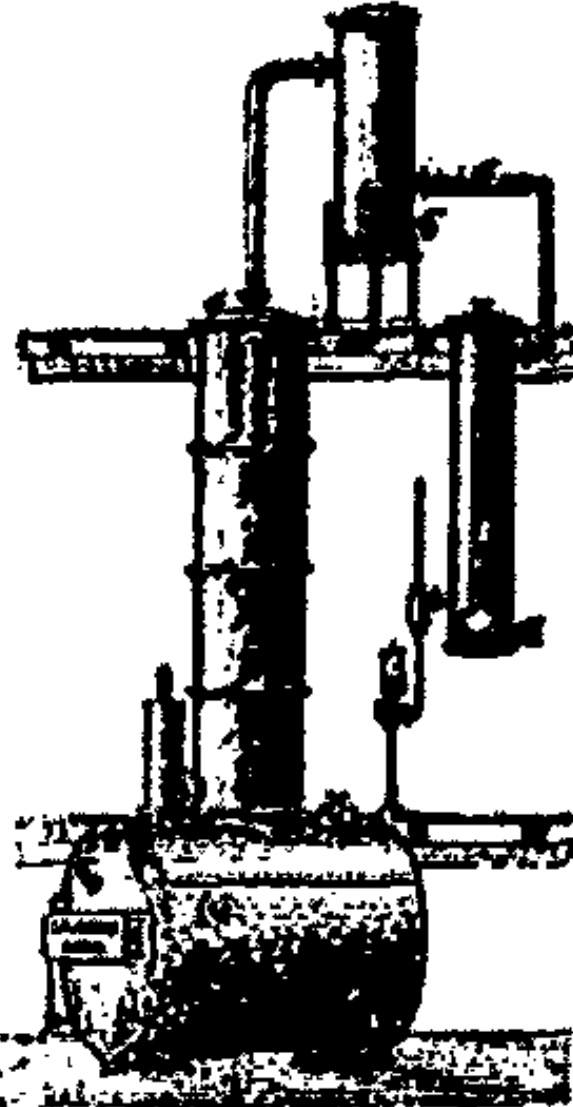
Zur Errichtung einer **Theer-Destillation**, welche lediglich die vorläufigen Producte (Theeröle mit dabei fallenden festen Kohlenwasserstoffen) bis auf **Hartpech** darstellen würde, sollen so schnellig als möglich die nöthigen Gesamt- wie Einzel-Zeichnungen, Kostenanschläge, Gewinnberechnungen u. s. w. geliefert werden. Bewerber um diese Lieferung, welche vertraut sind mit der betreffenden Fabrikation und mit den Absatzverhältnissen ihrer Producte abgesehen von Hartpech, wollen ihre Offerten unter Angabe ihrer Bedingungen und ihrer bisherigen Bethätigungen in genannter Fabrikation sub **A. Z. No. 18** an die »Expedition« Berlin NW., Carlstr. 11, einreichen. [151]

Im Verlage von **Quandt & Händel** in Leipzig ist soeben erschienen: [152]

- Beilstein, F.**, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 6. umgearbeitete Auflage. 1887. 1 M. 50 Pf.
- Birnbaum, K.**, Leitfaden der chemischen Analyse. Für Anfänger. 5. verbess. u. verm. Auflage. 1886. 1 M. 80 Pf.
- Menschutkin, N.**, Analytische Chemie. Für den Gebrauch im Laboratorium und für das Selbststudium. 2. umgearbeitete Auflage. 1886. 7 M.



C. Heckmann
BERLIN SO.
 Görlitzer Ufer No. 9.
Armaturen aus Kupfer
 (Mannlöcher, Hähne).
Vacuum - Apparate
 jeder Grösse
 in Kupfer oder Eisen.
Rectifications - Apparate
 für Sprit, Benzol, Aether.
Destillations - Anlagen
 für hochsiedende Flüssigkeiten
 im luftverdünnten Raum
 (D. R. - P. No. 24092),
 Anilin, Aether, Naphtol etc.



Essigsäure - Apparate. Kupferne Rohre, Schlangen. [153]
Extractions - Apparate für Aether, Spiritus, Wasser etc.

Mikroskopische Präparate
 in grösster Mannigfaltigkeit, Mikroskope eigener Fabrik,
 empfohlen durch viele Fachgelehrte.
Utensilien, Materialien, Chemikalien u. s. w. für Mikroskopiker.
Preisverzeichnisse franco und gratis. [154]
 Berlin S., Prinzenstr. 71. **J. Klönne & G. Müller.**

Die Chemische Fabrik
H. Trommsdorff, Erfurt
 liefert wissenschaftlich-, technisch- und pharmaceutisch-
 chemische Präparate aller Art. [155]

Waagen und Gewichte für Physik, Chemie und
 Technik bezieht man direct von
F. Sartorius, Göttingen.
 Constructeur und Fabrikant.
 [156] *Illustrirte Preislisen gern zu Diensten.*

Die Chemische Fabrik
Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz (Schles.)
 offerirt ihre Präparate für
wissenschaftliche, pharmaceutische, photographische
und technische Zwecke. [157]

Filtration des Wassers

in grossem Maassstab.

[158]

Reinigung von Schmutzabwässern

(R.-P.)

nach Dr. Gerson's System.

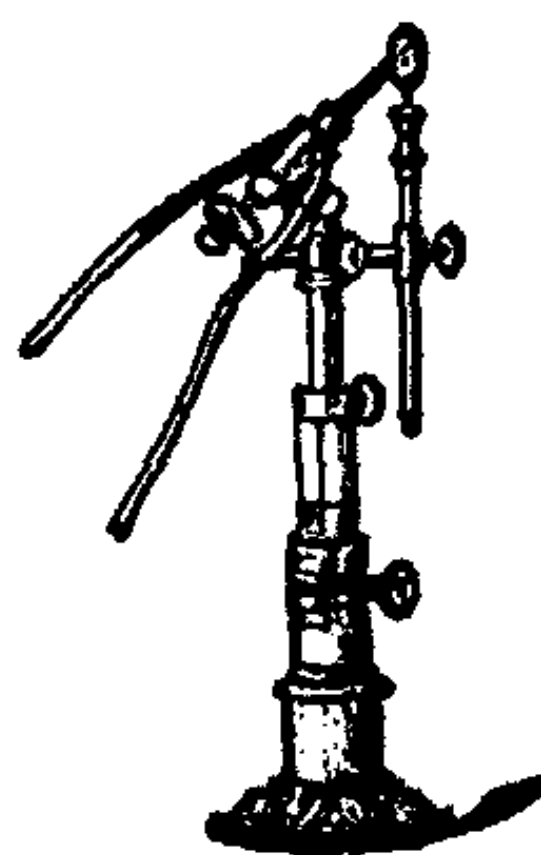
(R.-P.)





Durch dieses Filtrationssystem ist es möglich, ohne grosse Betriebs- und Anlagekosten (bei angemessener Verzinsung des Anlage-Capitals kostet die Filtration von 1000 cbm höchstens M. 2 bis 2.50), unreines Bach-, Fluss- oder Trinkwasser in grösstem Maassstabe in klares und reines Nutz- und Trinkwasser zu verwandeln, was durch viele Gutachten bestätigt wird. Nach einem modificirten Verfahren gelingt es auf billige Weise (circa 1—3 Pf. per cbm) schmutzige, gefärbte Fabrikabwässer, städtische Kanaljauche etc. derart zu klären, dass dieselben unbeanstandet von den Behörden in die betr. Flüsse geleitet werden können. Illustrierte Beschreibungen werden auf Anfrage gratis zugesandt, auch auf Wunsch die Herstellung ganzer Wasseranlagen übernommen. Nähere Auskunft bei **Dr. Gerson, Hamburg.**



Die **mechanische Werkstätte** von **P. Böhme** in Brinn empfiehlt bestens Prof. Dr. Linnemann's **Leuchtgas-Sauerstofflampe** zur Erzeugung von **Zirkonlicht**, als billigsten Ersatz des Sonnenlichtes zur Beleuchtung bei



objectiven Darstellungen phys. Experimente, mikroskopischen Beobachtungen Spectraluntersuchungen sowie als stärkste Wärmequelle zum Schmelzen schwer flüssiger Metalle u. dergl. technischen Arbeiten; ferner ihre bewährten **Wasserstrahlpumpen** und deren Neben-Apparate, **Wassergebläse**, **Trocken-Apparate**, **Gasometer** und **Gasentwicklungs-Apparate**, Gaslampen und sonstige Laboratoriumseinrichtung in solidester Ausführung. [159]

 *Illustrierte Preislisten stehen zu Diensten.* 

A. Treffurth, Ilmenau (Thür.), liefert billigst alle Arten Glasinstrumente,

Apparate, Gefässe, Utensilien u. s. w.; anerkannte Fabrikate.

[160]

Illustrierte Liste gratis. — Beste Referenzen.

Analyse-Waage,

[161]

specifisch- und chemisch-technische Waagen, in besten Constructionen von unübertrefflicher Genauigkeit und Empfindlichkeit empfehlen

Gebr. Dopp, Berlin N., Eichendorffstr. 20.

Preislisten gratis-franco.

Max Kaehler & Martini

(Inhaber: Apotheker **M. Kaehler** und Chemiker **Dr. E. Sauer**).

50 Wilhelmstr. **Berlin W.** Wilhelmstr. 50.

Fabrik und Lager sämtlicher Apparate und Geräthschaften
für wissenschaftliche und technisch-chemische Laboratorien.

Bacteriologische Apparate. [162]

Billigste Preise.

Prompteste Bedienung.

Dr. Hermann Rohrbeck

Firma: J. F. Luhme & Co.

Mechanische Werkstatt und Fabrik chemischer, physikalischer,
pharmac. und technischer Apparate.

BERLIN N.W. [163]

Vom 1. April 1887 befindet sich unser Magazin und Bureau:

Karl-Strasse 24

neben dem Eingang zur Thierarznei-Schule.

Thonwaarenfabrik von J. R. Geith, Coburg,

errichtet 1857, prämiirt Wien 1873 Fortschrittsmedaille,
Halle a./S. 1881 goldne Medaille, Antwerpen 1885,
Nürnberg 1885, liefert:

Gefässe jeder Art für chem. Fabriken, ferner Gasretorten,
Chamottesteine, Platten für Feinkiesröstöfen, Sodaschmelz-
öfen etc., säurefeste Steine, vorzüglich widerstandsfähig,
Thonhähne, Kühlschlangen etc. etc. [164]

— Illustrierte Preislisten und Voranschläge stehen zu Diensten. —

Chem.-metall. Laboratorium [165]

von **Adolf Görz**, Berlin C, Adlerstrasse 10

empfiehlt sich zur Vornahme anorganischer Untersuchungen.

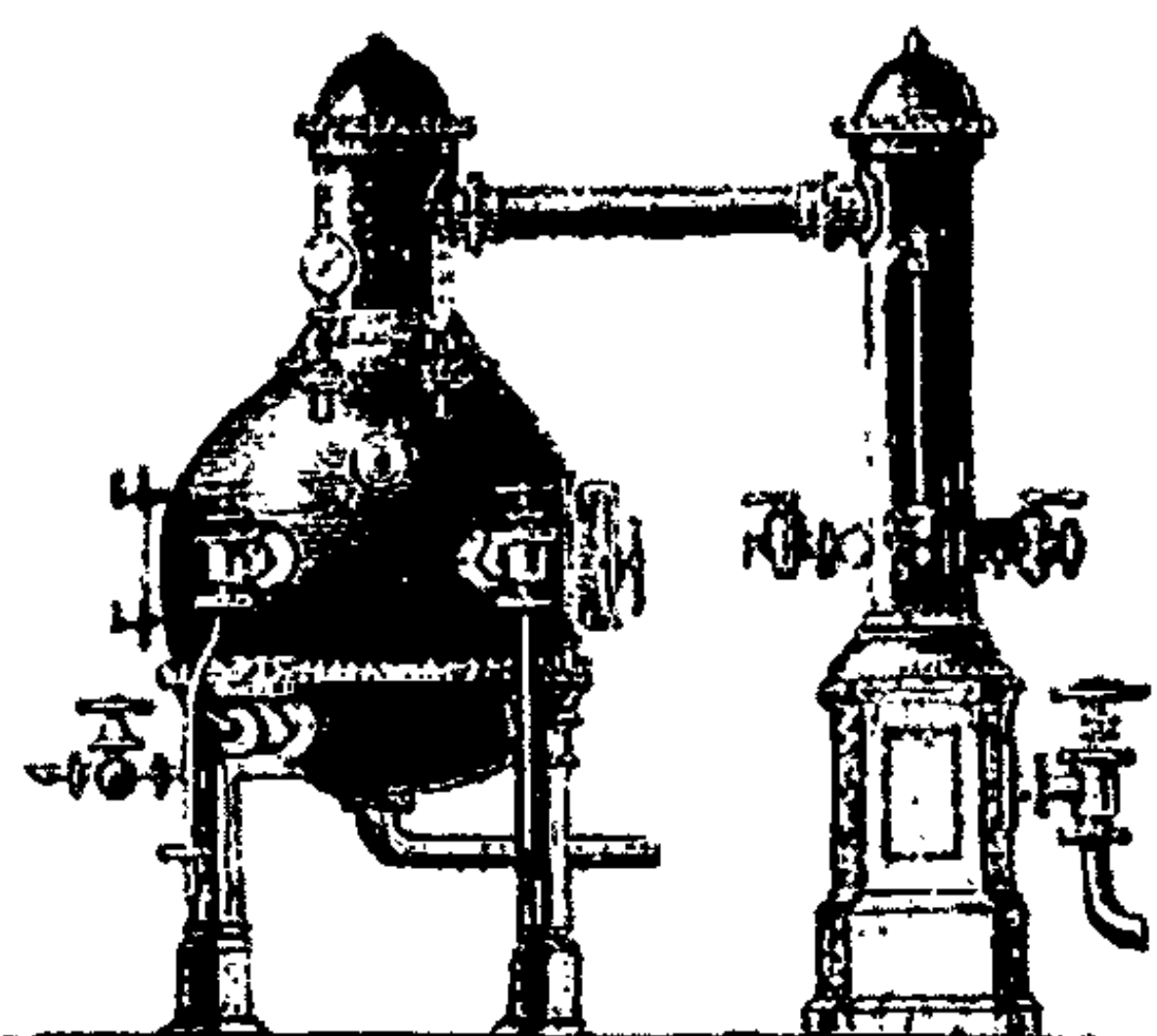
[166]

Nachsuchung
und
Verwerthung
von
Erfindungs-
Patenten.



BERLIN
N.W.

Schiffbauer-
damm 29a.



Gustav Christ
 BERLIN, Schmidstr. 33.
Kupferschmiedewaaren-
Fabrik
 Anfertigung von **Destillations-,**
Extractions-, Rectifications- und
Vacuum-Apparaten
 in **Kupfer und Blei** für die
chemische Gross-Industrie.
 [167]
 Einrichtung chemischer Laboratorien.

Franz Habicht, Mechaniker.
 [168] BERLIN, Scharnhorststr. 17.
 Special-Artikel für chemische Laboratorien.

von Poncet, Glashütten-Werke.
 Berlin SO., Köpnick-Strasse 54.
Fabrik und Lager
 sämtlicher Gefässe und Utensilien für che-
 mische Laboratorien.
Atelier für Emaille-Schriftmalerei
 auf Glas- und Porcellangefässe,
 empfehlen sich zur vollständigen Einrichtung
 von Laboratorien, sowie zur Ergänzung ein-
 zelner Gefässe und Utensilien, desgl. Liefe-
 rung aller Verpackungsgefässe für che-
 mische Präparate, Drogen, Parfümerien,
 Liqueure etc. [169]
Illustrirte Preisverzeichnisse gratis u. franco.




Soeben erschien in unserem Verlage:

Ueber Wärme und Volumänderung

bei
 chemischen Vorgängen

von
G. A. Hagemann.

Aus dem Dänischen übersetzt

von
Dr. P. Knudsen. [170]

1887. 14 pg. 8°. Preis: 60 Pf.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper

1886. 58 pg. 8°. — Preis: M 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel

1887. 12 pg. 8°. — Preis: 60 Pf.

Berlin, N.W. 6, Carlstr. 11.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN.

E. Leybold's Nachfolger, Cöln

Goldene
Medaille auf
der Interna-
tionalen Aus-
stellung zu
Amsterdam.

Einrichtung
chemischer Laboratorien
mit allen Apparaten und Utensilien

Grosse
silberne
Staats-
medaille bei
der Gewerbe-
ausstellung
in Düsseldorf.

Mechanische Werkstätte für physikalische Apparate
zum Unterrichte in Volks- und höheren Schulen

Glasfabrik und Lampen-Glasbläserei

Alle zum Gebrauche in Laboratorien nöthigen Utensilien u. Apparate
sind stets in reicher Auswahl vorrätzig, unter Anderem:
Kochflaschen, Bechergläser, Retorten von vorzüglicher Qualität
von echt böhmischem schwer schmelzbaren Glase.

Besonders machen wir aufmerksam auf die in unseren Werkstätten
angefertigten

Reagentiengläser mit eingebranntem emaillirten Schild,
wie wir sie an viele Universitäten des In- und Auslandes geliefert haben.

Preis-Courante 1) für chemisch-pharmaceutische Artikel,
2) für physikalische Apparate stehen zu Diensten. [171]

E. de Haën

[172]

Chemische Fabrik List, vor Hannover.

Sublimirter und krystallisirter Salmiak. — Kohlensaures Ammon. — Salmiakgeist. — Antimonpräparate. — Arsensaure Salze. — Barymsuperoxyd. — Wasserstoffsuperoxyd. — Chlorbaryum. — Bleisuperoxyd. — Borsäure. — Borsäures Mangan (Siccificpulver). — Cadmiumpräparate. — Carbonsäure. — Chloraluminium. — Chlorsäure Salze. — Chemisch reine Säuren. — Chlorschwefel. — Chlorzink. — Chromoxyd. — Chromsaure Salze. — Schwefligsaure Natron und Kalk. — Eisenchlorid. — Glycerin. — Goldschwefel. — Kalihydrat und Kalisalze. — Kupferoxyd. — Manganverbindungen. — Mirbanöl. — Naphtalin. — Natronhydrat. — Nickelpräparate. — Phosphorsaure Salze. — Quecksilberoxyd. — Rhodansalze. — Salpetersaures Ammon. — Salpetersaur. Baryt, Strontian und andere Chemikalien für Feuerwerkerei. — Salpetrigsaures Natron. — Schwefel praecipitirt. — Schwefeleisen. — Schwefelkohlenstoff. — Schwefelnatrium. — Schwefelsaures Ammon. — Schwefligsaure Salze. — Tannin. — Thonerdehydrat. — Thonerdenatron. — Uebermangansaures Kali. — Unterschweifligsaure Salze. — Uranoxyd. — Vanadinsaures Ammon. — Wolframmetall. — Wolframsaure Salze. — Zinkpräparate. — Zinnoxid. — Zinnsalze u. s. w.

Ausführliche Preiscurante werden auf Verlangen zugesandt.

Anerbietungen betreffend Fabrikation neuer Artikel und Ankauf von Patenten werden gern entgegengenommen.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.



ZWANZIGSTER JAHRGANG.

No. 8.

(Ausgegeben am 23. Mai.)

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1887.

Auszug aus der Geschäfts-Ordnung.

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

2. Die Berichte enthalten: a) Protocolle der Gesellschafts- und Vorstands-Sitzungen, b) Originalmittheilungen von Mitgliedern und Nichtmitgliedern der Gesellschaft, c) Referate über die ausserhalb der Gesellschaft veröffentlichten chemischen Abhandlungen und d) Referate über die im In- und Auslande genommenen chemischen Patente.

3. Die Verantwortlichkeit für ihre Mittheilungen tragen die Verfasser selbst.

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

5. Die Uebersetzung von Abhandlungen, welche in fremden, allgemeiner gekannten Sprachen eingehen, werden von der Redaction besorgt und die dadurch veranlassten Kosten den Verfassern mit 3 Mark pro Druckseite vom Schatzmeister berechnet. Jede Uebersetzung wird vor dem Abdruck den Verfassern in Correcturabzug zur Genehmigung übersandt. —

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

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

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst ersucht:

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

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

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

Der Redacteur der »Berichte«.
Ferd. Tiemann.

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

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

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

Nächste Sitzung: Montag, 23. Mai 1887, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Inhaltsangabe zu No. 8.

	Seite		Seite
Sitzung vom 9. Mai 1887	1401	811. Schulze, E., Bilden sich Nitrats im Organismus höherer Pflanzen?	1500
Mittheilungen:			
295. Müller, Wilhelm, Ueber die Abhängigkeit der specifischen Wärmen der Gase vom Moleculargewicht und der Anzahl der Atome im Molekül	1402	812. Mühlau, Richard und Hoffmann, Carl, Ueber Unterchlorigsäureester von Isonitrosverbindungen	1504
296. Claus, Ad., Zur Constitution des Benzols	1422	813. Beckmann, Ernst, Zur Kenntniss der Isonitrosverbindungen	1507
297. Bayer, Fr. und Duisberg, C., Ueber eine neue Beta-Naphthylaminmonosulfosäure	1426	814. Zincke, Th. und Gerland, C., Ueber die Einwirkung von Brom auf Diamido- α -Naphthol. I.	1510
298. Schall, C., Zur Demonstration der Avogadro'schen Hypothese	1433	815. Marquardt, A., Ueber Wisnuthalkyle	1516
299. —, Zur Dampfdichtebestimmung	1435	816. Aschan, Ossian, Ueber die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf <i>o</i> -Amidophenol	1523
300. Bocklisch, O., Ueber Pto- maine aus Reinculturen von Vibrio Proteus (Finkler und Prior)	1441	817. Weibull, Mats, Ueber einen Manganapatit nebst einigen Bemerkungen über die Zu- sammensetzung des Apatits	1525
301. Lellmann, Eug. und Lange, G., Zur Kenntniss des Chi- nolins	1446	818. Griess, Peter, Neue Unter- suchungen über Diazoverbin- dungen	1528
302. Drechsel, E., Einfache Me- thode zur Darstellung einiger complexer anorganischer Sä- ren	1452	819. Autenrieth, W., Zur Kennt- niss der substituirten Croton- säuren	1531
303. —, Existiren Silberoxydul- verbindungen?	1455	820. Cleve, P. T., Ueber Sulf- imidverbindungen	1534
304. —, Beitrag zur Kenntniss der salpetrigen Säure	1456	821. Witt, Otto N., Zur Kenntniss der Induline und Azophenine	1538
305. Pfordten, Otto von der, die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers	1458	822. Bernthsen, A. und Muhlert, F., Ueber Acridylaldehyd und Acridincarbonsäure	1541
306. Lunge, G. und Schoch, R., Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkalk und dessen Constitution	1474	823. Muhlert, F., Notiz über die Einwirkung des Acetamids auf α -Chlorchinolin	1551
307. Friedheim, Carl, Zur Kennt- niss der Schwefelbestimmung nach Fr. Weil	1483	824. Bernthsen, A., Notiz über die Einwirkung von Zimmt- säure auf Diphenylamin bei Gegenwart von Chlorzink	1552
308. Baumann, J., Die Einwir- kung von Aminen auf die Aethylendibenzoyl- <i>o</i> -carbon- säure	1486	825. Purdie, J., Ueber die Ein- wirkung von Metallalkylaten auf Mischungen von Säure- äthern und Alkoholen	1554
309. Sandmeyer, T., Ueber die Ersetzung der Amid- durch die Nitrogruppe in aromati- schen Verbindungen	1494	826. Ziegler, J. H., Ueber das Roshydrasin und eine neue Klasse von Farbstoffen	1557
310. Barr, Andrew, Nitrophenole und Phenylhydrazin	1497	Berichtigung	1559
		Referate: Siehe nachstehend.	
		Bericht über Patente von Arthur Lehmann: Siehe nachstehend.	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Aschan, O. 1523. Antonrioth, W. 1531. Barr, A. 1497. Baumann, J. 1486. Bayer, Fr. 1426. Beckmann, E. 1507. Bernthsen, A. 1541. 1552. Bocklisch, O. 1441. Claus, A. 1422. Cleve, P. T. 1534. Drechsel, E. 1452. 1455. 1456. Duisberg, C. 1426. Friedhelm, C. 1483. Gerland, C. 1510. Griess, P. 1523. Hoffmann, C. 1504. Lange, G. 1446. Lellmann, E. 1446. Lunge, G. 1474. Marquardt, A. 1516. Möhlau, R. 1504. Muhlert, F. 1541. 1551. Müller, W. 1402. Pfordten, O. von der 1458. Purdie, J. 1554. Sandmeyer, T. 1494. Schall, C. 1433. 1435. Schoch, R. 1474. Schulze, E. 1500. Weibull, M. 1525. Witt, O. N. 1538. Ziegler, J. H. 1557. Zincke, Th. 1510.

Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.		Fundamentalgesetz der Thermochemie	278
Bunsen, R., Ueber das Dampfcalorimeter	275	Berthelot und Recoura, Ueber die calorimetrische Bombe und die Messung der Verbrennungswärmen	278
Schumann, M., Ueber die Compressibilität wässriger Chloridlösungen	275	Chancel, G. und Parmentier, F., Ueber die Aenderung der Löslichkeit mit der Menge der entwickelten Wärme	278
Olszewsky, K., Ueber die Dichte des flüssigen Methans, sowie des verflüssigten Sauerstoffs und Stickstoffs	276	Chappuis, J., Ueber die Verdampfungswärme einiger leicht flüchtiger Substanzen	278
Müller-Erbach, W., Die Geschwindigkeit der Dissociation und die Messung der begleitenden Dampfspannung	276	Engel, R., Einfluss der Salpetersäure auf die Löslichkeit der salpetersauren Alkalien	279
Hoff, J. H. van't, Uebergangspunkt und Schmelzpunkt	276	André, G., Ueber einige Verbindungen des Chlorcadmiums mit Ammoniak	279
Fabre, C., Thermische Untersuchungen über die Selenitre	277	—, Ueber einige Verbindungen des Cadmiumnitrates und -sulfates mit Ammoniak	279
Reicher, L., Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung (III.)	277	Frankland, Percy F. und Dingwall, John, Zersetzung des chlorsauren und überchlorsauren Kalis durch Hitze	280
Mensching, J. und Meyer, Victor, Beschreibung eines Pyrometers	277	Teed, Franz L., Chlorsaures und überchlorsaures Kalium	280
Malfatti, H. und Schoop, P., Die Methoden der Dampfdichtebestimmung bei vermindertem Druck	277	Kimmins, C. W., Ueberjodsäure Salze	280
Hoff, van't und Deventer, van, Die Umwandlungstemperatur bei chemischer Zersetzung	277	Ditte, A., Studien über die vanadinsauren Alkalien	281
Rault, F. M., Kryoskopische Studien über Traubensäure und traubensaure Salze	278	—, Studien über die vanadinsauren Alkalien	282
Pickering, U. S., Einfluss der Temperatur auf die Lösungswärme der Salze	278	Joly, A., Strontiumnatriumphosphat und -Arseniat	282
Seyler, Clarence A., Ueber ein		Müller, J. A., Ueber eine neue Klasse von Ferro- und Ferricyanüren	283

Organische Chemie.	Seite	Seite	
Malbot, H., Ueber die Propylamine und Isoamylamine	283	Curci, Antonio, Experimentelle Untersuchungen über die biologische Wirkung des Berberin	290
Gehring, Gustave, Ueber Mono-, Di- und Trichloressigsäureoctyläther	284	—, Ueber die biologische Wirkung von Monochlorcampher verglichen mit anderen Campherderivaten	291
Renard, Adolphe, Ueber propionsäure Metallsalze	284	d'Arsonval, A., Ueber ein Verfahren zur Registrirung der Phasen der Kohlensäureausscheidung bei der Respiration der lebenden Wesen	291
Combes, Alphonse, Homologe des Acetylacetons; neue allgemeine Darstellungsmethode fester Ketone	285	Desplats, M. V., Neue directe Methode für das Studium der thierischen Wärme	291
Golenkin, Ein Hydrogenationsversuch des Triphenylmethans	285	Bourquelot, Em., Untersuchungen über die physiologischen Eigenschaften der Maltose	292
Tanret, C., Einwirkung von Wasserstoff auf stickstoffhaltige Derivate des Terebenthens	285	Bert, Paul, Unschädlichkeit der schlagenden Wetter (grison)	293
Boucharlat, G. und Voiry, R., Ueber das Terpinol	286	Brouardel und Loye, Paul, Untersuchungen über die Zerstörung von Hämoglobin durch Kohlensäure	294
Friedel, C. und Crafts, J. M., Ueber die Einwirkung des Chlor-methyls auf Orthodichlorbenzol bei Gegenwart von Chloraluminium	286	Regnard, P., Einfluss hohen Druckes auf die Entwicklung der Fisch-eier	294
		Bourquelot, Em., Ueber die Identität der Diastase bei den verschiedenen Lebewesen	294
Physiologische Chemie.		Martin, Sidney, Ueber die Eigenschaften der Peptone	294
Sieber, N. und Smirnow, A., Ueber das Verhalten der drei isomeren Nitrobenzaldehyde im Thierkörper	288	Pinet, Notiz über die antiseptische Wirkung des Salol	295
Mairot, A. und Combemale, Untersuchungen über die therapeutischen Wirkungen des Methylals	288	Peyrou, J., Verschiedenheiten in der Absorption des Schwefelwasserstoffes bei Berührung mit verschiedenen Oberflächen des lebenden Thieres. Ueber die Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Warmblüter. Ueber die Gefahr, welche Schwefelwasserstoff-Injection in das Rectum bieten können	295
Griffith, A. B., Düngungsversuche mit Ferrosulfat, ausgeführt im Jahre 1886	288	Richet, Ch., Ueber die toxische Wirkung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur	296
Berthelot, Directe Bindung des atmosphärischen Stickstoffs von Pflanzenböden unter Mitwirkung des Pflanzenwuchses	289	Arloing, Ueber die Unterstützung der Antiseptica durch die Wärme	296
Brouardel und Pouchet, G., Vergiftung durch Arsenik	289	Bert, P. und Regnard, P., Bildung von Alkohol in den Früchten unter dem Einfluss von Wasserstoffsuperoxyd	296
Cazeneuve, Ueber den Gebrauch der Theerfarbstoffe vom hygienischen Standpunkt	289	Dubois, R., Notiz über das Eintrocknen steriler und nicht steriler Eier	296
Laborde, V., Notiz über die physiologische und toxische Wirkung von Acetophenon	290	Bert, Paul, Beobachtungen über die Respiration von Bombyx mori in seinen verschiedenen Entwicklungsstadien	297
Grasset, Notiz über die physiologische Wirkung des Acetophenon: hypnotische Wirkung bei Injection in die Trachea	290	—, Beobachtungen über das Leben von Chrysaliden und von Bombyx mori	297
Coleman, J. J. und M'Kendrick, John G., Bericht über einige neue Versuche über die Wirkung sehr niedriger Temperaturen auf den Fäulnisprocess und auf einige Lebenserscheinungen	290		

Seite	Seite
Charpentier, Aug., Wirkung von Cocain auf die alkoholische Gäh- rung und die Keimung 298	Bestimmung des Vanadiums in Gesteinen und Mineralien 299
—, Wirkung von Cocain und ande- ren Alkaloiden auf gewisse chloro- phyllhaltige Infusorien 298	Stachowsky, O., Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Ackererden . 299
Analytische Chemie.	
Ditte, A., Bestimmung der Vana- dinsäure 298	Leone, T. und Longi, A., Ueber Oliven-, Sesam- und Baumwoll- samen-Oel 300
L'Hôte, L., Ueber Nachweis und	Tony-Garcin, Untersuchung des Weins auf Verfälschung mit Rohr- zucker, Glucose und Dextrin . . 300
	L'Hôte, L., Ueber Nachweis und Bestimmung der Thonerde in Wein und Trauben 300

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

André, G. 279. Arloing, 296. d'Arsonval, A. 291. Bert, P. 298. 296.
297. Berthelot, 278. 289. Bouchardat, G. 288. Borrquelot, E. 292. 294.
Brouardel, 289. 294. Bunsen, R. 275. Cazeneuve, 289. Chancel, G. 278.
Chappuis, J. 278. Charpentier, A. 298. Coleman, J. J. 290. Combemale,
288. Combes, A. 285. Crafts, J. M. 286. Curci, A. 290. 291. Desplats, M. V. 291.
Deventer, van 277. Dingwall, J. 280. Ditte, A. 281. 282. 298. Dubois, R. 296.
Engel, R. 279. Fabre, C. 277. Frankland, P. F. 280. Friedel, C. 286. Geh-
ring, G. 284. Golenkin, 285. Grasset, 290. Griffith, A. B. 288. Hoff, J. H. van't
276. 277. Joly, A. 282. Kimmins, C. W. 280. Laborde, V. 290. Leone, T. 300.
L'Hôte, L. 299. 300. Longi, A. 300. Loye, P. 294. Malret, A. 288. Malbot,
H. 288. Malfatti, H. 277. Martin, S. 294. Mensching, J. 277. Meyer, V. 277.
M'Kendrick, J. G. 290. Muller, J. A. 288. Müller-Erzbach, W. 276. Olzewsky,
K. 276. Parmentier, F. 278. Peyrou, J. 295. Pickering, U. S. 278. Pinet, 295.
Pouchet, G. 289. Raoult, F. M. 278. Recoura, 278. Regnard, P. 294. 296.
Reichel, L. 277. Renard, A. 284. Richet, Ch. 296. Schoop, P. 277. Schumann,
M. 275. Seyler, C. A. 278. Sieber, N. 288. Smirnow, A. 288. Stachowsky, O.
299. Tanret, C. 285. Teed, F. L. 280. Tony-Garcin 300. Voiry, R. 286.

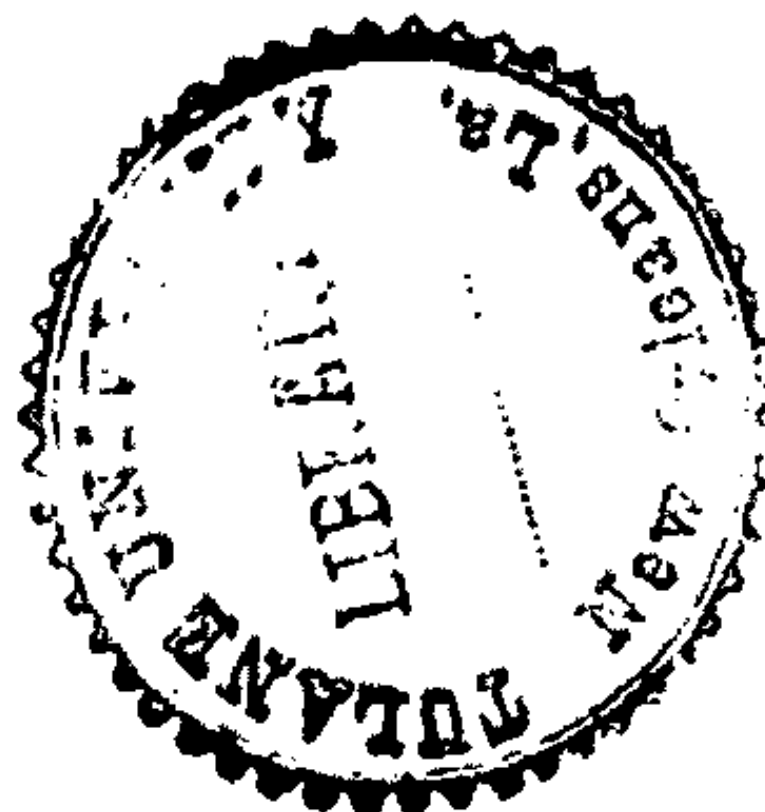
Bericht über Patente.

Seite	Seite
Elberling, Oskar, in Breslau. Verfahren zum Verbleien von Metallblechen. (D. P. 38897/1886) 301	der genannten Säuren. (D. P. 38742/1886) 302
Eckardt, Albert, in Hörde bei Dortmund. Deckmasse für Blei-, Zinn- und Zinkbäder. (D. P. 38726/1886) 301	Knoll, Albert, in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Morphin-carbonsäure-äthern. (D. P. 38729/1886) 302
Nussbaum, Christian, in München. Füllmaterial für Zwi- schendecken. (D. P. 39385/1886) 302	Collineau, A. & Co., in Argen- teuil. Verfahren, thierische oder pflanzliche Faser blau, violett oder schwarz zu färben. (D. P. 38789 1886) 303
Heyden, Friedrich Wilhelm von, in Dresden. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure, substituierter Salicylsäure und den Homologen	Schiller, Rudolph, in Schladen am Harz. Apparat zur Gewin- nung des in dem Spiritus oder in der Lauge der Klutionen oder

Seite	Seite
der Melassenzuckerung nach dem Process Manoury enthaltenen Am- moniaks. (D. P. 38569/1886) . . . 303	Hülsenfrüchte mit einem schützen- den Ueberzug zu bedecken. (D. P. 39228/1886) 304
Heffter, Emil, in Altjauer bei Jauer, Schlesien. Verfahren zur Klärung von Zuckersäften mittelst Gerbsäure (Gerbstoff). (D. P. 39279/1886) 304	Eriksson, Lars Johan und Nord- ling, Edvard Ernst Rupert, in Upsala. Verfahren zur Her- stellung von Labconserven. (D. P. 38748/1886) 305
Ross, Charles, in Klein-Flottbeck. Verfahren zur Vermeidung des Niederschlags bei pasteurisiertem Bier. (D. P. 38829/1885) 304	Nesbit, Edward Planta, in Priory Road, Grafschaft Surrey, England. Verfahren, Häute und Felle von unlöslichem Kalk durch Behandeln mit Kohlensäure zu befreien. (D. P. 39265/1886) . . 305
Krietsch, Friedrich, in Wurzen, Sachsen. Verfahren, geschälte	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Collineau, A. & Co., 303. Eckardt, A. 301. Elberling, O. 301. Eriksson,
L. J. 305. Hefter, E. 304. Hayden, F. W. von 302. Knoll, A. 302. Krietsch,
F. 304. Nesbit, E. P. 305. Nordling, E. E. R. 305. Nussbaum, Ch. 302. Ross,
Ch. 304. Schiller, R. 303.



Sitzung vom 9. Mai 1887.

Vorsitzender: Hr. C. A. Martius, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zum ausserordentlichen Mitgliede wird proclamirt:

Hr. C. Arzberger in Marburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Oechsner, Dr. W., maitre de confér. à la facult. de sciences
in Montpellier (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann).

Buell Harry Chapin, }
Emery, Sheldon, } Chemical Laboratory of the
Herancourt, William, } Univers. Cincinnati, Ohio, U.S.A.
Loewenstein, Harry, } (durch A. W. Hofmann und
Smith, Irwin Joseph, } Th. H. Norton);

Müller, Eduard, }
Diesterweg, Julius, } Mittlerestr. 57. Basel
(durch J. Piccard und R. Nietzki);

Gordon, H., }
Uloody, G. T., } Central-Institut., Exhibition Road, London
Williamson, S., } (durch A. K. Miller und F. Tiemann);

Mendelsohn, J., Karl-
strasse 19/0, }
Moritz, Dr. F., Landwehr- } München (durch H. v. Pech-
strasse 71/3, } mann und Alex. Nieme);

Macfadyen, Dr. Allan, }
Auguststr. 24/0, }

Traube, Wilhelm, Oranienburgerstr. 86, Berlin (durch
S. Gabriel und R. Otto);

Scheithauer, Dr. Waldemar, chem.-techn. Laborat. der
techn. Hochschule Karlsruhe i./B. (durch H. Kast und
C. Engler);

Klemperer, Dr. med. G., Schönhauser Allee 9, Berlin (durch
S. Gabriel und R. Otto);

Stépanoff, Koudrate, poste restante Moskau (durch St. v. Kostanecki und F. Tiemann);
Geller, W., stud. chem., Tübingen (durch E. Lellmann und K. Seubert).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

134. Roscoe, H. E. und Schorlemmer, C. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. IV. Band. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. II. Th. 2. Abthlg. Braunschweig 1887.

Der Vorsitzende:
C. A. Martius.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

295. Wilhelm Müller: Ueber die Abhängigkeit der specifischen Wärmen der Gase vom Molekulargewicht und der Anzahl der Atome im Molekül.

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

1. Das Gesetz der Abhängigkeit der Differenz der specifischen Wärmen bei constantem Druck und bei constantem Volumen von Gasen von ihrem Molekulargewicht. Verschiedene Ableitungen desselben, Berechnung der dabei auftretenden Constanten und Prüfung der gewonnenen Resultate.

2. Combinirung desselben mit dem Gesetz von der Constanz der mittleren Atomwärmen der Gase und Prüfung der hierbei auftretenden Gesetzmässigkeiten.

1. Bedeutet (C) die specifische Wärme eines Gases bei constantem Druck, (c) die specifische Wärme bei constantem Volumen, (m) das Molekulargewicht des betreffenden Gases und (f) eine für alle Gase giltige Constante, welche in directer Beziehung zur Grösse der Energie der fortschreitenden Bewegung steht und sich aus dieser berechnen lässt, so gilt das Gesetz

$$(C - c)m = f.$$

Das Gesetz heisst also: Die Differenz der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen eines Gases ist umgekehrt proportional dem Molekulargewicht desselben; oder das

Product aus der Differenz der specifischen Wärmen und dem Molekulargewicht des betreffenden Gases ist für alle Gase gleich gross. Die Giltigkeit des Avogadro'schen Gesetzes und die Constanz des Ausdehnungscoefficienten vorausgesetzt, drückt das Gesetz aus, dass gleiche Räume der Gase bei der Erwärmung um 1° bei constantem Druck zur Ueberwindung dieses äusseren Druckes bei der Ausdehnung gleich viel Wärme verbrauchen, da ja die Molekulargewichte der Gase unter sonst gleichen Umständen gleiche Räume repräsentiren.

Dieses Gesetz mit seinen Umformungen ermöglicht es, (c) die specifische Wärme bei constantem Volumen, auch in den Fällen zu bestimmen, in welchen $\left(\frac{C}{c}\right)$, das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck zur specifischen Wärme bei constantem Volumen, nicht oder nur fehlerhaft bestimmt werden kann; ebenso giebt es, da es ausgezeichnet mit den Versuchsergebnissen, gleichviel in welcher Umformung, übereinstimmt, die Möglichkeit an die Hand, die Genauigkeit der Bestimmungen von $\left(\frac{C}{c}\right)$, wenn (C) bekannt ist, beziehungsweise von (C), wenn $\left(\frac{C}{c}\right)$ bekannt ist, zu controlliren.

Die einfachste Ableitung dieses Gesetzes folgt aus einer Gleichung, die Clausius¹⁾ im Verlaufe seiner Arbeit »Ueber die bewegende Kraft der Wärme« aufgestellt hat. Nämlich dass $C = c + AR$ sei; wobei (C) und (c) dieselbe Bedeutung wie oben besitzen, (A) eine Constante, das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit darstellt und $R = \frac{p_0 v_0}{a + t_0}$ ist, sofern p_0, v_0, t_0 irgend drei zusammengehörige, in richtigem Maasse ausgedrückte Werthe von p, v, t, dem Druck, dem Volumen und der Temperatur für die Gewichtseinheit und irgend einen Zustand des betrachteten Gases sind. (a) ist gleich dem Werthe des absoluten Nullpunktes, gleich 273. Aus der Gleichung $R = \frac{p_0 v_0}{a + t_0}$ folgt: (R) ist umgekehrt proportional dem specifischen Gewicht des Gases; dasselbe muss daher auch für $(C - c) = AR$ gelten, da (A) für alle Gase gleich ist. (R) ist für 1 kg Luft (= 0.7733 cbm) bei 0° und 760 mm Druck = $\frac{10333 \cdot 0.7733}{273} = 29.26$.

Die Ableitung des Gesetzes $(C - c)m = f$ und die Berechnung der auftretenden Constanten ergibt sich, wenn wir das Volumen des Gases als Function des Molekulargewichts auffassen. Ich spare mir diese Ableitung, da sie der im Nachfolgenden entwickelten analog ist.

¹⁾ Poggend. Annalen 1850.

Der Vollständigkeit halber und wegen der späteren Anwendung, sowohl dem Sinne, als auch der Anordnung nach, wiederhole ich jedoch erst in Kürze einen Theil dessen, was bei den Gasen an Gesetzen bekannt ist.

I. Ueber die innere Arbeit bei Gasen.

Mit Hilfe der Verhältnisse $\left(\frac{C}{c}\right)$, der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen lässt sich untersuchen, ob bei der Ausdehnung eines Gases zur Vergrößerung des mittleren Abstandes der Moleküle Arbeit erforderlich ist, indem man berechnet, ob der Mehraufwand an Wärme, welcher bei Erwärmung unter constantem Druck gemacht werden muss, schon durch die dabei geleistete äussere Arbeit in Anspruch genommen wird oder ob noch ein Rest bleibt. Man findet nun für alle Gase, dass $424(C-c) = \alpha PV$ ist, wenn (P) den Druck der Atmosphäre auf die Oberfläche eines Cubikmeters in Kilogrammen, (V) das Volumen eines Kilogrammes eines Gases in Cubikmetern und (α) den Ausdehnungscoefficienten der Gase darstellt. D. h. der gasförmige Zustand ist dadurch charakterisirt, dass bei der Vergrößerung des Volumens eines Gases kein merklicher Arbeitsaufwand nöthig ist zur Ueberwindung der anziehenden Kräfte, welche zwischen den Molekülen thätig sind.

II. Ansicht über die Natur des gasförmigen Zustandes.

Die Thatsache, dass die Moleküle der Gase nicht durch Kräfte in bestimmten Gleichgewichtslagen fixirt sind, während ihnen andrerseits eine gewisse lebendige Kraft zukommt, führte zu der Ansicht, dass dieselben in fortschreitender Bewegung den ihnen angewiesenen abgegrenzten Raum durchheilen, bis sie entweder an ein anderes Molekül oder an die Wand des Gefässes anstossen. Von einem solchen Zusammenstoss kehren sie nach Art vollkommen elastischer Kugeln ohne Verlust an Geschwindigkeit zurück. Die Beziehungen zwischen Druck (P), Volumen (V), Masse (M) des Gases und mittlerer Geschwindigkeit der Moleküle (u) werden ausgedrückt durch die Gleichung

$$\frac{3}{2}PV = \frac{1}{2}Mu^2.$$

III. Das Verhältniss der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung zur gesammten Energie.

Ist bei 0° der Druck des Gases auf die Oberfläche eines Cubikmeters = (P)kg, das constante Volumen der Gewichtseinheit = (V)cbm und nimmt der Druck bei Erwärmung um 1° zu um (αP), so ist der Zuwachs der lebendigen Kraft der fortschreitenden

Bewegung = $\left(\frac{3}{2} V \alpha P\right)$. Bezeichnet man ferner die für diese Temperatur gültige Wärmecapazität mit (c) , so folgt $\frac{3}{2} V \cdot \alpha P = 424 q \cdot c$, wenn mit (q) der Bruchtheil der zugeführten Wärme bezeichnet wird, welcher zur Beschleunigung der fortschreitenden Bewegung verwendet wird. Daraus folgt $q = \frac{3}{2} \frac{\alpha P V}{424 c}$. Verbindet man hiermit den Satz, dass die durch die Ausdehnung der Gase veranlasste innere Arbeit = 0 ist (siehe unter I.), welcher durch die Gleichung $424 (C - c) = \alpha' P V$ ausgedrückt ist, wenn α' der Bruchtheil des Volumens (V) ist, um welchen sich dieses ausdehnt, wenn das Gas bei constantem Druck um 1° erwärmt wird, so ergibt sich, da bei annähernder Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes $\alpha = \alpha'$ ist, $q = \frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1\right)$. Daraus folgt, sagt Recknagel, dass das Verhältniss (q) , von Kleinigkeiten abgesehen, nur vom Verhältniss $\left(\frac{C}{c}\right)$ abhängt und deshalb, soweit die Versuche Kundt's¹⁾ beweiskräftig sind, für Luft constant und bei den einfachen permanenten Gasen (samt Stickoxyd, Kohlenoxyd, Salzsäure) sehr nahe gleich gross ist. Dieses Resultat ist einer der Wahrscheinlichkeitsgründe, dass (q) bei denselben permanenten Gasen constant ist.

Am Schlusse der Abhandlung finden wir in Gesetz IV.

$$\frac{C}{c} = 1 + \frac{f}{n c}$$

(vergl. auch das dort besprochene Boltzmann'sche Gesetz), dass $\left(\frac{C}{c}\right)$ constant ist, wenn (n) , die Anzahl der Atome im Molekül, für die betrachteten Gase dieselbe Grösse besitzt; denn (f) und (\bar{c}) stellen Constante für alle vollkommen gasförmigen Verbindungen dar. Ist aber $\left(\frac{C}{c}\right)$ constant, so ist auch $q = \frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1\right)$ constant. Es ergibt sich also, dass (q) für alle die Gase gleich ist, für welche (n) , die Anzahl der Atome im Molekül, gleich ist. Wie man sieht, herrscht zwischen jener nicht allgemein gehaltenen Ansicht und der Ableitung mit Hilfe des Gesetzes vollkommene Uebereinstimmung. — Aus der Gleichung $q = \frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1\right)$ folgt, dass die zur Beschleunigung der fortschreitenden Bewegung verwendete Wärmemenge bei 1° Temperaturerhöhung gleich ist $q \cdot c = \frac{3}{2} (C - c)$.

¹⁾ Kundt, Pogg. Ann. 135.

Unter Zugrundelegung dieser Verhältnisse ergibt sich nun Folgendes:

1. Bezeichnet man mit (m) das Moleculargewicht eines Elementes oder einer Verbindung, so ist unter Berücksichtigung des Avogadro'schen Princip's, dass unter sonst gleichen Umständen in gleichen Räumen gleichviel Moleküle sind,

$m = K \cdot S$, wobei S das specifische Gewicht des Gases auf Luft bezogen darstellt und (K) die für alle Gase gleiche Constante (28.88) bedeutet. Für $S = 1$ wird $m = K$; d. h. (K) ist ein Werth, den man in der Rechnung als das Moleculargewicht der Luft betrachten kann. Nun wiegen bei 0° und 760 mm Druck 773.4 (= 1) ccm Luft 1 g. Es ist also die absolute Dichtigkeit, die Dichtigkeit eines Gases bezogen auf die Dichtigkeit des Wassers bei 4°

$$s = \frac{S}{1} = \frac{m}{k \cdot l} = \frac{m}{28.88 \times 773.4}$$

(s) stellt hierbei das in Grammen ausgedrückte Gewicht eines Kubikcentimeters dar. Nennt man ferner den Druck auf 1 qm (Oberfläche eines Kubikmeters) (P), so beträgt derselbe bei 0° und 760 mm Bd. 10333 kg, und nennt (V) das Volumen eines Kilogramms Gas in Kubikmetern, so ist

$$V = \frac{1}{s} \cdot 1000 = \frac{1}{\frac{1}{1000000}} = \frac{1}{1000s} = \frac{k \cdot l}{1000m}$$

(M) die Gasmasse ist in diesem Falle = $\left(\frac{1}{g}\right)$. Es gilt also für diese Voraussetzungen

$$\frac{3}{2} P \cdot \frac{k \cdot l}{1000m} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{g} \cdot u^2$$

Ist nun das Moleculargewicht eines Elementes oder einer Verbindung = (m_1), das eines zweiten Elementes = (m_2) und sind von dem ersten Körper (m_1)kg, von dem zweiten (m_2)kg vorhanden, so ergibt sich für den vollkommen gasförmigen Zustand:

$$1. \frac{3}{2} P \cdot \frac{k \cdot l}{1000m_1} \cdot m_1 = \frac{1}{2} \frac{m_1}{g} \cdot u_1^2 = K_1$$

$$2. \frac{3}{2} P \cdot \frac{k \cdot l}{1000m_2} \cdot m_2 = \frac{1}{2} \frac{m_2}{g} \cdot u_2^2 = K_2$$

Daraus folgt $K_1 = \frac{3}{2} P \frac{k \cdot l}{1000} = K_2$. Es ist also die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Anzahl von Kilogrammen, welche das Moleculargewicht repräsentirt, für alle Gase gleich. Da nun nach dem Avogadro'schen Gesetz die Moleculargewichte der Gase unter sonst gleichen Umständen gleiche Räume erfüllen müssen, so besitzen gleiche Räume der Gase dieselbe lebendige Kraft der fort-

schreitenden Bewegung, was ja direct durch das Mariotte'sche Gesetz bestätigt wird.¹⁾

Diese Grösse (K) beträgt 346 193.6 mk bei 0° und 760 mm Druck; es entspricht ihr eine Wärmemenge von (W) = 816.5 Cal., die Calorie zu 424 mk gerechnet. Es sind dies Constante für sämtliche in vollkommen elastisch flüssigem Zustand befindlichen Gase. Die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einer jeden gasförmigen Verbindung ist bei 0° und 760 mm Bd. = (K) multiplicirt mit dem Quotienten aus der Anzahl von Kilogrammen der Verbindung (= Q) und ihrem Moleculargewicht (= m). $\frac{Q}{m} = x$.

$$Kx = \frac{1}{2} \frac{m \cdot x}{g} u^2 = \frac{1}{2} \frac{Q}{g} \cdot u^2.$$

2. Bei der Untersuchung des Verhältnisses der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung zur gesammten Energie ergab sich, dass die zur Beschleunigung der fortschreitenden Bewegung verwendete Wärmemenge bei 1° Temperaturerhöhung = $q \cdot c = \frac{3}{2}(C - c)$ ist. Erhöhe ich die Temperatur nicht um 1°, sondern um t° , so ist $q \cdot (c \cdot t) = \frac{3}{2}(C - c)t$. Kurz es ergibt sich allgemein, da ich ja der Erfahrung nach die der Gesamtenergie entsprechende Wärmemenge eines Gases = $(c \cdot t)$ setzen kann, wobei (t) die absolute Temperatur darstellt, dass die der Energie der fortschreitenden Bewegung entsprechende Wärmemenge gleich der der Gesamtenergie entsprechenden ist, multiplicirt mit diesem Bruchtheil (q). Umgekehrt folgt, dass die der Gesamtenergie entsprechende Wärmemenge gleich ist der der Energie der fortschreitenden Bewegung äquivalenten, dividirt durch diesen Bruchtheil $\left[q = \frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1 \right) \right]$. Unter 1. fanden wir nun, dass die der Energie der fortschreitenden Bewegung äquivalente Wärmemenge von m (Moleculargewicht) Kilogrammen für alle Gase = W = 816.5 Cal. beträgt. Der Gesamtenergie von (m) Kilogrammen muss also eine Wärmemenge von $\frac{W}{q} = \frac{W}{\frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1 \right)}$ entsprechen. Bei

der Erwärmung von 0° auf 1° bei constantem Volumen ist die Zunahme der Gesamtwärme für (m)kg =

$$c \cdot m = a \cdot \frac{W}{\frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1 \right)} = \frac{2}{3} aW \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}.$$

(W) ist constant, wie ich bewiesen habe, ebenso (a) für alle die Gase,

¹⁾ Vergl. Simon Subic, Pogg. Ann. 145 (302).

die sich in vollkommen elastisch flüssigem Zustand befinden; folglich ist auch $\frac{3}{2} \alpha W = f = 1.9966 \text{ constant}$. ($1 \text{ Calor} = \frac{2}{3} \alpha K$).

Dieser Constanten begegnen wir nochmals, da sie nach einer andern Relation $= (C - c) m$ ist.

Aus der Gleichung

$$c \cdot m = f \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1} = \alpha \frac{W}{\frac{3}{2}(C - c)}$$

ergibt sich direct das Gesetz

$$c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$$

und dessen Umformungen

$$(C - c) m = f, \quad c = C - \frac{f}{m},$$

$$C = c + \frac{f}{m} \quad \text{und} \quad \frac{C}{c} = \frac{C}{c - \frac{f}{m}} = \frac{1}{1 - \frac{f}{m \cdot C}}$$

Dieses Gesetz lässt sich auch auf eine dritte Weise aus der unter I. erwähnten Gleichung, welche ausdrückt, dass bei der Ausdehnung eines Gases die innere Arbeit $= 0$ ist, ableiten. Dort ist $424 (C - c) = \alpha P V = \alpha \cdot \frac{10333}{1000 s}$.

Nun ist aber $s = \frac{m}{k \cdot l}$, folglich ergibt sich

$$424 \cdot (C - c) = \alpha \cdot \frac{k \cdot l}{1000 m} \cdot 10333.$$

Hieraus ist

$$424 (C - c) = \frac{0.003668 \cdot 10333 \cdot 773.4 \cdot 28.88}{1000 m} = \frac{846.56}{m}$$

und $(C - c) m = 1.9966 = f = \text{constant}$.

Welche Deutung diesem Gesetze zukommt, habe ich bereits in der Einleitung angegeben. Eine weitere Deutung wäre die, dass ein jedes Molekül beliebiger Gase unter sonst gleichen Umständen bei der Erwärmung unter constantem Druck zur Ueberwindung dieses äusseren Druckes bei der Ausdehnung des Gases gleichviel Wärme verbraucht und gleichviel Arbeit leistet — vorausgesetzt natürlich die Giltigkeit des Avogadro'schen Gesetzes und die Constanz des Ausdehnungscoefficienten. — Zur Prüfung des Gesetzes $(C - c) m = f$ stehen zwei geeignete Wege offen. Entweder kann ich die umgeformte Gleichung $c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$ benutzen, welche es ermöglicht, die spezifische Wärme

(c) aus der Kenntniss des Verhältnisses $\left(\frac{C}{c}\right)$, der specifischen Wärme bei constantem Druck und constantem Volumen, und der Grösse des Moleculargewichts zu berechnen, oder ich benutze die Gleichung $c = C - \frac{f}{m}$, welche erlaubt, die specifische Wärme bei constantem Volumen (c) aus der Kenntniss von (C) und (m) zu berechnen. Diese berechneten Werthe der specifischen Wärme bei constantem Volumen (c) vergleiche ich einfach mit den aus der Gleichung $c = C \cdot \frac{1}{\frac{C}{c}}$ auf gewöhnlichem Wege gefundenen Werthen. Durch diese beiden Methoden erhalte ich zu gleicher Zeit ein Mittel, die Bestimmungen von $\left(\frac{C}{c}\right)$ zu controlliren, vorausgesetzt, was sehr wahrscheinlich bei den meisten Bestimmungen der Fall ist, dass die experimentelle Bestimmung von (C) als möglichst genau betrachtet werden kann. Jedenfalls aber ist es um ein Bedeutendes sicherer als das Verhältniss $\left(\frac{C}{c}\right)$ bestimmt, dessen zweite Decimale noch nicht einmal hinreichend feststeht, wie man sich leicht beim Vergleich der von Masson und Cazin gefundenen Werthe, die sich auch als die verlässlichsten auf den späteren Tabellen befinden, überzeugt.

Untersuchen wir jetzt, wie sich die berechneten Werthe von (c) zu den durch den Versuch gefundenen Werthen verhalten, so müssen wir eine ausserordentliche Uebereinstimmung constatiren.

Zur Bestimmung von (c) durch Rechnung benutze ich zuerst die umgeformte Gleichung $c = C - \frac{f}{m}$, damit die gefundenen Werthe, abgesehen vom Moleculargewicht, nur von der Grösse von (C) abhängig sind. Beachten wir das früher gefundene, dass die Luft der Berechnung zugänglich ist, wenn wir $m = K = 28.88$ setzen, so können wir auch diese in den Kreis unserer Betrachtung ziehen.

(Siehe Tabelle auf Seite 1410)

Da mir sonst keine Verhältnisse von $\left(\frac{C}{c}\right)$ mehr bekannt sind, so kann ich leider für weitere Gase das Zutreffende des Gesetzes nicht nachweisen; aber da die verschiedensten Gase unter den oben angeführten sich befinden und das Gesetz auch für Dämpfe von der verschiedensten Zusammensetzung vollkommene Geltung besitzt, so kann die ganz allgemeine Richtigkeit des Gesetzes wohl als erwiesen hingestellt werden. Ist aber damit bewiesen, dass $c = C - \frac{f}{m}$ ist, so muss auch das Gesetz $(C - c)m = f$ richtig sein, da ja die Gleichung,

Namen der Gase und Dämpfe	Molecular- gewicht m	C (Regnault)	Temperatur- intervall	$\frac{C}{c}$ (Masson) (Cazin)	$c = C \cdot \frac{1}{c}$ Versuchsresultate (Masson) (Cazin)	$c = C - \frac{m}{f}$ Gesetz
Einfache Gase.						
Stickstoff	28.02	0.2438	+ 10-200	—	—	0.1725
Sauerstoff	31.92	0.2175	+ 10-200	—	—	0.1551
Wasserstoff	2	3.4090	+ 10-200	1.410	2.4177	2.4107
(Luft)	(28.88)	0.2374	- 30-200	1.410	0.1683	0.1683
Zusammengesetzte Gase.						
Stickoxydgas	29.97	0.2317	+ 10-170	1.410	—	0.1652
Kohlenoxydgas	27.93	0.2450	+ 10-200	1.426	0.1737	0.1737
Methan	15.97	0.5929	+ 10-200	1.316	—	0.4681
Aethylen	27.97	0.4040	+ 10-200	1.355	—	0.3327
Chlorwasserstoff	36.37	0.1852	+ 20-200	1.419	0.3219	0.1305
Ammoniak	17.01	0.5084	+ 20-200	1.297	—	0.3915
Schwefelwasserstoff	33.98	0.2432	+ 20-200	1.256	0.3915	0.1845
Schweflige Säure	63.90	0.1544	+ 10-200	1.234	—	0.1232
Kohlensäure	43.92	0.2169	+ 10-210	1.288	0.1684	0.1714
Stickoxydul	43.98	0.2262	+ 10-200	1.288	0.1756	0.1809
Dämpfe.						
Aether	73.84	0.4797	+ 65-230	1.049	—	0.4528
Wasserdampf	17.96	0.4805	+ 130-220	1.277	—	0.3696
Schwefelkohlenstoff	75.93	0.1534	+ 80-147	1.198	—	0.1272
Aethylchlorid	64.37	0.2738	+ 20-200	1.126	—	0.2429
Quecksilber	200	0.0250	—	—	—	0.0150

ebenso wie $c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$, nur eine Umformung ist. Um aber nachzuweisen, dass die Werthe von $\left(\frac{C}{c}\right)$ keinen Anspruch auf sehr grosse Genauigkeit machen können, so werde ich die mit Hilfe der Formel $c = C - \frac{f}{m}$ gefundenen Werthe von (c), der specifischen Wärme bei constantem Volumen, neben die mit Hilfe der Formel $c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$ gefundenen Werthe von (c) und neben die mit der Uebergangsformel berechneten $\left(c = C \cdot \frac{1}{\frac{C}{c}}\right)$ setzen. Die ersten und die letzten zeigen vollkommene Uebereinstimmung, soweit die sieben möglich ist, da ja bei der gewöhnlichen Bestimmungsweise von (c) mit Hilfe der Uebergangsformel $c = \frac{C}{\frac{C}{c}}$ die Ungenauigkeiten der Werthe $\left(\frac{C}{c}\right)$, wenn auch in einer bedeutend verminderten Weise, ihren Einfluss ausüben. Es ist deshalb auch klar, dass die Werthe von (c), welche mittelst der Gleichung $c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$ berechnet wurden, den wenigsten Grad der Verlässlichkeit besitzen, da die Grösse (c), abgesehen vom Molekulargewicht, nur von dem Verhältniss $\left(\frac{C}{c}\right)$ bestimmt wird.

(Siehe Tabelle auf Seite 1012)

Die Gleichung $c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$ ist eine Umformung der Gleichung $c = C - \frac{f}{m}$; man müsste deshalb absolut dieselben Werthe für die specifischen Wärmen bei constantem Volumen erhalten. Wie gesagt ist $\left(\frac{C}{c}\right)$ entweder in Folge der angewandten Methode falsch bestimmt oder es fehlte, insofern die experimentellen Bestimmungen von (C) und $\left(\frac{C}{c}\right)$ bei Temperaturen ausgeführt worden sind, bei welchen sie noch nicht constant waren, die nöthige Temperaturübereinstimmung bei der Feststellung des Werthes von C und des dazu gehörigen Verhältnisses von $\left(\frac{C}{c}\right)$. Letztere Fehlerquelle liegt klar zu Tage; denn verändert sich (C) und $\left(\frac{C}{c}\right)$ mit der Temperatur und ich bestimme $\left(\frac{C}{c}\right)$ bei

Namen der Gase und Dämpfe	Molekulargewicht m	C (Regnault)	$\frac{C}{c}$ (Masson) (Cazin)	$c = C \cdot \frac{1}{c}$ (Cazin) Versuchsresultate $\left(\frac{C}{c} \text{ Masson}\right) \left(\frac{C}{c} \text{ Cazin}\right)$	$c = C - \frac{f}{m}$ Gesetz	$c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{C - 1}$ Gesetz $\left(\frac{C}{c} \text{ Masson}\right) \left(\frac{C}{c} \text{ Cazin}\right)$
Einfache Gase.						
Stickstoff	28.02	0.2438	—	0.1729	0.1725	0.1730
Sauerstoff	31.92	0.2175	—	0.1542	0.1551	0.1524
Wasserstoff	2	3.4090	1.410	2.4177	2.4107	2.4345
(Luft)	(28.88)	0.2374	1.410	0.1683	0.1683	0.1685
Zusammengesetzte Gase.						
Stickoxydgas	29.97	0.2317	1.410	0.1643	0.1652	0.1643
Kohlenoxydgas	27.93	0.2450	1.426	0.1718	0.1737	0.1435
Methan	15.97	0.5929	1.316	0.4505	0.4651	0.3958
Aethylen	27.97	0.4040	1.255	0.3219	0.3327	0.2857
Chlorwasserstoff	36.37	0.1852	1.419	0.1305	0.1305	0.1505
Ammoniak	17.01	0.5084	1.297	0.3915	0.3915	0.3886
Schwefelwasserstoff	33.98	0.2432	1.256	0.1936	0.1845	0.2230
Schweflige Säure	63.90	0.1544	1.234	0.1251	0.1232	0.1331
Kohlensäure	43.92	0.2169	1.288	0.1684	0.1714	0.1583
Stickoxydul	43.98	0.2262	1.288	0.1756	0.1809	0.1573
Dämpfe.						
Aether	73.84	0.4797	1.049	0.4574	0.4528	0.5506
Wasserdampf	17.96	0.4805	1.277	0.3762	0.3696	0.4014
Schwefelkohlenstoff	75.93	0.1534	1.198	0.1280	0.1272	0.1331
Aethylchlorid	64.37	0.2738	1.126	0.2431	0.2429	0.2452
Quecksilber	200	0.0250	— 1.666 —	— 0.0150 —	0.0150	— 0.0150 —

c i n c e l e r

einer anderen Temperatur als bei dem Mittel des Temperaturintervalls, innerhalb welchem (C) bestimmt wurde, so kann ich keine entsprechenden Werthe erhalten. Vorausgesetzt ist dabei, dass sich (C) stetig ändert, dass also der gefundene Werth von (C) dem Mittel des Temperaturintervalls entspricht, was im allgemeinen zutrifft. Hier setzt auch, wie später gezeigt werden wird, die Kritik über die Richtigkeit der mit Hilfe der Uebergangsformel $c = C \cdot \frac{1}{C}$ gefundenen

Werthe der specifischen Wärmen bei constantem Volumen ein.

Die folgende Tabelle macht die Veränderlichkeit der Wärmecapazität bei Temperaturänderungen deutlich.

Namen der Gase	C = spec. Wärme bei constantem Druck	Temperaturintervall
Wasserstoff	3.3996	- 30 + 10°
»	3.4090	+ 10 + 200°
Kohlensäure	0.1843	- 30 + 10°
»	0.2025	+ 10 + 100°
»	0.2169	+ 10 + 200°
Alkohol	0.4512	+ 101 + 217°
»	0.4557	+ 114 + 222°
Schwefelkohlenstoff	0.1534	+ 80 + 147°
»	0.1544	+ 66 + 194°
»	0.1602	+ 80 + 193°
»	0.1603	+ 80 + 229°
Atmosphärische Luft	0.2374	- 30 + 10°
»	0.2374	0 + 100°
»	0.2374	0 + 200°

Man ersieht hieraus, dass die Wärmecapazität mit der Temperatur zunimmt und zwar so lange, bis sie ihren wahren, für den vollkommen elastisch flüssigen Zustand giltigen Werth erreicht hat; dann wird sie constant. Dieses letztere erkennen wir deutlich an dem Verhalten der atmosphärischen Luft.

Untersuchen wir nun, in welchem Verhältniss dieses Gesetz $(C - c)m = f$ mit dem sogenannten Boltzmann'schen Gesetze steht, welch' letzteres aussagt, dass die Producte aus den specifischen Wärmen bei constantem Volumen und dem Molekulargewicht für diejenigen Gase gleich sei, für welche die Gesamtenergie dieselbe Grösse besitzt, so finden wir, dass für diesen Fall die Verhältnisse $\left(\frac{C}{c}\right)$ für diese Gase, beziehungsweise die Producte aus den specifischen Wärmen bei constantem Druck und den betreffenden Molekulargewichten die gleichen

sein müssen. Es folgt dies unmittelbar aus dem Gesetz $(C - c) m = f$ und dessen Umformungen $Cm - cm = f$ und $cm = \frac{f}{\frac{C}{c} - 1}$.

Boltzmann drückt die Gesamtenergie eines Gases aus durch die Formel $(1 + \epsilon) \cdot \frac{Mu^2}{2}$, wobei $(\frac{Mu^2}{2})$ die Grösse der Energie der fortschreitenden Bewegung $(\epsilon \cdot \frac{Mu^2}{2})$ die der intramolecularen Energie darstellt.¹⁾ Er sagt nun: Für solche Gase, für welche $(1 + \epsilon)$ gleich ist, sind die Producte aus den specifischen Wärmen bei constantem Volumen und den betreffenden Moleculargewichten gleich. Die der Gesamtenergie entsprechende Wärmemenge haben wir nun zu $\frac{W}{\frac{3}{2}(\frac{C}{c} - 1)} = \frac{W}{q}$ gefunden, wobei (W) die der Energie der fort-

schreitenden Bewegung von m (Moleculargewicht) Kilogrammen entsprechende Wärmemenge darstellt, welche, wie wir bewiesen haben, für alle Gase die gleiche ist. Nun gilt das Boltzmann'sche Gesetz nur für die Gase, für welche $(1 + \epsilon)$ constant ist, d. h. es ist die Gesamtenergie für diese Gase gleich, mithin auch die der Gesamtenergie entsprechende Wärmemenge. In unserm Falle muss also $\frac{W}{q} = \frac{W}{\frac{3}{2}(\frac{C}{c} - 1)}$ für die betreffenden Gase constant sein. Dies ist

blös möglich, wenn $(\frac{C}{c})$ constant ist. Dass für den Fall, dass $(c \cdot m)$ für eine Reihe von Gasen constant ist, auch $(C \cdot m)$ und $(\frac{C}{c})$ constant ist, ersehen wir aus nachfolgender Tabelle:

Namen der Gase	m	$\frac{C}{c}$		c . m	C . m	c	C
		(Masson)	(Cazin)				
Wasserstoff	2	—	1.410	4.8854	6.8180	2.4177	3.4090
Stickstoff	28	—	1.410	4.8412	6.8264	0.1729	0.2438
Sauerstoff	32	—	1.410	4.9344	6.9600	0.1542	0.2175
(Luft)	28.88	1.410	1.410	4.8605	6.8561	0.1683	0.2374
Stickoxyd	30	1.410	—	4.9290	6.9510	0.1643	0.2317
Kohlenoxyd	28	1.426	1.410	4.8104	6.8600	0.1718	0.2450
Chlorwasserstoff . .	36.5	1.419	—	4.7632	6.7598	0.1305	0.1852
Stickoxydul	44	1.288	1.285	7.7264	9.9528	0.1756	0.2262
Kohlensäure	44	1.288	1.291	7.4096	9.5436	0.1684	0.2169
Wasserdampf	18	1.277	—	6.7716	8.6490	0.3762	0.4805

¹⁾ Vergl. Simon Subie, Pogg. Ann. 145.

Zu einer letzten Prüfung des Gesetzes $(C - c)m = f$ bleibt noch übrig die Gleichung $\frac{C}{c} = \frac{C}{C - f} = \frac{1}{1 - \frac{f}{mC}}$. Diese Prüfung hat eines-

theils deswegen Werth, weil sie die Richtigkeit einer Gesetzmässigkeit nachweist, durch welche es uns ermöglicht wird, das Verhältniss der specifischen Wärmen zu einander bei alleiniger Kenntniss des Moleculargewichts und der specifischen Wärme bei constantem Druck zu berechnen; andertheils weil die gefundenen Werthe später zu einem Vergleich mit anderen, auf einem anderen Wege gefundenen, dienen sollen.

Namen der Gase und Dämpfe	m	C (Regnault)	$\frac{C}{c}$		$\frac{C}{c} = \frac{1}{1 - \frac{f}{mC}} = 1 + \frac{f}{mC - f}$
			(Masson)	(Cazin)	
Stickstoff	28.02	0.2438	—	1.410	1.4118
Sauerstoff	31.92	0.2175	—	1.410	1.4120
Wasserstoff	2	3.4090	1.410	1.410	1.4141
(Luft)	(28.88)	0.2374	1.410	1.410	1.4108
Stickoxydgas	29.97	0.2317	1.410	—	1.4112
Kohlenoxydgas	27.93	0.2450	1.426	—	1.4119
Methan	15.97	0.5929	1.316	—	1.2665
Aethylen	27.97	0.4040	1.255	1.257	1.2146
Chlorwasserstoff	36.37	0.1852	1.419	—	1.4213
Ammoniak	17.01	0.5084	1.297	1.328	1.3003
Schwefelwasserstoff	33.98	0.2432	1.256	—	1.3183
Sechswellige Säure	63.90	0.1544	1.234	1.262	1.2537
Kohlensäure	43.92	0.2169	1.288	1.291	1.2651
Stickoxydul	43.98	0.2262	1.288	1.285	1.2509
Aether	73.84	0.4797	1.049	—	1.0627
Wasserdampf	17.96	0.4805	1.277	—	1.2913
Schwefelkohlenstoff	75.93	0.1534	1.198	—	1.2068
Aethylchlorid	64.37	0.2738	1.126	—	1.1271
Quecksilber	200	0.0250	— 1.666 —	—	1.6655

2. Ermöglicht wird eine weitergehende Anwendung dieses Gesetzes durch Combination mit dem schon längst für wahrscheinlich richtig angenommenem Gesetze, dass die Atomwärme der einfachen Gase constant und gleich der mittleren Atomwärme der zusammengesetzten Gase ist, dass also $\frac{m}{n} c = a_1 \cdot c_1 = \bar{c}$ ist, wobei (\bar{c}) eine Constante für alle Gase, (m) das Moleculargewicht, (n) das Atomgewicht der elementaren Gase und (a_1) die Anzahl der Atome im Molekül darstellt. Diese mittlere Atomwärme ist im Mittel aus den folgenden Berechnungen

$= 2.4166 = \bar{c}$. Bringt man diese beiden Gesetze $(C - c) m = f$ und $c \frac{m}{n} = \bar{c}$ miteinander in Zusammenhang, so folgt

$$C = \frac{n \cdot \bar{c} + f}{m} \quad \text{und} \quad \frac{C}{c} = 1 + \frac{f}{nc} = 1 + \frac{B}{n} + 1 + \frac{0.8262}{n}.$$

Aus dem Gesetze $\frac{m}{n} c = \bar{c}$ folgt, dass das erwähnte Boltzmannsche Gesetz ein specieller Fall desselben ist. Sind nämlich die Anzahl der Atome im Molekül für verschiedene Gase gleich, so sind auch die Producte (cm) für diese gleich, ebenso die Verhältnisse $\left(\frac{C}{c}\right)$ und die Producte $(C \cdot m)$, wie aus dem obenstehenden zwei abgeleiteten Gesetzen direct hervorgeht.

Bevor ich jedoch diese Gesetzmässigkeiten auf ihre Richtigkeit prüfen kann, muss ich die Grösse der Genauigkeit feststellen, welche dem Gesetz von der Constanz der mittleren Atomwärmern der Gase zukommt.

Namen der Gase und Dämpfe	m	n	$\frac{c}{n}$ spec. Wärme bei constantem Volumen	m · c	$\frac{m}{n} c = ac_1 = c$ (= 2.4166). Bekanntes Gesetz	Bemerkungen
Wasserstoff	2	2	2.4177	4.8354	2.4177	$\left(\frac{C}{c}\right)$ nach Massen
Stickstoff	28	2	0.1729	4.8412	2.4206	» » Cazin
Sauerstoff	32	2	0.1542	4.9344	2.4672	» » »
Stickoxyd	30	2	0.1643	4.9290	2.4645	» » Massen
Kohlenoxyd	28	2	0.1718	4.8104	2.4052	» » »
Chlorwasserstoff	36.5	2	0.1305	4.7632	2.3816	» » » Na
Wasser	18	3	0.8762	4.7716	2.2572	» » »
Aethyläther	74	15	0.4574	33.8476	2.2564	» » »
Schweflige Säure	64	3	0.1223	7.8272	2.6090	» » »
Schwefelwasserstoff	34	3	0.1936	6.2730	2.0910	» » »
Stickoxydul	44	3	0.1756	7.7264	2.5754	» » » Am
Kohlensäure	44	3	0.1684	7.4096	2.4698	» » » Met
Aceton	58	10	0.3881	22.5098	2.2509	» » »
Cyanäthyl	55	9	0.3899	21.445	2.3827	» » » Aeth
Aethyllessigester	88	14	0.3771	30.1680	2.1552	(c) berechnet mit Hilfe der Formel
Methylalkohol	32	5	0.3925	12.5600	2.5120	» $c = C - \frac{f}{m}$
Terpentin	136	26	0.4914	66.8324	2.5704	» » » Que
Benzol	78	12	0.3499	28.2922	2.3576	
Aethylsulfid	90	15	0.3787	34.0830	2.2722	
Aethylchlorid	99	8	0.2092	20.7108	2.5888	

Wie man sieht, machen diese Resultate denselben Anspruch auf Genauigkeit und auf eine in der Natur der Gase liegende Gesetzmässigkeit, wie die für den festen Körper berechneten Atomwärmern.

Ausnahmen vom Gesetze $C \cdot \frac{m}{n} = \bar{c}$.

Namen der Gase	m	n	c	mc	$\frac{m}{n} c$	
Ammoniak	17	4	0.3915	6.6555	1.6638	$\frac{C}{c}$ nach Masson. » » » c berechnet aus $c = C - \frac{f}{m}$, a $\frac{C}{c}$ unbekannt.
Methan	16	5	0.4505	7.4896	1.4979	
Aethylen	28	6	0.8219	9.3156	1.5526	
Schwefelkohlenstoff	76	8	0.1289	9.7964	3.2654	
Chlor	71	2	0.0929	6.5959	3.2979	
Chloroform	119	5	0.1400	16.6600	3.3320	
Quecksilber	200	1	0.0150	3.0000	3.0000	

Wir sahen nun früher, dass bei den vier ersten Gasen dieser Tabelle die Werthe der specifischen Wärmen bei constantem Volumen, welche mit der Uebergangsformel $c = C \cdot \frac{1}{C}$ berechnet wurden, sehr gut mit den Werthen übereinstimmten, welche mit Hilfe der Formel $c = C - \frac{f}{m}$ gefunden wurden. An diese Gase schliesst sich noch das Quecksilber an.

Namen der Gase	m	C (Regnault)	$\frac{C}{c}$		$c = C \cdot \frac{1}{C}$		$c = C - \frac{f}{m}$
			Masson	Cazin	$\frac{C}{c}$ Masson	$\frac{C}{c}$ Cazin	
Ammoniak	17	0.5084	1.297	1.328	0.3915	0.3828	0.3910
Methan	16	0.5929	1.316	—	0.4505	—	0.4681
Aethylen	28	0.4040	1.255	1.257	0.3219	0.3214	0.3327
Schwefelkohlenstoff.	76	0.1534	1.198	—	0.1280	—	0.1272
Quecksilber	200	0.0250	1.666		0.0150		0.0150

Man erkennt daraus, dass dem Gesetze $c = C - \frac{f}{m}$ eine weitergehende Anwendung zukommt, dass es auch für die Temperaturen gilt, bei welchen (C), die specifische Wärme bei constantem Druck, noch nicht seinen wahren Werth erreicht hat, sondern sich beim

Wechsel der Temperatur ändert. Es folgt dies auch unmittelbar aus dem Gesetze $(C - c)m = f = Cm - cm$ selbst.

m (Moleculargewicht) Gewichtstheile der Gase nehmen nach dem Avogadro'schen Princip unter sonst gleichen Umständen den nämlichen Raum ein; ist deshalb (α) der Ausdehnungscoefficient für diese Gase gleich und constant, so überwinden sie sämmtlich bei der Erwärmung von (m) Gewichtstheilen um 1° bei constantem Druck eben diesen äusseren Druck auf die nämliche Strecke hin: es muss deshalb die Differenz $(Cm - cm)$, welche die Wärmemenge darstellt, welche zur Ueberwindung des äusseren Druckes bei der Erwärmung gleicher Gasvolumina um 1° unter constantem Druck verwendet wurde, unter allen Umständen und für alle Gase constant sein, für welche (α) der Ausdehnungscoefficient derselbe ist und das Avogadro'sche Gesetz Geltung besitzt, gleichviel ob (C) und (c) ihre wahren Werthe bereits besitzen oder nicht. Diese wahren Werthe sind solche, welche sich bei Zunahme der Temperatur nicht mehr ändern und wie die Prüfung des Gesetzes der Gleichheit der mittleren Atomwärmen ergeben hat, diesem Gesetze Folge leisten. Ganz dasselbe folgt aus der Betrachtung der Constanten $f = (C - c)m$; denn diese ist, wie wir früher gesehen haben, $= \frac{2}{3} \alpha W$.

(W) stellt hierbei die Wärmemenge dar, welche der Energie der fortschreitenden Bewegung von (m) Gewichtstheilen, oder was dasselbe sagt, von gleichen Räumen der Gase entspricht. (W) ist deshalb constant, wenn das Avogadro'sche Gesetz Geltung hat. (f) ist eine Constante, wenn ausserdem (α) der Ausdehnungscoefficient für die betrachteten Gase gleich ist. Sind diese Bedingungen erfüllt, so muss auch $(C - c)m$ constant sein, mögen schliesslich (C) und (c) Werthe besitzen, welche sie wollen.

Es folgt daraus aber nicht, dass unter allen Umständen die mit der Gleichung $c = C - \frac{f}{m}$ gefundenen Werthe mit den mit Hilfe der Uebergangsformel $c = C \cdot \frac{1}{\frac{C}{c}}$ gefundenen Werthen übereinstimmen müssen.

Es gehört dazu, dass $\left(\frac{C}{c}\right)$, das sich auch mit der Temperatur ändern kann, bis es seinen wahren Werth erreicht hat, bei einer Temperatur bestimmt wurde, die dem erhaltenen Werthe von (C) entspricht. Man wird sich deshalb dem, dem bestimmten Werthe von (C) entsprechenden Werthe von $\left(\frac{C}{c}\right)$ am meisten nähern, wenn man es bei einer Temperatur bestimmt, welche dem Mittel des Temperaturintervalls entspricht, für welches (C) als Mittelwerth bestimmt wurde; denn $c = C - \frac{f}{m}$ nach

unserm Gesetz, deshalb ist $\frac{C}{c} = \frac{C}{C-f} = \frac{1}{1-\frac{f}{C}}$. Diese Relation be-

sagt, dass sich $\left(\frac{C}{c}\right)$ mit dem Wechsel der Grösse von (C) ändern muss. Die Bestimmung des ersteren Werthes bei dem Mittel des Temperaturintervalls entspricht der Annahme einer stetigen Aenderung von (C) bei einem Temperaturwechsel. Aus der Gültigkeit des Gesetzes $(C-c)m = f$ und der Nichtigkeit des Gesetzes der Gleichheit der mittleren Atomwärmen für Ammoniak, Methan, Aethylen, Schwefelkohlenstoff und Quecksilber folgt aus diesen Gründen lediglich, dass die specifischen Wärmen bei constantem Druck für diese Gase bei Temperaturen bestimmt wurden, bei welchen sie noch nicht ihren wahren Werth besaßen und dass die Verhältnisse $\left(\frac{C}{c}\right)$ für diese Gase ungefähr bei dem Mittel des Temperaturintervalls, für welches die specifischen Wärmen bei constantem Druck bestimmt wurden, festgestellt wurden. Letzterer Bedingung braucht deshalb blos ganz ungefähr Folge gegeben zu werden, da sich $\left(\frac{C}{c}\right)$, wie ein Blick auf die Gleichung $\frac{C}{c} = \frac{1}{1-\frac{f}{C}}$ lehrt, fast gar nicht bei nicht zu grossen Aenderungen von (C) verändert.

Die Abweichung der fünf Körper vom Gesetz der Gleichheit der mittleren Atomwärmen ist also nicht etwaigen Verunreinigungen der Gase oder experimentellen Fehlern beizumessen.

Bei Chlor, Chloroform und Aethylenchlorid ist Folgendes zu bemerken: Die specifische Wärme des Chlors ist als Mittelwerth bestimmt bei constantem Druck innerhalb der Temperaturen (+ 10 + 200°) von Regnault. Nun sagt einestheils Wislicenus, dass Chlor bei tieferen Temperaturen als 200° dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz nicht genau folgt, sondern in diesem Falle kein vollkommenes Gas sei; andertheils bestehen diese Verbindungen überwiegend aus Chlor, das für die Temperaturen, für welche seine specifische Wärme bei constantem Druck bestimmt wurde, eine Atomwärme besitzt, die zu gross im Verhältniss zu den übrigen ist. Dieser letztere Umstand hat wohl sicher zur Folge, dass Chlor — ähnlich wie dies Kohlenstoff, Phosphor, Silicium und Schwefel bei den festen Körpern im umgekehrten Sinne thun — seine zu hohe Atomwärme für das Temperaturintervall + 10 + 200°, für welches wir nach den Regnault'schen Untersuchungen die specifische Wärme des Chlors bei constantem Druck als Mittelwerth besitzen, in die Verbindungen, die es enthalten, mit sich bringt. Vollkommen bestätigt wird dies durch die Zunahme der

mittleren Atomwärme bei Zunahme des Chlorgehalts, was aus der folgenden Tabelle erhellt:

Namen der Gase	Molecular-zusammensetzung	$c \cdot \frac{m}{n}$	m	Chlorgewicht	
Aethylechlorid . .	C_2H_5Cl	2.2075	64.5	35.5	55 pCt.
Aethylenchlorid .	$C_2H_4Cl_2$	2.3376	99.0	71.0	78 »
Chloroform . . .	$CHCl_3$	3.3320	119.0	106.5	89 »

Es ist deshalb vor auszusehen, dass man bei höherer Temperatur auch für diese Verbindungen andere Werthe für (C) erhält. Genau so wird es auch mit dem Verhältniss $\left(\frac{C}{c}\right)$ sein Bewenden haben.

Da das über diese Ausnahmen Gesagte mehr oder minder auch für die andern Gase gilt, so ist die allgemeine Richtigkeit des Gesetzes der Constanz der mittleren Atomwärmen für alle Gase von bestimmten Temperaturgrenzen an wohl zweifellos.

Es ist also $\frac{m}{n} c = a_1 \cdot c_1 = \bar{c}$. Für die folgenden Berechnungen benutze ich den Mittelwerth 2.4166 als constante Atomwärme. Beetz giebt an, dass er nahezu gleich 3 sei; es entsprach dies ganz der schlechthin angenommenen ungefähren Richtigkeit des Gesetzes der Gleichheit der mittleren Atomwärmen.

Da das Gesetz $(C - c)m = f$ erlaubt, auch ohne die Kenntniss des Verhältnisses $\left(\frac{C}{c}\right)$ die spezifische Wärme bei constantem Volumen genauer zu bestimmen wie bisher, was aus dem erhellt, was ich bereits über die Methode und nothwendige Temperaturübereinstimmung bei der experimentellen Feststellung des Werthes von (C) und $\left(\frac{C}{c}\right)$ gesagt habe, so liess dies auch, wie wir gesehen haben, für die Gase, für welche nur (C) bekannt war, eine Prüfung zu.

Die beiden durch Combination gefundenen Gesetzmässigkeiten $C = \frac{n\bar{c} + f}{m}$ und $\frac{C}{c} = 1 + \frac{f}{n\bar{c}} = 1 + \frac{B}{n}$ können natürlich nur eine solche Genauigkeit beanspruchen, wie sie der jeweiligen Genauigkeit des Gesetzes $c \cdot \frac{m}{n} = \bar{c}$ gleich einer Constanten für das Temperaturintervall, für welches die spezifische Wärme bei constantem Druck für das betreffende Gas bestimmt wurde, entspricht.

Prüfung des Gesetzes $C = \frac{n\bar{c} + f}{m}$.

Namen der Gase und Dämpfe	m	n	C (Regnault)	$C = \frac{n\bar{c} + f}{m}$	Bemerkungen
Wasserstoff	2	2	3.4090	3.4149	für \bar{c} angenommen den Mittelwerth zu 2.4166.
Stickstoff	28	2	0.2438	0.2439	
Sauerstoff	32	2	0.2175	0.2134	
Kohlenoxyd	28	2	0.2450	0.2439	
Stickoxyd	30	2	0.2317	0.2276	
Stickoxydul	44	3	0.2262	0.2101	
Kohlensäure	44	3	0.2169	0.2101	
Chlorwasserstoff	36.5	2	0.1852	0.1871	
Schwefelwasserstoff	34	3	0.2432	0.2717	
Schweflige Säure	64	3	0.1544	0.1445	
Aethyläther	74	15	0.4797	0.5168	
Schwefeläthyl	90	15	0.4008	0.4249	
Aethyläther	88	14	0.4008	0.4071	
Aceton	58	10	0.4125	0.4510	
Wasserdampf	18	3	0.4805	0.5136	
Benzol	78	12	0.3754	0.3973	
Methylalkohol	32	6	0.4580	0.5155	
Quecksilber	20	1	0.0250	0.0220	

Prüfung des Gesetzes $\frac{C}{c} = 1 + \frac{f}{nc} = 1 + \frac{B}{n}$.

Namen der Gase	$\frac{C}{c}$ Masson-Cazin	n	$\frac{C}{c} = 1 + \frac{f}{nc}$	Bemerk.	$\frac{C}{c} = \frac{1}{1 - \frac{f}{nc}}$ (4)	
Wasserstoff	—	1.410	2	1.4131	$\frac{f}{c} = 0.8262$	1.4141
Stickstoff	—	1.410	2	1.4131	$\frac{f}{c} = B$	1.4118
Sauerstoff	—	1.410	2	1.4131	$\frac{f}{c} = 2.4166$	1.4120
Stickoxyd	1.401	—	2	1.4131		1.4133
Kohlenoxyd	1.426	1.410	2	1.4131		1.4119
Chlorwasserstoff	1.419	—	2	1.4131		1.4213
Aethyläther	1.049	—	15	1.0550		1.0627
Wasserdampf	1.277	—	3	1.2754		1.2913
Schwefelwasserstoff	1.256	—	3	1.2754		1.3183
Chloräthyl	1.126	—	8	1.1033		1.1271

Man sieht, die Uebereinstimmung geht so weit, wie man sie nach der Kritik des Gesetzes der Gleichheit der mittleren Atomwärmen erwarten konnte; das heisst sie entspricht dem Grade der Genauigkeit dieses letzteren Gesetzes, welche dem betreffenden Temperaturintervall, in welchem die spezifische Wärme bei constantem Druck für

ein jedes Gas bestimmt wurde, zukommt. Die Fehler von \bar{c} üben bei diesen beiden Gesetzen, wie ein Blick auf die Gleichungen lehrt, einen relativ geringen Einfluss aus; es ist deshalb die Uebereinstimmung der mit Hilfe dieser Gesetze gefundenen Werthe mit den auf andere Weise gewonnenen eine viel grössere, als dies bei dem Gesetze der Constanz der mittleren Atomwärmen der Fall war. Stellen, wie wir gesehen haben, die mittelst des Gesetzes $c \cdot \frac{m}{n} = \bar{c}$ erhaltenen Werthe von (c) die wahren specifischen Wärmen bei constantem Volumen dar, so müssen auch die mit Hilfe der beiden letzten Gesetze erhaltenen Werthe von (C) und $\left(\frac{C}{c}\right)$ die wahren Werthe der specifischen Wärmen bei constantem Druck und die wahren Verhältnisse der beiden specifischen Wärmen zueinander repräsentiren, da ja das Gesetz $(C-c)m = f$ für alle die Fälle richtig ist, für welche das Avogadro'sche und das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz Geltung besitzt. Es ist deshalb dies der erste Fall, wo vom chemischen Standpunkt aus eine vollständig erschöpfende Kritik sogenannter physikalischer Constanten ermöglicht wird.

Da sich mit Hilfe dieser Gesetzmässigkeiten bei alleiniger Kenntniss des Moleculargewichts und der Anzahl der Atome im Molekül die wahre specifische Wärme bei constantem Druck, die wahre specifische Wärme bei constantem Volumen und das richtige Verhältniss der specifischen Wärmen zueinander berechnen lässt, so glaube ich, dass durch diese Arbeit, die ich jahrelang nicht aus den Augen liess, dieses Gebiet der chemischen Forschung vollständig dienstbar gemacht wird.

München, im Februar 1887.

298. Ad. Claus: Zur Constitution des Benzols.

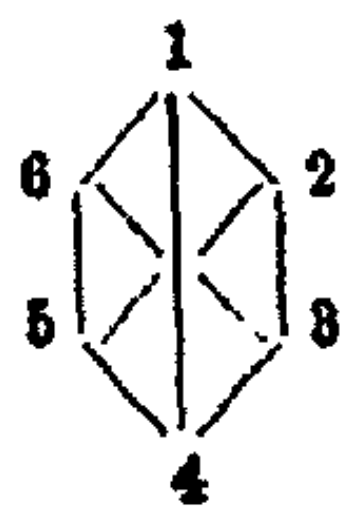
(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In ihrer schönen Untersuchung über secundäre und tertiäre Chinone haben Nietzki und Kehrman¹⁾ einen, wie mir scheint, sehr schlagenden Beweis für die von mir aufgestellte sogenannte Diagonalformel des Benzols geliefert, insofern die successive Einführung dreier Chinonsauerstoffpaare in das Benzol mit keiner andern Benzolformel, als meiner Diagonalformel in einfacher Weise erklärt werden kann, wenn man nicht die Parastellung für diese Chinone

¹⁾ Diese Berichte XX, 327.

aufgeben will. »Doch«, heisst es in der citirten Abhandlung von Nietzki und Kehrman weiter, »wird wohl mit Recht dieser — (der Diagonal-) Formel der Vorwurf gemacht, dass sie einen eigentlichen Unterschied zwischen Ortho- und Parastellung nicht verdeutlicht«. Es ist das wieder der alte, aber auch der einzige gegen meine Diagonalformel geltend gemachte Einwand, den ich schon mehrfach — freilich, wie es scheint, ohne Resultat — zu widerlegen versucht habe. Vielleicht dürften die im Folgenden kurz skizzirten Betrachtungen mit günstigerem Erfolg zur Klärung dieser Controverse beitragen.

Wenn man sich 6 Kohlenstoffatome durch einfache Bindungen symmetrisch zu einem geschlossenen Ring verbunden vorstellt, wie es das gleichseitige Sechseck als Projection in eine Ebene ausdrückt, so kann der Voraussetzung, dass jedes der 6 Kohlenstoffatome ausserdem noch mit einem dritten Kohlenstoffatom, und zwar auch wieder in symmetrischer Weise, verbunden ist, nur so genügt werden, dass man diese dritten Bindungen in der Weise annimmt, wie es in dem gleichseitigen Sechseck die drei Diagonalen, oder bei Annahme einer räumlichen Anordnung die drei, die gegenüberliegenden Ecken verbindenden Axen ausdrücken. Diese geometrischen Linien aber schneiden sich, so lange es sich um eine symmetrische Anordnung — und eine andere kann ja für den Benzolkern gar nicht in Betracht kommen — handelt, in einem Punkt, dem Mittelpunkt der Figur; die durch sie repräsentirten Bindungen müssen also auch in einem bestimmten Zusammenhang zu einander stehend erscheinen, sie müssen eine gegenseitige Beziehung involviren, welche bei der gewöhnlichen einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, wie sie z. B. jede Seite des Sechsecks, jede Kante des Octaëders repräsentirt, nicht vorhanden ist. — Wie ersichtlich kommt man also in dem Symbol:

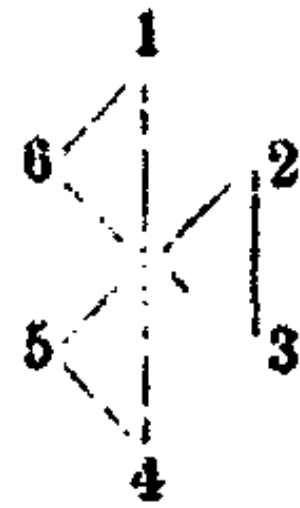


für die Stellungen (1.2) und (1.4) u. s. w., das heisst für die Ortho- und Parastellung, auch ohne die willkürliche Annahme eines Einflusses der räumlichen Vertheilung der die Verbindungen bildenden Atome, wie R. Meyer¹⁾ meint, annehmen zu müssen, zu einem principiellen und charakteristischen Unterschied, der sich nur aus der Verschiedenheit der Atomverkettung ableitet ohne jede Beziehung zu einer räumlichen Vorstellung.

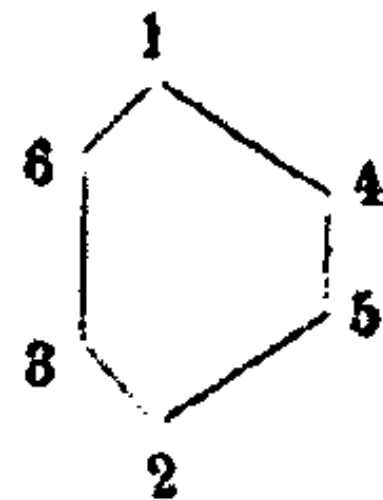
¹⁾ Diese Berichte XV, 1825.

Ich habe diese in dem Sechseck durch die Diagonalen ausgedrückten Bindungen schon früher¹⁾, ohne auf das Nähere einzugehen, als centrale Bindungen von den gewöhnlichen unterschieden, und meine Meinung ist auch heute noch, wie früher, unverändert die, dass gerade in dieser centralen Bindungsform, vermittelt deren die 6 Benzolkohlenstoffatome in einer gegenseitigen Beziehung zu einander, wie sie bei der Bindungsform offener Ketten überhaupt nicht und bei ringförmiger Bindung nur dann, wenn jedes Kohlenstoffatom mit drei andern in directer Verbindung steht, abgeleitet werden kann — dass gerade in dieser centralen Bindungsform ein wesentliches Moment zu erblicken ist, auf welches sich die charakteristischen Eigenschaften der aromatischen Verbindungen zurückführen. Dass bei den Additionsreactionen des Benzols und seiner Derivate es diese centralen Bindungen sind, welche als sich lösend aufzufassen sind, wurde schon früher (loc. cit. S. 1408) erörtert. Und mit dieser Auffassung stimmt die Thatsache vollkommen überein, dass in diesen Additionsderivaten die aromatischen Eigenschaften wesentlich verschwunden sind.

Die Annahme von J. Thomsen²⁾, dass bei den Additionsreactionen des Benzols drei durch die Seiten des Sechsecks repräsentirte (peripherische) Bindungen — je eine um die andere — gelöst würden und dass in Folge dessen Derivate eines Kernes, der nach folgendem Schema construirt wäre:



entständen, hat in dieser Form chemisch keinen Sinn, denn dieses Schema, in dem jedes Kohlenstoffatom mit 2 andern verbunden ist, bedeutet nichts anderes, als eine einfache ringförmige Bindung und löst sich zu dem folgenden, ungleichseitigen Sechseck auf:



nur dass in dem Thomsen'schen Schema die die Bindung aus-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1407.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2948.

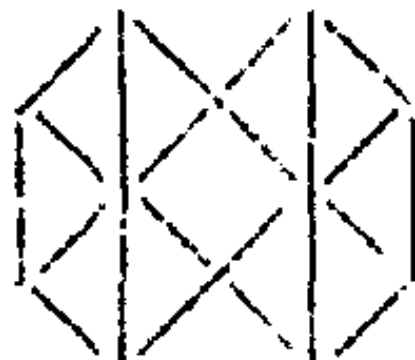
drückenden Linien beliebig kreuzweis gezeichnet sind. Eine centrale Bindungsform in dem oben gedeuteten Sinn repräsentirt dieses Schema ebensowenig, wie von einer solchen die Rede sein könnte, wenn man etwa die Structur des Normalbutans in folgender Weise schreiben wollte:



Und sollte etwa in Thomsen's Schema durch die ungleiche Länge der die Bindungen bezeichnenden Linien ausgedrückt werden, dass in den Hexaadditionsproducten, z. B. im Benzolhexachlorid ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$), die Bindung der 6 Kohlenstoffatome keine symmetrische wäre, so würde das mit den bekannten Thatsachen in Widerspruch stehen. Man sieht also, das oben citirte (scheinbar neue) Schema Thomsen's reducirt sich bei richtiger Auffassung unweigerlich auf das gleichseitige Sechseck mit einfacher ringförmiger Bindung. —

Noch einem andern Irrthum in J. Thomsen's oben citirtem Aufsatz muss ich bei dieser Gelegenheit entgegenreten: Thomsen spricht nämlich Eingangs seiner Mittheilung (S. 2944) die Ansicht aus, »naturgemäss müsse man die Anordnung der Kohlenstoffatome im Benzolkern als eine räumliche annehmen«, und er bezeichnet diejenigen Benzolformeln, die dieses nicht direct ausdrücken, als mangelhaft. Diese Behauptung ist durchaus ungerechtfertigt, denn es liegt nicht eine einzige chemische Thatsache vor, welche die Gruppierung der 6 Kohlenstoffatome des Benzolkernes in einer Ebene ausschliesse. Ich kenne sogar nicht einmal eine Thatsache, welche der Annahme widerspricht, das im Benzol alle 12 Atome, Wasserstoff und Kohlenstoff, in einer Ebene lägen.

Die von J. Thomsen als neu beschriebene octaëdrische Construction des Benzolkernes ist übrigens durchaus nicht neu, und die von ihm (S. 2946 und 2947 der citirten Abhandlung) gegebene Zeichnung ist schon vor 5 Jahren in diesen Berichten XV, 1825 von R. Meyer, mit nur geringer Abweichung in der Nummerirung der Octaëderecken, discutirt worden; und ebenso ist die S. 2949 als neu bezeichnete symmetrische Naphtalinformel, die sich aus der Diagonalformel des Benzols ableitet:



schon wiederholt von Willgerodt besprochen worden. —

Auf die neuerdings von Baeyer¹⁾ in seiner Abhandlung über die Constitution des Benzols zu Gunsten der Kekulé'schen Benzolform geltend gemachten Thatsachen brauche ich nicht näher einzugehen, da diese Thatsachen mit Zugrundelegung meiner Diagonalformel mindestens ebenso einfach ihre Erklärung finden und Baeyer bei der Discussion derselben von meiner Formel wohl nur deshalb abgesehen hat, weil er den oben widerlegten Einwand gegen dieselbe, dass sie drei Orthostellungen ergebe, für gerechtfertigt hielt.²⁾

Freiburg, April 1887.

297. Fr. Bayer und C. Duisberg: Ueber eine neue Beta-Naphtylaminmonosulfosäure.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch S. Forsling³⁾ wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf β -Naphtylamin eine Sulfosäure gebildet wird, von der aber bis jetzt nicht bekannt und aus den angegebenen Eigenschaften auch nicht zu ersehen ist, ob dieselbe neu oder identisch mit den bis jetzt bekannten Monosulfosäuren des β -Naphtylamins ist.

Es soll nun nicht Aufgabe dieser Publication sein, diese Frage zu lösen, da Forsling seine Untersuchung fortzusetzen beabsichtigt, vielmehr wollen wir in Folgendem die Resultate der Untersuchung über eine bis jetzt nicht beschriebene Sulfosäure des β -Naphtylamins mittheilen.

Durch die deutschen Patente No. 20760, 22547 und 29054 sind drei in Wasser schwer lösliche Monosulfosäuren des β -Naphtylamins bekannt geworden, welche in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheit von einander zeigen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik⁴⁾ erhielt durch Erhitzen von β -Naphtylamin mit 3 Theilen Schwefelsäure (von 96—97 pCt. H_2SO_4) während 6 Stunden auf 100—105°C. ein Gemisch von 2 isomeren Sulfosäuren, von denen die eine in Wasser leicht, die andere in Wasser

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1797.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1803.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1715.

⁴⁾ D. R.-P. No. 20760 vom 17. November 1881.

schwer löslich war. Wurde die in Wasser schwer lösliche Modification in ihre Diazo-Verbindung übergeführt und dann durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt, so bildete sich eine Naphtolsulfosäure, die sich in allen ihren Eigenschaften mit der den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld ¹⁾ patentirten β -Naphtol- α -monosulfosäure ²⁾ identisch erwies. Auch gelingt es leicht durch Erhitzen der β -Naphtol- α -monosulfosauren Salze mit Ammoniak im Autoclaven diese β -Naphtylamin- α -monosulfosäure als einheitlichen Körper zu erhalten.

Eine andere Sulfosäure des β -Naphtylamins erhielt die Farbfabrik vorm. Brönnner in Frankfurt am Main ³⁾ durch Erhitzen der von Schaeffer ⁴⁾ beschriebenen β -Naphtol- β -monosulfosauren Salze mit Ammoniak auf 180° C. Zwar wird in der diesbezüglichen Patentschrift angegeben, dass hierbei 2 isomere Amidosulfosäuren gebildet würden. Wir müssen jedoch annehmen, dass dieses auffallende Resultat der Verwendung von nicht einheitlichem Schaeffer'schem Salze zuzuschreiben ist.

Eine dritte isomere Sulfosäure lehrte die Firma Dahl & Comp. ⁵⁾ kennen, indem dieselbe zeigte:

»dass die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik
 »beschriebene schwerlösliche β -Naphtylaminsulfosäure ⁶⁾ kein
 »einheitlicher Körper ist, sondern aus einem Gemenge von
 »drei verschiedenen β -Naphtylaminmonosulfosäuren besteht;«
 von denen derjenige Theil, dessen Natronsalz in Alkohol unlöslich, identisch mit der β -Naphtylamin- α -monosulfosäure ist, während der in Alkohol lösliche Theil des Natronsalzes aus einem Gemisch von 2 isomeren Sulfosäuren, nämlich der β -Naphtylamin- β -mono- und einer neuen Sulfosäure, welche wir vorläufig als γ -Monosulfosäure bezeichnen wollen, besteht, welche sich neben der verschiedenen Löslichkeit ihrer Alkalisalze in heissem oder kaltem Spiritus wesentlich durch die Verschiedenheit ihrer Barytsalze unterscheiden.

Während die Brönnner'sche β -Naphtylamin- β -monosulfosäure ein in Wasser schwer lösliches, in prachtvollen, glänzenden Nadeln krystallisirendes Barytsalz liefert und ihre Alkalisalze in heissem Alkohol fünfmal leichter als in kaltem löslich sein sollen, besitzt die Dahl'sche γ -Säure ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz, das aus den concentrirten Lösungen nur in kleinen, warzenförmigen, undeutlichen Kry-

¹⁾ D. R.-P. No. 18027 vom 18. März 1881.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3158.

³⁾ D. R.-P. No. 22547 vom 5. Juli 1882.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 296.

⁵⁾ D. R.-P. No. 29084 vom 2. März 1884 und 32276 vom 14. November 1884.

⁶⁾ D. R.-P. No. 20760 vom 17. November 1881.

stallen erhalten werden konnte, und zeigt eine gleich leichte Löslichkeit ihrer Alkalisalze in kaltem oder heissem Spiritus.

Diese γ -Monosulfosäure bildet sich in grösserer Menge leicht dann, wenn man ¹⁾ schwefelsaures β -Naphthylamin in 3 Theile Schwefelsäure von 15—20° C. einträgt und so lange bei dieser Temperatur unter stetem Rühren stehen lässt, bis die Sulfurirung vollendet ist.

Ausser dieser Verschiedenheit der drei schwer löslichen Monosulfosäuren des β -Naphthylamins, zeigen die aus denselben herstellbaren Farbstoffe, zumal die mit Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzen sich bildenden, direct färbenden Azofarbstoffe auffallende Unterschiede.

Durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolychlorid auf β -Naphthylamin- α -monosulfosäure entstehen schöne gelbe, in Wasser leicht lösliche, aber ausserordentlich lichtempfindliche Farbkörper.

Aus Tetrazodiphenylchlorid und β -Naphthylamin- β - oder γ -monosulfosäure dagegen bilden sich gelbrothe, schwerlösliche Producte, von denen dasjenige der β -Säure sogar in kochendem Wasser unlöslich ist, während aus Tetrazoditolychlorid mit der β -Säure ein schönes, in Wasser leicht lösliches, zuerst von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld unter dem Namen Benzopurpurin I B in den Handel gebrachtes Roth, mit γ -Monosulfosäure ein weniger werthvolles Orange resultirt.

Es ist uns nun gelungen, durch Einwirkung von viel Schwefelsäure auf β -Naphthylamin oder dessen Salze bei hoher, 150° C. übersteigender Temperatur eine in Wasser schwer lösliche Sulfosäure zu erhalten, die, wie von uns die Analyse lehrt, eine Monosulfosäure darstellt, sich aber von der bis jetzt bekannten schwer löslichen und oben erwähnten Sulfosäure wesentlich sowohl durch ihre Salze wie Farbstoffe unterscheidet; auch mit der Forsling'schen Säure nicht identisch zu sein scheint²⁾.

Diese Sulfosäure, welche wir β -Naphthylamin- δ -monosulfosäure genannt haben, ist den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. zu Elberfeld durch P. R. F. 2790 vom 14. April 1886 geschützt worden.

Man stellt dieselbe am besten in der Weise dar, dass man in die 5 bis 6fachen Mengen, auf 150° C. erhitzter 66er Schwefelsäure ein Theil schwefelsaures β -Naphthylamin einträgt und ca. 1½ Stunde bei

¹⁾ D. R.-P. No. 32276 vom 14. November 1884.

²⁾ Die Forsling'sche Säure besitzt zwar in ihrer Eigenschaft mit der Deltasäure grosse Aehnlichkeit, lässt sich aber mit derselben nicht identificiren; scheint vielmehr, wie ihrer Entstehung nach nicht anders zu erwarten ist, aus einem Gemenge mehrerer Isomeren zu bestehen, zumal bei den Barytsalzen ein schwankender Wassergehalt constatirt wurde.

diese
auf
mit
Sulf
säur
Ausl
leich
lässt

β -N
Erw
Auc
gerit

in
Salz
schü
stall
was:
die

sch
in
Mob

auf

sulf
bein
Näc
Wa

ents

heis
lösl
mit
säu

dieser Temperatur hält. Darauf giesst man die heisse Lösung sofort auf Eis, lässt einige Zeit stehen, filtrirt ab und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Es geht dadurch ein grosser Theil der neuen Sulfosäure in Lösung, während die mitentstandenen isomeren Sulfosäuren unlöslich zurückbleiben. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Auskochens, Herstellung des in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslichen Baryt- oder Natronsalzes und Umkrystallisiren desselben lässt sich unsere Sulfosäure rein erhalten.

Trägt man an Stelle des schwefelsauren β -Naphtylamins freies β -Naphtylamin in die heisse Schwefelsäure ein, so tritt unter lebhafter Erwärmung meist Schwefligsäure-Entwicklung und Zersetzung ein. Auch ist die Menge der auf diese Weise gebildeten δ -Säure sehr gering.

Die β -Naphtylamin δ -Monosulfosäure ist in heissem Wasser schwer, in kaltem dagegen fast unlöslich und krystallisirt auf Zusatz von Salzsäure zu der verdünnten heissen Lösung des Natronsalzes in schönen, langen, seideglänzenden Nadeln aus, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten, beim längeren Kochen aber zu einem sandigen wasserfreien Pulver zerfallen, das in Wasser bedeutend schwerer als die wasserhaltige Säure löslich ist.

Das Barytsalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwer löslich (1 : 400) und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in kleinen, büschelförmig gruppirten, feinen Blättchen aus, welche $4\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.4918 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren beim Erhitzen auf 150°C . 0.0604 g entspr. 12.28 pCt.

	Gefunden	Berechnet
$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	12.28	12.23 pCt.

Kocht man eine wässrige Lösung des Barytsalzes mit Magnesiumsulfat und filtrirt vom ausgeschiedenen Baryumsulfat ab, so krystallisirt beim Erkalten das Magnesiumsalz in zarten, weissen, blaufluorescirenden Nadelchen aus, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und dieses Wasser beim Erhitzen auf 100 — 110°C . abgaben.

0.4471 g trockener Substanz verloren beim Erhitzen bis 150°C . 0.0159 g entspr. 3.56 pCt. und bis 180°C . 0.0707 g entspr. 15.81 pCt. Wasser.

	Gefunden	Berechnet
$(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{SO}_3)_2\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$	3.56	3.70 pCt.
$(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{SO}_3)_2\text{Mg} + 5\text{H}_2\text{O}$	15.81	16.13 >

Das Natronsalz der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem jedoch ziemlich schwer (1 : 70) löslich und krystallisirt aus demselben in kleinen weissen Nadelchen mit 4 Molekülen Krystallwasser aus, welche beim Stehen über Schwefelsäure verwittern. Es löst sich in heissem 90-procentigem Spiritus

leicht auf — krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Blättchen mit röthlich blauer Fluorescenz aus.

a) 2.1490 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 180° C. 0.497 g Wasser entspr. 22.80 pCt.

b) 0.4150 g wasserfreies Salz gaben 0.1194 g Na₂SO₄ entspr. 28.9 pCt.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₈ (NH ₂)SO ₃ Na + 4 H ₂ O
Wasser	22.80	22.71 pCt.
Na ₂ SO ₄	28.9	29.0 „

Das Kaliumsalz der β -Naphthylamin- δ -monosulfosäure ist im Gegensatz zum Baryum- oder Natronsalz in Wasser leicht löslich (1:40) und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in zarten, büschelförmig gruppirten Nadeln aus.

Lässt man zu der mit Salzsäure versetzten concentrirten wässrigen Lösung des Natronsalzes so lange Natriumnitrit einlaufen, bis Jodstärkepapier blau gefärbt wird, so krystallisirt nach einiger Zeit die Diazoverbindung in farblosen, in Wasser schwer löslichen grossen Prismen aus.

Unsere δ -Säure unterscheidet sich also von der α -Säure durch die Löslichkeit des Natronsalzes in Alkohol, von der β -Säure durch die Löslichkeit der freien Säure in kochendem Wasser und von der γ -Säure durch die Schwerlöslichkeit des Barytsalzes. Ausserdem ergaben sich in tinctorieller Beziehung auffallende Unterschiede, welche zur Auffindung dieser Säure geführt haben.

β -Naphthylamin- δ -monosulfosäure bildet mit Tetrazodiphenyl im Gegensatz zur β - und γ -monosulfosäure einen in Wasser leicht löslichen, gelbrothen, von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. unter dem Namen Deltapurpurin G¹⁾ in den Handel gebrachten Farbstoff, mit Tetrazoditolychlorid aber ein prachtvolles rothes Product, das bedeutend blauer als der entsprechende Farbstoff der β -Säure ist und von derselben Firma unter dem Namen Deltapurpurin 5 B¹⁾ hergestellt wird.

Ueberführung der β -Naphthylamin- α - und γ -monosulfosäure in β -Naphthylamin- δ -monosulfosäure.

Bei der Herstellung der δ -Säure machten wir die überraschende Beobachtung, dass im Anfang des Sulfurirungsprocesses stets eine isomere Sulfosäure vorhanden war, welche grosse Aehnlichkeit mit der γ -Monosulfosäure zeigte, bei längerem Erhitzen jedoch unter Bildung der δ -Säure verschwand.

¹⁾ Beide Farbstoffe sind durch P. R. N.-F. 3097, III, vom 14. April 1886 geschützt.

Wir stellten uns daher reine β -Naphtylamin- γ -monosulfosäure nach Dahl¹⁾ her, trugen diese in concentrirte 66er auf 160° C. erhitzte Schwefelsäure ein und erhielten nun nach etwa 1½ stündiger Einwirkung eine Sulfosäure, welche sich in allen Eigenschaften mit der δ -Säure identisch erwies²⁾.

Auch die durch Erhitzen von β -Naphtol- α -monosulfosäure mit Ammoniak erhaltene β -Naphtylamin- α -monosulfosäure ging beim Behandeln in derselben Weise ziemlich glatt in die δ -Säure über³⁾.

Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure auf β -Naphtylamin- α - oder γ -Monosulfosäure tritt also in derselben Weise wie dieses bei der Phenolsulfosäure constatirt, von Ebert u. Merz⁴⁾ zuerst bei der Naphtalin- α -monosulfosäure beobachtet ist, bei einer Amidosulfosäure aber bis jetzt nicht bekannt war, eine Umlagerung ein und es entsteht β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure. Die durch Erhitzen der Schaeffer'schen β -Naphtol- β -monosulfosäure mit Ammoniak gebildete β -Naphtylamin- β -monosulfosäure zeigte jedoch diese Eigenthümlichkeit nicht.

Ueberführung der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure in β -Naphtol- δ -monosulfosäure.

Eine wässrige Lösung der Diazoverbindung der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure wurde mit der 4fachen Menge 60er Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, nachdem die Stickstoffentwicklung vollendet war, mit Baryumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Im Filtrat liessen sich nur Spuren einer Naphtolsulfosäure nachweisen.

Wurde jedoch der Rückstand mit Soda mehrere Male ausgekocht, so ging eine Naphtolsulfosäure in Lösung, welche von den beiden bis jetzt bekannten α -Naphtolmonosulfosäuren verschieden war.

Während das Barytsalz dieser neuen Naphtolsulfosäure in Wasser schwer löslich ist, löst sich das Natronsalz leicht auf und liess sich aus der wässrigen Lösung durch Kochsalz aussalzen. Mit Diazobenzol bildet dasselbe einen in Wasser schwer löslichen, aus der heissen Lösung in Krystallen ausfallenden, Wolle orangefärbenden Farbstoff, mit α -Diazonaphtalin einen blauvioletten, mit β -Diazonaphtalin einen rothen, in kochendem Wasser kaum löslichen Niederschlag. Salpetrige Säure wirkt auf diese β -Naphtol- δ -monosulfosäure unter Bildung einer in Wasser leicht löslichen Nitrosoverbindung ein, die beim Stehen mit Eisenchlorid in einen grünen Farbstoff übergeführt wird.

¹⁾ D. R.-P. No. 32276 vom 14. November 1884.

²⁾ Zusatzpatent zum D. R.-P. F. 2790.

³⁾ Zusatzpatent zum D. R.-P. F. 2790.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 610.

Die wässrige Lösung des Natronsalzes fluorescirt blau.

Wurde aus dem Natronsalz dieser β -Naphthol- δ -monosulfosäure mittelst Phosphorpentachlorid in bekannter Weise das Naphtalinchlorid dargestellt, so erwies sich auch dieses von denjenigen der Bayer'schen α - (schmilzt bei 61.5° C.)¹⁾ und der Schaeffer'schen β - (schmilzt bei 135° C.)²⁾ Säure verschieden.

Dasselbe zeigte einen Schmelzpunkt von 114° C.

Den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. war es nun schon seit längerer Zeit gelungen, beim Erhitzen von Naphtalin- α -disulfosauren Salzen mit Alkalien, neben dem von Ebert u. Merz beschriebenen Dioxynaphtalin³⁾ eine Sulfosäure zu isoliren, welche sich in allen ihren Eigenschaften, mit der aus der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure erhaltenen und oben beschriebenen β -Naphtol- δ -monosulfosäure identisch erwiesen hat.

In einer am 7. März d. Js. ausgelegten Patentanmeldung von Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a/M.⁴⁾ wird das soeben aufgeführte Verfahren zur Herstellung dieser Sulfosäure zu Patent beansprucht.

Die hier mitgetheilten Eigenschaften der neuen Naphtolsulfosäure, welche von Cassella als Naphtolsulfosäure F. bezeichnet wird, stimmen ebenfalls in allen Punkten mit denjenigen unserer Naphtol- δ -monosulfosäure überein.

Um jedoch jeden Zweifel an der Richtigkeit dieser Beobachtung auszuschliessen, haben wir die durch Verschmelzen von Naphtalin- α -disulfosauren Salzen mit Alkalien hergestellte und durch Aussalzen aus der durch Kochen mit Salzsäure zersetzten Schmelze und Neutralisiren mit Soda isolirte Naphtolsulfosäure mit concentrirtem Ammoniak im Autoclaven auf über 200° C. erhitzt und dabei eine Naphtylaminsulfosäure in glatter Weise erhalten, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in keinem Punkt, weder in der Eigenschaft und dem Wassergehalt der Salze noch durch die Farbstoffe verschieden von der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure erwiesen hat.

Elberfeld, im Mai 1887.

¹⁾ Claus u. Volz, Diese Berichte XVIII, 3158.

²⁾ Claus u. Zimmermann, Diese Berichte XIV, 1488.

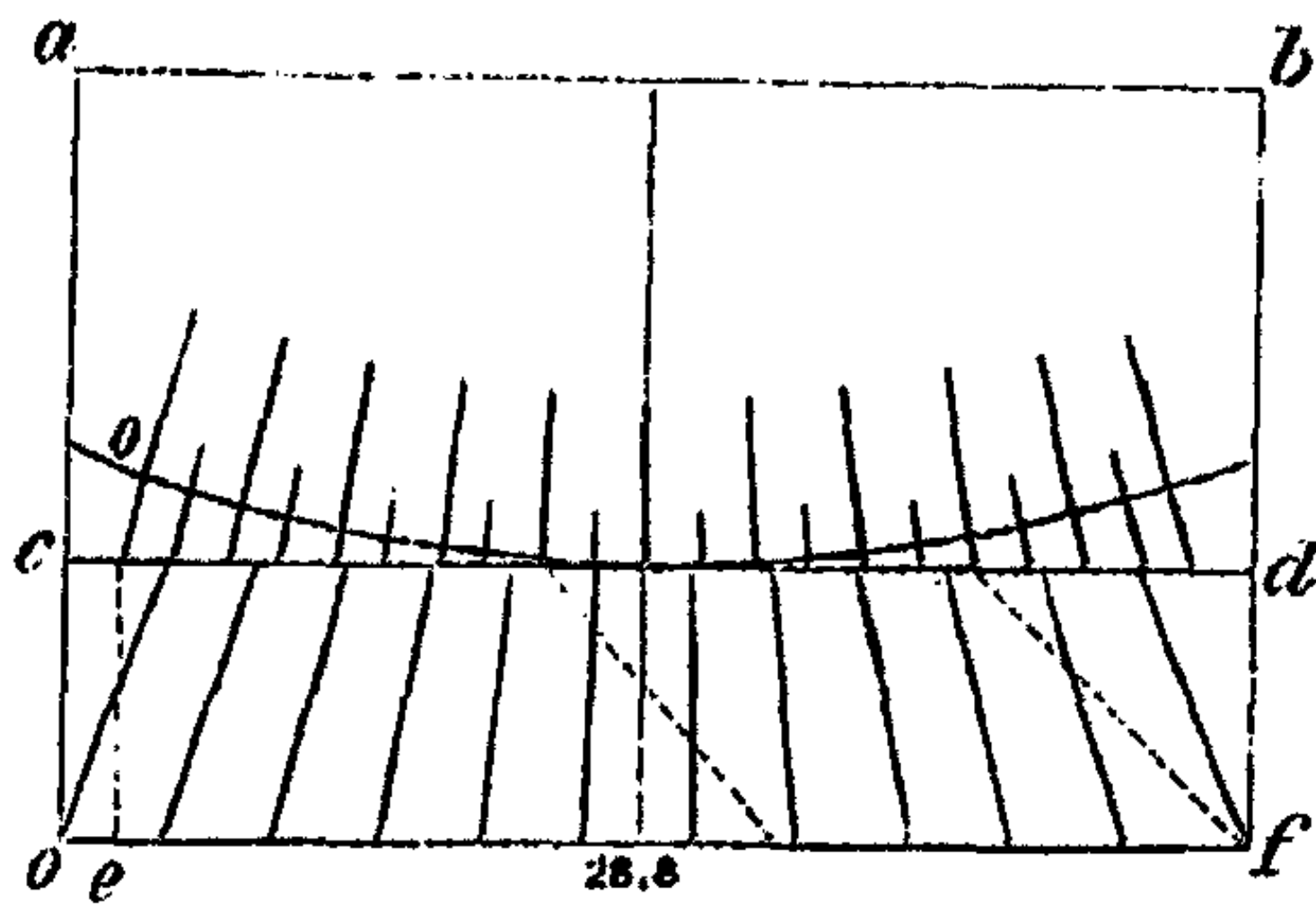
³⁾ Ebert u. Merz, Diese Berichte IX, 610.

⁴⁾ Patentanmeldung No. C. 2091 vom 21. Septbr. 1886.

298. C. Schall: Zur Demonstration der Avogadro'schen Hypothese.

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

Ich habe vor einiger Zeit eine Waage so einzurichten versucht, dass man aus dem Ausschlag, welchen ein mit einem Gas gefüllter Ballon giebt, das Verhältniss der Dichte dieses Gases bezogen auf das gleiche Volum Wasserstoff im gleichen Zustande, mithin das Moleculargewicht direct ablesen könnte, (d. h. sobald die Dichte normal ist und die kleinen Abweichungen von der Theorie unberücksichtigt gelassen werden). Zwei Gefässe *A* und *B* wurden an Inhalt möglichst gleich gemacht und die Differenz ihrer Gewichte auf einer Waage durch Beschweren mit Neusilberdraht und Reiterverschiebung abgeglichen. Die Waage trug eine combinirte Scala, welche in der bestehenden Figur schematisch gezeichnet ist. Es ist *a, b, c, d* eine nach der Tangente des Ausschlagwinkels ausgeführte ganz beliebige Theilung.



Direct hinter derselben, vertical nach oben und unten verschiebbar befindet sich eine andere *c, d, e, f*. Dieselbe wird folgendermassen erhalten. Das im Gleichgewicht mit *B* befindliche, ebenso wie dieses mit trockner Luft gefüllte Gefäss *A* wird evacuirt, oder man berechnet das Gewicht der Luft in demselben unter augenblicklichem Druck und Barometerstand und legt nach sofortigem Verschluss von *A* und *B* dasselbe in Form von Gewichtsstücken zu *A* und rechnet den Ausschlag entgegengesetzt. Ist *v* der Balloninhalt, *g* die Schwere eines Luft bei 0° und 760 m, *B* und *t* Barometerstand und Zimmertemperatur, so ist offenbar bei evacuirtem *A* der Ausschlag $\gamma = \frac{v \cdot g \cdot B}{760(1 + \alpha t)}$. Füllt man *A* statt mit Luft mit einem Gas, so wird die Differenz der Inhaltsgewichte von *A* und *B* den Ausschlag (vom Neutralitätspunkt ab) bestimmen, nämlich $\gamma' = \frac{v \cdot g \cdot B}{760(1 + \alpha t)} [g' - g]$ wobei der

Ausschlag nach A negativ zu zählen ist. Rechnet man von der Einstellung bei evacuirtem A , addirt man also γ , so ist die Tangente der Ausschlagssumme $\gamma + \gamma'$ dem Gewicht des Gases unter augenblicklichem Druck und Barometerstand proportional, welches die Füllung von A darstellt. Man hat also nur die Tangente der Ausschlagsweite $\gamma + \gamma'$ in soviel Grade zu zerlegen, als das Moleculargewicht des betreffenden Gases Einheiten zählt. Darnach kann man die bewegliche Scala empirisch mit einem reinen Gas oder entsprechenden Gewichten herstellen und zwar zunächst für bestimmten Druck und Temperatur. Da aber $\gamma + \gamma'$ sich mit diesen Factoren ändert, so müssen auch die Scalentheile von c, d, e, f , um richtig anzugeben, sich vergrößern oder verkleinern. Indem man B stets geschlossen hält, überhaupt an dieser Seite der Waage nichts ändert, muss jeder Wechsel des Luftgewichts in A bei Verbindung mit der äusseren Luft sich durch Aufhebung des vorher bewirkten Gleichgewichts anzeigen. Bestimmt man den Werth dieser Veränderung vom Neutralitätspunkt $ab = \gamma''$, so ist $\gamma \pm \gamma''$ der Ausschlag, welcher dem Luftgewicht in A entspricht. Da dessen Tangente 28.87 Scalentheilen entsprechen muss, so ist die Scala demgemäss nach oben oder unten so zu verschieben, dass die besagte Anzahl Scalentheile der Tangente von $\gamma \pm \gamma''$ genau gleich wird. Bringt man jetzt A in's Gleichgewicht mit B ¹⁾ und füllt mit einem andern Gas, so giebt die Beobachtung der Umkehrpunkte zunächst $\gamma + \gamma'$ an der willkürlichen Theilung und alsdann das zu der betreffenden Dichte gehörende Moleculargewicht in dem mit dem betreffenden Grad der Tangententheilung c, d coincidirenden Theilstrich der beweglichen Scala. Eine genügende Gradweite derselben erreicht man durch Grösse der Gefässe, möglichste Leichtigkeit derselben und Empfindlichkeit der Waage, der man durch den bekannten Senfkörper nachhilft. Da man das Luftgewicht in B kennt und das in A sich jederzeit leicht erfahren lässt, so ist die Wiederherstellung etwa gestörten Gleichgewichtes leicht. Verfertigt man beide Scalen auf Glas in etwas verschiedener Farbe, passt sie in einen Rahmen auf den man den Waagebalken schraubt, beleuchtet in genügender Entfernung von hinten, so kann man durch ein bewegliches Linsensystem kleine Schwingungen des Zeigers mit sammt dem betreffenden Stück der Theilung stark vergrößert auf einen geölten Papierschirm werfen und auf weitere Distanz hin sichtbar machen. Zum Schluss möge beachtet werden, dass der Nachweis der immer nur angenähert den Moleculargewichten proportionalen normalen Dichte ohne jede Umrechnung und die prägnante Demonstration von Druck- und Temperatureinfluss auf die Dichte, die Nothwendigkeit des übereinstim-

¹⁾ Der Ausgleich der Gewichts-differenz ist unnöthig, wenn man die Theilung c, d, e, f in der auf der Figur punktirt angedeuteten Weise ausführt.

monden Zustandes für die bekannte Relation, die gewünschten Vortheile des Verfahrens darstellen. Dasselbe erscheint mir dem von Landolt angegebenen Verfahren und dem unter Zuhilfenahme des Auftriebs, in besagter Hinsicht, gleichwerthig. Im Uebrigen kann man auch einen für den Drehpunkt der Waage genau justirten und centrirten, planparallelen Spiegel anbringen und dessen Reflex auf einer in der Mitte mit kleiner Oeffnung und dahinter befindlicher Lichtquelle versehenen, fein ausgestanzten und vertical aufgestellten Scala spielen lassen. Die so beobachteten Ausschläge müssen natürlich nach bekannten Formeln erst auf die Tangente reducirt werden, sie sind aber auf weite Distanz hin sehr gut sichtbar. Die Dichte und das betreffende Moleculargewicht erhält man hier natürlich nicht direct.

Zürich, im April 1887.

299. C. Schall: Zur Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 28. April.)

Schon vor längerer Zeit hatte ich das bekannte Jolly'sche Luftthermometer für Zwecke der Dampfdichte zu modificiren gesucht. Für den nachfolgend geschilderten Apparat ergibt sich die genaue Formel zur Berechnung der Dampfdichte

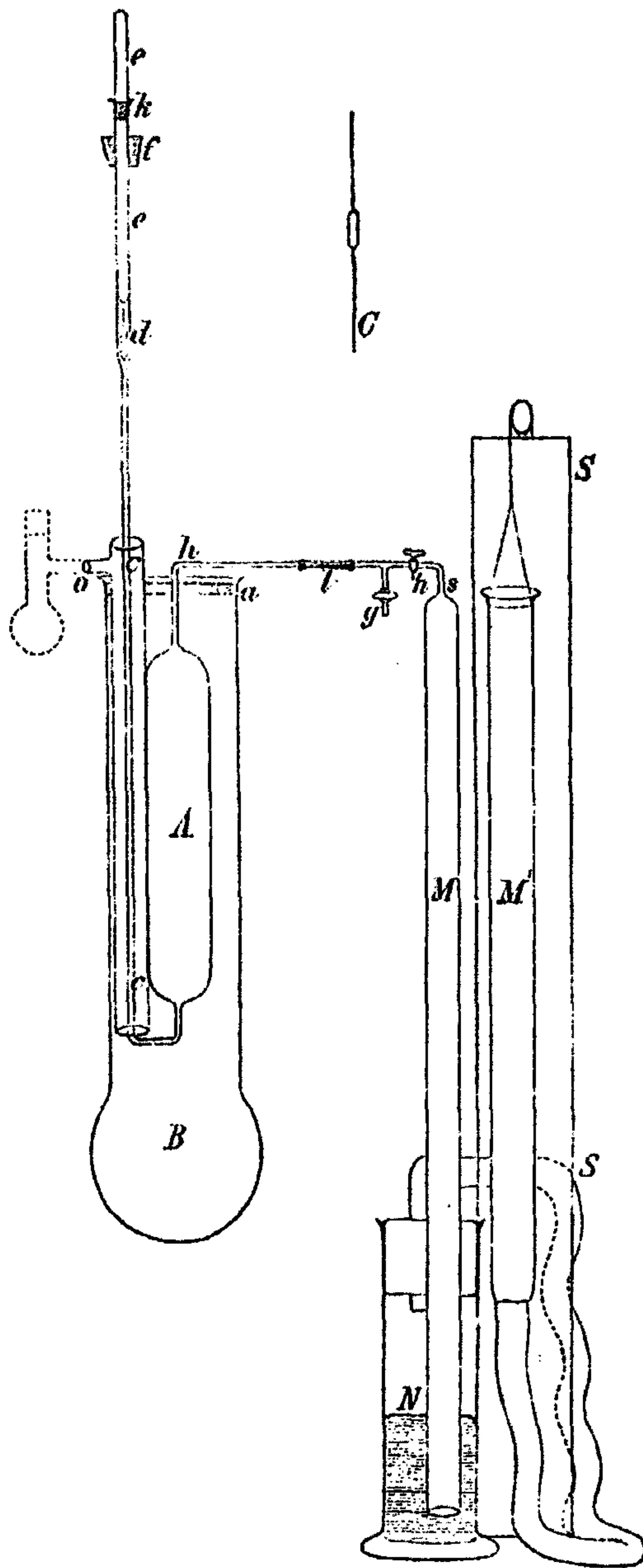
$$D = \frac{s(1 + \alpha t)(B + h)(BV - h'v)}{B(V + v)(h' - h)(BV - hv)} \cdot \frac{760}{g} \quad \dots \quad (I).$$

Hierin bedeutet s das Gewicht der Substanz, t die Zimmertemperatur, B der anfängliche Druck im Apparat, $B + h$ der Druck nach Erhitzung, $B + h'$ nach Erhitzung und Verdampfung der Substanz. V ist das Volumen des Gefässes, v das der mit dem Manometer verbundenen Capillare. Kann man letzteres gegen ersteres vernachlässigen, so erhält man:

$$D = \frac{s(1 + \alpha t)(B + h)}{B(h' - h)[1 + (\gamma - \beta)t]} \cdot \frac{760}{V \cdot g} \quad \dots \quad (II).$$

Es ist γ der Ausdehnungscoefficient der Manometerflüssigkeit, β der des Maassstabes. Die gemessenen Höhen sind in (I) erst nach bekannter Reduction, in (II) ohne Weiteres einzusetzen. Ferner bedeutet, wie leicht zu ersehen, g das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei 0° und 760 mm Barometerstand. Die Temperatur braucht nicht bekannt zu sein. Der Genauigkeit halber mag auch noch die Berücksichtigung des Volumens der eingebrachten Substanz s erwähnt

werden. Dieselbe bewirkt mit dem etwa einschliessenden Gefäss eine Verkleinerung von V . Man muss daher statt dieser Grösse $V - v''$



eingeführen, wobei v'' gleich dem Rauminhalt der Substanz + Gefäss ist.

Durch experimentelle Anordnung lässt sich diese Operation umgehen. Das theoretisch entwickelte Princip der Methode macht voraussehen, dass wenn V in Cubikcentimetern gleich der Höhe des mittleren Barometerstandes in Centimetern, bei Anwendung eines Quecksilbermanometers mit denselben kleinen Substanzmengen gearbeitet werden darf, wie sie das Verdrängungsverfahren erfordert, bei gleicher Genauigkeit und bis zu beliebigen Verdünnungen, eine zu grosse Nähe an das Vacuum ausgenommen. Es erübrigt noch die Beschreibung des von mir vorläufig angewandten Apparates und Mittheilung der gewonnenen Versuchsergebnisse. Die beigegebene Figur diene zur Veranschaulichung. A ist das Gefäss, dessen Inhalt $= V$. Man bestimmt denselben ein- für allemal durch Auswägen oder auf irgend eine andere Weise und zwar für die Grenzen von $d - a$. Bis d reicht der Glasstab $e e$, der genau in die umgebende Röhre hineinpasst, welche oben bei k ausgeweitet und durch einen über e geschobenen, zur Vorsicht etwas eingefetteten Kautschukring, ganz luftdicht verschlossen ist. Bei d befindet sich die Substanz. Ist sie im flüssigen Aggregatzustande, so wird ein dünnwandiges Gefäss von der beistehenden Form (C auf der Figur) möglichst vollständig mit ihr gefüllt und zugeschmolzen, ist ihre Tension bei gewöhnlicher Temperatur und niederem Druck $= 0$ anzusehen, so können auch Fläschchen mit Glasstopfen verwendet werden. Es scheint, soweit meine bisherigen Erfahrungen reichen, der Apparat auch für das Verdrängungsverfahren ohne Weiteres benutzbar, wenn man an Stelle des Manometers M, M' einen Kautschukschlauch mit Messröhre bringt. Von d aus geht die 2.5 mm im Durchmesser haltende Röhre cc zur Verbindung mit A . Ueber dieselbe ist ein weiteres, oben und unten offenes Glasrohr mit einer seitlich angebrachten Mündung o geschoben. Dasselbe geht durch eine Oeffnung des scheibenförmigen Verschlusses a aus Asbestpappe, den man sich leicht mit dem Federmesser, eventuell unter Zuhilfenahme des Zirkels, zurecht schneidet.

Dieser Pfropfen verschliesst den Heizmantel mit Kolben B und giebt zugleich dem Gefäss A Halt. Dasselbe ist bei l durch ein Stück Kautschukschlauch (beide Röhrenenden müssen zusammenstossen) mit dem Manometer verbunden. Dieses mündet in eine nicht zu enge Röhre (der schnellen Druckausgleichung zwischen M und A halber) gegenüber A aus, welche mit den zwei wohl eingefetteten Glashähnen g und h versehen wurde. Das Manometer kann in seiner einfachsten Gestalt als zwei, durch Kautschukschlauch verbundene, möglichst gleich weite Röhren angewandt werden. Bei s ist entweder eine Platinspitze eingeschmolzen oder man befestigt hinter dem Rohr ein kleines Spiegelstückchen, dessen Belegung in der Mitte weggenommen und durch eine feine Marke (mit Glaserdiamant oder Tusche) ersetzt ist, oder man lässt die Belegung und stellt das Spiegelbild der Meniskus-

kuppe ein. Das Lumen der Röhrenverbindung von h bis s kann man durch Einschieben kleiner Glasstäbchen passend verengern. — Das Verfahren zur Dichtebestimmung ist nun folgendes. Man öffnet den Hahn g und verbindet mit einer Wasserluftpumpe, vermittelt welcher man, nachdem bei k ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt ist, die feuchte Luft schnell durch trockene ersetzt, dann führt man sofort die abgewogene Substanz bei d ein und verschliesst bei e . Sobald dies geschehen, steigt das Quecksilber in M und man stellt es bei s mit Hilfe des Nebenrohres M' auf die Marke ein. Aus pulverförmigen Substanzen wird durch Druckverminderung auch die adhärende Luft möglichst entfernt. Die Differenz der Quecksilberhöhen, vom augenblicklichen Barometerstand abgezogen, giebt den Druck B , der im Apparat herrscht. Man überzeugt sich durch den festen Stand des Quecksilbers bei s von allseits gutem Verschluss (Hähne und Kautschuckverschluss bei k sind gut einzufetten) und erhitzt nun A mittelst der Heizflüssigkeit in B , indem man durch Heben des Nebenrohres, ganz wie beim Luftthermometer das Sinken des Quecksilbers bei s verhindert. Schliesslich behauptet dasselbe eine neue feste Einstellung mit nur unmerklichen Schwankungen. Misst man jetzt die Differenz der Höhen und zieht vom Barometerstand ab, so erhält man den neuen Druck $= B + h$ (Formel I). Eine feste Scala lässt natürlich durch Addition der Hebung des Nebenrohrs zu B sofort dasselbe finden. Nunmehr hebt man das Rohr c aus dem Heizmantel heraus und presst den Kork f in die obere Oeffnung desselben. (Vorher erwärmt man über d bei e zweckmässig etwas mit der Flamme.) Das Rohr c ist erhitzt und wirkt deshalb als Kamin, so dass es sehr bald mit Wasserdämpfen gefüllt ist. Bei anderen Dämpfen ist bei o ein kleines Gefäss mit Heizflüssigkeit angeschmolzen, eventuell der Kork bei f durch einen Asbestpfropfen ersetzt. Die Substanz verdampft nun, und sobald das Quecksilber bei s keine Tendenz zum Sinken mehr zeigt, schliesst man den Hahn h und öffnet bei k , worauf man daselbst mit der Wasserluftpumpe verbindet, während man bei g ein Chlorcalciumrohr vorlegt. Es gelingt in den bis jetzt beobachteten Fällen, den noch heissen Apparat sofort zu einer zweiten Bestimmung verwendbar zu machen. Während des Trocknens hat man den durch Schluss von h fixirten Quecksilberstand benutzend $h' - h$ gemessen. Von letzterem Werthe muss man den kleinen Betrag der Volumausdehnung des Rohrtheils von $c - f$ abziehen. Denselben bestimmt man, falls er merkbar, ein für allemal, indem man den Apparat mit einem leeren, verschlossenen Fläschchen beschickt, wobei auch v'' eliminirt wird. Bei welchem Druck man arbeitet, stets muss, wie bekannt, das Verhältniss von $B + h$ kleiner (besser fast gleich) als $1 + \alpha(T - t)$ sein, nie grösser. Die Beachtung dieses Umstandes dient als Controlle, dass bei dem Apparat Alles in Ordnung. Die Ausführung der Bestimmung

erfolgt etwa gleich schnell wie bei dem Luftverdrängungsverfahren. Die gleich mitzuthellenden Versuche sind mit einem besonderen Manometer ausgeführt worden. Die Röhre M stand in einem bis N mit Quecksilber gefüllten Gefäss mit der Mündung unter demselben. Ueber N befand sich Wasser, dessen Spiegel in M' war. Um die Fehler durch Capillarwirkung möglichst zu verringern, musste bei s das Rohr M und M' überhaupt sehr weit sein. Ich konnte so eine starke Luftverdünnung anwenden und $h' - h$ durch die Höhe einer Wassersäule ausdrücken. Aus gewissen Gründen habe ich vorläufig nur Wasser als Heizflüssigkeit benutzen wollen. Es kam zunächst darauf an, die dem Apparat zu gebende zweckmässigste Form und die Bedingungen zur Erlangung genauer Resultate festzustellen. Die niederen Drucke (wobei der Fehler der Vernachlässigung des Capillarvolumens wächst) geben ein Mittel, unter den ungünstigsten Bedingungen zu prüfen. Demnach werden die folgenden Beispiele mindestens die Anwendbarkeit des der Methode zu Grunde liegenden Princips erweisen. Ich erhielt:

$$V = 145.6 \text{ ccm.}$$

1. Benzol: $t = 12.8^\circ$, $B = 33.9 \text{ mm}$, $B + h = 42.8 \text{ mm}$, $s = 0.0306 \text{ g}$
 $h' - h = 813.4 \text{ mm}$ (Wasser).

	Ber. für C_6H_6	Gefunden
Dichte bei 42.8 mm Druck	2.705	2.73

2. Wasser: $t = 14.4^\circ$, $B = 30.47 \text{ mm}$, $B + h = 39.95 \text{ mm}$, $s = 0.0050 \text{ g}^1)$
 $h' - h = 567 \text{ mm}$.

	Ber. für H_2O	Gefunden
Dichte bei 39.95 mm Druck	0.62	0.668

3. Isoamylacetat: $t = 12.5^\circ$, $B = 26.9 \text{ mm}$, $B + h = 35 \text{ mm}$, $s = 0.00725 \text{ g}$
 $h' - h = 123 \text{ mm}$.

	Ber. für $C_2H_3O_2C_3H_7$	Gefunden
Dichte bei 35.5 mm Druck	4.501	4.46

4. Paraldehyd: $t = 18.1^\circ$, $B = 30.15 \text{ mm}$, $B + h = 38.89 \text{ mm}$,
 $s = 0.0147 \text{ g}$, $h' - h = 255 \text{ mm}$.

$$V = 163.1 \text{ ccm.}$$

5. Paraldehyd: $t = 11^\circ$, $B = 35.8 \text{ mm}$, $B + h = 46.7 \text{ mm}$, $s = 0.0089 \text{ g}$
 $h' - h = 129 \text{ mm}$.

	Ber. für $(C_2H_4O)_3$	Gefunden
Dichte bei 39.89 bzw. 46.7 mm Druck	4.58	4.35 4.584

¹⁾ Anm.: Es ist dies die grösste zulässige Menge, wenigstens für das gewählte Volumen des Gefässes A . Auch mag der Diffusionsfehler daher die etwa zu hoch gefundene Dichte veranlassen haben, sowie die Vernachlässigung des Capillarvolumens.

6. Isobutylacetat: $t = 12.8^\circ$, $B = 29.5 \text{ mm}$, $B + h = 39.3 \text{ mm}$,
 $s = 0.01180 \text{ g}$, $h' - h = 319 \text{ mm}$.
7. Isobutylacetat: $t = 12.8^\circ$, $B = 32 \text{ mm}$, $B + h = 42.6 \text{ mm}$,
 $s = 0.0114 \text{ g}$, $h' - h = 196 \text{ mm}$.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gefunden
Dichte bei 39.3 bzw. 42.6 mm Druck	4.05	3.85 3.97

Ich gedenke die angeführten Bestimmungen baldigst zu vermehren und zwar mit Substanzen, welche beim Kochen unter Atmosphärendruck und Gegenwart von Luft sich zersetzen und verändern, dabei Quecksilber angreifen. Liegt der Kochpunkt hoch genug, so ist das bekannte Hofmann'sche Verfahren selbst mit der Brühl'schen Modification nicht mehr anwendbar, und das Dumas'sche (Haber-mann'sche) sowie das Verdrängungsverfahren (La Coste) führen nur auf umständliche Weise zum Ziel (indem sie z. Th. auch grosse Substanzmengen oder voluminöse Erhitzungsapparate verlangen). Von sonstigen Verfahren ist ebenfalls keins zweckmässig. Zum Schluss beachte man, dass das eben skizzierte nur zur Ermittlung des Moleculargewichtes dienen kann.¹⁾

Anmerkung: Die im letzten Heft der Berichte von W. Bott und D. S. Macnair gebrachte Notiz, welche mir erst nach Einsendung des Obigem zu Gesicht kam, bestimmt mich, die weitere Ausarbeitung desselben zu unterlassen. Die von mir gegebene Formel vernachlässigt die Ausdehnung des Glases. Führt man dieselbe ein und berücksichtigt man, dass, bei constantem Gewicht, das Luftvolumen im Apparat, der Dampfentwicklung entsprechend, sich verkleinert, so erhält man als Grundgleichung:

$$B + h \left\{ V \frac{1 + 3\beta T}{1 + \alpha T} + v \right\} = B + h' \left\{ [V - vd] \frac{(1 + 3\beta T)}{1 + \alpha T} + v \right\},$$

welche giebt:

$$D = \frac{s(1 + \alpha T) \cdot 760 \cdot (BV - hv)}{V(V + v)B(h' - h)g}$$

die Kenntniss von T verlangt und bei Vernachlässigung von v zur Formel erstgenannter Autoren führt.

¹⁾ Die Resultate sind nur dann ganz genau, wenn der Dampf bei niederem Druck so hoch erhitzt ist, dass er den condensirbaren Gasen vergleichbar wird. Für diese darf das Mariotte'sche Gesetz innerhalb kleinerer Druckänderung als streng gültig angenommen werden. Ferner, wenn das indifferente Gas keine Wirkung auf den Dampf ausübt.

Denkt man sich das Plus an Dampfvolumen durch Temperaturerhöhung der Luft allein bewirkt, so erhält man:

$$B + h \left\{ V \cdot \frac{1 + 3\beta T'}{1 + \alpha T'} + v \right\} = B + h' \left\{ \frac{V(1 + 3\beta T)}{1 + \alpha T + \frac{vd}{V}} + v \right\}.$$

Berücksichtigt man ferner, dass vd zur Reducirung der gedachten auf die stattgefundene Temperatur mit $\frac{B+h}{B+h'}$ multiplicirt werden muss, so kommt man wiederum genau zur eben angegebenen Gleichung für D . Führt man daher ein gekanntes Luftvolumen in den Apparat ein und vergleicht die Druckzunahme mit der durch den Dampf hervorgerufenen, so fällt die Kenntniss von T und V sowie v fort. Die Ausarbeitung dieser Methode möge mir überlassen bleiben. Sie ist das Reciproke des Verdrängungsverfahrens im luftverdünnten Raum, für welches (wenn man die Anwendung von Quecksilber nicht scheut) eine bedeutende Vereinfachung des nach La Coste üblichen möglich.

Zürich, im April 1887.

Physikalisches Laboratorium der Universität.

300. O. Bocklisch: Ueber Ptomaine aus Reinculturen von *Vibrio Proteus* (Finkler und Prior).

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

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

Durch die fundamentalen Untersuchungen R. Koch's über die Ursachen der Cholera asiatica, wurde festgestellt, dass der Träger dieser Seuche ein Bacillus, der sogen. Kommabacillus, ist. Diese Entdeckung erfuhr aber bald von verschiedenen Seiten lebhaften Widerspruch. Während der Choleraepidemie in Neapel fand Emmerich einen in grosser Anzahl vorhandenen Bacillus in dem Blute von an Cholera erkrankten wie daran verstorbenen Personen, den er für den wahren Urheber der Seuche erklärte. Andererseits wollten Finkler und Prior den Koch'schen Kommabacillus auch in den Entleerungen von an Cholera nostras befallenen Menschen gefunden haben. Der scharfsinnigen Beweisführung Koch's gelang es jedoch, die Unrichtigkeit beider Behauptungen darzuthun, und es besteht jetzt wohl kaum noch ein Zweifel, dass die Bacillen der genannten Autoren nichts weiter sind, als im normalen Darminhalte mehr oder weniger häufig

vorkommende Spaltpilze, die deshalb selbstverständlich mit der Cholera asiatica nicht in der mindesten Beziehung stehen. Beide Bacterien besitzen aber in sofern ein Interesse, als sie oft, in reichlicher Menge Versuchsthierchen einverleibt, pathogene Erscheinungen und zuweilen auch den Tod der Thiere verursachen. Es war nun chemisch zu ermitteln, ob als Ursache dieser Symptome ein specifisches Gift durch die Thätigkeit der Bacterien gebildet werde, wie es bei mehreren pathogenen Bacterien bereits nachgewiesen worden ist¹⁾.

Hr. Prof. Dr. Brieger veranlasste mich, diese Untersuchungen auszuführen und berichte ich hier nur über die Spaltungsproducte des Finkler'schen Bacillus.

Als den am geeignetsten erkannten Nährboden benutzte ich zu meinen Versuchen frisches gehacktes Rindfleisch. Eine Anzahl von Literkolben wurden mit je 120 g Fleisch beschickt, das zuvor mit ca. 200 ccm Wasser zu einem Brei verrieben worden war. Es wurden auf den gut sterilisirten Fleischbrei die Bacterien übertragen und die Kolben alsdann eine gewisse Zeit lang im Brutofen bei 37—38° stehen gelassen. Hierauf gelangte der theilweise verflüssigte Inhalt nach den früher angegebenen Methoden²⁾ zur Untersuchung auf Basen.

4 Kolben standen 35 Tage im Brutofen. Nach dieser Zeit war der Inhalt theilweise in Lösung gegangen. Er reagirte stark alkalisch, schäumte auf Zusatz von Salzsäure und besass einen schwachen Indolgeruch. Zum Nachweis des Indols wurde eine angesäuerte Versuchsprobe destillirt, und das Destillat mit rauchender Salpetersäure versetzt. Es trat die für Indol charakteristische Rothfärbung auf. Neben Indol konnten im Destillate auch geringe Mengen Phenol durch Bromwasser nachgewiesen werden.

Der nach der Reinigung mit Bleiacetat eingedickte Extract wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen. Als Rückstand hinterblieb neben Chlorkalium und anderen unorganischen Salzen viel Salmiak. Das alkoholische Filtrat liess auf Zusatz einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung nur allmählich einen krystallinischen Niederschlag ausfallen. Dieser wurde mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Aus dem eingedampften Filtrat krystallisirte reines salzsaures Cadaverin. Zur Analyse kam sein Pikrat. Dasselbe schmolz unter Zersetzung bei 221°.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{14}N_2 \cdot 2 C_6H_5(NO_2)_3 OH$
N	20.07	20.00 pCt.

Das gesammte Cadaverinpikrat wog ca. 1 g.

¹⁾ Brieger, Ueber Ptomaine, III. Theil, Hirschwald, Berlin 1886 — diese Berichte XIX, 3119 — Deutsche med. Wochenschrift 1887.

²⁾ Brieger, Ueber Ptomaine, und diese Berichte XVIII, 1922.

Aus der alkoholischen Quecksilberchloridlösung wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt, und die aus dem Filtrat bereitete alkoholische Lösung mit alkoholischem Platinchlorid versetzt. Der Niederschlag bestand zum grössten Theil aus Platinsalmiak, in dessen wässriger Lauge aber noch ein leichtlösliches Doppelsalz sich vorfand. Wegen der geringen Menge desselben konnten mit dem Chlorhydrate nur die Alkaloidreactionen angestellt werden, die erkennen liessen, dass hier Cholin vorlag.

Die alkoholische Platinchloridlauge wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Es gelang, aus dem eingedampften Filtrate mittelst Pikrinsäure einen Körper zu isoliren, welcher die Eigenschaften des Kreatinins zeigte. Das Chlorhydrat giebt die Weyl'sche Reaction mit Nitroprussidnatrium, und in dessen alkoholischer Lösung scheidet sich nach Zusatz von Zinkchlorid das charakteristische Zinkdoppelsalz ab. Das Pikrat krystallisirt in verfilzten Nadeln, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Eine Stickstoffbestimmung liess finden:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_3N_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
N 24.55	24.56 pCt.

Ein spezifisches Toxin fand sich nicht. Bei einem anderen Versuch unter gleichen Bedingungen erhielt ich dieselben Producte. Es bleibt auch ohne Belang auf das Wachstum der Bacterien und das Endergebniss, wenn man den Nährboden, der ursprünglich sauer reagirt, gleich von vornherein mit Sodalösung alkalisch macht. Der Finkler'sche Bacillus zerlegt demnach das Fleisch unter Bildung von Cadaverin und Ammoniak. Cholin und Kreatinin sind im Fleische präformirt. Von den isolirten Basen ist das Cadaverin ungiftig, und wenn dem Cholin und Kreatinin giftige Eigenschaften auch zukommen, so können dieselben unmöglich die pathologischen Erscheinungen verursachen, welche an den Versuchsthieren beobachtet wurden.

Das oben angeführte Resultat veranlasste mich, die Versuche nach einer anderen Richtung hin fortzusetzen. Ausgehend von der Thatsache, dass der *Vibrio Proteus* niemals als Reincultur im Darminhalt der Menschen beobachtet wurde, vielmehr stets in Gesellschaft mit Fäulnissbacterien, denen er sehr wohl zu widerstehen vermag, darin sich vorfindet, beschickte ich in den nachfolgend beschriebenen Versuchen den sterilisirten Fleischbrei mit Culturen, denen gewisse Fäulnissbacterien beigemischt waren.

8 Kolben mit Fleisch gelangten nach 30 Tagen zur Verarbeitung. Der Kolbeninhalt war nach dieser Zeit fast völlig verflüssigt. Das Filtrat des zerlegten Quecksilberchloridniederschlages wurde nach dem Eindampfen mit einer Natriumpikratlösung versetzt. In geringer Menge

schied sich ein Pikrat aus, welches behufs Trennung der verschiedenen Basen von einander mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde. Das rückständige Pikrat liess sich aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisiren und schmolz dann bei 221° unter Zersetzung. Mit den Alkaloidreagentien gab das salzsaure Salz die Reactionen des Cadaverins. Das in absolutem Alkohol lösliche Pikrat wurde in wässriger Lösung durch Salzsäure zersetzt und durch Aether die Pikrinsäure extrahirt. Goldchlorid erzeugte in der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorhydrats eine Fällung. Nach mehrmaliger Umkrystallisation schmolz das Goldsalz bei 198° .

Es ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	48.00	47.70 pCt.

Die Lauge des Golddoppelsalzes wurde nun wiederum in's Pikrat übergeführt, das nach einer Stickstoffbestimmung 25.16 pCt. Stickstoff enthielt. Es bestand also vorwiegend aus Kreatinipikrat, welches 24.56 pCt. N verlangt. Im Quecksilberchloridfiltrat vermochte ich ausser Salmiak keine Base weiter aufzufinden.

Bei einem letzten Versuche war die totale Verflüssigung des Kolbeninhalts bereits nach 20 Tagen eingetreten.

Der Quecksilberchloridniederschlag wurde in gleicher Weise behandelt wie oben. Beim Kochen des Pikrats mit absolutem Alkohol ging der grösste Theil in Lösung. Der geringe Rückstand genügte indessen nicht, die Basen darin festzustellen. Ich vermochte dagegen im Filtrat neben Kreatinin in reichlicher Menge das Methylguanidin nachzuweisen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7N_3 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$
N	27.61	27.81 pCt.

Aus den beiden angeführten Versuchen ergiebt sich, dass in der That durch die Gegenwart der Fäulnisbakterien die Production des Vibrio eine andere wird. An Stelle des ungiftigen Cadaverins tritt das stark giftige Methylguanidin.

Welche Rolle das Cadaverin im thierischen Körper spielt, ist noch nicht aufgeklärt, aber es muss demselben eine grosse Bedeutung zukommen, da es eines der häufigsten Stoffwechselproducte der Bacterien ist. Der Koch'sche Cholerabacillus spaltet ebenfalls aus dem Fleische Cadaverin ab, wie aus einer demnächst erscheinenden Arbeit über die Spaltungsproducte des Kommabacillus, welche Herrn Professor Brieger und mich noch beschäftigt, näher ausgeführt werden wird.

Nach Brieger¹⁾ und Ladenburg²⁾ ist das Cadaverin mit dem synthetischen Pentamethyldiamin identisch. Beide Basen stimmen

¹⁾ Ptomaine, III. Theil.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2585.

auch, soweit bekannt, in ihren Eigenschaften überein, nur findet sich eine Differenz in der Zusammensetzung der Quecksilberdoppelsalze. Cadaverinchlorhydrat verbindet sich mit 4 Molekülen Quecksilberchlorid, während nach Angaben von Ludenburg das Pentamethylen-diamin ein Doppelsalz mit 3 Molekülen Quecksilberchlorid bildet. Um diesen Unterschied aufzuklären, wurde die Quecksilberdoppelverbindung des Cadaverins unter modifizierten Bedingungen dargestellt, in der Meinung, das Chlorhydrat vermöchte sich vielleicht mit wechselnden Mengen Quecksilberchlorid zu verbinden. Ich fand meine frühere Angabe¹⁾ aber nur bestätigt. Es ist auch gleichgiltig, ob man in alkoholischer oder wässriger Lösung die Fällung vornimmt, stets wird das Doppelsalz von gleicher Zusammensetzung erhalten. Es krystallisiert aus heissem Wasser in Nadeln oder Blättchen. Der Schmelzpunkt der Nadeln liegt bei 108°, der der Blättchen wurde einen Grad niedriger gefunden. Ueber concentrirter Schwefelsäure getrocknet gaben die Präparate nachstehende Zahlen:

	Aus alkoholischer Lösung gefällt	Aus wässriger Lösung gefällt	Berechnet für $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$
Nadeln Hg	63.73	63.83	63.54 pCt.
Blättchen Hg	63.66	63.94	
			Berechnet für $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 3HgCl_2$ 60.76 pCt.

Das Quecksilber wurde als Sulfid bestimmt.

In einer aus dem Hilger'schen Laboratorium in Erlangen hervorgegangenen Dissertation von Tamba wird die Behauptung aufgestellt, »dass ätherische Lösungen von Alkaloiden mit Ptomainen nach Zusatz von entsprechenden Mengen gesättigter ätherischer Oxalsäurelösung nach längerem Stehen das Alkaloid in Form eines sich krystallinisch ausscheidenden Oxalates vollkommen verlieren, während die Oxalate der Ptomaine in Lösung bleiben«. Im Interesse der Wichtigkeit einer derartigen Angabe für die gerichtliche Medicin war es nothwendig, mit chemisch reinen und genau definierten Ptomainen zu arbeiten. Es wurde zu diesem Zwecke das am häufigsten vorkommende Cadaverin gewählt. Sowohl das neutrale, als auch das saure oxalsaure Cadaverin sind aber weder in absolutem Alkohol, noch in Aether löslich. Damit ist der Beweis geliefert, dass der von Tamba aufgestellte Satz unzulässig ist.

Zur Darstellung des neutralen Oxalates vermischte ich die Cadaverinbase mit etwas weniger als der berechneten Menge Oxalsäure in alkoholischer Lösung. Das ausfallende Oxalat löst sich in heissem

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1925.

verdünntem Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln, welche bei ca. 160° unter Gasentwicklung schmelzen. Die bei 105—110° getrocknete Substanz gab bei einer Stickstoffbestimmung:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{14}N_2 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
N	12.33	12.28 pCt.

Das saure Oxalat erhielt ich durch Eintragen des neutralen Salzes in alkoholische Oxalsäure. Dasselbe ist in heissem, verdünntem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in quadratischen Blättchen, zuweilen auch in glänzenden Nadeln. Bei 143° schmilzt das Salz unter Zersetzung. Die über concentrirter Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 105—110° ein Molekül Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{14}N_2 \cdot 2H_2C_2O_4 + H_2O$
H ₂ O	6.12	6.00 pCt.

Die Stickstoffbestimmung ergab für N = 9.80 pCt., während sich für $C_5H_{14}N_2 \cdot 2H_2C_2O_4$ 9.93 pCt. N berechnen.

301. Eug. Lellmann und G. Lange: Zur Kenntniss des Chinolins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer in Liebig's Annalen kürzlich erschienenen Abhandlung: »Zur Kenntniss des Chinolins« hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn H. Alt die Frage nach der Constitution der aus *m*-Amidobenzoësäure entstehenden Chinolincarbonsäure bearbeitet.

Wir haben nun auch die Constitution der aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure resultirenden Chinolinsulfonsäure festgestellt und, wie schon kurz bemerkt wurde¹⁾, gefunden, dass diese letztere der Anreihe angehört.

Die Anwendung der Skraup'schen Reaction auf die *m*-Amidobenzolsulfonsäure geschah folgendermaassen: Man erhitzte ein Gemisch von 5 g dieser Säure, 4—5 g Nitrobenzol (oder besser Nitrophenol), 20 g Glycerin und 25 g englischer Schwefelsäure unter Rückfluss vorsichtig auf freiem Feuer, bis die bald eintretende lebhaftere Reaction sich gemässigt hatte, und setzte das Gefäss hierauf im Luftbade noch

¹⁾ Lellmann und Alt, Ann. Chem. Pharm. 237, 318.

sechs Stunden lang einer Temperatur von 155—160° aus. Der durch ziemlich reichliche Harzbildung verunreinigte dunkle Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten auf 80° mit Wasser versetzt und das Nitroproduct mit Wasserdampf abdestillirt; hierauf machte man mit Barythydrat alkalisch, filtrirte ab und entfernte im Filtrat einen Ueberschuss durch Kohlensäure. Da das in Lösung vorhandene Barytsalz der Chinolinsulfonsäure nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, haben wir mit Thierkohle entfärbt und durch sorgfältigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Baryum niedergeschlagen; nach geeigneter Concentrirung krystallisirte sodann die Sulfonsäure entweder in kleinen Blättchen oder concentrisch gruppirten Nadeln von brauner Farbe aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gewannen wir die Chinolinsulfonsäure aus concentrirten Lösungen in der Regel in farblosen Nadeln, aus verdünnteren in schwach gelblich gefärbten, durchsichtigen Prismen von nicht unbedeutender Grösse. Die Ausbeute war unbefriedigend. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht:

0.2020 g verloren 0.0164 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_9H_6NSO_3H + H_2O$		
H_2O	7.92	8.11 pCt.

I. 0.4671 g entwässerter Säure lieferten 0.5104 g $BaSO_4$.

II. 0.5050 g ebenso 0.5482 g $BaSO_4$.

0.2630 g entwässerter Säure gaben 0.5005 g Kohlensäure und 0.0170 g Wasser.

	Berechnet für $C_9H_6NSO_3H$	Gefunden	
		I.	II.
S	15.33	15.01	— 14.91 pCt.
C	51.64	—	51.74 — »
H	3.35	—	3.69 — »

Herr Professor Groth hatte die Güte, uns über die von Herrn Dr. A. Leppla ausgeführten Krystallmessungen folgende Mittheilung zu machen:

»Gelbbraune Tafeln des monosymmetrischen Systems gebildet von $c = (001) oP$ und $m = (110) \infty P$, an denen als schmale Abstumpfung der scharfen Kanten $o = (\bar{1}11) P$ erscheint.

$$a : b : c = 0.8873 : 1 : 0.7718$$

$$\beta = 64^\circ 31'.$$

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$77^\circ 24'$	—
$m : c = (110) : (001) =$	$70 23$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001) =$	$59 12$	—
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}11) =$	$69 31$	$69^\circ 32'$

Zur weiteren Charakterisirung der entstandenen Chinolinsulfonsäure haben wir das in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Calciumsalz dargestellt und analysirt:

0.8127 g luftrocknen Salzes verloren bei 130° 0.1310 g Wasser.

Berechnet	Gefunden
für $(C_9H_6N SO_2)_2 Ca + 5 H_2O$	
H_2O 16.48	16.11 pCt.

0.5568 g des entwässerten Salzes gaben 0.0686 g Calciumoxydsauerstoff.

Berechnet	Gefunden
für $(C_9H_6N SO_2)_2 Ca$	
Ca 8.77	8.78 pCt.

Die Uebereinstimmung des Wassergehaltes dieses Salzes mit dem der Calciumverbindung einer kürzlich von La Coste und Valeur durch Sulfurirung des Chinolins gewonnenen, aber als wasserfrei beschriebenen Sulfonsäure sowie die Aehnlichkeit einiger von Herrn Valeur dem hiesigen Institute geschenkten Krystalle der Säure mit unserer Sulfonsäure liessen die Vermuthung der Identität beider Verbindungen aufkommen, die eine wesentliche Stütze erhielt, als wir ein von den Herren La Coste und Valeur dargestelltes Präparat der Wasserbestimmung unterwarfen:

0.2389 g luftrockner Säure verloren bei 100° 0.0188 g Wasser.

Berechnet	Gefunden
für $C_9H_6N SO_2 H + H_2O$	
H_2O 7.92	7.89 pCt.

Da nun ferner, wie Herr Professor Groth so freundlich war uns mitzutheilen, auch in krystallographischer Beziehung keinerlei Abweichung besteht, so ist die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Sulfonsäuren nicht zweifelhaft.

Riemerschmid¹⁾ hat abweichende Beobachtungen bei der Sulfurirung des Chinolins gemacht, insofern er neben der Chinolinorthosulfonsäure, die auch La Coste und Valeur erhielten, eine kleinere Menge einer Sulfonsäure gewann, die wasserfrei krystallisirte. In der Riemerschmid'schen Verbindung liegt wahrscheinlich eine neue Isomere vor, welche die Sulfonsäuregruppe nicht an der Anastelle enthält; denkbar wäre es auch, dass man es mit der von uns dargestellten Sulfonsäure in wasserfreier Krystallisation zu thun hätte (obwohl wir nie eine solche beobachteten), oder endlich diese Chinolinsulfonsäure gehört wie die unsrige der Anareihe an und unterscheidet sich nur, wie Lellmann und Alt bei den Chinolinanacarbonsäuren gefunden haben, durch eine feinere Isomerie von letzterer (s. a. unten). Diese Punkte hoffen wir noch aufzuklären.

¹⁾ Inaug.-Diss. München 1883. Für die gütige Uebersendung eines Exemplares sind wir Herrn Prof. Otto Fischer zu Danke verpflichtet.

Behufs Ermittlung der Constitution unserer Sulfonsäure haben wir die Ueberführung in die zugehörige Carbonsäure bewerkstelligt und zu diesem Zwecke das trockene Natriumsalz in einem Strome heisser Luft mit reinem Cyankalium der Destillation unterworfen; hierbei ging ein gelbes, bald erstarrendes Oel über. Ein Theil des Destillates wurde, nach dem Waschen mit Wasser behufs Entfernung etwaiger Ammonsalze, in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Platinchlorid ein in kleinen Nadelchen krystallisirendes Platindoppelsalz abgeschieden, welches die normale Zusammensetzung zeigte:

0.2288 g lufttrockner Substanz gaben 0.0610 g Platin.

Berechnet		Gefunden
für $(C_9H_6N.CN.HCl)_2PtCl_4$		
Pt	27.38	27.25 pCt.

Das Cyanid wurde nach der Vorschrift von O. Fischer und Körner¹⁾ behufs der Verseifung mit concentrirter Salzsäure im Rohr einen Tag lang auf 140° erhitzt, der Röhreninhalt zur Trockne verdampft, mit Wasser wieder aufgenommen, die Lösung von etwas Schmutz abfiltrirt, wieder eingetrocknet und die Carbonsäure schliesslich durch vorsichtigen Zusatz von schwach ammoniakalischem Wasser als graues Pulver aus ihrem Chlorhydrat abgeschieden. Das in bekannter Weise dargestellte Platindoppelsalz der Carbonsäure wurde durch Krystallisation in schwer löslichen kleinen Nadeln gewonnen und zeigte den richtigen Platiningehalt:

0.2300 g des Doppelsalzes lieferten 0.0592 g Platin.

Berechnet		Gefunden
für $(C_9H_6NCOOH.HCl)_2PtCl_4$		
Pt	25.77	25.73 pCt.

Dieses so als rein erkannte Salz wurde in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt und durch Concentration des Filtrates eine in flachen, farblosen Nadeln krystallisirende salzsaure Chinolin-carbonsäure gewonnen, die ein Molekül Krystallwasser enthielt:

0.2524 g lufttrocknen Salzes verloren bei vorsichtigem Erhitzen auf 55 bis 60° 0.0195 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_9H_6NCOOH.HCl + H_2O$		
H ₂ O	7.91	7.72 pCt.

0.2329 g des entwässerten Salzes lieferten 0.1569 g Chlorsilber.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 765.

Berechnet für $C_9H_9NCOOH \cdot HCl$	Gefunden
Cl 16.92	16.68 pCt.

Aus diesem analysirten Chlorhydrat haben wir die Carbonsäure durch vorsichtige Behandlung mit schwach ammoniakalischem Wasser als schneeweisses Pulver abgeschieden, welches, der Schmelzpunktbestimmung nach der von Lellmann und Alet ¹⁾ angegebenen Methode unterworfen, bei 338° schmolz und sich hierbei ganz wie die von diesen Chemikern beschriebene Pseudochinolinanacarbonensäure verhielt; auch das Umkrystallisiren der Säure aus Eisessig änderte den Schmelzpunkt nicht. Die Identität beider Carbonsäuren wird noch wahrscheinlicher durch den übereinstimmenden Wassergehalt der Chlorhydrate, sowie durch das mit einer zweiprocentigen neutralen Ammonsalzlösung studirte Verhalten gegen Metallsalze, von denen Chlorcalcium, Chlorbaryum, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Kupfersulfat, Kupferacetat, Eisenvitriol, Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Bleiacetat und Quecksilberchlorid völlige Uebereinstimmung ergaben. Einen Unterschied fanden wir beim Cadmium- und Zinksulfat; ersteres gab sogleich einen weissen voluminösen Niederschlag, der nach einigen Tagen sich zu den früher erwähnten fächerförmigen Warzen umlagerte; Zinksulfat rief viel langsamer eine weniger reichliche, weisse, schwere, krystallinische Fällung hervor, die auch bisweilen erst beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe erschien. Dieser Unterschied veranlasste uns, eine noch vorhandene Probe der Pseudochinolinanacarbonensäure einer erneuten Prüfung zu unterwerfen, und hierbei ergab sich nun, dass das Präparat, ohne sich im Schmelzpunkte und im Verhalten seiner ammoniakalischen Lösung gegen die übrigen oben erwähnten Metallsalze im Geringsten verändert zu haben, jetzt neuerdings mit Zink- und Cadmiumsulfat-Fällungen von denselben Eigenschaften lieferte, wie die aus Chinolinsulfonsäure dargestellte Carbonsäure. Ein Irrthum erscheint ausgeschlossen, da sowohl früher wie jetzt alle Versuche mit dem gleichen Erfolge oft wiederholt wurden. Den Unterschied im früheren und jetzigen Verhalten der Pseudochinolinanacarbonensäure würde man vielleicht am besten durch Uebersättigungserscheinungen oder durch Temperaturunterschiede, die auf einen eventuellen Krystallwassergehalt und auf die Löslichkeit der gebildeten Salze von Einfluss sein könnten, oder durch ähnliche physikalische Umstände erklären, da es wohl gewagter erscheint, auf diese Beobachtungen hin die Bildung einer neuen chemischen Substanz anzunehmen.

Wir haben übrigens das Zinksalz der aus der Sulfonsäure dargestellten Chinolincarbonensäure der Analyse unterworfen:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 320.

0.5688 g gaben 0.1156 g ZnO, entsprechend 0.09277 g Zink.

	Berechnet für $(C_9H_7NCOO)_2Zn$	Gefunden
Zn	15.89	16.21 pCt.

Es ergibt sich somit, dass die aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure entstehende Chinolinsulfonsäure der Anareihe angehört, da sie in eine Chinolinanacarbonsäure übergeht.

O. Fischer und Körner haben ebenfalls eine durch Sulfurierung von Chinolin gewonnene Chinolinsulfonsäure, von der es allerdings nicht feststeht, ob sie mit der von Riemerschmid oder der von La Coste und Valeur beschriebenen identisch war, in eine Chinolincarbonsäure übergeführt, die als übereinstimmend mit der von Schlosser und Skraup aus *m*-Amidobenzoësäure gewonnenen angesehen wurde. Die Identifizierung wurde allerdings nicht eingehend durchgeführt, da die damals noch nicht bekannte, erst kürzlich beobachtete feinere Isomerie der Chinolinderivate eine grössere Sorgfalt überflüssig erscheinen liess; immerhin spricht der Umstand, dass Fischer und Körner mit Kupfersalzen einen grünen Niederschlag beobachteten, eher dafür, dass sie dieselbe Chinolinanacarbonsäure wie Schlosser und Skraup unter Händen hatten.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei der Anasulfonsäure eine ähnliche merkwürdige Isomerie vorliegt, wie bei den Carbonsäuren; es ist uns wenigstens gelungen, durch Entbromung der Orthobromchinolinanasulfonsäure eine Sulfonsäure darzustellen, die sich in kristallographischer Beziehung von der vermittelt der Skraup'schen Synthese zu gewinnenden, oben beschriebenen Verbindung unterscheidet. Das Studium der chemischen Eigenschaften ist noch nicht weit genug vorgeschritten, um Unterschiede nachweisen zu können, zumal dieselben, wenn überhaupt vorhanden, wie bei den analogen Carbonsäuren nur gering sein dürften. Im Uebrigen machen wir die Mittheilung über diese noch nicht abgeschlossenen Versuche mit Vorbehalt.

302. E. Drechsel: Einfache Methode zur Darstellung einiger complexer anorganischer Säuren¹⁾.

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

Bei seinen Untersuchungen über die Verbindungen der Wolframsäure mit der Kieselsäure fand C. Marignac²⁾, dass die Kieselwolframsäure ($4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + 29\text{H}_2\text{O}$) und auch die Wolframkieselsäure leicht in Aetherdampf zerfliessen und ölige, schwere Lösungen geben, welche sich nicht in allen Verhältnissen mit Aether mischen lassen. Nach Marignac zerfliessen 100 Theile der krystallisirten Kieselwolframsäure ($4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + 22\text{H}_2\text{O}$) mit 13 Theilen Aether; zu der Mischung können noch 20--25 Theile Aether hinzugesetzt werden, erst eine grössere Menge schwimmt oben auf³⁾. Diese starke Verwandtschaft zum Aether zeigt die Kieselwolframsäure auch noch in wässriger Lösung, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine gesättigte wässrige Lösung derselben mit Aether versetzt. Dieser wird zunächst völlig unter Erwärmung aufgelöst, bis sich das Volum der Flüssigkeit ungefähr verdoppelt hat, mehr Aether schwimmt dann oben auf. Erwärmt man eine solche in der Kälte hergestellte Lösung gelinde, einfach indem man das Gefäss mit der Hand umschliesst, so trübt sich dieselbe unter Ausscheidung einer leichteren Flüssigkeit, welche sich zwischen den ursprünglich vorhandenen beiden Schichten ansammelt. Setzt man concentrirte Salzsäure zu, so mischt sich dieselbe nicht mit der ätherisch-wässrigen Kieselwolframsäurelösung, sondern schwimmt auf derselben oben auf. Nimmt man zu dem Versuche eine nicht gesättigte wässrige Lösung von Kieselwolframsäure, so erhält man beim Schütteln mit überschüssigem Aether auch zwei Schichten, von denen die untere grösser ist, als die angewandte wässrige Lösung; fügt man nun concentrirte Salzsäure hinzu, so wird die untere Schicht sofort getrübt und nach dem Durchschütteln sondert sich in der Ruhe das Ganze in drei Schichten: eine untere schwere, ölige, weniger voluminöse, ätherisch-wässrige Lösung von Kieselwolframsäure, eine mittlere, hauptsächlich aus verdünnter Salzsäure bestehende, und eine obere ätherische Schicht. Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens der Kieselwolframsäure ist

¹⁾ Im Hinblick auf eine jüngst erschienene Arbeit von F. Parmentier (Compt. rend. CIV, 686) will ich nur bemerken, dass die nachstehend beschriebenen Versuche schon vor längerer Zeit angestellt und auf der Naturforscherversammlung zu Magdeburg mehreren Fachgenossen mündlich mitgetheilt worden sind.

²⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie, 6. Aufl. II, 2. Abth, S. 145.

³⁾ Ibid. S. 146.

es leicht, dieselbe kilogrammweise rein darzustellen, ohne dass man nöthig hätte, den von Marignac angegebenen Umweg: Fällung mit Mercuronitrat und Zersetzung des Niederschlages mit Salzsäure, einzuschlagen. Folgendes Verfahren führt schnell zum Ziele. Reinstes käufliches wolframsaures Natron wird in wenig kochendem Wasser gelöst, mit Salpetersäure unter gutem Umrühren fast neutralisirt, filtrirt, und erkalten gelassen. Die mit kaltem Wasser abgespülten Krystalle werden in Wasser gelöst, und mit Kieselgallerte gekocht, bis die Lösung beim Eintropfen in Salzsäure keinen Niederschlag mehr hervorbringt; dann wird filtrirt, die Lösung eingedampft und nach dem Erkalten mit einem grossen Ueberschusse einer wieder erkalteten Mischung gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Wasser versetzt. Fügt man nun zu der so vorbereiteten, in einem Scheidetrichter befindlichen Lösung Aether in kleinen Mengen hinzu und schüttelt nach jedem Zusatze gut um, so löst sich derselbe anfangs auf, bald aber wird die Flüssigkeit trübe, milchig und sendert sich zuletzt in drei Schichten: eine untere, ölige, ätherisch-wässrige, welche fast die Gesamtmenge der Kieselwolframsäure enthält, eine mittlere wässrige Lösung von saurem schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure, welche nur noch Spuren der complexen Säure enthält, und eine obere von wässrigem Aether. Bei dem Zumischen des Aethers muss man einigermaassen vorsichtig verfahren, da sich die Mischung so stark erwärmt, dass der Aether zum Sieden kommen kann; auch muss man einen Ueberschuss von Aether anwenden, damit die Fällung möglichst vollständig wird. Nach vollendeter Klärung wird die untere ätherische Schicht abgezogen, vorsichtig bei nicht zu hoher Temperatur auf dem Wasserbade vom Aether befreit und dann erkalten gelassen, wobei die Säure in prachtvollen Krystallen anschießt. Krystallisirgefässe mit flachem Boden werden dabei leicht zersprengt, weshalb halbkugelige Schalen vorzuziehen sind. Die Mutterlauge giebt bei weiterem Eindampfen noch mehr Krystalle der Säure, kann aber auch direct zur Darstellung von Salzen dienen.

Die Eigenschaft, mit wenig Aether eine schwere ölige, mit mehr Aether, bezw. mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbare Lösung zu geben, kommt ausser der Kieselwolframsäure auch der Phosphorwolframsäure, der Phosphormolybdänsäure und der Arsenmolybdänsäure, nach Parmentier¹⁾ auch der Kieselmolybdänsäure zu, vielleicht auch noch anderen ähnlichen Säuren. Schichtet man z. B. auf eine concentrirte wässrige Lösung von Phosphorwolframsäure etwa das gleiche Volum Aether, so bilden sich sofort an der Berührungsfläche beider Schichten ölige Tropfen, welche rasch zu Boden sinken und daselbst die Entstehung einer dritten Schicht ver-

¹⁾ Compt. rend. CIV, 686.

anlassen. Hier ist also das Verhalten etwas anders als bei der Kieselwolframsäure; während man bei dieser höchstens eine ganz geringe mittlere, wässrige Schicht bekommt (in der Kälte oft gar keine), giebt die Phosphorwolframsäure eine ganz beträchtliche mittlere Schicht, welche von den beiden anderen gesondert und mit frischem Aether geschüttelt, keine Ausscheidung mehr giebt, eine solche entsteht erst auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und zwar in ansehnlicher Menge; doch ist die Fällung auch jetzt noch nicht vollständig. Hr. stud. Buddeus hat auf meine Veranlassung einige Bestimmungen des specifischen Gewichtes dieser ätherischen Lösungen der Phosphorwolframsäure ausgeführt und folgende Werthe dabei erhalten.

1. Eine concentrirte wässrige Lösung von Phosphorwolframsäure wurde durch Aether ohne Zusatz von Salzsäure gefällt; die ausgeschiedene ätherisch-wässrige Lösung hatte das specifische Gewicht von 1.525.

2. Krystallisirte Phosphorwolframsäure in möglichst wenig Aether gelöst, gab eine ölige Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 2.083.

3. Die bei einer Darstellung von Phosphorwolframsäure nach dem unten beschriebenen Verfahren unmittelbar (also aus salzsaurer, salzhaltiger Flüssigkeit) erhaltene Lösung hatte das specifische Gewicht 1.6175 und hinterliess beim Verdampfen 59.57 pCt. bei 100° getrockneter Säure.

Demnach war diese letzte Lösung etwas concentrirter, als die aus rein wässriger Säurelösung abgeschiedene; beide aber enthalten beträchtlich mehr Aether, als zur Lösung der krystallisirten Säure überhaupt erforderlich ist. Mit Alkohol lassen sich diese ätherischen Lösungen in jedem Verhältnisse mischen; ein Gemisch von 1 Volum Alkohol und 1 Volum Aetherlösung wird durch 1 Volum concentrirter Salzsäure nicht getrübt, setzt man aber noch 1 Volum Salzsäure zu, so scheidet sich die Aetherlösung wieder ab. Mit viel Wasser ist die Aetherlösung ebenfalls mischbar.

Will man Phosphorwolframsäure darstellen, so muss man möglichst reines saures wolframsaures Natron verwenden, da sonst die ätherische Lösung sich nicht klar abscheidet. Zweckmässig löst man 500 g dieses Salzes und 250 g krystallisirtes phosphorsaures Natron in einer Schale in 500 ccm Wasser unter Erhitzen und dampft bis zur Krystallhaut ein; dann setzt man unter gutem Umrühren und anfangs in kleinen Mengen 700—800 ccm concentrirte Salzsäure (1.14 spec. Gew.) zu der kochenden Lösung und dampft wieder bis zur Krystallhaut ein, worauf man erkalten lässt. Nun bringt man die Flüssigkeit mit-samt den ausgeschiedenen Krystallen in einen grossen Scheidetrichter und setzt allmählich und unter heftigem Umschütteln alkoholfreien (käuflichen) Aether zu, bis letzterer eine Schicht über der sauren Flüssigkeit bildet. Dann lässt man stehen, bis die unterste, etwas

gelblich gefärbte Aetherlösung sich völlig geklärt hat, zieht dieselbe in eine Schale ab und verjagt nach Zusatz etwa des gleichen Volums Wasser den Aether auf dem Wasserbade. Färbt sich hierbei die Lösung etwas bläulich, so setzt man tropfenweise Chlorwasser zu, bis die Färbung verschwunden ist und dampft zur Trockne ab. Die rückständige trockne Säure löst sich namentlich beim Erwärmen völlig klar in Wasser und scheidet sich aus der heissen concentrirten Lösung beim Erkalten in prachtvollen Krystallen ab. — In ganz ähnlicher Weise lässt sich auch die Phosphormolybdänsäure darstellen.

Leipzig, den 3. Mai 1887.

308. E. Drechsel: Existiren Silberoxydulverbindungen?

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

Für die Entscheidung dieser Frage, die im 6. Hefte dieser Berichte von Muthmann verneint wurde, dürfte vielleicht folgende Beobachtung nicht ohne Interesse sein. Lässt man eine mit Pepton versetzte ammoniakalische Silberlösung längere Zeit stehen, so färbt sich dieselbe allmählich tief dunkel portweinroth, wie die Lösungen des sogenannten Silberoxyduls; sie wird aber allmählich ohne Abscheidung eines Niederschlages wieder völlig farblos, wenn man einen Strom ozonisirter Luft tagelang langsam hindurchsaugt. Enthält die tief dunkelrothe Lösung Silberoxydul, so hat diese Erscheinung kaum etwas Befremdliches; enthält sie aber metallisches Silber in »Lösung«, so wäre es immerhin einigermaassen auffallend, dass dieses unter den angegebenen Umständen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zu Silberoxyd oxydirt wird. Andererseits wäre es auch denkbar, dass, wie Schönbein angiebt, zunächst Silberhyperoxyd aus dem Silber entstände, welches sich dann mit dem anwesenden Ammoniak sofort unter Entwicklung von Stickstoff und unter Bildung von Silberoxyd zersetzt; bei der sehr langsamen Entwicklung des Ozons könnte natürlich die geringe Gasentwicklung sich der Beobachtung völlig entziehen.

Leipzig, den 3. Mai 1887.

304. E. Drechsel: Beitrag zur Kenntniss der salpetrigen Säure.

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

Natriumamid nimmt beim Aufbewahren in lufthaltigen Gefässen allmählich ein weissliches Aussehen an der Oberfläche an und scheint sein Volum zu vergrössern. Möglicherweise konnte hier eine Oxydation desselben zu einer Verbindung $\text{NaO} \cdot \text{NH}_2$ vorliegen, welche sich mit Wasser in Natronhydrat und Hydroxylamin zersetzen müsste. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, stellte ich einige Versuche an, indem ich Stückchen der weissen Masse in verdünnte Schwefelsäure warf und der heissen Flüssigkeit ein paar Tropfen Fehling'scher Lösung und Natronlauge im Ueberschusse zusetzte. In der That trat eine geringe Ausscheidung von rothem Kupferoxydul ein, welche für die Anwesenheit von Hydroxylamin, und somit auch der Verbindung $\text{NaO} \cdot \text{NH}_2$ zu sprechen schien, aber zu meinem Befremden stets ausblieb, wenn ich die weisse Masse anstatt in verdünnte Schwefelsäure nur in Wasser warf. Bei genauer Untersuchung zeigte sich nun, dass bei der Einwirkung der verdünnten Säure stets eine geringe Entwicklung von salpetriger Säure stattfand, die weisse Masse also Natriumnitrit enthielt, welches offenbar durch Oxydation aus dem Natriumamid entstanden war, und es war nun zu versuchen, ob vielleicht die salpetrige Säure im Stande sei, alkalische Kupferlösung zu reduciren.

Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Natriumnitrit etwas Fehling'sche Lösung und kocht, so findet keine Reduction statt; die Flüssigkeit behält ihre blaue Farbe und bleibt auch bei längerem Kochen völlig klar. Wenn man aber die kochend heisse Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und sogleich wieder mit Natronlauge alkalisch macht, dann tritt sofort Reduction in grösserem oder geringerem Maasse ein, und ein gelber oder rother Niederschlag von Kupferoxydul scheidet sich ab. Sehr bequem kann man die Reaction auch auf folgende Weise anstellen. Man versetzt in einem Probirröhrchen etwa 10 ccm Wasser mit 4—5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, erhitzt zum Kochen, wirft in die kochende Flüssigkeit ein paar Körnchen Natriumnitrit und setzt dann etwas Fehling'sche Lösung und Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, worauf sofort Reduction erfolgt. Wenn man die angesäuerte Flüssigkeit schnell abkühlt und dann kalt mit Kupferlösung und Natronlauge versetzt, so tritt die Reduction nur allmählich und anscheinend viel schwächer als in der Hitze ein, und ein nachträgliches Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit hilft nichts. Erhitzt man dagegen die abgekühlte saure Flüssigkeit vor dem Zusatze der Kupferlösung und

Natronlauge wieder bis zum Aufkochen, so tritt die Reduction wieder so stark wie vorher ein. Anstatt Fehling'scher Lösung kann man auch Kupfersulfatlösung anwenden, doch darf man von dieser nur sehr wenig zusetzen, damit der rothe Kupferoxydulniederschlag nicht durch einen schwarzen von Kupferoxyd verdeckt wird. Erhitzt man die angesäuerte Flüssigkeit erst einige Zeit zum Kochen, bis die salpetrige Säure ausgetrieben ist, und setzt nun die andern Reagentien zu, so bleibt die Reduction aus, der reducirende Körper ist also nicht mehr vorhanden.

Wie man sieht, ist zur Erzielung der Reduction die Einwirkung der Schwefelsäure (an deren Stelle man auch Phosphorsäure oder Salpetersäure anwenden kann) auf das Nitrit absolut nöthig und die salpetrige Säure selbst bewirkt die Reduction sicher nicht. Somit kommen für die Erklärung derselben nur noch die Zersetzungsproducte der salpetrigen Säure in Betracht und von diesen in erster Linie das Stickoxyd, welches bekanntlich daraus durch Einwirkung von Wasser nach der Gleichung: $3\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 4\text{NO} + 2\text{NO}_3\text{H}$ entsteht. Leitet man dieses Gas durch kochende verdünnte Fehling'sche Lösung, so scheidet sich in der That allmählich etwas rothes Kupferoxydul aus, doch geht die Reduction anscheinend viel langsamer und in geringerem Maaße vor sich als in den oben beschriebenen Versuchen beobachtet wurde. Kann demnach auch wohl kein Zweifel darüber bestehen, dass wenigstens ein Theil der Reduction in jenen Versuchen auf Rechnung des Stickoxydes, welches sich ja bilden muss, zu schreiben ist, so ist doch andererseits die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass ein Theil der salpetrigen Säure in anderer Weise als nach der angeführten Gleichung zerfällt und zwar könnte dies nach folgender Gleichung: $3\text{NO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{NO}_2\text{OH}$ in Salpetersäure und Hydroxylamin geschehen. Für diese Annahme spricht namentlich der Umstand, dass die Reduction auch in der schnell abgekühlten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, besonders, da eine kalt mit Stickoxyd gesättigte, verdünnte alkoholische Kupferlösung bei völligem Abschluss von Luft längere Zeit aufbewahrt zwar eine Absorption des über der Flüssigkeit stehenden Gases, aber keine Ausscheidung von Kupferoxydul erkennen liess. Dass sich eine salpetersaure Hydroxylaminlösung beim Kochen zersetzt, ist bekannt; der Befund, dass die saure Lösung nach einige Zeit fortgesetztem Kochen nicht mehr reducirt, würde sich dadurch ebenfalls erklären.

Leipzig, den 3. Mai 1887.

305. Otto von der Pfordten: Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers.

[Erste Mittheilung.]

(Aus dem chem. Laboratorium d. k. Akademie d. Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 30. April.)

Schon seit langer Zeit glaubte man Grund zu der Annahme zu haben, dass das Silber Verbindungen bilden könne, welche einen geringeren Gehalt an anderen Bestandtheilen enthalten, als die gewöhnliche Oxydstufe. Besonders nahm man bei vielen Reactionen die Entstehung von Silberoxydul an und vielleicht noch länger ist es her, dass man die Schwärzung, welche Chlorsilber am Licht erleidet, der Bildung eines Silberchlorürs zuschreibt. Trotz zahlreicher vereinzelter Beobachtungen wurde aber die Existenz dieser Verbindungen niemals endgültig festgestellt und eine grosse Anzahl von Chemikern zweifelte an derselben. Man verhielt sich diesen Verbindungen gegenüber mit Recht besonders skeptisch, weil sie in theoretischer Beziehung Schwierigkeiten bieten und ihre Anpassung an die Valenztheorie zu manchen Bedenken Anlass giebt.

Dieser theoretische Gesichtspunkt war für mich die Anregung, das Studium dieser Verbindungsstufe des Silbers neu aufzunehmen. Meine ersten Versuche, die ich vor zwei Jahren in einer kurzen Notiz (diese Berichte XVIII, 1407) publicirte, hatten gleich positive und zu weiterem Studium ermuthigende Resultate gehabt, welche mich die Existenz von Silberoxydulverbindungen als wahrscheinlich annehmen liessen. Spätere Versuche Newbury's und Muthmann's, welche inzwischen veröffentlicht worden sind (siehe im ersten Abschnitt) schienen für das Gegentheil zu sprechen. Die weitere Ausarbeitung meiner Versuche, an deren sofortiger Verfolgung ich zunächst gehindert war, haben nunmehr, trotz grosser im Verlauf der Arbeit zu überwindender Schwierigkeiten, die Existenz von Silberoxydulverbindungen, wie ich glaube, mit Sicherheit bewiesen.

Der Hauptpunkt, auf den es bei dieser ganzen Untersuchung ankommt, ist der: sind die entstehenden Körper wirklich einheitliche, constante Verbindungen, oder ist das Silberoxydul ein Gemenge von Oxyd und Metall, das Chlorür ein solches von Chlorid und Metall? Diese Körper sind jedenfalls absolut amorph, und wir müssen daher darauf verzichten, durch Krystallisiren und Umkrystallisiren ihre Homogenität zu beweisen, wenn auch einige Salze vielleicht krystallinisch sein sollten. Da bei den früheren Untersuchungen über unsern Gegenstand die Bedingungen häufig ansser Acht gelassen wurden, welche die chemische Sonderexistenz eines amorphen Stoffes Gemengen

gegenüber beweisen, so erscheint es mir nicht überflüssig, die bekannten Kriterien hier zusammenzustellen:

1. Die Analyse seiner Bestandtheile muss in mehreren Versuchen übereinstimmende Mengen ergeben, die dem Gesetz der Proportionen genügen.
2. Seine Eigenschaften müssen sich scharf von denen unterscheiden, welche den eventuell das Gemenge bildenden Stoffen zukommen.
3. Seine Darstellung muss womöglich auf zwei von einander wesentlich verschiedene Methoden gelingen.

Das gemeinsame Eintreffen dieser Bedingungen scheint mir die Existenz zu beweisen; dagegen kann jedes einzelne allein täuschen.

So ist ad 1 eine Reaction möglich, welche eine constante Menge zweier Körper hervorbringt, welche, nicht von einander getrennt, bei der Analyse constante Zahlen geben. Aus einer in Lösung thatsächlich bestehenden Silberoxydulverbindung könnte eine Fällungsreaction ein Gemenge von Silber und Oxydverbindung in genauen molecularen Mengen erzeugen.

ad 2 ist es denkbar, dass die Eigenschaften der einzelnen Bestandtheile in einem sehr innigen Gemenge verdeckt sein können; die Nichtauffindung der charakteristischen Reactionen beweist also nicht die Abwesenheit der angenommenen Gemengtheile. Man kennt in der Gruppe der Platinmetalle, sowie der seltenen Erden Beispiele solcher trügerischer Ensemblereactionen. Dagegen halte ich die Auffindung neuer Reactionen, welche sicher keinem der Gemengtheile zukommen, für das wichtigste Beweismittel in diesem Falle, wichtiger noch als die quantitative Analyse.

Das Kriterium 3 bietet an sich natürlich keine Sicherheit, dient aber sehr zur Bekräftigung der anderen. Die eben entwickelten Grundsätze sollen nun als Maassstab der Beurtheilung dienen, zunächst der bisherigen, dann ebenso meiner eigenen Versuche.

I. Stand der bisherigen Kenntnisse.

Silberoxydul will schon Faraday¹⁾ erhalten haben und dies ist wohl die erste Notiz über diesen Körper; doch fehlen genauere Angaben, die den Zweifel heben könnten, ob hier wirklich Oxydul vorlag. Später wurde bei zahlreichen Reductionsvorgängen das Entstehen von Silberoxydulverbindungen angenommen; die wichtigsten Versuche sind die von Wöhler, auf welche sich auch die Angaben der neueren Lehrbücher fast ausschliesslich stützen. Seine erste Ab-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [2] 9, 107 (1817).

handlung¹⁾ behandelt hauptsächlich die Darstellung von citronensaurem Silberoxydul (sowie honigsteinsaurem und bernsteinsaurem). Als Grund für seine Sonderexistenz dient hauptsächlich die wässrige Lösung welche eine charakteristische tiefe Portweinfarbe besitzt; entscheidende Analysen und Reactionen sind nicht angegeben.

Dieser Versuch ist mehrfach wiederholt worden; zunächst durch v. Bibra²⁾. Er will bei der Darstellung durch Reduction von citronensaurem Silberoxyd mit Wasserstoff in der Wärme Gewichtconstanz und dann ein homogenes Product erreicht haben. Diese Möglichkeit bestreitet Sp. B. Newbury³⁾; nach ihm hat eine fortgehende allmähliche Zersetzung unter Entweichen von Wasser und Kohlensäure statt. Dies bestätigen ganz neuerliche Angaben von G. H. Bailey und Fowler⁴⁾ und W. Muthmann⁵⁾. Ein reines citronensaures Silberoxydul ist jedenfalls auf diese Weise nicht zu erhalten.

Wöhler's rothe Citratlösung wird von Kali schwarz gefällt; über dieses Product, welches das freie Oxydul sein müsste, spricht er sich selbst folgendermassen aus: »indessen ist es eigentlich nur die bestimmte schwarze Farbe, die dafür spricht; denn seinem Verhalten nach könnte es ebenso gut ein in dem Abscheidungsmoment aus dem Oxydul entstandenes inniges Gemenge von Silberoxyd und metallischem Silber sein. Mit Säuren zerfällt es sogleich in Metall und Oxydsalz; ebenso mit Ammoniak. Von Chlorwasserstoffsäure wird es in eine braune Substanz verwandelt, die entweder das dem Oxydul proportionale Chlorür, oder ebenfalls nur ein Gemenge von Silber und gewöhnlichem Chlorsilber ist.« »Mit Ammoniak und selbst mit einer concentrirten Salmiaklösung zerfällt das braune Chlorsilber in sich auflösendes gewöhnliches Chlorür und in zurückbleibendes Metall.«

Wie man sieht, lässt Wöhler die Frage deutlich offen, ob hier Gemenge oder einheitliche Körper vorliegen. v. Bibra hat die Darstellung des braunen Chlorsilbers wiederholt, während das eventuelle freie Oxydul von keinem Forscher weiterhin studirt wurde.

v. Bibra⁶⁾ erhält aus der rothen Citratlösung durch Fällung mit Salzsäure ein Product, dem er, dem Mittel zahlreicher nicht angeführter Versuche zufolge, die Formel Ag_2Cl_3 zuschreibt. Der Körper

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 30, 1 (1839).

²⁾ Journ. für prakt. Chemie [II] 12, 39 (1875).

³⁾ American chemical journal 8, 196 (1886).

⁴⁾ Chemical society, 1887, 416. Die Autoren halten Faraday's Oxydul für modificirtes Silberoxyd.

⁵⁾ Diese Berichte XX, 986 (1887).

⁶⁾ Man findet bei ihm eine ausführliche Uebersicht der Silberchlorür-Literatur.

giebt an Ammoniak Chlorsilber, an Salpetersäure Silber ab; demungeachtet hält ihn v. Bibra für das wahre Silberchlorür und er ist in alle Lehrbücher übergegangen. Aus unsern anfangs aufgestellten Sätzen, wie aus Wöhler's eigenen kritischen Worten ergibt sich von selbst, dass hier keine Garantien für einen einheitlichen Körper vorliegen. Newbury wies nach, dass auch eine concentrirte Chlornatriumlösung Chlorsilber extrahirt, wie dies schon Wöhler für Salmiaklösung angiebt. Man kann somit dem letzteren Forscher, welcher früher¹⁾ gezeigt hat, dass auch bei Einwirkung von Licht auf Chlorsilber kein Chlorür sondern nur Metall entsteht, nur beistimmen, wenn er aus der bisherigen Sachlage die Folgerung zieht, dass das sogenannte Silberchlorür nur ein Gemenge sei; das gleiche gilt von dem freien Oxydul.

Wöhler hat später in Gemeinschaft mit Rautenberg²⁾ noch Versuche über molybdän-, wolfram-, und chrom-saures Silberoxydul veröffentlicht; sie sind ganz kürzlich von W. Muthmann³⁾ mit negativen Resultaten wiederholt worden. Derselbe hat ferner die Eigenschaften der rothen Lösung studirt, welche nach Wöhler aus dem reducirten Citrat mit Ammoniak entsteht; er nimmt auch darin nur metallisches Silber, in scheinbar gelöstem Zustand, an.

Endlich hat schon früher W. Pillitz⁴⁾ die Körper studirt, welche durch Einwirkung von Zinn- und Antimon- (nicht auch Arsen-) Verbindungen auf Silbernitrat entstehen, ebenfalls mit negativem Erfolge.

Dies kann zum Theil in der Behandlungsweise der entstehenden Körper seinen Grund haben, worauf ich am Schluss des dritten Abschnittes nochmals zu sprechen komme.

Jedenfalls lässt ein Ueberblick über diese unsere bisherigen Kenntnisse die Existenz von Silberoxydul und seinen Verbindungen sehr unwahrscheinlich erscheinen; die Autoren der in letzterer Zeit über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten sprechen sich sämmtlich für die Nichtexistenz aus.

¹⁾ American. chemic. journ. 6, 407.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 114, 119. (1860.)

³⁾ Zu seiner historischen Einleitung ist zu bemerken, dass ich in meiner ersten (vorläufigen) Mittheilung (diese Berichte XVIII, 1407) nicht »behauptet habe, durch Reduction alkalischer Silberlösungen sei eine niedere Oxydationsstufe zu erhalten«. Meine damals angegebenen Reactionen mit phosphoriger und schwefliger Säure finden in saurer Lösung statt und am Schlusse heisst es: »ist es somit sehr wahrscheinlich, dass wir es hier mit Silberoxydulsalzlösungen zu thun haben, so muss diese Frage doch noch experimentell entschieden werden«.

⁴⁾ Zeitschr. für analyt. Chemie 21, 27 und 496.

II. Darstellung von Silberoxydulverbindungen.

Es war im Allgemeinen zu erwarten, dass die Gewinnung reiner Silberoxydulverbindungen nur mittelst neuer Methoden gelingen würde, da die früheren zu so ungenügenden Resultaten geführt hatten. Es war ferner klar, dass die Bildung derselben aus den Oxydverbindungen nur durch Anwendung eines gelinden Reductionsmittels oder verdünnter Lösung zu erreichen sein würde, da bei energischen Reductionsprocessen stets nur metallisches Silber gebildet wird. Endlich war bei der Behandlung und Reinigung Alles zu vermeiden, was auf die entstehenden Körper zersetzend einwirken könnte; denn dass das freie Silberoxydul keine besonders grosse Beständigkeit zeigen würde, war aus den Analogien vorauszusehen. Diese Anforderungen erfüllen die beiden folgenden Darstellungsmethoden, deren erste in neutraler, die zweite in ammoniakalischer Lösung verläuft.

1. Weinsäure-Reaction ¹⁾.

Zu einer stark verdünnten Lösung von neutralem weinsaurem Alkali kann man eine gewisse Menge Silbernitratlösung zusetzen, ohne dass sich weinsaures Silberoxyd abscheidet, was bei Ueberschreitung einer bestimmten Grenze statthat. Setzt man zu der klaren so erhaltenen Flüssigkeit tropfenweise verdünntes Alkali, so fällt der erste Tropfen eine braune Flocke von Silberoxyd, die sich beim Umrühren völlig klar wieder auflöst. Bei weiterem allmählichen Zusatz wird die Flüssigkeit gelb, dann röthlich, dann tiefroth. Zugleich trübt sie sich aber durch eine Ausscheidung eines Körpers, der sich langsam zu Boden setzt. Nach einigen Stunden sitzt am Boden des Gefässes ein feiner tiefschwarzer Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar und ungefärbt ist.

Während und nach diesem Process reagirt die Flüssigkeit constant neutral, trotz des zugesetzten Alkalis. Man hat sich also den Vorgang wesentlich so zu denken, dass durch Oxydation der Weinsäure eine andere Säure gebildet wird, die mehr Alkali zu ihrer Sättigung erfordert; dieser Vorgang erfolgt am besten bei langsamem Zusatz des nöthigen Alkalis.

Setzt man gleich eine grössere Menge davon zu, so fällt braunes Silberoxyd aus, das zwar beim Schütteln mit der Lösung schwarz, aber auch weiterhin grau und bis zu Metall reducirt wird.

¹⁾ Dieser Theil der Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Geheimrath Bunsen zu Heidelberg im Sommer 1886 begonnen und spreche ich demselben auch an dieser Stelle für seinen gütigen Rath und Interesse meinen herzlichsten Dank aus. Von den Resultaten dieses Abschnittes machte ich eine kurze Mittheilung in der chemischen Section der Naturforscherversammlung zu Berlin 1886. (Tageblatt S. 121.)

Der einmal eingeleitete Process scheint aber dann rascher und leichter zu verlaufen, denn die über einem abgesessenen Product stehende Flüssigkeit erzeugt mit Alkali einen sehr rasch schwarz werdenden aber auch nicht reinen Niederschlag.

Setzt man endlich das Zutropfen von Alkali solange fort, bis alkalische Reaction der Flüssigkeit eintritt, so findet man, dass dies erst der Fall ist, wenn kein Silber mehr in Lösung ist; das dann ausgefallene Product ist aber ebenfalls von ungenügender Beschaffenheit und enthält Metall. Daraus ergibt sich, dass man nur wenig Alkali in verschiedenen Portionen zusetzen und das jedesmal gebildete Product sammeln und weiter behandeln muss.

Praktisch verfährt man demnach folgendermaassen: Mehrere grosse Schalen werden mit etwa $1\frac{1}{2}$ L Wasser gefüllt und in jede dann 20 ccm einer Lösung von neutralem, weinsaurem Natron¹⁾ gegossen, welche im Liter 125 g enthält. Alsdann giesst man in jede Schale eine Auflösung von 2 g Silbernitrat, rührt um und wartet etwas, ob die Flüssigkeit völlig klar bleibt. Dann lässt man in jede Schale 2 ccm einer verdünnten Natronlauge zufließen, die im Liter 40 g NaOH enthält. Während dem Eintropfen derselben rührt man heftig um; dann lässt man die Schalen etwa 5 Stunden ruhig stehen. Von dem nun vollkommen abgesessenen Niederschlag kann man die überstehende Flüssigkeit bis auf einen geringen Rest abgiessen und mit derselben auf's Neue ebenso verfahren; man erhält so aus allen Schalen neue Portionen des Niederschlags.

Viermal kann man so schönes Präparat gewinnen; beim fünften Mal färben sich die Flüssigkeiten in verschiedenen Tönen grün und braungelb und setzen nur mehr wenig des schwarzen Körpers ab. Alsdann ist aber auch kein Silber mehr in Lösung und es ergibt sich daraus, dass diese Reaction quantitativ verläuft und man so, von den unvermeidlichen Verlusten beim Umgiessen der grossen Flüssigkeitsmengen abgesehen, alles angewandte Oxydsalz in Oxydulverbindung überführen kann.

Die nicht mit Kali versetzte Lösung von Silbernitrat in verdünntem weinsaurem Alkali bleibt beim Stehenlassen völlig klar und scheidet erst bei sehr langem Stehen wenig metallisches Silber ab. Es kann sich daher bei raschem Arbeiten (etwa 2 Tage) dem Präparat kein Metall beimengen. Die Oberfläche der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit bleibt in reiner Luft ganz klar; enthält diese dagegen Dämpfe, die auf Silber wirken (besonders Schwefelwasserstoff), so bildet sich eine dünne Haut von Silberverbindung oben auf

¹⁾ Man kann eben so gut mit Kali arbeiten; ich gebe Natron an, um das eventuell denkbare Ausfallen von Weinstein unmöglich zu machen.

den Schalen. Aus der Menge des zur Beendigung der Reaction nöthigen Alkalis ergibt sich endlich, dass etwa 3 Moleküle Natronlauge auf 2 Moleküle weinsaures Silber einwirken; eine einfache Reaktionsgleichung lässt sich daraus nicht ableiten; vielleicht entsteht ein Gemenge organischer Säuren.

Das gebildete schwarze Product lässt sich nun nicht filtriren, noch mit reinem Wasser decantiren. Im ersteren Falle verstopft es in Folge seiner sehr feinen Beschaffenheit jedes Filter und im zweiten setzt es sich bei tagelangem Stehen nicht klar ab und die in der Flüssigkeit suspendirt bleibenden Theile werden zersetzt. Andererseits muss man aber den noch anhaftenden Rest von Silberoxydsalz enthaltender Mutterlauge wegschaffen, sowohl damit das Präparat von Oxydsalz frei wird, andererseits wegen des reducirenden Einflusses der Mutterlauge auf die Oxydulverbindung.

Lässt man nämlich den schwarzen Niederschlag längere Zeit unter der Mutterlauge stehen, so ist er völlig grau und zu Metall geworden; die weinsaure Flüssigkeit hat ihn reducirt und diese Einwirkung vollzieht sich noch rascher in der Wärme. Beim Kochen erhält man sofort Metall, aber auch die Temperatur der heissen Sommermonate scheint der Darstellung schon nicht günstig zu sein. Ferner ist es rathsam, um eine Einwirkung des Lichtes bei dem Reductionsvorgang auszuschliessen, die Schalen im Dunkeln stehen zu lassen.

Aus einer indifferenten Salzlösung setzt sich dagegen das Oxydulsalz gut ab und nach zahllosen Versuchen scheint es am besten zu sein, den Niederschlag mit einer verdünnten Natriumsulfatlösung zu waschen resp. zu decantiren. Aus dieser setzt er sich nach einigen Stunden klar zu Boden und wenn man etwa einen Liter Sulfatlösung zum Decantiren nimmt, so ist bei einmaliger Wiederholung die Mutterlauge sicher entfernt. Den letzten Rest überstehender Flüssigkeit kann man bei der Decantation zweckmässig entfernen, indem man ihn mittelst einer kleinen Spitze und der Saugpumpe abzieht. Eine ganze Reihe anderer Salzlösungen wirkt zersetzend; ebenso Ammoniak, von dem ich nur bemerken will, dass es nicht, wie bei der zweiten Reaction, eine Oxydulverbindung aus dem Product auflöst. In Folge dessen ist ein Waschen mit Ammoniak hier unnöthig zur Reinigung, dafür aber schädlich für die Substanz selbst.

Der so gereinigte schwarze Körper ist jedenfalls das Silberoxydulsalz einer organischen Säure, wahrscheinlich der Weinsäure. Die Besprechung seiner Eigenschaften und Zusammensetzung wird einer späteren Mittheilung vorbehalten, die sich mit den Salzen und Salzlösungen dieser Verbindungsstufe überhaupt beschäftigen soll. Für jetzt dient er uns lediglich als Mittel zur Darstellung des freien Oxyduls.

2. Phosphorigsäure-Reaction.

Die Einwirkung von Phosphoriger Säure auf Silberoxydverbindungen war der Ausgangspunkt meiner Arbeiten über das Oxydul. Zunächst stellte ich nur fest (Diese Berichte XVIII, 1407), dass hierbei roth gefärbte Flüssigkeiten erhalten werden, während sich die Natur der dabei ausfallenden festen Körper erst jetzt im Zusammenhang mit den weiteren Studien aufklären liess. Die Reaction verläuft je nach der Concentration sehr verschieden.

Mit verdünnten Lösungen erhält man die Rothfärbung am schönsten, aber der dann beim Stehen sich absetzende Niederschlag ist von sehr geringer Menge und äusserst feiner Beschaffenheit, die seine Behandlung erschwert. Bei grösserer Concentration fällt zuerst eine geringe Menge farblosen krystallinischen salpetrigsauren Silbers nieder, auf, vielleicht auch aus welchem sich dann beim Stehen braune bis schwarze Körper bilden und absetzen. Dabei entstehen zwei Substanzen, deren eine sich in Ammoniak mit rother Farbe auflöst; dieselbe entsteht in höherem Maasse, wenn man wenig phosphorige Säure anwendet; später aus derselben Mutterlauge ausfallende Producte enthalten weniger davon. Der andere Körper ist in Ammoniak völlig unlöslich; aus ihm lässt sich am besten das Oxydul gewinnen.

Aus einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat fallen beim Zusatz von phosphoriger Säure dieselben beiden Körper aus; und zwar bei einiger Concentration in grösseren Quantitäten. Diese Reaction hat auch den Vorzug vor derjenigen in saurer Lösung (ohne Ammoniak) dass bei ihr auch bei langem Stehen kein Metall gebildet wird.

Die in saurer Lösung entstehenden Producte sind zwar bei kurzer Einwirkung und nicht zu grosser Concentration metallfrei, allein beim Stehenlassen oder wiederholtem Versetzen der Flüssigkeit mit dem Reductionsmittel wird stets Metall gebildet. Dasselbe entsteht natürlich auch in der Wärme; bei gelindem Erwärmen einer schon in Reaction befindlichen Portion kann man beobachten, wie sich auf der gebildeten schwarzen Oxydulverbindung nunmehr graues Metall absetzt. Silberoxyd fällt auch in der Wärme nicht aus, in Folge dessen entsteht es auch in der Kälte nicht; also kann hier eine Beimengung desselben nicht supponirt werden. Etwa mit in dem Niederschlag befindliches Silberoxydsalz wird durch das Waschen mit Ammoniak sicher entfernt, welches auch den einen der beiden Körper löst; auf diese Weise hat man hier schon in der Art der Reinigung die grössten Garantien für die Gewinnung einer reinen Oxydulverbindung. Bei der Reaction in ammoniakalischer Lösung beobachtet man keine Rothfärbung der Flüssigkeit; es fällt zuerst eine geringe Menge

flockigen weissen phosphorigsauren Silberoxyds aus, das sich scheinbar in dunkle Körper umsetzt; sollte aber auch solches im Niederschlag bleiben, so wird es beim Waschen mit Ammoniak mit Sicherheit entfernt.

Praktisch verfährt man am besten so:

10 g Silbernitrat werden in 20 ccm Wasser gelöst und nun unter Umschütteln nur soviel Ammoniak zugegeben, dass eben eine klare Lösung entsteht, welche man mit Wasser abkühlt. Nun tropft man langsam unter Schütteln 4 ccm einer concentrirten phosphorigen Säure ein, die man durch Auflösen von 1 Theil kryst. PO_3H_3 in 2 Theilen Wasser erhalten hat. Man lässt den sich bildenden schwarzen Niederschlag absitzen und filtrirt ihn auf der Pumpe ab; das Filtrat reagirt noch alkalisch. Dasselbe kann man nochmal auf gleiche Weise behandeln und eine zweite Portion Niederschlag gewinnen; alsdann reagirt das Filtrat schwach sauer.

Der auf dem Filter befindliche Körper wird zunächst mit reinem Wasser gewaschen; wenn die Mutterlauge weggewaschen ist, fängt er an trüb durchzugehen. Man stellt dann die Pumpe ab und giesst Ammoniak auf und wäscht nun solange mit demselben, bis das Durchlaufende farblos erscheint und kein Silber mehr enthält. Man kann auch bei diesem Waschen die Pumpe benutzen, wenn man vorsichtig und geschickt verfährt; doch geht es leicht trüb durch, besonders beim Aufgiessen neuen Ammoniaks. Ein trübes Filtrat kann man auf Silber prüfen, indem man es durch ein doppeltes Filter filtrirt und dann mit Schwefelsäure neutralisirt. Das ausgewaschene Salz wird am besten in eine Schale abgedrückt und von da in einen Kolben gespritzt behufs weiterer Behandlung. Auf die Natur der bei dieser Reaction entstehenden Körper und ihre Zusammensetzung wird in einer zweiten Mittheilung eingegangen werden.

3. Darstellung von Oxydul und Sulfür.

Diese Körper erhält man aus den beiden Salzen in gleicher Weise. Das weinsaure Salz übergiesst man direct mit Alkalilauge und Wasser unter Umrühren; das Oxydul setzt sich zu Boden und wird ein paar mal mit alkalihaltigem Wasser decantirt und dann feucht unter verdünnter Alkalilauge aufbewahrt. So hält es sich am längsten, während reines Wasser es zersetzt und es auch nicht getrocknet werden kann. Das Sulfür bildet sich zwar auch aus dem Salz durch Umsetzung mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium, doch stellt man es am besten aus dem Oxydul dar durch Uebergiessen mit frisch bereitetem Natriumhydrosulfid. Es wird durch Decantation ausgewaschen und ebenfalls feucht, aber unter reinem Wasser aufbewahrt, hält sich jedoch, wie später gezeigt wird, kürzere Zeit als das Oxydul in unverändertem Zustand. Das mit phosphoriger Säure erhaltene Salz muss, man in

viel Wasser durch Umschütteln in einem Kolben zu einer möglichst gleichmässigen Aufschlammung vertheilen und dann sofort Natronlauge zusetzen und wieder schütteln; aladann setzt sich das freie Oxydul zu Boden und wird wie oben behandelt oder in Sulfür umgewandelt.

III. Silberoxydul, Ag_2O .

Das auf die beiden eben besprochenen Methoden erhaltene Silberoxydul ist ein tiefschwarzer amorpher Körper. Er lässt sich mit Wasser leicht decantiren und ebenso vortrefflich filtriren, wodurch er sich von den Silberoxydulsalzen äusserlich unterscheidet. Ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmerkmal ist, von der Farbe abgesehen, die Eigenschaft des metallischen Silbers, sich leicht zusammenzuballen, was reines Oxydul nicht thut. Sobald man diese Eigenschaft beobachtet, ist das Product jedenfalls zum grössten Theil Metall.

Analyse. Das Oxydul lässt sich zwar im Vacuum neben Schwefelsäure völlig von Wasser befreien, aber es ist bis jetzt nicht gelungen, dasselbe ohne Zersetzung zu trocknen, worauf ich nachher noch zu sprechen komme. Die getrockneten Präparate enthielten wechselnde Mengen Sauerstoff, welche sich in der Grönze zwischen 1 bis 2.5 pCt. bewegten, während für das Oxydul 3.58 pCt. berechnet sind. Es konnte somit mittelst des trockenen Präparates nur nachgewiesen werden: 1. dass dasselbe kein Wasser mehr enthält; 2. dass es neben Silber thatsächlich Sauerstoff enthält.

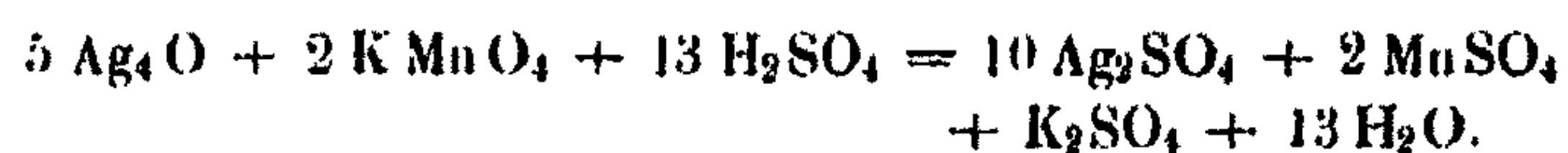
Dieser qualitative Nachweis des Sauerstoffs wurde geführt: einmal durch Ueberleiten von Wasserstoff, wobei sich Wasser bildete, dann aber auch durch directe Zerlegung. Bringt man Silberoxydul auf den Boden eines engen Probirrohres, so kann man Quecksilber so aufgiessen, dass wenigstens ein Theil des Oxyduls unten liegen bleibt. Man stülpt nun das mit Quecksilber vollgefüllte Glas in Quecksilber um und erhitzt es oben. Das Oxydul zerfällt in Silber und gasförmigen Sauerstoff, welchen man mit Pyrogallol absorbiren kann.

Der Beweis der Formel Ag_2O musste demnach mittelst der feuchten Substanz geführt werden und gelang auf folgende Weise:

Die charakteristische Eigenschaft des Oxyduls ist, dass es von einem Gemenge von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure vollkommen gelöst und in Oxydsalz verwandelt wird. Metallisches Silber bleibt unter diesen Umständen völlig ungelöst. Man trägt daher eine Portion Oxydul unter Umrühren in eine Mischung eines Ueberschusses titrirter Permanganatlösung und sehr viel verdünnter Schwefelsäure ein; frisch-bereitetes Oxydul (siehe später) löst sich ohne Rückstand auf. Die verbrauchte Menge Permanganat erfährt man durch Zurücktitriren mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak. Man kann

man in derselben Flüssigkeit durch Titration mit Rhodanammonium das Silber bestimmen und erfährt so in ganz kurzer Zeit das relative Verhältniss von aufgelöstem Silber und verbrauchtem Sauerstoff.

Silberoxydul wird von Permanganat oxydirt nach der Gleichung:



Allein die Oxydation selbst kann man einfacher darstellen durch:



Auf 4 Atome Silber muss also 1 Atom Sauerstoff verbraucht werden.

Gefunden wurden die Verhältnisse:

4 : 1.07

4 : 1.05

4 : 1.07.

Diese Methode, den Sauerstoff im Oxydul zu bestimmen, zog ich den anderen möglichen vor, weil sie eine grosse relative Genauigkeit bietet, da nämlich bei jedem Versuch zwischen 80 und 130 cem einer verdünnten Permanganatlösung verbraucht wurden.

Es wurde immer etwas zuviel Permanganat verbraucht, resp. zu wenig Silber gefunden. Vielleicht hat dies seinen Grund darin, dass man für die Permanganat-Titration eine stark verdünnte Lösung anwenden muss, damit sich kein Mangandioxyd abscheidet und dass die Rhodantitration in dieser Verdünnung an Schärfe verliert. Jedenfalls ist durch diese Versuche die Zusammensetzung Ag_2O für das Oxydul des Silbers festgestellt.

Eigenschaften.

Das frisch dargestellte feuchte Oxydul zeigt folgende Eigenschaften, denen ich, wo es wichtig erscheint, die entsprechenden von Metall und Oxyd beifüge.

In Ammoniak ist es sowohl kalt als beim Erwärmen völlig unlöslich¹⁾. Ag_2O leicht löslich.

In Essigsäure ist es ebenso ganz unlöslich, auch in Eisessig. Ag_2O leicht löslich.

Salzsäure verwandelt es in ein graues Gemenge von Metall und Chlorid:



¹⁾ Man darf die Prüfung eines Ammoniak-Extrakts auf Silber nicht durch Uebersättigen mit Salzsäure vornehmen, weil das gebildete Chlorammonium Chlorsilber in Lösung hält; sondern man neutralisirt mit Salpeter- oder Schwefelsäure und versetzt dann mit wenig Salzsäure.

Es bildet sich kein Chlorür, weil die Tendenz zur Bildung von Chlorsilber zu gross ist. Ganz ähnlich entsteht aus dem, im Uebrigen dem Silberoxyd analogen, Goldoxydul, Goldtrichlorid nach der Gleichung:



Flusssäure löst etwas Silber auf, während die Hauptmenge als Metall zurückbleibt; Ag_2O wird ganz gelöst.

Phosphorige Säure lässt es kalt unverändert; beim Erhitzen wird Metall gebildet. Ag_2O löst sich in der Säure; beim Stehenlassen zeigt sich schwach die rothe Reductionsreaction.

Schweflige Säure löst nicht; beim Erhitzen wird Metall gebildet, ohne dass Silber in Lösung geht; Ag_2O bildet schwefligsaures Silber.

Salpetersäure oxydirt und löst leicht.

Alkalisches Zinnchlorür verändert nicht. Jod in Jodkalium bildet quantitativ Jodsilber, und zwar beträchtlich rascher, als metallisches Silber angegriffen wird.

Kaliumpermanganat allein oxydirt, ohne dass Silber in Lösung geht, sondern unter Bildung eines flockigen schwarzen Productes, das wahrscheinlich zu den von H. Rose ¹⁾ beobachteten Körpern gehört. Setzt man dem Permanganat verdünnte Schwefelsäure zu, so entsteht eine klare Lösung, wie schon früher angegeben. Silber bleibt unverändert.

Wasserstoffsperoxyd ist kalt ohne Einwirkung; in der Wärme wird Metall gebildet, aber kein Oxyd.

Ferrocyankalium bildet kalt langsam, beim Kochen rasch weisses Ferrocyan Silber.

Rhodankalium verändert nicht; beim Versetzen mit Essigsäure und Kochen wird Metall gebildet, aber kein Rhodansilber.

Alkohol reducirt langsam.

Bei 12 stündigem Schütteln mit metallischem Quecksilber wird das Oxydul weder in seinem Aussehen noch in seinen Eigenschaften verändert.

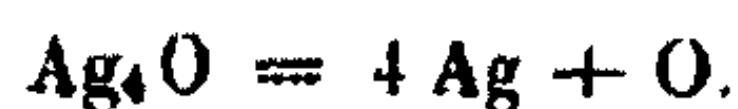
Das Silberoxydul ist, wie das Oxyd, in reinem Wasser etwas löslich, und zwar mit grünlicher Farbe. Die Lösung reagirt neutral, lässt sich filtriren und wird weder von Natronlauge noch Salzsäure gefällt. dagegen ist der Silbergehalt mit Schwefelwasserstoff nachzuweisen; desgleichen nach Oxydation durch Salpetersäure mit Salzsäure.

Diese Erscheinung der Lösung verläuft jedoch nicht ohne gleichzeitige Zersetzung des Oxyduls, was überführt auf die merkwürdigen

¹⁾ Vergl. Mangan und Silber bei Gmelin III, 977.

Zersetzungsreactionen. Es sind deren zwei in verschiedenem Sinn verlaufende zu beobachten:

1) Der Zerfall in Silber und Sauerstoff:



2) Die Umlagerung in Silberoxyd und Silber:



Der erstere Process wird schon im feuchten Zustand durch die mannigfachsten Einflüsse hervorgebracht. Sobald man die zur Darstellung angewandte Alkalilauge gewegewaschen hat und das Oxydul mit reinem Wasser in Berührung lässt, entsteht eine trübe Aufschlammung, aus der sich mit der Zeit graues Metall theils zu Boden setzt, theils als Häutchen auf der Oberfläche schwimmt. Dann kann man die Flüssigkeit durch ein doppeltes Filter filtriren und erhält so die grünliche Lösung in Wasser, während zugleich der grösste Theil des Oxyduls zu Metall geworden ist.

Momentan und unter Entwicklung von Sauerstoff in kleinen Glasblasen wird diese Zersetzung bewirkt von verdünnter und concentrirter Schwefelsäure, und zwar quantitativ ohne jede Bildung von Sulfat und ohne dass Silber in Lösung geht. Beim Kochen entweicht der Sauerstoff leicht völlig.

Langsamer wirken:

Blausäure; es entsteht kein Cyansilber. Chlornatriumlösung; es entsteht kein Chlorsilber. Ebenso Chlorkalium und Chlorammoniumlösung.

Noch langsamer wirken: Bromkalium und kohlensaures Ammonium, sowie Chlorcalcium und essigsäures Natrium.

Ganz allmählich: Jodkalium, kohlensaures Natrium, hier bemerkt man nur beim Schütteln das Aufsteigen von Gasblasen.

Gar nicht scheinen die Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden zu wirken.

Getrocknetes Oxydul wird von Schwefelsäure momentan zersetzt, von Wasser und den anderen Reagentien langsamer angegriffen, als das feuchte.

Man hat es hier augenscheinlich mit einer »katalytischen Reaction« zu thun und vielleicht kann die nähere Erforschung des Verhaltens des Silberoxyduls gegen zahlreiche indifferente Salzlösungen zur Aufklärung solcher Prozesse beitragen.

Uebrigens scheint mir dieses Verhalten des Silberoxyduls nicht ohne Analogie zu sein. Für das im Uebrigen dem Silberoxyd analoge Quecksilberoxydul ist angegeben¹⁾, dass es durch schwache Basen,

¹⁾ Gmelin-Kraut III, 743.

Wasser, kohlensaures Ammoniak, Jodkalium und Salmiaklösungen zersetzt werde, in Metall und unter Bildung von Oxyd oder einer Oxydverbindung.

Fast möchte ich glauben, dass, auch hier ein Zerfall in Metall und Sauerstoff statthat und gedenke diesen Punkt jedenfalls noch näher zu untersuchen.

Dieser Zerfall in Metall und Sauerstoff tritt partiell immer ein, wenn man versucht, ein Oxydulpräparat zu trocknen. Wenigstens ist es mir bisher noch nicht gelungen, ihn zu verhindern. Das anhaftende Wasser scheint während dem Liegen im Exsiccator die Zersetzung hervorzurufen. Das Licht scheint in demselben Sinne zu wirken; doch war die durch die Waage kontrollirte Einwirkung auf ein getrocknetes Präparat sehr gering, wenn auch entschieden zu constatiren.

Bei 100° bewirkt der Wasserdampf diese Zersetzung ziemlich energisch; versucht man feuchtes Oxydul bei Wasserdampf Temperatur zu trocknen, so erhält man fast sauerstofffreies Metall. Ganz leicht wird bei dieser Temperatur Metall erhalten, wenn das Präparat nicht ganz ausgewaschen war oder sonst reducirende Körper zugegen sind, wenn auch in sehr geringer Menge.

Die zweite oben erwähnte Zersetzungsreaction, die Umlagerung in Silberoxyd und Silber, vollzieht sich mit der Zeit und zwar sowohl beim Stehenlassen eines feuchten Präparates, als eines trockenen.

Besonders bei lange andauernder Berührung mit solchen Reagentien, welche das entstehende Silberoxyd lösen, hat diese Umlagerung statt. Am raschesten scheint dies Ammoniak zu bewirken; während man mit frischgefälltem Product selbst beim Kochen keine Silberreaction im Ammoniak erhält, nimmt dasselbe beim Stehen über dem Präparat langsam Silber auf. Am längsten scheint sich das Oxydul unter Alkalilauge unverändert zu erhalten.

Interessant ist ferner, dass beim Erhitzen eines trockenen Oxydulpräparates diese Umlagerung vollständig wird. Während beim Trocknen selbst Sauerstoff verloren geht, verhält sich das trockene, z. B. 2 pCt. Sauerstoff enthaltende Präparat folgendermaassen: Bei 100° verändert es sein Aussehen wenig, das Gewicht bleibt constant. Bei höheren unter 200° liegenden Temperaturen wird es, ursprünglich tief schwarz, hellgrau, aber ohne dass irgend eine Gewichtsabnahme zu beobachten wäre.

Die Reagentien auf Silberoxyd ziehen nunmehr mit Leichtigkeit Silber aus.

Also zerfällt das Silberoxydul zwischen 100 und 200° in Oxyd und Metall; eine eigene Zersetzungstemperatur besitzt es demnach nicht, bei der es glatt in Silber und Sauerstoff zerfiele.

Wärme allein bewirkt nur die Umlagerung in Metall und Oxyd, bei einer Temperatur über 250° zerfällt natürlich das Oxyd in Metall und Sauerstoff.

Nachdem diese Eigenschaften für das Silberoxydul festgestellt sind, blicken wir noch einmal auf die im Anfang besprochenen früheren Darstellungsversuche zurück. Wöhler's Reactionen seines schwarzen Körpers stimmen nicht mit den meinigen überein, lassen sich jedoch durch erfolgte Zersetzung und Umlagerung erklären. Dass Pillitz kein Oxydul erhalten konnte, auch wenn es bei seinen Reactionen entstand, ist klar, da er die Körper, welche reducirend wirkende Beimengungen enthielten, bei 100° trocknete. Es ist nunmehr ein Leichtes, für diese und die zahlreichen noch angegebenen Entstehungsweisen von Silberoxydul eine Entscheidung zu treffen, da man in der Permanganatreaction ein Mittel hat, das Silberoxydul qualitativ und quantitativ neben beigemengtem Silber und Oxyd zu bestimmen.

Das Gleiche gilt auch für die Salze des Silberoxyduls und die rothen Lösungen. Dass Muthmann bei der Darstellung des Molybdats nur Metall erhielt, erklärt sich leicht, da er während dem Erwärmen freies Ammoniak zusetzte. Ob sich bei dem Verfahren, wie es Wöhler ursprünglich angiebt, nicht doch auch Oxydulsalz bildet, vielleicht neben Metall und Oxydsalz, wird sich nur mittelst der Permanganatreaction entscheiden lassen; ebenso bei dem reducirten Citrat und seinen Auflösungen.

Da endlich für das freie Silberoxydul, wie für das weinsaure Salz, eine Zersetzung durch indifferente Salzlösungen nachgewiesen ist, so ist es nicht besonders auffallend, dass auch die rothen Lösungen eine ähnliche Zersetzung erleiden. Diese Thatsache beweist natürlich keineswegs, wie Muthmann meint, dass die rothen Lösungen metallisches Silber enthalten. Auf seine übrigen Angaben werde ich in einer zweiten Mittheilung eingehen, welche sich mit den Salzen und Lösungen dieser Verbindungsstufe beschäftigen soll.

IV. Silbersulfür, Ag_2S .

Das mittelst der am Schlusse des zweiten Abschnittes besprochenen beiden Methoden erhaltene Sulfür ist ein tief schwarzer amorpher Körper. Er lässt sich leicht filtriren und auswaschen und wird dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Dabei erleidet er zwar, wie wir später sehen werden, eine Umlagerung, allein ohne Gewichtsverlust, so dass die Analyse noch genau stimmt. Getrocknet bekommt er eine mehr graue Farbe.

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz einmal mit Soda und Salpeter geschmolzen, das andoremal auf nassem Wege oxydirt. Bei ersterer erhält man das Silber grösstentheils als Metall, dazu fällt

man das wenige in Lösung gegangene als Chlorid, und reducirt das Ganze zu Metall. In den beiden einzelnen Silberbestimmungen wurde das Präparat direct im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
Ag	93.31	93.08	93.20	92.96	63.09 pCt.
S	6.98	7.15	—	—	6.91 »

Das frisch dargestellte, feuchte Sulfür zeigt folgende Eigenschaften, welche es scharf von einem Gemenge von Metall und Sulfid unterscheiden und welche ich der Kürze halber in einer Tabelle zusammenstelle. (Quecksilber verändert das Sulfür beim Schütteln weder in seinem Aussehen noch in seinen Eigenschaften; Schwefelkohlenstoff extrahirt keinen freien Schwefel.)

Die vergleichenden Angaben beziehen sich auf die gefällten feuchten Substanzen.

Reagens	Ag	Ag ₄ S	Ag ₂ S
Farbe	hellgrau	tiefschwarz	braunschwarz.
Ammoniak, Alkalilauge, verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure	unlöslich	unlöslich	unlöslich.
Kalte und verdünnte Salpetersäure (spez. Gew. 1.4)	löst leicht	nicht	nicht.
Warme, verdünnte Concentrirte Salpetersäure	leicht leicht	leicht ohne Schwefelabscheidung	schwerer. mit Schwefelabscheidung.
Concentrirte Schwefelsäure	löst wenig	ohne Schwefelabscheidung	mit Schwefelabscheidung.
Concentrirte Salzsäure, kalt	nicht gelöst	Lösung: von Wasser schwarz gefällt	Lösung: mit Wasser unverändert gefällt.
Heisse concentrirte Salzsäure	löst wenig	Lösung von Wasser weifs gefällt, Chlorsilber	Lösung giebt wenig Schwefelwasserstoff ab und wird von Wasser noch dunkel gefällt.
Concentrirte Cyankaliumlösung, kalt	nicht gelöst	klare Lösung, verdünnte Schwefelsäure fällt weiss	klare Lösung: verdünnte Schwefelsäure fällt schwarz.
Permanganat und Schwefelsäure	nicht gelöst	klare Lösung ohne Schwefelabscheidung	gelöst unter Schwefelabscheidung.

Diese Eigenschaften beweisen, dass wir es hier mit einer wirklichen Verbindung, nicht mit einem Gemenge zu thun haben.

Das Sulfür unterliegt von den beiden beim Oxydul beobachteten Zersetzungsreactionen wesentlich nur der zweiten. Nur wenn man das feuchte Product bei 100° zu trocknen versucht, geht Schwefel weg und das Product enthält mehr Metall, als berechnet. Allein diese Erscheinung, durch Wasserdampf schon bei 100° zersetzt zu werden, zeigen viele Schwefelverbindungen. Ebenso ist es nicht zu verwundern, dass es bei längerem Stehen unter Schwefelkaliumlösung an diese etwas Schwefel abgibt und dann in der Mischung verändert erscheint. Aber sehr interessant ist es, dass sich das Sulfür sowohl beim Stehen unter reinem Wasser, als beim Trocknen leicht umlagert nach der Gleichung:



Das umgelagerte Sulfür giebt dann alle Reactionen eines Gemenges von Metall und Sulfid: verdünnte Salpetersäure zieht nunmehr Metall aus; concentrirte Salzsäure, Cyankaliumlösung, Permanganat hinterlassen metallisches Silber. Die analytischen Ergebnisse bleiben natürlich die gleichen und wir haben hier ein ausgezeichnetes Beispiel, dass die analytischen Zahlen allein für die Sonderexistenz eines solchen Körpers nichts beweisen, sondern von Eigenschaften und Reactionen gestützt werden müssen.

306. G. Lunge und R. Schoch: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkalk, und dessen Constitution.

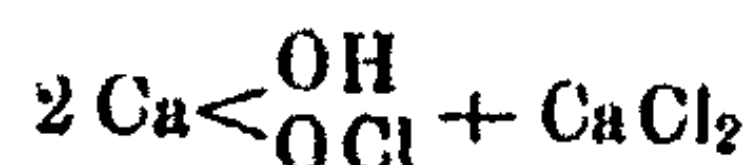
(Eingegangen am 10. Mai.)

Die Frage, welche Formel dem Chlorkalk, d. h. dessen wesentlichem Bestandtheile, zukomme, ist durch verschiedene Untersuchungen des Einen von uns, gemeinschaftlich mit Schaeppi und später mit Naef¹⁾, dahin beantwortet worden, dass die Formel $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ angenommen werden muss. Namentlich ist auch nachgewiesen worden, dass der im festen Chlorkalk stets vorhandene Ueberschuss von Kalk ein wechselndes, unwesentliches und bis auf einen kleinen Betrag verringerbares Moment ist, auf welches in der Formel des Chlorkalks

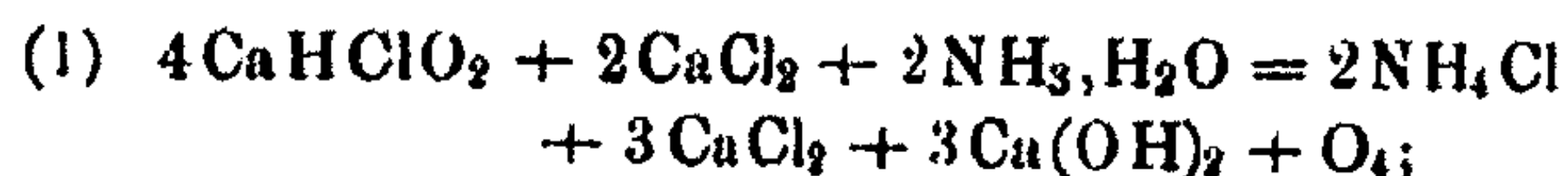
¹⁾ Dingl. Journ. 237, 63; Chemische Industrie 1881, S. 289; Ann. Chem. Pharm. 219, 129.

keine Rücksicht genommen werden darf. Nachdem die Bekämpfung unserer Ansicht durch Kraut¹⁾, welcher übrigens keine bestimmte Formel für Chlorkalk aufstellt, von dem Einen von uns als unbegründet erwiesen worden war²⁾, und nachdem Trant O'Shea³⁾ auf einem ganz anderen Wege zu demselben Resultate wie wir gekommen war, schien diese Sache erledigt. Da jedoch von E. Dreyfus⁴⁾ ein, wenn auch schon auf den ersten Blick sehr wenig stichhaltiger Einspruch dagegen erhoben worden ist, so haben wir uns der Aufgabe unterzogen, die Angaben von Dreyfus näher zu prüfen. Wir berichten an dieser Stelle nur ganz kurz über diese Untersuchung, welche in Schoch's Inaugural-Dissertation (Zürich 1887) ausführlich beschrieben ist.

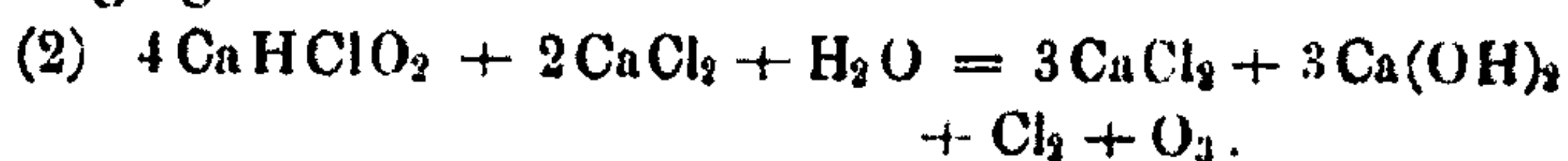
Dreyfus spricht sich auf Grund folgender Versuche gegen die die Formel $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ und für diejenige von Stahl Schmidt:



aus. Er behandelt festen Chlorkalk mit einer Mischung von Ammoniakflüssigkeit und Weingeist, erhitzt zum Kochen, filtrirt und bestimmt den in Lösung übergegangenen Kalk durch Fällen mit Oxalsäure. Zweitens bringt er Chlorkalk zum Schmelzen, nimmt den Rückstand mit verdünntem Weingeist auf und bestimmt im Filtrate wiederum den Kalk. In beiden Fällen soll angeblich die Hälfte des »nutzbaren« (d. h. nicht an Kohlensäure und Chlorsäure gebundenen) Kalks in Form von Chlorcalcium in Lösung gehen und die andere Hälfte als Kalkhydrat im Rückstand bleiben. Belegt wird dies für den ersten Fall (Zersetzung mit Ammoniak) durch zwei, »aus vielen derartigen Bestimmungen ausgewählte« Analysen; für den zweiten Fall (Zersetzung durch Schmelzen) überhaupt gar nicht. Für den Vorgang beim Kochen mit Ammoniak und Weingeist (was für eine Rolle der letztere spielen soll, darüber sagt Dreyfus kein Wort), stellt er folgende Gleichung auf⁵⁾:



für den Vorgang beim Schmelzen:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 354: 221. 108.

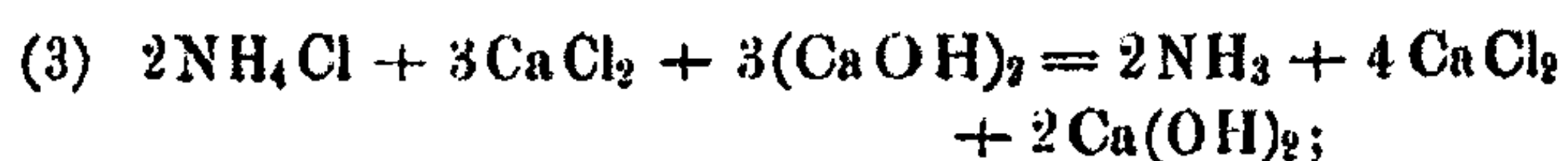
²⁾ Lunge, Annalen 223, 106.

³⁾ Journ. Chem. Society 43, 410.

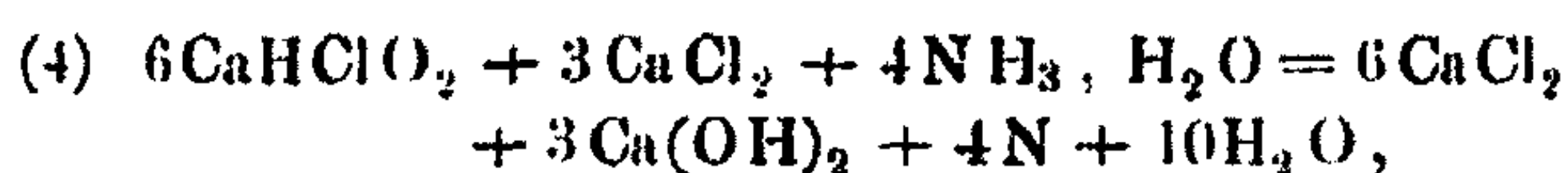
⁴⁾ Bull. soc. chim. 42, 600.

⁵⁾ Wir erlauben uns, die im Original in Aequivalentformeln gegebenen Gleichungen in die ausserhalb Frankreichs allgemein gebräuchlichen neueren Formeln zu übersetzen.

Diese Gleichungen zeigen allerdings auf der rechten Seite ebenso viel Kalk als Chlorcalcium wie als Hydrat; aber grade aus ihnen würde sich die Dreyfus'sche Theorie schon ohne alle Versuche selbst widerlegen, wobei wir von Kleinigkeiten, wie der Anführung von Kalkhydrat in einem Schmelzproduct, absehen wollen. Da nämlich im ersten Falle Dreyfus das Gemisch zum Kochen erhitzt, was bei nicht sehr grossem Ueberschusse von Ammoniak einige Zeit lang fortgesetzt werden muss, so muss selbstverständlich das auf der rechten Seite der Gleichung (1) auftretende Chlorammonium von dem Kalkhydrat zersetzt werden, und muss die Gleichung folgende Gestalt annehmen:



man müsste also nicht die Hälfte, sondern zwei Drittel des Kalks als CaCl_2 wiederfinden und es könnte also gar nicht das Resultat der angeblichen Reaction (2) hiermit übereinstimmen. Herr Dreyfus übersieht ferner den allgemein bekannten und in der Analyse unterchlorigsaurer Salze sehr vielfach benutzten Umstand, dass man die letzteren durch Kochen mit Ammoniak quantitativ zu Chloriden reduciren kann, und seine Gleichung (1) zeichnet sich schon von vornherein als reines Phantasiestück durch den Umstand, dass er die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorkalk unter Entwicklung von Sauerstoff und Verwandlung sämtlichen Ammoniaks in Salmiak vor sich gehen lässt. Wie die Gleichung (3) zeigt, würde nach seiner Theorie das Ammoniak gar nicht verändert, und würde nur durch eine Art Contactwirkung den Chlorkalk in Chlorcalcium, Kalkhydrat und Salmiak spalten. Zwar weiss Dreyfus, dass »einige Chemiker« (richtiger gesagt, sämtliche Chemiker) die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkalk unter Entwicklung von Stickstoff vor sich gehen lassen, was er so formulirt:



aber er nimmt dies als falsch an, augenscheinlich ohne sich durch Versuche davon zu überzeugen, welches der Gase, ob Sauerstoff oder Stickstoff, wirklich frei wird. Uebrigens ist die Gleichung (4) allerdings unrichtig, aber nur insofern, als sie von einer unrichtigen Chlorkalkformel ausgeht; vergleiche Gleichung (5).

Das Gesagte sollte wohl genügen, um zu beweisen, dass auf die ganze Dreyfus'sche Auslassung von vornherein kein Gewicht zu legen ist. Es erschien aber besser, selbst in einem so wenig zweifelhaften Falle unseren Widerspruch auch durch positive Versuche zu stützen; hierbei konnten einige bisher noch nicht genauere untersuchte

Reactionen im Einzelnen festgestellt werden, und liess sich auch noch etwas für die Praxis Brauchbares daran knüpfen.

Die im Folgenden kurz zu erwähnenden Versuche wurden mit Chlorkalk angestellt, den wir selbst mit aller Sorgfalt aus einem sehr reinen Kalk darstellten. Es wird genügen, die Analyse der ersten von uns erhaltenen Partie zu geben, welche zu einem grossen Theile der Versuche diene.

CaO	40.71 pCt.	
Bleichendes Chlor	40.08 »	(= 31.61 CaO)
Chlor als CaCl_2	1.27 »	(= 1.00 »)
Chlor als Chlorat.	0.20 »	(= 0.11 »)
CO_2	1.24 »	(= 1.58 »)

34.30

Schon die Analyse zeigt dass, abgesehen von dem als Chlorid, Chlorat und Carbonat vorhandenen, auf 31.61 Theile CaO in Form von CaOCl_2 nur noch 6.41 Theile übrig bleiben, welche man sich als Hydrat denken muss. Dies macht nur ein Sechstel der »nutzbaren« Menge des Kalks (= 38.02) aus, nicht ein Drittel, wie man nach Stahlschmidt's Theorie erwarten müsste. Auch in den früheren Versuchen des Einen von uns mit Schaeppi hatten wir dies hervorgehoben. Nach Dreyfus hätte man nun bei der Behandlung mit Ammoniak die Hälfte des »nutzbaren« Kalks in Lösung finden sollen, selbstredend vermehrt um die dem Chlorid und Chlorat entsprechenden Mengen, also $19.01 + 1.00 + 0.11 = 20.12$ pCt. vom Chlorkalk. In Wirklichkeit ergab sich Folgendes:

1. 6 Versuche mit gleichen Raumtheilen Alkohol von 0.812 und Ammoniakflüssigkeit von 0.920. In Lösung gegangen: 32.51 bis 34.49 pCt. CaO.
2. 6 Versuche mit 9 Theilen Alkohol auf 1 Theil Ammoniakflüssigkeit: 28.99 bis 29.99 bis 29.15 pCt. CaO in Lösung.
3. 7 Versuche mit 19 Theilen Alkohol auf 1 Theil Ammoniakflüssigkeit: 28.33 — 31.61 pCt. CaO in Lösung.

Bei diesen Versuchen wurde die Temperatur auf 20—60° (Siedepunkt des Gemisches) gehalten, ohne dass ein Unterschied in dieser Beziehung merklichen Einfluss auf die Menge des entstehenden Chlorcalciums zeigte. Die Schwankungen im Betrage des Letzteren hingen augenscheinlich mit der verschiedenen Concentration des alkoholischen Ammoniaks und dem mehr oder weniger grossen Ueberschusse desselben zusammen. In allen Fällen betrug die gelöste Kalkmenge weit aus mehr, als nach Dreyfus' Theorie möglich gewesen wäre.

Dreyfus hatte augenscheinlich mit einem Gemisch von gewöhnlicher wässriger Ammoniakflüssigkeit und Alkohol gearbeitet (im

Original heisst es: «ammoniaque additionné d'alcool»). Trotzdem stellten wir zur Ergänzung des Materials auch zwei Versuche mit absolutem Alkohol an, der mit gut getrocknetem Ammoniakgas gesättigt war. Der Chlorkalk wurde hiermit bis eben zum Kochen erwärmt stehen gelassen, filtrirt und mit derselben Flüssigkeit ausgewaschen. Hierbei ging nun allerdings viel weniger Kalk als früher in Lösung, nämlich 19.71—19.75 pCt., also sogar etwas weniger als die Hälfte des »nutzbaren« Kalks. Aber abgesehen davon, dass Dreyfus gar nicht in dieser Weise gearbeitet hat, zeigte sich gerade hierbei am besten, wie unbrauchbar zur Entscheidung der vorliegenden Frage die Versuche mit alkoholischem Ammoniak sind, und zwar um so mehr, je grösser die Menge des Alkohols im Verhältniss zum Ammoniak oder Wasser ist. Der Chlorkalk giebt nämlich sofort eine Reaction mit dem Alkohol, wobei unter Fällung von Kalkhydrat gechlorte organische Körper entstehen, wie Chloroform, Chloral, Chloräthyl u. dergl., je nach den begleitenden Umständen, wie Concentration u. s. w. Der Geruch nach solchen Körpern, wie auch der nach Aldehyd, war sehr deutlich zu spüren, während bei den mehr wässerigen Gemischen ein mehr stechender Geruch (nach Chlorstickstoff?) auftrat. Das in organischen Substanzen gebundene Chlor kann natürlich nicht als Chlorcalcium wiedergefunden werden. Die Reaction zwischen Chlorkalk und Ammoniak wird also durch den Alkohol in höchst störender Weise complicirt und es ist ganz hoffnungslos, Versuche zur Ermittlung der Constitution des Chlorkalks in dieser Weise anstellen zu wollen. Alles dies wird sich jeder Chemiker schon von vornherein sagen; warum Dreyfus trotzdem nicht wässeriges Ammoniak angewendet, sondern dasselbe mit Weingeist gemischt hat, darüber sagt er kein Wort, und nimmt auch in seinen Gleichungen keinerlei Rücksicht darauf.

Wir holten natürlich seine Unterlassung nach und stellten auch noch einige Versuche mit wässerigem Ammoniak, ohne Weingeist, an. Hierbei gingen 34.76—36.06 pCt. Kalk in Lösung, d. h. ausser den 34.30 pCt., welche die Analyse von vornherein erfordert, auch noch ein wenig mehr Kalk in Form von Hydrat, wie man dies erwarten konnte, entsprechend der lösenden Wirkung der Flüssigkeit.

Hiermit war die eine Seite der Frage erledigt; es hatte sich durch sehr zahlreiche Versuche gezeigt, dass von einer gleichmässigen Spaltung des »nutzbaren« Kalks im Chlorkalk in eine lösliche und eine unlösliche Hälfte nicht die Rede sein kann. Ebenso wenig findet man eine Spaltung in ein unlösliches Drittel und zwei in Lösung gehende Drittel, wie sie sich durch Umwandlung der Gleichung (1) in (3) ergeben würde. Es fragte sich aber noch weiter, ob denn irgend etwas Wahres an der Behauptung von Dreyfus sei, dass bei dieser Reaction das Ammoniak unverändert bleibt, und dass das entweichende

Gas nicht Stickstoff, sondern Sauerstoff ist. Bekanntlich hat man bisher allgemein angenommen, dass bei der Einwirkung von Chlorkalk auch Ammoniak, ebenso wie bei derjenigen des freien Chlors, Stickstoff in Freiheit gesetzt wird; doch können wir keine speciellen quantitativen Versuche hierüber in der Literatur auffinden. Kolb¹⁾, welcher das Ammoniak als Antichlor eingeführt hat, giebt für dessen Wirkung auf Chlorkalk folgende Gleichung, aber, wie es scheint, nur nach theoretischen Erwägungen und qualitativen Versuchen, da keine Beleganalysen angeführt werden:



Daher schien es doch angebracht, sich nicht mit der, an sich äusserst einfachen, Widerlegung der aus der Luft gegriffenen Behauptung von Dreyfus zu begnügen, sondern den Vorgang quantitativ genauer zu untersuchen. Dies geschah in der Weise, dass man den Chlorkalk unter möglichster Ausschliessung von Luft mit starkem wässerigem Ammoniak²⁾ kochte, die gasigen Producte durch Salzsäure leitete, das Gas in einem Städel'schen Stickstoffapparat maass und es dann noch zur Absorption von Sauerstoff und Kohlensäure (aus dem Ammoniak) mit Pyrogallkalilauge behandelte.

Es fand sich:

	a	b	c	d
Gesamtgas . . .	77.9	90.7	97.2	92.6 ccm
O + CO ₂	2.2	2.7	3.1	2.8 »
Stickstoff	75.7	75.7	88.0	89.8 »

Zwei weitere Versuche wurden mit bestimmten Mengen von Chlorkalk gemacht, aus dessen Analyse die der Gleichung (5) entsprechende Menge von Stickstoff berechnet wurde; hierbei wurde die Kohlensäure schon vorher durch Kalilauge absorbirt, so dass der Sauerstoff für sich bestimmt werden konnte. Es fand sich (reducirt auf 0° und 760 mm):

	Angew. bleichend. Chlor	Gefunden		Berechnet
		Sauerstoff	Stickstoff	N
Versuch e	0.3726 g	0.95	38.80	39.2 ccm
Versuch f	0.3716 g	1.04	38.36	39.1 »

Diese Versuche beweisen, dass die angebliche Reaktionsgleichung (1) völlig falsch ist und dass die von Kolb aufgestellte Gleichung (5) den Vorgang durchaus richtig ausdrückt. Ob die kleine Menge Sauer-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (4), 12, 269.

²⁾ Auch beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak entwickelt sich Stickstoff in grosser Menge; quantitative Versuche hiermit anzustellen, schien aus dem oben gegebenen Grunde nicht angezeigt.

stoff, welche sich vorfand, von nicht vollständig ausgetriebener Luft, oder von einer beim Kochen vorgehenden minimalen Nebenreaction:



herstammte, war nicht zu entscheiden, und ist auch ganz unwesentlich¹⁾.

Es war nun noch zu untersuchen, ob wenigstens die von Dreyfus für den Vorgang beim Schmelzen des Chlorkalks aufgestellte Gleichung (2) den Thatsachen entspricht. Die Erhitzung geschah in einem ins Brennrohr eingeschobenen Porzellanschiffchen, unter Einleitung von trockener, kohlenstofffreier Luft während der Operation und bis zum Erkalten. Es wurde so lange erhitzt, bis der Chlorkalk zum ruhigen, klaren Flusse gekommen war. Der *nutzbare* Kalk betrug in diesem Falle 41.12 pCt., die Hälfte davon, mit Hinzurechnung des als Chlorid und Chlorat schon von vornherein vorhandenen war = 21.12 pCt., welche Menge man nach Dreyfus aus der geglühten Masse durch Behandlung mit verdünntem Alkohol sollte ausziehen können. Statt dessen ging aber in 7 Versuchen 31.01—32.72 pCt. CaO in Lösung. Allerdings war ein Theil hiervon als chlorsaures Salz vorhanden, aber selbst nach Abrechnung desselben hinterblieb noch 25.16—25.76 pCt. als CaCl₂, und auch das Calciumchlorat hätte ja bei längerem Schmelzen in Chlorid übergehen müssen. Unter allen Umständen ist das Resultat total unvereinbar mit der Dreyfus'schen Gleichung (2).

Durch weitere (in Schoch's Dissertation genau beschriebene) Versuche wurden auch die beim Erhitzen des Chlorkalks bis zum Schmelzen entstehenden Gase untersucht. In 7 Versuchen erhielt man 5.24—6.08 pCt. vom Gewicht des Chlorkalks an Sauerstoff; die von Jodkalium absorbirbaren Gase, welche nach der von Lunge und Schaeppi²⁾ ermittelten Methode getrennt wurden, enthielten 0.58 bis 1.12 pCt. Chlor als unterchlorige Säure und 3.69—6.18 pCt. freies Chlor. Wenn man hierzu das Chlor des im Rückstand gefundenen Chlorids rechnet, so bleibt noch ein kleines Deficit, herrührend von dem Gehalt des Rückstandes an chlorsaurem Salz. Dass bei Erhitzung des Chlorkalks an trockener Luft die Spaltung desselben zum Theil in CaCl₂ + O und zum Theil in CaO + Cl₂ nach verschiedenen Verhältnissen erfolgt, ist von Lunge und Schaeppi für eine Temperatur von 100° erwiesen worden; unsere Versuche dehnen diese Beobachtung

¹⁾ Ich möchte hieran den Vorschlag knüpfen, reinen Stickstoff zu Dampfdichtebestimmungen u. dergl. durch Erwärmen von Ammoniak mit Chlorkalklösung zu entwickeln, wobei man die Gase erst durch Salzsäure von Ammoniak und alsdann durch Pyrogallkali von Spuren von Sauerstoff und Kohlensäure befreit. Dies dürfte vielleicht für das Laboratorium die bequemste Stickstoffherstellungsmethode sein.

G. Lunge.

²⁾ Chem. Ind. 1881, 293.

bis zur Glühlitze aus und zeigen zugleich, dass neben dem freien Chlor noch etwas unterchlorige Säure entsteht. Die Gleichung [2] verlangt 10.53 Chlor und 7.1 pCt. Sauerstoff; dass in Wirklichkeit weit weniger Chlor frei wird, erklärt sich sofort dadurch, dass eben auch viel mehr Chlorid im Rückstande bleibt, als es jene Gleichung verlangt, deren Unrichtigkeit mithin auch von dieser Seite erwiesen ist.

Die beschriebenen Versuche haben den Beweis geliefert, dass keine einzige der von Dreyfus behaupteten Thatsachen und aufgestellten Reaktionsgleichungen mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Sein Einspruch gegen die Formel $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Cl}$ und seine Vertheidigung der Stahlschmidt'schen Formel würde also auch dann für nichtig erklärt werden müssen, wenn nicht Lunge und Schaeppi¹⁾ schon gezeigt hätten, dass letztere Formel mit dem Verhalten des im Chlorkalk enthaltenen Wassers beim Glühen nicht in Uebereinstimmung zu bringen ist — eine Beobachtung, welche Dreyfus durchaus mit Stillschweigen übergeht.

Wie schon erwähnt, hat Kolb das Ammoniak als »Antichlor« in der Bleicherei vorgeschlagen, und scheint demselben wirklich in dieser Beziehung ein Vorzug vor anderen Antichloren zuzukommen, namentlich insofern, als hierbei nicht, wie bei Benutzung von schwefligsaurem oder thiochwefelsaurem Salz, freie Säure entstehen kann. Zum Abschluss unserer Arbeit schien eine genauere Untersuchung dieser Wirkung wünschenswerth. Zunächst fragte es sich, ob die Reaction zwischen Chlorkalk und Ammoniak im Sinne der Gleichung [5] eine ganz glatte ist. Hiergegen scheint es zu sprechen, dass sich beim Erwärmen geringe Mengen von weissen, stechenden Dämpfen (Chlorstickstoff?) entwickeln und dass zuweilen in der Vorlage eine Spur bleichendes Chlor nachgewiesen werden konnte. Aber 5 Versuche, wobei Chlorkalklösung mit gemessenen Mengen von Ammoniaklösung im Ueberschuss 15—20 Minuten lang erwärmt wurde, bewiesen, dass jene Nebenreactionen nur in sehr unbedeutendem Grade eintreten können. Die angewendete Menge von Chlorkalk hätte in jedem Falle der Theorie nach 8.70 ccm Fünfstel-Normalammoniak brauchen sollen; in Wirklichkeit betrug der Verbrauch fast genau so viel, nämlich 8.65 — 8.75 — 8.8 — 8.95 — 8.6 ccm jedenfalls tritt kein irgend erheblicher Verlust von Ammoniak ein.

Hierbei war nun freilich mit einer im Verhältniss zu den Bedingungen der Praxis concentrirten Flüssigkeit und in der Wärme gearbeitet worden. Wenn man aber im Grossen ein Antichlor anwenden will, um die durch das Auswaschen und das schliessliche, auch wieder von gründlichem Waschen gefolgte, Säurebad etwa noch nicht aus dem

¹⁾ Chem. Ind. 1881, 295.

Stoff entfernten Spuren von Chlorkalk zu zerstören, so kann man das nur in der Art thun, dass man ein wenig des Antichlors, also hier des Ammoniaks, dem letzten Waschbade zusetzt. Unter solchen Umständen, d. h. in der Kälte und bei sehr starker Verdünnung, ist aber die Reaction eine langsamere, und hier tritt dann auch der penetrante, vielleicht von Chlorstickstoff herrührende Geruch viel stärker auf. Auch wird Jodkaliumstärkepapier, über die Mischung gehalten, sofort gefärbt, während beim Kochen diese Reaction, ebenso wie der Geruch, bald verschwindet. Die Farbe, welche das Reagenspapier dabei annimmt, ist übrigens nicht wie bei bleichendem Chlor blau bis schwarz, sondern braun. Folgende Versuche zeigen, was für einen Einfluss der Ueberschuss und die Concentration des Ammoniaks auf die Zeitdauer der Reaction gegenüber dem Chlorkalk hat.

In allen Fällen wurden 5 ccm einer Chlorkalklösung angewendet, welche 52,0 ccm $\frac{1}{10}$ Normalarsenlösung beanspruchen und daher zur Zerstörung des Chlorkalks 0.02958 g Ammoniak verbrauchen müssen. Wenn man hierzu concentrirte Ammoniakflüssigkeit von 0.820 in 30- bis 60fachem Ueberschuss setzte, so verschwand beim Kochen die Chlorreaction sofort; in der Kälte war sie aber noch nach $\frac{1}{2}$ Stunde nachzuweisen und erst nach 40 Minuten ganz verschwunden. Wurde jedoch die Flüssigkeit verdünnt, z. B. mit der zehnfachen Wassermenge, so war längeres Kochen oder eine achtstündige Einwirkung in der Kälte erforderlich. Bei geringerem Ueberschuss von Ammoniak ist die Verzögerung viel grösser. So zeigte sich bei dem 5fachen Ueberschuss von Ammoniak, selbst wenn dieses concentrirt war, beim Stehen in der Kälte die Chlorreaction noch sehr lange, und bei Verdünnung mit Wasser war sie noch nach drei Tagen nicht verschwunden. Selbst beim Kochen dauerte es, wenn die Flüssigkeit stark verdünnt war, längere Zeit, bis die Chlorreaction verschwunden war, z. B. bei 500 Wasser auf 1 Ammoniak im 5fachen Ueberschusse $\frac{1}{4}$ Stunde, im $2\frac{1}{2}$ fachen Ueberschusse $\frac{1}{2}$ Stunde.

Hieraus darf man schliessen, dass in der Praxis der Bleicherei, wo man unmöglich mehrere Tage auf das Eintreten der Wirkung des Antichlors warten kann, man sich entweder dazu verstehen muss, diese Wirkung durch Kochen zu beschleunigen, oder aber mindestens den 30fachen Ueberschuss von Ammoniak anzuwenden und selbst diesen noch mehrere Stunden einwirken zu lassen. Da die absolute Menge des im Stoffe zurückbleibenden Bleichkalks, wenn sie nicht gleich Null ist, jedenfalls eine äusserst minime ist, so stellt selbst ein 30facher Ueberschuss von Ammoniak noch nichts vor, was durch seine Kosten abschrecken müsste.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

307. Carl Friedheim: Zur Kenntniss der Schwefelbestimmung nach Fr. Weil.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die von Fr. Weil vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in durch Säuren zerlegbaren Sulfiden empfiehlt, denselben entweder in einer titrirten ammoniakalischen Kupfersulfat- oder in Fehling'scher Lösung (nach Weil modificirt) zu absorbiren und den Rest des Kupfers maassanalytisch durch Zinnchlorür zu bestimmen.

Der erstere Vorschlag wurde vom Verfasser einer Kritik unterzogen ¹⁾, die nicht zu Gunsten der neuen Methode ausfiel und Hrn. Weil Veranlassung zu einer »Berichtigung« gab ²⁾.

In derselben werden drei Beleganalysen, welche die Zuverlässigkeit der Methode beweisen sollen mitgetheilt; dieselben sind jedoch nicht nach der geprüften Methode, sondern durch Absorption des Schwefelwasserstoffs in Fehling'scher Lösung ausgeführt, können also die gemachten Ausstellungen in keiner Weise entkräften.

Die veröffentlichten Beleganalysen, die also keineswegs als »Berichtigung« bezeichnet werden können, beweisen jedoch, dass auch diese Methode recht schwankende Werthe ergiebt, denn Resultate, die bis 0.45 pCt. von dem berechneten Werthe abweichen, können bei einem Körper, welcher so genau bestimmt werden kann, wie es bei Schwefelwasserstoff der Fall ist, als befriedigende nicht angesprochen werden.

Sie waren die Veranlassung, auch diesen Theil der Methode zu prüfen, obgleich nach den früher gemachten Auseinandersetzungen von vornherein zu erwarten war, dass ebenso wie in ammoniakalischer Kupferoxydlösung auch in Fehling'scher Lösung die Umsetzung des Schwefelwasserstoffes nicht normal verlaufen würde.

Bei der Ausführung der Versuche wurde wie bereits beschrieben verfahren, der Titer der Lösung wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zu 9.86 g Kupfer im Liter durch Elektrolyse ermittelt.

Als Material diente wieder Antimonglanz von Japan, dessen Schwefelgehalt durch Titration mit Jod und Unterschweifligsaurem Natron zu 28.59 pCt. gefunden wurde.

Nach beendigter Absorption des Schwefelwasserstoffs wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, sofort filtrirt, das Schwefelkupfer mit schwefelsäurehaltigem, mässig warmem

¹⁾ Diese Berichte XX, 59.

²⁾ Diese Berichte XX, 695.

Wasser ausgewaschen, — wobei eine Oxydation desselben nicht zu befürchten ist, — und entweder direct als Cu_2S nach Rose oder der Rest des Kupfers in der Lösung nach dem Abrauchen der überdestillirten Chlorwasserstoffsäure elektrolytisch bestimmt.

Folgendes sind die Resultate der Untersuchung:

a. An- gewendete Substanz- menge g	b. An- gewendete Kupfer- menge g	c. Ge- fundenes Cu_2S	Ge- bundenes Kupfer	Schwefel- gehalt	In pCt. statt 28.59
0.1015	0.493	0.0739	0.0590	0.0298	29.24
0.1881	—	0.1524	0.1217	0.0614	32.65
0.2105	—	0.1676	0.1335	0.0676	32.11
—	—	Rest des Cu in Lösung	—	—	—
0.3634	—	0.2665	0.2265	0.1143	31.45
0.5012	—	0.1910	0.3020	0.1524	30.42

Die erhaltenen Werthe sind also stets zu hohe, im Gegensatze zu den Ergebnissen der Prüfung der ersten Methode, eine Möglichkeit, auf welche bereits in der vorigen Mittheilung hingewiesen wurde: es wird hier der Lösung mehr Kupfer durch die Bildung von Oxy-sulfid entzogen, als ihr in Form von Oxydul zugeführt wird. Nur wenn beide Fehlerquellen sich grade aufheben, kann, wie betont, ein richtiges Resultat erzielt werden, ein Zufall, der bei den Weil'schen Beleganalysen — wenigstens annähernd — eingetreten sein muss.

Die Genauigkeit der vorgeschlagenen Methode ist also auch für diesen Theil derselben keine befriedigende; zuverlässig ist dieselbe auf keinen Fall und verdient keinen Vorzug vor den altbewährten Methoden, die grade zur Schwefelwasserstoffbestimmung vorhanden sind.

Von diesen empfiehlt sich, was Bequemlichkeit, Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung anbetrifft vor allen die jodometrische, was hier besonders hervorgehoben sein mag, da die Uebelstände die bei ihrer Ausführung angeblich eintreten sollen — sogar in der neuen Ausgabe von Mohr's Lehrbuch der Titrimethode finden sie sich noch erwähnt ¹⁾ — in der That leicht vermieden werden können, falls die Jodlösung genügend verdünnt angewendet wird — auf 50 cem $\frac{1}{20}$ normaler Jodlösung ca. 1.5 Liter Wasser. Der Schwefel scheidet sich dann äusserst fein vertheilt aus, beim Zurücktitriren mit unterschwefligsaurem Natron tritt nach Zusatz von Stärke die Endreaction

¹⁾ II. Auflage, herausgegeben von Classon, S. 316.

vollständig scharf ein und wird nicht durch das Opalisiren des Schwefels gestört¹⁾).

Eine im Mohr²⁾ angegebene Methode zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs empfiehlt, denselben in überschüssiger Kupferlösung zu absorbiren und, nachdem die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt worden, den Niederschlag als Cu_2S zu wägen oder nach dem Behandeln mit Salpetersäure und dem Abrauchen mit Schwefelsäure das Kupfer im Niederschlag durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron zu bestimmen.

Auch gegen diese Methode können dieselben Einwände, wie gegen die Weil'sche erhoben werden, nur werden die Fehler geringer sein, da die Veränderungen, die das Schwefelkupfer in saurer Kupferoxydlösung erleidet, kleinere, wie in alkalischer Flüssigkeit sind, besonders, wenn das Kochen der Lösung vermieden wird.

Die folgenden Analysen beweisen die Richtigkeit dieser Anschauung:

Je 100 cem frisch bereiteten Schwefelwasserstoffwassers in geeigneter Weise in verdünnter Jodlösung absorbirt, ergaben:

0.0395 g H_2S

0.0397 g H_2S .

Unter Anwendung von titrirter Kupfersulfatlösung (9.88 g im Liter) ergaben sich nach elektrolytischer Bestimmung des nicht gebundenen Kupfers:

- a) beim Erhitzen der Lösung zum Kochen: 0.081 g Kupfer = 0.0409 g Schwefelwasserstoff.
- b) durch möglichst gelindes Erwärmen das Schwefelkupfer abgetrennt: 0.0745 g Kupfer = 0.0396 g Schwefelwasserstoff.

Berlin, im Mai 1887.

II. Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Nach Rose-Finkener, VI. Aufl. II, S. 478.

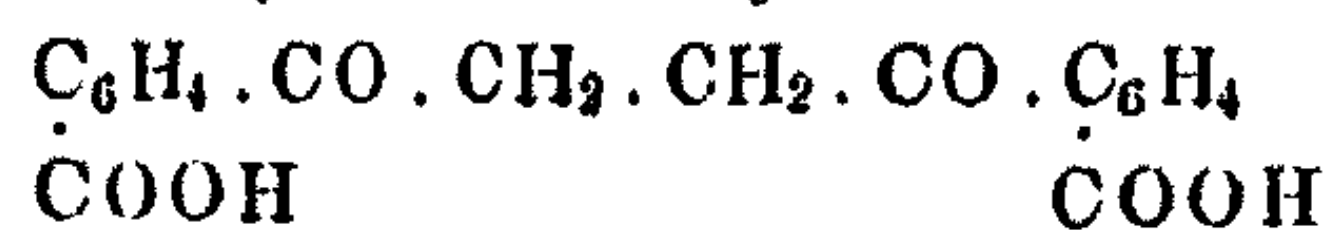
²⁾ II. Auflage, herausgegeben von Classen, S. 316.

308. J. Baumann: Die Einwirkung von Aminen auf die Aethylen-
dibenzoyl-*o*-carbonsäure.

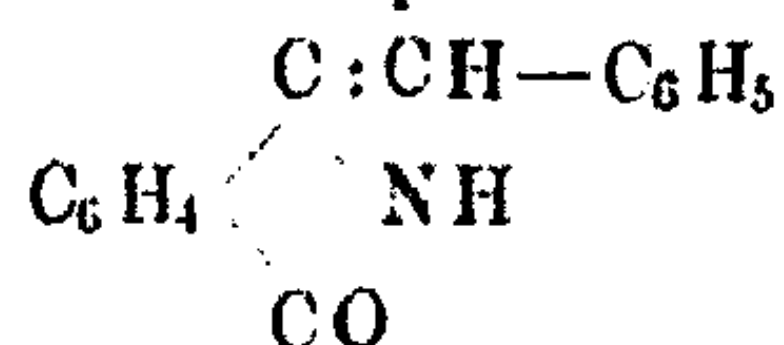
[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLXXIV.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Während des Studiums der »Einwirkung der Salpetrig- resp. Untersalpetersäure auf einige ungesättigte Verbindungen«¹⁾ liess S. Gabriel auf die Aethylen-*o*-dibenzoyl-carbonsäure

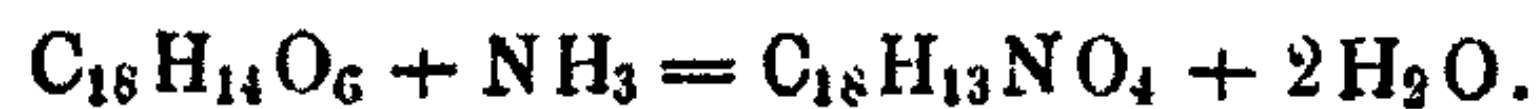


Ammoniak einwirken, »in der Hoffnung, dass die Reaction zu Körpern führen würde, welche dem Benzalptalimidin

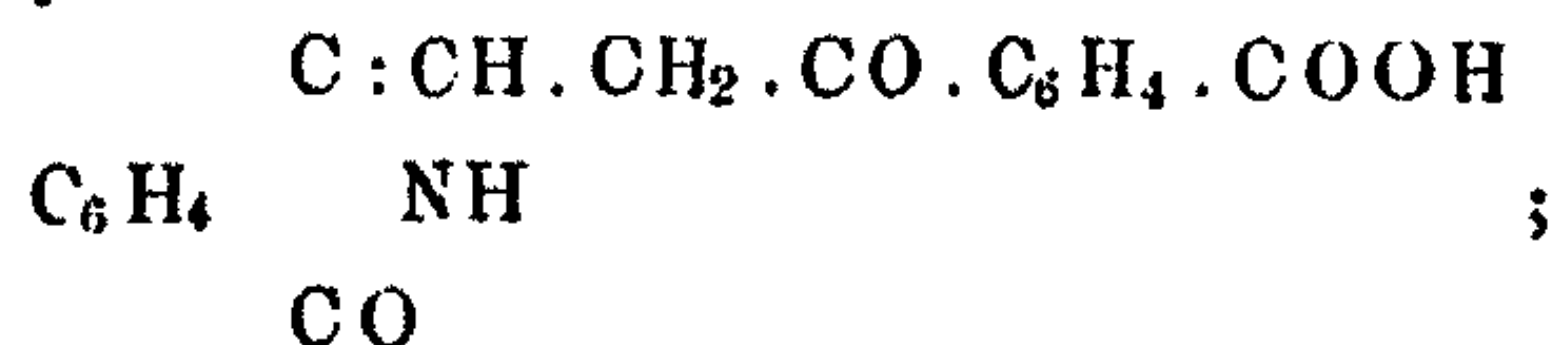


oder dem Desoxybenzoïn-carbonsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ähnlich constituirt sein und wie diese Verbindungen mit Untersalpetersäure reagiren würden.«

Bei dieser Reaction entsteht nun ein Körper von der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ nach folgender Gleichung:



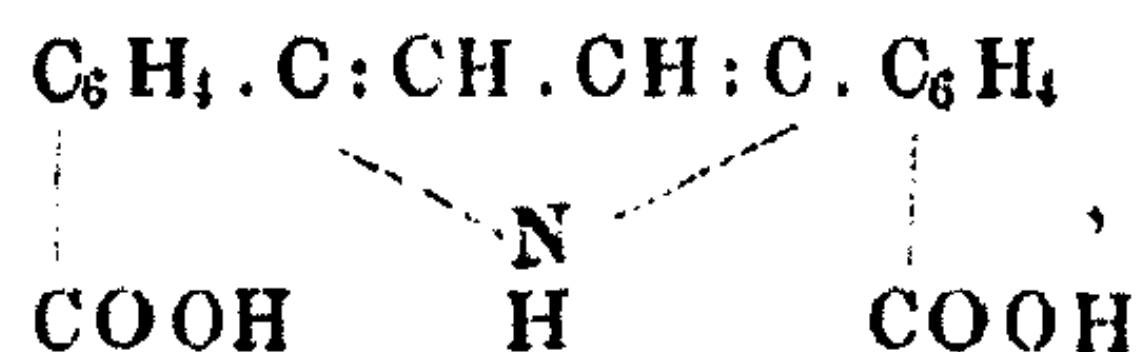
Der Körper besitzt nicht die erwartete Constitution



er ist nämlich keine einbasische, sondern eine zweibasische Säure, enthält demnach die ursprünglich vorhandenen Carboxyle unverändert. Das Ammoniak hat also, entsprechend der Knorr'schen Regel, dass alle Diketone mit der Gruppe $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot$ mit Ammoniak Pyrrolderivate bilden²⁾, in den Atomcomplex



der Aethylenbenzoyl-carbonsäure eingegriffen unter Bildung der Verbindung



welche »Pyrroldibenzoësäure« zu benennen ist.

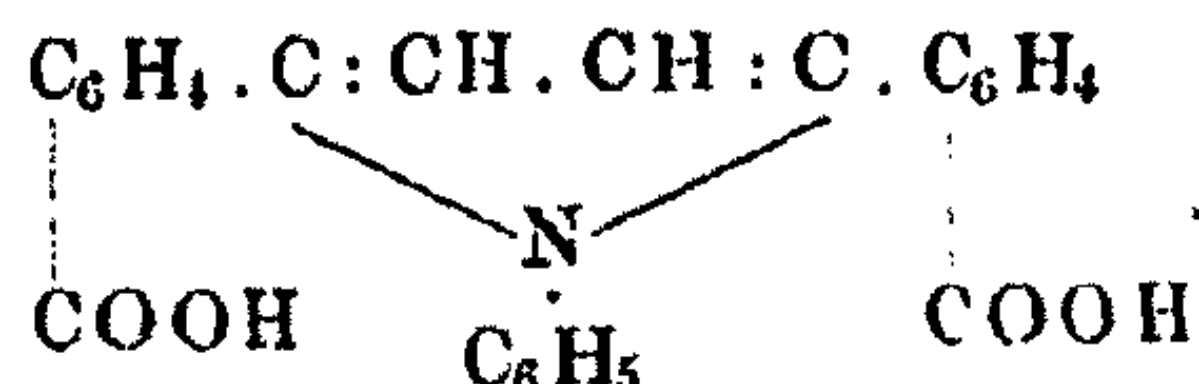
¹⁾ Diese Berichte XIX. 836.

²⁾ Diese Berichte XIX. 46.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich die Einwirkung von Aminen auf die Aethylendibenzoyl-*o*-carbonsäure untersucht und im Anschluss daran aus den entstandenen Pyrroldibenzoë Säuren durch Kohlensäureabspaltung substituirte Pyrrole dargestellt.

Die Aethylendibenzoylcarbonsäure habe ich nach S. Gabriel's¹⁾ Vorschrift aus Aethindiphtalid gewonnen. Zu dem Ende wurden 50 g Bernsteinsäure, 50 g Phtalsäureanhydrid und 17 g fein pulverisirtes, entwässertes Natriumacetat circa zwei Stunden in einem Kolben von einem halben Liter Inhalt im Oelbade auf 210–220° erhitzt, die gelbrothe Schmelze zerkleinert, mit Wasser und dann mehrere Mal mit Alkohol (96 pCt.) ausgekocht. Das so gewonnene, rohe Aethindiphtalid wurde einige Minuten mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (auf 25 g Aethindiphtalid circa 17 g KOH) am Luftkühler gekocht, die rothe Lösung in einer Schale unter Wasserzusatz durch Abdampfen vom Alkohol befreit, noch mit Wasser verdünnt und filtrirt, die Flüssigkeit unter starkem Umrühren vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis ein geringer, dunkelrother, harziger Niederschlag entstand, dieser abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Es fällt dabei die Aethylenbenzoylcarbonsäure als gelbrother, harziger Niederschlag, der nach circa einer halben Stunde hart und bröcklig wird. Zur Reinigung wird die Säure aus Alkohol einmal unkristallisirt und nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Alkohol so lange gewaschen, bis die Flüssigkeit fast farblos durchs Filter läuft. Sie bildet dann eine hellrosa gefärbte, krystallinische Masse, die zur Weiterverarbeitung genügend rein ist. Die Ausbeute beträgt circa 18 g auf die oben angegebenen Mengen.

Phenylpyrroldibenzoë Säure,



5 g Aethylendibenzoylcarbonsäure wurden mit 15 g Anilin in einem kleinen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Die Säure löst sich zunächst im Anilin, nach circa 20 Minuten jedoch entsteht ein reichlicher krystallinischer Niederschlag. Nach ungefähr halbstündigem Erhitzen wurde mit verdünnter Salzsäure übersättigt, filtrirt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, mit Alkohol ausgekocht, filtrirt und mit siedendem Alkohol gewaschen. Der neue Körper (75 pCt. Ausbeute) stellt fast farblose Kryställchen dar, ist jedoch

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte X, 1559.

S. Gabriel, diese Berichte XIX, 837 und nach mündlichen Angaben.

noch nicht rein. Zur Reinigung wurde er aus Nitrobenzol, in dem er etwas schwer löslich ist, zweimal umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen. Die Krystalle sind schwach gelblich gefärbt, schmelzen bei 295° (uncorr.), sind unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, etwas leichter löslich in siedendem Nitrobenzol.

Die Elementaranalyse der bei 150° bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz bestätigte die oben gegebene Formel.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	75.20	73.96	74.85	— pCt.
H	4.44	4.83	4.78	— „
N	3.66	—	—	3.87 „
O	16.71	—	—	— „

Silbersalz, $C_{24}H_{15}Ag_2NO_4$. Phenylpyrroldibenzoësäure wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Abdampfen entfernt, die ausgeschiedene Säure abfiltrirt, das Filtrat erhitzt und mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Es fiel das Silbersalz als weisser, voluminöser Niederschlag, der bei 100° getrocknet wurde.

	Berechnet	Gefunden
Ag	36.18	35.60 pCt.

Aethyläther, $C_{29}H_{23}NO_4$. Das Silbersalz wurde mit überschüssigem Aethyljodid eine Stunde im geschlossenen Rohr bei 100° digerirt, der Rohrinhalt mit Alkohol ausgekocht, die Lösung zum Sieden erhitzt, heisses Wasser bis zur eben bleibenden Trübung zugesetzt, erkalten gelassen, die ausgeschiedene Substanz abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und nochmals umkrystallisirt. Der Aether bildet glänzende, gelblich-weiße Nadeln, die bei 122° schmelzen und in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
C	77.54	76.43 pCt.
H	5.69	5.97 „

Aethylpyrroldibenzoësäure, $C_{20}H_{17}NO_4$.

Digerirt man Aethylendibenzoylcarbonsäure mit einer 33 procentigen, wässrigen Lösung von Aethylamin und etwas Alkohol eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr bei 100° , befreit dann den Rohrinhalt durch Abdampfen vom Alkohol und übersättigt mit verdünnter Salzsäure, so fällt Aethylpyrroldibenzoësäure als zähes, braungelbes Harz, das nach einigen Stunden zu einer harten, bröckligen, gelben Masse wird. Zur Reinigung krystallisirt man den Körper zweimal aus verdünntem

Alkohol um. Er stellt hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 220° dar, die unlöslich in Wasser und Chloroform, wenig löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leichter löslich in Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig sind.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	71.64	71.44	—	pCt.
H	5.07	5.38	—	„
N	4.18	—	4.23	„
O	19.10	—	—	„

Silbersalz, $C_{20}H_{15}Ag_2NO_3$. Dasselbe gewinnt man wie das der Phenylpyrroldibenzoësäure.

	Berechnet	Gefunden
Ag	39.34	38.78 pCt.

Der aus dem Silbersalz dargestellte Aethyläther bildet eine schmierige, nicht krystallisierende Masse, die nicht weiter untersucht wurde.

Methylpyrroldibenzoësäure, $C_{19}H_{15}NO_4$.

Dieser Körper wird wie das Aethylderivat dargestellt. Er bildet prachtvolle, tiefgelbe Blättchen, die bei 231° schmelzen und Lösungsmitteln gegenüber wie die Aethylpyrroldibenzoësäure sich verhalten.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71.03	70.21	70.78	— pCt.
H	4.67	5.04	4.93	— „
N	4.36	—	—	4.42 „
O	19.94	—	—	— „

p-Tolylpyrroldibenzoësäure, $C_{25}H_{19}NO_4$.

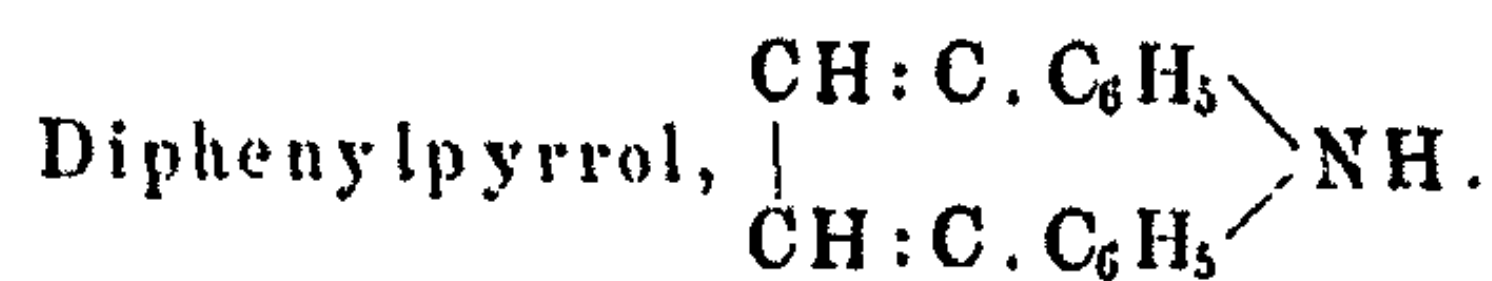
5 g Aethylendibenzoylcarbonsäure wurden mit 12 g *p*-Toluidin im Kölbchen zwei Stunden auf dem Wasserbade digerirt, die klare Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt und der ausgeschiedene Niederschlag dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet zu Büscheln vereinigte, gelbliche Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 253° . Er ist jedoch, wie untenstehende Analysen I und II zeigen, noch nicht völlig rein. Er wurde daher in Ammoniak gelöst, die Lösung vom Rückstande abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt. Der nochmals umkrystallisirte Körper zeigte wieder den Schmelzpunkt 253° , war aber etwas heller gefärbt und lieferte bei der Analyse besser stimmende Zahlen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff.

Berechnet für $C_{25}H_{19}NO_4$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C 75.57	74.75	74.65	74.82	75.12	— pCt.
H 4.79	5.05	5.07	5.02	5.11	— »
N 3.53	—	—	—	—	3.59 »
O 16.12	—	—	—	—	— »

Ich versuchte nun auch mit Diaminen analoge Körper darzustellen, doch erhielt ich bei Anwendung von Toluylendiamin, wie auch von Benzidin nur indifferente, verharzte Massen, die nicht krystallisirt gewonnen werden konnten.

Secundäre Amine dagegen, wie Diphenylamin, reagirten gar nicht auf die Aethylenbenzoylcarbonsäure, ebensowenig wie das nur schwach basische Nitranilin.

Ich wandte mich nunmehr zu dem Versuche, durch Kohlensäure-
abspaltung aus den Säuren die entsprechenden Pyrrole darzustellen.



Pyrroldibenzoësäure, welche mir von Hrn. Prof. Gabriel freundlichst zur Verfügung gestellt war, wurde, mit der ungefähr zwanzigfachen Menge gebrannten Marmors gemischt, in einem Brennrohr, in dem durch eine Wasserluftpumpe die Luft stark verdünnt wurde, zur eben beginnenden Rothgluth erhitzt. Es destillirte dabei unter Ammoniakentwicklung ein braunes Harz in die Vorlage, das sich in heissem Alkohol leicht löste. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schied sich eine gelbe Krystallmasse aus, die noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute betrug 0.5 g aus 3 g des Ausgangsproductes.

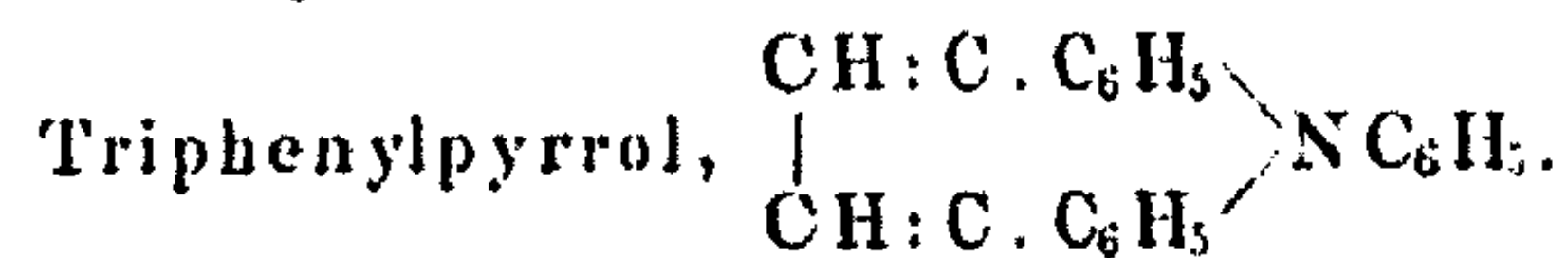
Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers bestätigte die oben stehende Formel.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	87.67	87.29	— pCt.
H	5.94	6.14	— »
N	6.39	—	6.43 »

Das Diphenylpyrrol bildet gelblich weisse, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 143.5°, ist bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung flüchtig, unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr wenig löslich mit rosenrother Farbe in verdünnter Salzsäure, leicht löslich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher es sich beim Verdünnen mit Wasser wieder ausscheidet, ferner leicht löslich in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol und Eisessig, und zwar in letzterem

ebenfalls mit rosenrother Farbe, die beim Stehen in blau und schliesslich in schmutzig grün übergeht. Die aus einer so veränderten essigsauren Lösung krystallisirende Substanz ist jedoch nicht verändert. Die Färbung scheint daher von einer geringen Verunreinigung herzurühren, wie es sich bei einem unten beschriebenen Homologen zeigte.

Der Dampf des Diphenylpyrrols färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schmutzig dunkelroth.



Phenylpyrroldibenzoësäure wurde in der beim Diphenylpyrrol beschriebenen Weise mit Kalk destillirt, die erhaltene, rothbraune Masse in wenig siedendem Eisessig gelöst, das beim Erkalten Ausgeschiedene abfiltrirt und so lange mit 96procentigem Alkohol gewaschen, als sich noch etwas löste. Die zurückbleibende braune Masse wurde nun nochmals aus Eisessig, in dem sie ziemlich schwer löslich war, umkrystallisirt. Der Körper stellte schön rosenrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 231° dar. Bei wiederholtem Umkrystallisiren änderten sich weder Schmelzpunkt noch Farbe. Die Lösungen in Eisessig und Schwefelsäure zeigten dieselben Farbenercheinungen wie beim Diphenylpyrrol.

Auf eben beschriebene Weise werden jedoch nur sehr geringe Mengen Substanz erhalten, bei drei Versuchen insgesamt aus 14 g der angewandten Säure nur 0.25 g. Ich änderte daher den Versuch in der Weise ab, dass ich die Säure mit ihrer zehnfachen Menge Baryumoxyd vermischt erhitze. Diesmal war die Reaction jedoch so heftig, dass, als eine Stelle des Rohres erhitzt war, die ganze Masse unter Aufblähen erglühte. Dabei destillirte eine voluminöse, flockige, gelbe Masse über, die, aus Eisessig umkrystallisirt, schneeweisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 229° gab und sich in Eisessig ohne Färbung löste. Die Ausbeute war etwas besser, betrug aber doch nur 0.1 g aus 3 g Ausgangsproduct.

Bei einem nochmaligen Versuche wurde deshalb die Menge Baryumoxyd verdoppelt. Es erglühte zwar auch dieses Mal die Masse theilweise, doch blähte sie sich nicht auf, und die Ausbeute betrug 0.5 g aus 4 g der angewandten Säure. Allein es konnte dieses Product durch Umkrystallisiren sowohl aus Eisessig als auch aus Nitrobenzol nicht ganz farblos erhalten werden; es war schwach gelb gefärbt, zeigte den constanten Schmelzpunkt 226° und war in Eisessig und Schwefelsäure ohne Färbung löslich.

Die Analysen, von denen I. mit der rothen, II. und III. mit der gelblichen Substanz ausgeführt sind, gaben folgende, mit den berechneten nahe übereinstimmende Werthe:

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₇ N	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	89.49	88.46	88.99	— pCt.
H	5.76	6.23	5.79	— „
N	4.75	—	—	4.87 „

Das Triphenylpyrrol ist in ganz reinem Zustande farblos, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Eisessig und Benzol, sehr leicht löslich in Nitrobenzol und Chloroform.

Tolyldiphenylpyrrol, C₂₃H₁₉N.

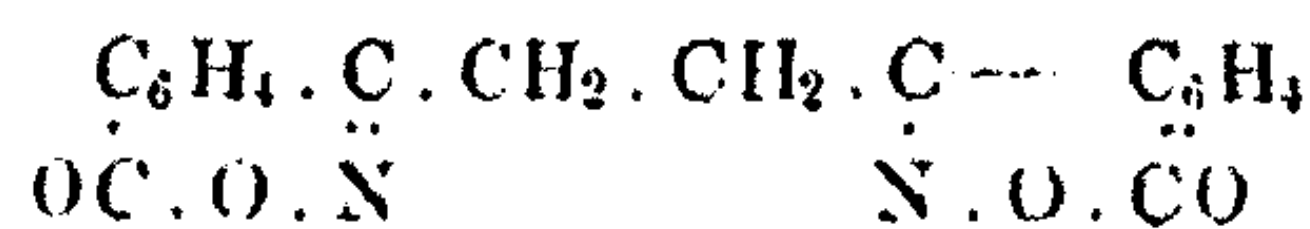
Man destillirt *p*-Tolylpyrroldibenzoësäure (2.8 g), mit Baryumoxyd (30 g) gemischt, im luftverdünnten Raume und krystallisirt das hellgelbe, theils flockige, theils sehr feste Destillationsproduct zweimal aus siedendem Nitrobenzol um. Der Körper (0.7 g) bildet hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln, schmilzt bei 201°, ist sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, mehr in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Nitrobenzol und Chloroform. Seine Lösungen zeigen nicht die beim Diphenylpyrrol beobachteten Farbenercheinungen.

	Berechnet für C ₂₃ H ₁₉ N	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	89.32	88.75	89.08	— pCt.
H	6.15	6.13	6.22	— „
N	4.53	—	—	4.76 „

Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethyldibenzoyl-*o*-carbonsäure.

Digerirt man 2 g der Säure mit 1.3 g Hydroxylaminchlorhydrat, einigen Tropfen Salzsäure und circa 10 ccm Alkohol eine Stunde im geschlossenen Rohr bei 100°, so scheiden sich lange, gelbe Nadeln aus der Flüssigkeit aus, die abfiltrirt und aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute beträgt 0.5 g.

Der Körper ist nicht ein Analogon zu den von L. Knorr dargestellten, sogenannten Oxypyrrolen¹⁾, sondern, wie die Analyse zeigte, das innere Anhydrid des Dioxims der Aethylenbenzoylcarbonsäure:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1559.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.50	67.12	— pCt.
H	3.75	4.11	— >
N	8.75	—	8.45 >
O	20.00	—	— >

Der Körper bildet gelbe Krystallnadeln, die um 270° unter Bräunung schmelzen, ist fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Nitrobenzol, sowie in Alkalien, löst sich jedoch bei längerem Kochen in alkoholischer Alkalilauge.

Derartige innere Anhydride von Oximen sind bereits von S. Gabriel¹⁾ aus der Benzoylessigcarbonsäure C_6H_5
 $CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ (1)
 $COOH$ (2)
 $CO \cdot CH_3$ (1)
 und aus der Acetophenoncarbonsäure C_6H_5 erhalten
 $COOH$ (2)
 worden.

Ich versuchte auch einen Aethyläther des Oxims darzustellen und löste zu dem Zweck das Anhydrid in einer alkoholischen Natronlauge, die durch Lösen der berechneten Menge Natrium (4 Moleküle) in Alkohol bereitet war, und digerirte die Lösung einige Zeit mit Jodäthyl. Das Reactionsproduct war jedoch eine schmierige, braune Masse, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, weshalb von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen wurde.

Ferner versuchte ich, das Diphenylpyrrol zu reduciren, um zu Homologen der durch Reduction des Pyrrols erhaltenen Körper Pyrrolin²⁾ und Pyrrolidin³⁾ zu gelangen. Durch längeres Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure, sowie durch Destilliren über Zinkstaub wurde dasselbe jedoch kaum angegriffen, während durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor und bei der Einwirkung von Natrium auf die siedende alkoholische Lösung zwei verschiedene, indifferente, zähe Oele in so geringen Mengen entstanden, dass eine Untersuchung derselben nicht ausgeführt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1992.

²⁾ Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XV, 1831; XVI, 1536.

³⁾ Ciamician und Magnaghi, diese Berichte XVIII, 2079.

310. T. Sandmeyer: Ueber die Ersetzung der Amid- durch die Nitrogruppe in aromatischen Verbindungen.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten ist es mir im Weiteren gelungen, vermittelst der von mir früher angegebenen¹⁾ eigenthümlichen Wirkung von Cuprosalzen auf Diazokörper die Amid- durch die Nitrogruppe zu ersetzen. Während ich aber zur Einführung von Chlor, Brom oder Cyan, Kupferchlorür, -bromür und -cyanür und überdies in entsprechender Lösung verwenden konnte, war es mir in vorliegendem Falle wegen der Nichtexistenz eines Cupronitrits nicht möglich in ähnlicher Weise zu verfahren. Es hatte sich nun gezeigt, dass dasselbe sich durch fein zertheiltes Kupferoxydul ersetzen lässt, es also nicht unbedingt nöthig ist in der als Contactkörper dienenden Cuproverbindung das Kupfer verbunden mit dem zu übertragenden Radical zu haben, obwohl allerdings der Mangel einer löslichen und deshalb vollkommener wirkenden Contactsubstanz auch eine geringere Ausbeute zur Folge hat.

Das eingeschlagene Verfahren ist im Princip folgendes:

Das Amin wird in genau zwei Molekülen verdünnter Salpetersäure (oder einem Molekül verdünnter Schwefelsäure, nur nicht Salzsäure, weil sich sonst Chloride nebenbei bilden) gelöst und zu der Lösung oder dem Krystallbrei unter Kühlung die Hälfte einer Lösung von zwei Molekülen Natriumnitrit und nach erfolgter Diazotirung der Rest derselben zugesetzt. Obgleich nach diesem zweiten Zusatz keine Veränderung der klaren Lösung der salpetersauren Diazoverbindung zu bemerken ist, so darf man doch annehmen, dass letztere mit dem zweiten Molekül Natriumnitrit sich zum grössten Theil in salpetersaures Natron und salpetrigsaure Diazoverbindung umsetzt. Dieselbe wird nun zu dem aufgeschlemmten Kupferoxydul gegossen, worauf unter mächtigem Aufschäumen und schwacher Selbsterwärmung der Mischung schon in der Kälte der Stickstoff entweicht und der von der salpetrigen Säure übrig gebliebene Rest $-O-N=O$ nach Um-

lagerung zur Nitrogruppe $-N \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$ in die Lücke eintritt.

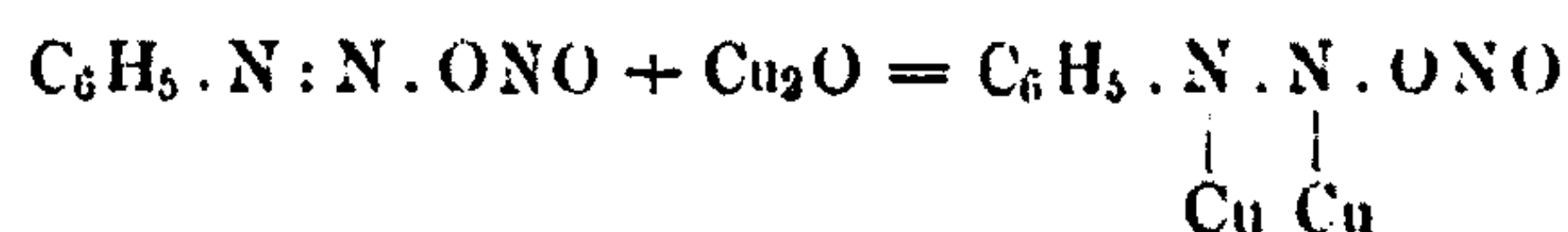
Nitrobenzol aus Anilin.

I. 50 g krystallisirter Kupfervitriol (2 Moleküle) und 15 g gewöhnlicher Traubenzucker wurden in 100 g Wasser durch Erhitzen gelöst und zu der siedenden, eben vom Feuer genommenen Flüssigkeit eine

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1633, 2650; XVIII, 1492, 1496.

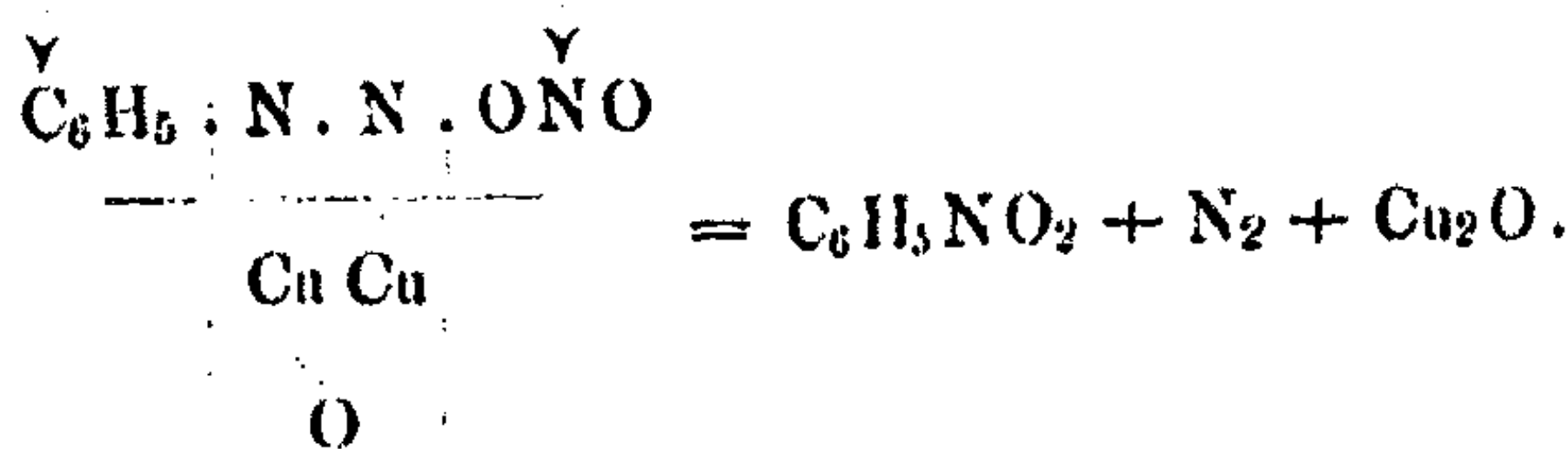
erkaltete Lösung von 20 g Natron in 60 g Wasser auf einmal zugesetzt. Für einen Moment erstarrte das Ganze zu einem dicken Brei, der aber im nächsten Augenblick beim Umschütteln dünnflüssig wurde in Folge Uebergangs des blauen Kupferoxydhydrats in gelbrothes Kupferoxydul. Sobald keine Klümpchen des ersteren mehr zu bemerken waren, wurde rasch abgekühlt, um das Grobkörnigwerden des, wahrscheinlich zum Theil als Hydrat vorhandenen Oxyduls zu vermeiden und sodann die Mischung zur Abstumpfung des unverbrauchten Natrons bis zur neutralen oder schwachsauren Reaction mit Essigsäure versetzt.

II. 9 g Anilin, 50 g Wasser und 20 g concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 wurden gemischt und allmählig unter Kühlung 15 g Natriumnitrit gelöst in 50 g Wasser hinzugefügt. Die resultirende klare Lösung von Diazobenzolnitrit wurde, wieder unter Kühlung, in Portionen zu der vorhin beschriebenen, in einem Zweiliterkolben befindlichen Kupferoxydulmischung gegossen, wobei jeder Zusatz unter lebhafter Stickstoffentwicklung vorübergehend die Bildung eines äusserst voluminösen Schaumes verursachte; zugleich machte sich das gebildete Nitrobenzol durch seinen Geruch schon sehr bemerkbar. Das Ganze wurde etwa eine Stunde, d. h. so lange stehen gelassen, als die Stickstoffentwicklung andauerte und hierauf der Destillation unterworfen. Zur Entfernung des zugleich entstandenen Phenols und Nitrophenols wurde das mit Wasser übergegangene Oel mit Natronlauge gut durchgeschüttelt, das sich absetzende Nitrobenzol abgezogen und um weniger Verlust zu erleiden, unter Erhitzung mit pulverisirtem Chlorcalcium getrocknet, welches zu einer am Boden sich ansammelnden Flüssigkeit zusammenschmolz, die beim Erkalten erstarrte. Das von demselben abgegossene Nitrobenzol wog 5 g und war fast ganz rein, da bei der fractionirten Destillation 4 g davon innerhalb 3 Graden von 203—206° (uncorr.) übergingen, Vorlauf und Rückstand ferner bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure bis auf einen ganz geringen Rest in Lösung gingen und nach Destillation des alkalisch gemachten Reductionsgemisches und Eindampfen des Destillates mit Salzsäure noch 1 g salzsaures Anilin lieferten. Die Ausbeute betrug also circa 42 pCt. der Theorie und der Verlauf der Reaction in Formeln ausgedrückt wäre:



O

muthmaassliches Zwischenproduct.



Parabromnitrobenzol aus Parabromanilin.

17 g Parabromanilin, 50 g Wasser und 20 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) wurden erwärmt, bis sich Alles gelöst hatte, dann rasch abgekühlt und dem Brei von salpetersaurem Bromanilin, langsam 15 g Natriumnitrit in 50 g Wasser gelöst, zugesetzt. Die bis auf einige Flocken klare Flüssigkeit wurde diesmal wegen noch stärkern Schäumens in einem grossen Becherglas mit dem Kupferoxydul vereinigt, dann so lange stehen gelassen, bis der Schaum sich gelegt hatte und hierauf destillirt. Die übergegangenen Krystalle, nach Befreiung von einem anhaftenden Oel (Brombenzol?) aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lieferten 3 g reines, bei 125° und als zweite Fraction 1 g bei 120° schmelzendes Parabromnitrobenzol, das als solches ausser durch den Schmelzpunkt, seiner Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien und dem charakteristischen Geruch durch seine Zurückführung in bei 61° schmelzendes Parabromanilin (durch Essigsäure und Zink) nachgewiesen wurde.

Dass die Ausbeute hier und noch mehr in dem folgenden Beispiel eine so geringe ist und durch alle möglichen Variationen sich nicht erhöhen liess, hat seinen Grund wahrscheinlich darin, dass jedes Kupferoxydultheilchen sich sehr bald mit einer dünnen Hülle des festen Nitrokörpers umgiebt und dadurch seiner Contactfähigkeit verlustig geht, was bei Bildung flüssiger Nitrokörper weniger leicht eintritt.

β-Nitronaphtalin aus β-Naphtylamin.

An Interesse gewann dieses Verfahren natürlich erst, als es gelang, aus Amidokörpern, die nicht aus zugehörigen Nitrokörpern erhalten werden, diese letzteren darzustellen. So z. B. lässt sich bekanntlich β-Nitronaphtalin nicht direct aus Naphtalin gewinnen, sondern ist erst in neuerer Zeit auf einem sehr mühevollen Umweg von E. Lellmann und A. Remy¹⁾ erhalten worden. Es musste also eine directe Gewinnung desselben aus β-Naphtylamin auch bei geringer Ausbeute als die einfachste Darstellungsart erscheinen.

Da sich β-Naphtylamin nur bei überschüssiger Säure gut diazotiren lässt, so wurde dem entsprechend auch mehr als die theoretische Menge Natriumnitrit genommen, ferner auf ein Molekül Kupferoxydul

¹⁾ Diese Berichte XIX, 236 und XX, 891.

nur ein halbes Molekül Naphtylamin gerechnet, um durch einen Ueberschuss des erstern dessen mangelnde Löslichkeit zu compensiren.

Das β -Naphtylamin (7 g) wurde in die siedende Mischung von 15 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und 250 g Wasser eingetragen, die Lösung rasch abgekühlt und der Brei von Naphtylaminnitrat durch Zusatz von 12 g Natriumnitrit in 40 g Wasser in eine Lösung von Diazonaphtalinnitrit übergeführt. Etwa 20 Minuten nach der Vereinigung mit dem Oxydul wurde das Gemisch mit so viel Alkohol versetzt, bis der voluminöse Schaum verschwunden war, dann noch einige Stunden in der Kälte stehen gelassen und hierauf destillirt, und zwar so lange unter zeitweiser Ersetzung des abdestillirenden Wassers, als das Wasser getrübt übergieng. Die aus dem Destillat abfiltrirten Krystalle wurden zur Vertreibung des zugleich gebildeten Naphtalins¹⁾ in einem Schälchen etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und lieferten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt $\frac{1}{2}$ g reines in Nadeln krystallisirendes β -Nitronaphtalin mit allen von Lellmann und Remy angegebenen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt (beobachtet 78—79°), zimmtartigen Geruch, gelbe Farbe. Nach Vorschrift der Genannten mit Zink und Essigsäure reducirt, wurde es wieder in die silberglänzenden bei 112° schmelzenden Blättchen des Ausgangsmaterials zurückgeführt.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

310. Andrew Barr: Nitrophenole und Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 12. Mai.)

V. Merz und C. Ris²⁾ theilten vor einiger Zeit mit, dass Phenylhydrazin auf das *o*- und *p*-Nitrophenol beim Erhitzen sehr lebhaft einwirke und dabei krystallisirende Körper entstehen.

Ich habe die Reaction zuerst am

o-Nitrophenol

näher untersucht.

Dieser Nitrokörper und Phenylhydrazin wurden zunächst im Probirrohr erwärmt. Wenig oberhalb 100° trat eine heftige Reaction

¹⁾ Auch ohne Alkoholzusatz bildet sich dasselbe, wenn auch weniger, dafür aber auch eine geringere Menge des Nitronaphtalins.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1754.

ein und entwich ausser Ammoniak stromweise ein in Säuren und Alkalien nicht lösliches, auch nicht brennbares Gas, welches offenbar Stickstoff war. Nebenbei machte sich eine leicht siedende Flüssigkeit, anscheinend Benzol, bemerkbar. Beim Erkalten schied der dunkle ölige Rückstand im Probirrohr zahlreiche braune Blättchen aus.

Um diese Substanz ohne allzu heftige Reaction in etwas grösserer Menge zu erhalten, habe ich zum Nitrophenol und Phenylhydrazin überschüssiges Xylol gesetzt. Die Reaction beim Erwärmen ging auch so noch lebhaft, aber immerhin regulirbar vor sich. Bei Anwendung gleicher Moleküle des Nitrophenols und Phenylhydrazins blieb viele Nitroverbindung unverändert, aber sie verschwand vollständig, als die Phenylhydrazinmenge verdoppelt wurde.

Nach circa 1½ Stunden hatte alle Reaction (angewandt 5—10 g Nitrophenol) aufgehört und wurde erkalten gelassen. Wiederum entstanden braune Krystallblättchen, welche mit etwas kaltem Benzol abgewaschen, dann durch Krystallisation aus einer warmen Mischung von Alkohol und Benzol (gleiche Theile) farblos und perlmutterglänzend erhalten wurden. An der Luft bräunten sich die Krystalle ziemlich rasch. Sie lösten sich nur spärlich in warmem Benzol, aber leicht in solchem Weingeist. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 172—173° befunden, während das *o*-Amidophenol bei 170° schmelzen soll.

In der That stimmte die Elementaranalyse meines Präparates auf diese Verbindung:

	Ber. für $C_6H_4(NH_2)OH$	Gefunden
Kohlenstoff	66.06	66.03 pCt.
Wasserstoff	6.42	6.55 >
Stickstoff	12.84	13.02 >

Behufs weiterer Controlle habe ich aus obiger Substanz durch Erhitzen mit Benzoylchlorid das von Ladenburg beschriebene Benzenylamidophenol¹⁾ zu erhalten versucht. Das Reactionsproduct siedete, nachdem das überschüssige Chlorid abdestillirt war, bei 314—317° und krystallisirte aus schwachem Weingeist in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 103—104°.

Diese Eigenschaften entsprechen denen des Benzenylamidophenols und war somit dieser Körper und also vorher das *o*-Amidophenol erhalten worden. Ausbeute an reiner Amidoverbindung circa 25 pCt. vom Gewicht des *o*-Nitrophenols.

Um speciell auf Benzol zu prüfen, wurden *o*-Nitrophenol und Phenylhydrazin mit Isobutylalkohol am Rückflusskühler erwärmt, hierauf nach stattgehabter Reaction ein Theil des Alkohols abdestillirt und zum Destillat überschüssiges Wasser gesetzt. Es schied sich ein

¹⁾ Diese Berichte IX, 1526.

aufschwimmendes Oel ab, welches (abgewaschen und mit Chlorkalcium getrocknet) den Siedepunkt 79—80°, sowie alle andern Eigenschaften des Benzols zeigte.

Noch sei erwähnt, dass eine Untersuchung der Mutterlauge vom auskrystallisirten *o*-Amidophenol auf Anilin (Versuch in Xylollösung) neben noch etwas unverändertem Phenylhydrazin kaum mehr als Spuren des obigen Amins ergab. Die nach bekanntem Verfahren ausgetrennten Basen wurden destillirt, die allererste Fraction verhielt sich wie Anilin (Chlorkalkreaction), aber zur Reindarstellung reichte die sehr geringe Menge nicht aus.

Das Phenylhydrazin wirkt also auf das *o*-Nitrophenol (resp. dessen Hydroxylgruppe) nicht substituierend, sondern reductionsweise ein, wobei namentlich *o*-Amidophenol, Benzol, Ammoniak und Stickstoff entstehen.

p-Nitrophenol.

Die Paranitroverbindung entwickelt mit Phenylhydrazin beim Erwärmen, ganz ebenso wie das *o*-Nitrophenol, sehr reichlich Ammoniakgas und Stickstoff. Aus dem rückständigen dunklen Oel krystallisirten auch hier dunkle Blättchen, welche in derselben Weise wie das *o*-Amidophenol gereinigt wurden.

Die in Benzol nur wenig, in Weingeist leicht löslichen Krystalle zersetzten sich oberhalb 160° ohne eigentlich zu schmelzen (nach Lossen schmilzt das *p*-Amidophenol unter Zersetzung bei 184°), ihre salzsaure Lösung färbte sich mit Chlorkalk intensiv violett, was für das *p*-Amidophenol charakteristisch sein soll.

Dass kein anderer Körper vorlag, bestätigte das mittelst Essigsäureanhydrid dargestellte und aus heissem Wasser mit Thierkohle in farblosen Krystallblättchen erhaltene Acetylderivat vom Schmelzpunkt 150—151°. Dieselbe Beschaffenheit incl. den gleichen Schmelzpunkt besitzt, nach Ladenburg, das diacetylrte *p*-Amidophenol.

Die Ausbeute an *p*-Amidophenol war ungefähr ebenso gross wie diejenige am isomeren *o*-Amidokörper.

Neben dem *p*-Amidophenol trat übrigens auch Benzol auf, welches nach früher angeführtem Verfahren isolirt wurde.

In den Mutterlauge der beiden Amidophenole war dunkle, nicht krystallisirende Substanz reichlich vorhanden.

α -Dinitrophenol.

Dieser Körper ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$) und das Phenylhydrazin wirken sehr leicht, unter stromweiser Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak, auf einander ein. Die Reaction erfolgt schon beim Erwärmen mit Weingeist.

Ich nahm auf 1 Molekül der Nitroverbindung ausser Weingeist zuerst 2 Moleküle Phenylhydrazin, aber später, da viel Nitroverbindung intact geblieben war, 3 Moleküle. Der Weingeist wurde schliesslich mehrentheils abdestillirt und im Destillat mit Wasser vermischt, worauf sich Benzol abschied. Siedepunkt 79—80° und die sonst bekannten Eigenschaften.

Der noch weingeisthaltige Destillationsrückstand setzte eine dunkle, krystallinische Masse ab, welche aus heissem Wasser in feinen Nadeln anschoss, deren Analyse auf das Ammoniumsalz des Dinitrophenols stimmte. In der That wurde aus dem Präparat mit Mineralsäure diese Nitroverbindung frei gemacht.

Die Untersuchung der alkoholischen Mutterlauge des Dinitrophenol-Ammoniums (s. o.) auf das allerdings sehr leicht veränderliche Diamidophenol hatte keinen Erfolg, beziehungsweise sie ergab — abgesehen von noch ziemlich viel unverändertem, aber anilinartigem Phenylhydrazin — nur wenig erquickliche, nicht krystallisirende Substanzen.

Ohne Zweifel wirkt übrigens das Phenylhydrazin auch auf das Dinitrophenol, wenigstens in der Hauptsache, reducirend ein.

Zuzüglich hat sich gezeigt, dass erwähntes Hydrazin auch mit dem Nitrobenzol und noch anderen aromatischen Nitroverbindungen reagiren kann, doch habe ich diese Vorgänge nicht näher untersucht.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

311. E. Schulze: Bilden sich Nitate im Organismus höherer Pflanzen?

(Eingegangen am 10. Mai.)

Die Mittheilung Kreuzler's in No. 6 dieser Berichte (S. 999 bis 1001) veranlasst mich, aus einer Untersuchung, welche mich seit längerer Zeit beschäftigt hat, an dieser Stelle Einiges mitzutheilen.

Durch das Auffinden beträchtlicher Nitratmengen in jungen Kartoffelpflanzen (gewachsen in Boden, welcher seit Jahren keine Salpeterdüngung erhalten hatte) wurde Kreuzler bewogen, über die obige Frage einen Versuch anzustellen. Er zog Kartoffeln in Sägespähen, welche mit einer stickstofffreien Nährstofflösung begossen wurden und untersuchte, ob auch unter diesen Umständen die jungen Triebe nitrat-haltig wurden. Das Resultat der nach Schlösing's Princip ausgeführten Bestimmungen war ein ganz negatives. Kreuzler schliesst

daraus, »dass die in der Kartoffelpflanze zu gewissen Zeiten sich anhäufenden Nitrate nicht das Product eines an die Vegetation als solche geknüpften Processes vorstellen, sondern dass die Bedingungen ihres Auftretens ausserhalb der Pflanze gesucht werden müssen.«

Es giebt Erscheinungen, welche auf den ersten Blick noch mehr für eine Nitratbildung im Pflanzenorganismus zu sprechen scheinen, als die Beobachtung, durch welche Kreuzler zur Anstellung des erwähnten Versuchs veranlasst wurde. Ich fand Nitrate in etiolirten Kürbis- und Lupinenkeimlingen, welche in reinem, zuvor mit destillirtem Wasser ausgewaschenen Sand gezogen und während ihres Wachstums nur mit destillirtem Wasser begossen worden waren¹⁾. Die vorgefundenen Nitratmengen waren in einigen Fällen nicht unbedeutend.

Auch diese Erscheinung liefert jedoch keinen unanfechtbaren Beweis für die Annahme, dass im Organismus höherer Pflanzen eine Bildung von Nitraten stattfindet²⁾. Beim Aussprechen dieser Ansicht stütze ich mich auf weitere an Lupinenkeimlingen ausgeführte Versuche.

Keimlinge der genannten Art, gezogen auf paraffinirten Gaze- netzen, welche über flache, mit destillirtem Wasser gefüllte Glasgefässe gespannt waren, enthielten keine Nitrate. Die in 5 Vegetationen solcher Keimlinge nach dem Schlösing'schen Princip ausgeführten Bestimmungen gaben ein ganz negatives Resultat³⁾. Ferner aber vermochte ich in dem aus den frischen Keimlingen ausgepressten Saft selbst mittels Diphenylamin keine Nitrate nachzuweisen⁴⁾. Bei dieser

¹⁾ Ueber das Vorkommen von Nitraten in Kürbiskeimlingen habe ich im Journ. f. practische Chemie [2] Bd. 32, S. 451 eine kurze Mittheilung gemacht; Kreuzler erwähnt diese Mittheilung in seiner Abhandlung.

²⁾ Bei Mittheilung der Thatsache, dass die in Sand gezogenen Kürbiskeimlinge Nitrate enthalten, habe ich in der citirten Abhandlung S. 453 ge- äussert, »es sei nicht ersichtlich, wie die Nitrate von Aussen in die Keimlinge hineingekommen sein könnten und man müsse daher wohl annehmen, dass sie sich in den letzteren gebildet haben.« Diese Annahme glaube ich jetzt modi- ficiren zu müssen, wie aus den oben im Text enthaltenen Mittheilungen her- vorgeht. Uebrigens habe ich durch jenen Ausspruch über den Ursprung der in den Keimlingen vorgefundenen Nitrate etwas Bestimmtes nicht aussagen wollen, wie auch aus dem auf S. 458 der citirten Abhandlung Gesagten zu er- sehen ist.

³⁾ Bei Ausführung der Bestimmungen wurde nur ungefähr je $\frac{1}{2}$ ccm Gas erhalten; es liess sich nicht nachweisen, dass Eisenvitriollösung etwas von diesem Gas absorbirte. Für die Bestimmungen wurden Extracte verwendet, welche aus durchschnittlich 4 g Keimpflanzen-Trockensubstanz dargestellt worden waren.

⁴⁾ Bei der Prüfung wurde eine Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure verwendet. Dass die Gegenwart der organischen Saftbestand- theile nicht den Nachweis der Nitrate durch dieses Reagens hinderte, wurde durch besondere Versuche festgestellt.

Prüfung kamen Keimlinge zur Verwendung, deren Vegetationsdauer 14, 18 und 20 Tage betragen hatte.

Aus dieser Thatsache ergibt sich, dass Nitrate nicht ein normales Stoffwechselproduct der unter Lichtabschluss sich entwickelnden Lupinenkeimlinge sind. Denn wäre letzteres der Fall, so hätten nicht nur die im Sand, sondern auch die auf Gazenetzen gezogenen Keimlinge nitrathaltig werden müssen¹⁾.

Dass die im Sand erwachsenden Keimlinge nitrathaltig wurden, lässt sich vielleicht in folgender Weise erklären: Es ist sehr wahrscheinlich, dass aus den Keimlingen in den Sand stickstoffhaltige Substanzen übergangen. Zieht man Lupinenkeimlinge auf Gazenetzen in destillirtem Wasser, so nimmt das letztere stickstoffhaltige Stoffe auf, deren Quantität freilich nur eine geringe ist (m. vergl. die w. u. gemachten Angaben). Dass das Gleiche auch stattfindet, wenn man die im Sand erwachsenden Keimlinge mit destillirtem Wasser begiesst, ist doch wohl anzunehmen. Wenn nun auf Kosten dieser stickstoffhaltigen Stoffe im Sand Nitrate sich bilden, und wenn letztere von den Keimpflanzen aufgenommen werden, so können diese nitrathaltig werden, ohne dass in ihnen selbst Nitratbildung stattgefunden hat.

Sind diese Annahmen richtig, so muss reiner Sand, in welchen man Keimlinge einsetzt, während der Vegetation der letzteren nitrathaltig werden. Dies war auch der Fall. Als Sand, in welchem 3 Wochen lang Lupinenkeimlinge vegetirt hatten, getrocknet, zur Entfernung etwa vorhandener Wurzelreste gesiebt und dann untersucht wurde, erwies er sich als nitrathaltig; ein mit Wasser daraus dargestellter, durch Eindunsten auf ein geringeres Volumen gebrachter Extract gab sowohl mit Diphenylamin als mit Brucin Salpetersäure-*Reaction* (beiläufig sei erwähnt, dass dieser Extract auch mit Nessler'schem Reagens schwache Ammoniak*reaction* gab).

Der Sand, welcher für diese Versuche verwendet wurde, war ein ziemlich grobkörniger kalkhaltiger Flusssand. Während der Vegetation der Keimlinge wurde er nur mässig feucht gehalten, so dass der Luftzutritt nicht gehemmt war.

Die im Vorigen mitgetheilten Beobachtungen lassen es als möglich erscheinen, dass im Sand auf Kosten der aus den Wurzeln der Keimlinge ausgetretenen stickstoffhaltigen Stoffe Nitrate entstehen und dass durch Uebergang der letzteren in die Keimlinge diese nitrathaltig werden. Eine Frage freilich ist es, ob ein so beträchtlicher Nitratgehalt, wie er für einige Vegetationen von Keimlingen constatirt wurde, aus jenem Vorgang erklärt werden kann. Denn die Quantität der aus

¹⁾ Kürbiskeimlinge entwickelten sich auf Gazenetzen so schlecht, dass ich nicht untersuchen konnte, ob dieselben unter solchen Umständen nitratfrei wurden.

den Keimlingen austretenden stickstoffhaltigen Stoffe ist nur eine geringe. In zwei von W. Umlauf und mir ¹⁾ ausgeführten Versuchen betrug die diesen Stoffen angehörende Stickstoffmenge nur 0.3—0.4 pCt. vom Stickstoff der Keimlinge (bei 12 tägiger Vegetation der letzteren). Allerdings war auch die in den Keimlingen vorgefundene Nitratmenge in der Regel nur eine geringe. So enthielten z. B. etiolirte Lupinenkeimlinge, welche 3 Wochen lang bei einer Temperatur von 18—20° C. in Sand vegetirt hatten, in lufttrocknem Zustande 0.224 pCt. Kaliumnitrat ²⁾. Die dieser Nitratmenge entsprechende Stickstoffquantität betrug nur ungefähr 0.28 pCt. vom Gesamtstickstoff der Keimlinge. In einer zweiten, in derselben Weise gezogenen Vegetation von Keimlingen war der Nitratgehalt noch etwas geringer. Dagegen enthielten Keimlinge der gleichen Art, welche etwas länger als 3 Wochen in einem sehr warmen Raum (bei ca. 25°) vegetirt hatten, in lufttrocknem Zustande nicht weniger als 3.03 pCt. Kaliumnitrat (so dass ungefähr 3 pCt. des Gesamtstickstoffs der Keimlinge auf Nitrat fielen) — ohne dass in diesem Falle meines Wissens eine Salpetersäurequelle vorhanden war, welche in den anderen Versuchen fehlte ³⁾. Auch die in Sand gezogenen Kürbiskeimlinge zeigten im Nitratgehalt bedeutende Schwankungen, für welche ich eine Erklärung nicht zu geben weiss.

Wenn ich auch, besonders im Hinblick auf die zuletzt erwähnten Umstände, es nicht als sicher hinstellen kann, dass die im Sand gezogenen Keimlinge nur durch Aufnahme von Nitraten, welche auf Kosten

¹⁾ Landw. Jahrbücher, herausgegeben von H. Thiel, Bd. 5, S. 830. Die betreffenden Versuche führten wir in folgender Weise aus: Lupinenkeimlinge wurden auf Gazonetzen gezogen, welche über flache mit destillirtem Wasser gefüllte Glasgefäße gespannt waren. Nach 12 tägiger Vegetation der Keimlinge wurden letztere entfernt; die im Glasgefäß befindliche Flüssigkeit wurde filtrirt und eingedunstet, der Rückstand zur Stickstoffbestimmung verwendet.

²⁾ Berechnet nach dem Ergebniss einer nach Schlösing's Methode (Modification von Tiemann) ausgeführten Salpetersäurebestimmung.

³⁾ Möglich ist es, dass in diesen wie in den anderen Versuchen ausser den aus den Wurzeln der Keimlinge ausgetretenen Stoffen auch die Bestandtheile abgestorbener Wurzelfasern an den im Sand vorgehenden Umsetzungen sich betheiligten. Uebrigens sei hervorgehoben, dass die oben gemachten Mittheilungen, sich nur auf Keimlinge beziehen, welche während der Dauer der Versuche gesund geblieben waren. Etiolirte Keimlinge, mag man sie nun in Sand oder auf Gazonetzen ziehen, gehen meist nach Verlauf gewisser Zeit unter Fäulnisserscheinungen zu Grunde. Der Zeitraum, innerhalb dessen dieses eintritt, variirt (wahrscheinlich ist die Qualität des Samens von Einfluss). Die aus sehr gutem Samen gezogenen Lupinenkeimlinge, welche für meine Versuche benutzt wurden, blieben 3 Wochen lang gesund, häufig aber noch länger (insbesondere dann, wenn sie in reinem Sand gezogen wurden).

der aus den Wurzeln der Keimlinge ausgeschiedenen stickstoffhaltigen Stoffe¹⁾ sich bildeten, nitrathaltig geworden sind, so ist ein solcher Vorgang doch wenigstens als möglich zu bezeichnen und es kann demnach bei der gegenwärtigen Sachlage das Vorkommen von Nitraten, in Keimlingen, welche unter Verwendung nitratsfreien Samens in reinem, mit destillirtem Wasser ausgewaschenen Sand gezogen wurden, nicht als ein Beweis für die von Berthelot und André ausgesprochene Annahme gelten, dass im Organismus höherer Pflanzen Nitrats sich bilden können.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

312. Richard Möhlau und Carl Hoffmann: Ueber Unterchlorigsäureester von Isonitrosoverbindungen.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die Verbindungsfähigkeit der unterchlorigen Säure mit Nitrosophenol wurde von dem Einen von uns auf die Anwesenheit der Oximidogruppe in letzterer Substanz zurückgeführt. Daran anschliessend wurde mitgetheilt, dass sich das Acetphenonoxim gleichfalls mit unterchloriger Säure vereinige, und die Ansicht ausgesprochen, dass sämtliche Isonitroso- oder Oximidoverbindungen, das Hydroxylamin selbst nicht ausgeschlossen, Unterchlorigsäureester zu bilden im Stande seien.²⁾

Indem wir uns zur Prüfung der Richtigkeit dieser Vermuthung vereinigten, haben wir dieselbe bei den bisher untersuchten Körpern dieser Klasse bestätigt gefunden, nur bei dem Hydroxylamin selbst ein etwas abweichendes Verhalten beobachtet.

Im Folgenden geben wir die Beschreibung der gewonnenen Resultate.

1. Hydroxylamin und unterchlorige Säure.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von freiem oder salzsaurem Hydroxylamin eine Lösung von unterchloriger Säure, welche man durch Sättigen einer zehnpromcentigen Natronlauge mit Chlor in der Kälte

¹⁾ Eventuell auch auf Kosten der stickstoffhaltigen Bestandtheile abgestorbener Wurzelfasern.

²⁾ Diese Berichte XIX, 283.

bereitet hat, so erwärmt sich das Gemisch sofort unter starker Gasentwicklung. Letztere tritt auch dann auf, wenn die Lösungen vor der Vereinigung sehr stark gekühlt worden sind.

Die Theorie lässt zwar die Entstehung des Hydroxylamin-Unterchlorigsäureesters voraussehen.



Derselbe ist aber offenbar so unbeständig, dass er sich in statu nascendi in Stickstoff, Chlor und Wasser zerlegt.



Die volumetrische Messung des bei der Zersetzung sich entwickelnden Stickstoffs ergab, dass die Reaction in der That quantitativ in diesem Sinne verläuft.

Wir bedienten uns zu diesem Zwecke des von Schulze¹⁾ zur Bestimmung der Salpetersäure empfohlenen Apparates.

0.2 g reines salzsaures Hydroxylamin in 20 ccm Wasser gelöst wurden in das Kölbchen des Apparates gebracht. Nachdem dasselbe luftleer gekocht worden war, wurde es stark gekühlt und auf diese Weise eine möglichst vollständige Wirkung der im Ueberschuss angewandten eiskalten Lösung der unterchlorigen Säure erzielt. Das sich entwickelnde Gas wurde alsdann durch Kochen in die Messbürette übergetrieben, zur Absorption des beigemengten Chlors über Natronlauge aufgefangen, und von dem beigemengten Sauerstoff in einer Hempel'schen Absorptionsbürette mittelst Phosphor befreit.

0.2 g Substanz lieferten bei 9° und 761.8 mm 32.2 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	20.14	20.24 pCt.

2. Acetoximunterchlorigsäureester.

Das Acetoxim wurde nach den Angaben von V. Meyer und A. Janny²⁾ gewonnen. Hierbei haben wir die Beobachtung gemacht, dass sich das Acetoxim aussalzen lässt, wodurch sich seine Darstellung zu einem Vorlesungsversuch gestaltet.

25 g salzsaures Hydroxylamin werden in 50 g Wasser gelöst, mit 52 g pulverisirter Soda versetzt und bis zur Lösung der letzteren erwärmt. Hierauf kühlt man ab und fügt 21 g Aceton allmählich und in kleinen Portionen hinzu. Alsbald scheidet sich das gebildete Acetoxim auf der Oberfläche ölig ab, um bei weiterer Kühlung zu erstarren. Uebrigens ist es zweckmässig, dasselbe zur völligen Isolirung nach Meyer und Janny mit Aether zu extrahiren.

¹⁾ Zeitschr. für analytische Chemie 1870, 401.

²⁾ Diese Berichte XV, 1324, 1325.

Die Umwandlung in den Unterchlorigsäureester vollzieht sich folgendermassen.

In die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässrige Lösung von Acetoxim wird bei Eiskühlung und unter stetem Rühren die wie oben beschrieben erhaltene Unterchlorigsäurelösung allmählich eingetragen. Die Flüssigkeit trübt sich und scheidet bläulich gefärbte ölige Tröpfchen ab, die, sich zu einer Flüssigkeit vereinigend, einer Methylenblaulösung täuschend ähnlich sehen. Die blaue Farbe scheint durch das Auftreten eines Zwischenproductes bedingt zu sein, denn es wurde in einem so gefärbten gereinigten Präparat ein zu niedriger Chlorgehalt (31.78 und 31.83 gegen 32.96 pCt. der Theorie) gefunden. Man muss daher einen grossen Ueberschuss der Unterchlorigsäurelösung anwenden und die Flüssigkeit damit so lange tüchtig durchschütteln, bis sie farblos geworden ist. Der mittelst Scheidetrichter von der überstehenden Lösung getrennte Ester wird zur weiteren Reinigung mehrfach mit Wasser gewaschen und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet.

In diesem Zustande liegt reiner Acetoximunterchlorigsäureester vor.

0.2334 g Substanz lieferten nach Carius 0.307 g Chlorsilber.

Ber. für	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} = \text{NOCl}$	Gefunden
Cl	32.96	32.54 pCt.

Er ist eine bei gewöhnlicher Temperatur farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem erfrischendem Geruch, welche in einer Kältemischung von Aether und festem Kohlendioxyd zu farblosen Prismen erstarrt. In Wasser ist er sehr schwer löslich, leicht jedoch in Alcohol und Aether. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig.

Bei brüsker Erhitzung zersetzt er sich unter heftiger Explosion, vorsichtig erhitzt siedet er unter geringer Zersetzung bei 134° (uncorr.). Trotzdem haben wir seine Dampfdichte genommen, deren Resultat, wenn es auch nicht vollständig mit der Theorie übereinstimmt, dennoch zeigt, dass ihm die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{NOCl}$ zukommt.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	3.7	4.1 pCt.

Als Ester der unterchlorigen Säure besitzt er eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit, die ihn, wie es scheint, zu weiteren Umsetzungen, über welche später berichtet werden soll, befähigt. Aus Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure setzt er beim Erwärmen die Halogene in Freiheit.

3. Acetaldoximunterchlorigsäureester.

Die Darstellungsweise dieses Esters entspricht nahezu vollständig derjenigen der eben beschriebenen Verbindung.

Fügt man zu einer Mischung von Acetaldoxim mit dem dreifachen Volumen Wasser unter Eiskühlung eine Lösung von unterchloriger Säure, so beobachtet man zunächst das Auftreten einer bald wieder verschwindenden purpurrothen Färbung. In einem gewissen Stadium trübt sich dann die Flüssigkeit und es scheiden sich aus ihr hellgrüne Oeltröpfchen ab, die nach heftigem Schütteln mit einem Ueberschuss der Unterchlorigsäurelösung farblos werden. Die weitere Reinigung wird wie bei dem Acetoximester vorgenommen.

Der Acetaldoximunterchlorigsäureester ist in trockenem Zustande eine farblose, heftig riechende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht zersetzt.

Sie giebt fortwährend Salzsäure ab; aus diesem Grunde musste von einer Analyse Abstand genommen werden.

Gleichwohl ist kaum zu bezweifeln, dass diese Verbindung nach der Formel, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{NOCl}$, zusammengesetzt ist. Nicht nur ihre Bildung, auch ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure, aus welcher sie sofort Jod abscheidet, und die explosionsartige Zersetzung beim Erhitzen sprechen für diese Annahme. In einer zweiten Mittheilung gedenken wir über weitere Körper dieser Klasse zu berichten.

Dresden, den 12. Mai 1887.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

313. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

[Zweite Mittheilung¹⁾].

(Eingegangen am 13. Mai.)

In einer früheren Mittheilung habe ich über eine eigenthümliche Umlagerung berichtet, zufolge deren Diphenylketoxim bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid Benzimidimidchlorid liefert:



aus dem durch folgende Einwirkung von Wasser das dem Ausgangsmaterial isomere Benzimid entsteht. Leider bin ich erst jetzt in der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 988.

Lage, den über diese Reaction in Aussicht gestellten Versuchen näher zu treten.

Inzwischen sind bereits von Hrn. stud. Mehrländer zwei von mir dargestellte Oximidverbindungen des Menthons mit Phosphor-pentachlorid behandelt und in Chloride übergeführt worden, welche mit Wasser nicht weniger als vier Isomere des Mentoxims liefern. Gelegentlich dieser Untersuchung wurde die nahe liegende Vermuthung bestätigt, dass nicht allein Chlor, sondern auch andere Substanzen von ausgeprägt negativem Charakter eine Umlagerung der Isonitrosoverbindungen zu bewirken vermögen. Erwärmt man nämlich Mentoxim mit concentrirter Schwefelsäure — verdünnte Säuren spalten dasselbe alsbald in Keton und Hydroxylaminsalz — kurze Zeit auf 100° und giesst darauf die Lösung in Wasser, so wird ein Gemenge von krystallinischen Isomeren des Mentoxims erhalten, welche im ganzen Charakter mit den durch successive Anwendung von Phosphor-pentachlorid und Wasser erhaltenen Umlagerungsproducten übereinstimmen. Binnen Kurzem soll über alles dieses an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Nunmehr angestellte weitere Versuche haben gezeigt, dass die früher vermittelst Phosphor-pentachlorid und Wasser bewerkstelligte Umlagerung des Diphenylketoxims ebenso gut durch concentrirte Schwefelsäure und Wasser vermittelt werden kann.

Diphenylketoxim.

Erwärmt man Diphenylketoxim mit dem mehrfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 100° und giesst die resultierende bräunliche Lösung in Wasser, so entsteht eine Fällung, welche nach dem Behandeln mit Natriumcarbonat und Umkrystallisiren aus Alkohol reines Benzanilid vom Schmelzpunkte 160° darstellt. In Folge der Wirkung der Schwefelsäure auf das zunächst entstehende Benzanilid wird ein bei längerem Erwärmen sich vergrößernder Antheil desselben in Benzoesäure und Anilin gespalten. Die erstere fällt beim Ansäuern der obigen Natriumcarbonatlösung gleich rein — Schmelzpunkt 121—122° — aus, während das Anilin nach dem Eindampfen der schwefelsauren Lösung als Sulfanilsäure zurückbleibt, die durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, das Verhalten beim Erhitzen und die Ueberführbarkeit in Helianthin charakterisirt ist. Mit Benutzung von Schwefelsäure gelingt es also, aus der vorliegenden Oximidverbindung nach Belieben ihr Umlagerungsproduct oder dessen Verseifungsproducte zu gewinnen.

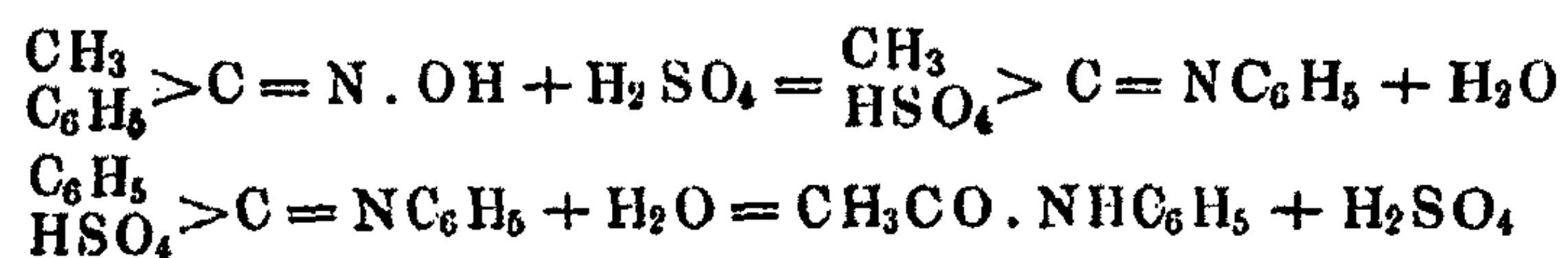
Da nach Wallach Imidchloride, welche Alkyle der Fettreihe enthalten, sich unter Salzsäureabspaltung äusserst leicht zersetzen, erscheint Phosphor-pentachlorid von vornherein ungeeignet, die Umlagerung

eines Ketoxims mit Fettalkylen in das isomere Amin zu vermitteln. Bei Anwendung von Schwefelsäure lässt sich indess auch hier Umlagerung bewirken.

Methylphenylketoxim.

Löst man Methylphenylketoxim in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure, erwärmt kurze Zeit auf 100° und trägt die Lösung nach dem Erkalten in nicht zu viel Wasser ein, so resultirt eine Fällung, welche nach der Behandlung mit Alkali aus Acetanilid vom Schmelzpunkt 112—113° besteht. In der Lösung können auch die Verseifungsproducte desselben, Essigsäure und Anilin nachgewiesen werden.

Methylphenylketoxim lagert sich also in der Weise um, dass die Bindung zwischen der Methylgruppe und dem benachbarten Kohlenstoffatom erhalten bleibt, während das Phenyl an den Stickstoff tritt.



Hiernach erschien es möglich, mit Schwefelsäure auch Aldoxime, welche bekanntlich mit Phosphorpentachlorid unter Salzsäureabspaltung sofort Nitrile gaben, in die isomeren Amine zu verwandeln. Bei analogem Verlauf der Reaction wie bei Methylphenylketoxim, hätte statt des dort erhaltenen Acetanilids, wenn mit Benzaldoxim operirt wurde, Formanilid neben dessen Verseifungsproducten erwartet werden dürfen.

Benzaldoxim.

Lässt man eine Mischung von 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser gefrieren, giesst 2.5 Theile Benzaldoxim hinzu und schüttelt bis eben alles zerflossen ist, so gewinnt man eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit, die beim Ausgießen auf Eis ein weisses Pulver abscheidet.

Sofort abfiltrirt hält sich dasselbe unverändert; belässt man es aber in der schwefelsauren Flüssigkeit, nachdem das Eis geschmolzen ist, so zerfließt es bald zu Oel.

Das gewonnene Product ist nicht das erwartete Formanilid vom Schmelzpunkt 48°, sondern vermuthlich das isomere Benzamid vom Schmelzpunkt 128° — gefunden 124°. — Da es denkbar war, dass dieses unter den eingehaltenen Bedingungen aus Formanilid secundär entstanden sei, wurde Formanilid unter den gleichen Verhältnissen mit Schwefelsäure behandelt, aber immer, selbst bei tagelanger Einwirkung unverändert zurückgewonnen.

Auch die Oxime von Diketonen lassen sich mit Schwefelsäure wie mit Phosphorpentachlorid umlagern. Wird das Dioxim des Benzils mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erwärmt, so entsteht nach den Versuchen des Hrn. Günther eine bei 110° schmelzende, in kaltem Alkohol lösliche und daraus in schönen Nadeln krystallisirende Substanz, welche mit der durch Phosphorpentachlorid gewonnenen bei 121—122° schmelzenden, in Alkohol schwerer löslichen, anscheinend nicht identisch ist.

Möglicherweise werden auch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sowie Essigsäure resp. deren Anhydrid unter geeigneten Bedingungen Umlagerungen der Oximidverbindungen bewirken können.

Gelegentlich der Behandlung von Diisopropylacetoxim mit Acetylchlorid haben Victor Meyer und A. Warrington¹⁾ bereits in einem Falle ein Oxim in das isomere Amin übergehen sehen.

Durch diese Mittheilung möchte ich Hrn. stud. Günther, welcher mit gütiger Zustimmung des Hrn. Professor Wislicenus einen Theil der Versuche übernommen hat, sowie mir selbst noch für einige Zeit ein ungestörtes Arbeiten sichern.

Leipzig, Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

314. Th. Zincke und C. Gerland: Ueber die Einwirkung von Brom auf Diamido- α -Naphtol. I.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 12. Mai.)

Vor einiger Zeit hat auf Veranlassung des Einen von uns E. Kronfeld im hiesigen chemischen Institute einige Versuche über die Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von salzsaurem Amido- α -Naphtochinonimid (Diimidonaphtol) angestellt²⁾. Die Untersuchung, welche bemerkenswerthe Resultate zu geben versprach, wurde indessen nicht zu Ende geführt und mussten mehrere wichtige Fragen unerledigt bleiben.

Als Hauptproduct entsteht bei jener Reaction eine Verbindung $C_{10}H_6Br_3NO_3$, deren Constitution vorläufig als festgestellt angesehen werden darf; dieselbe muss durch die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot CBr_3 \\ \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{COOH} \end{matrix}$

¹⁾ Diese Berichte XX, 500.

²⁾ Diese Berichte XVII, 720.

ausgedrückt werden, welche sich aus dem Verhalten der Verbindung gegen Alkali ergibt; es wird in glatter Reaction Bromoform und Phtalimid, wahrscheinlich neben Ameisensäure gebildet.

Ausser dieser Verbindung wurde noch eine zweite in reinem Zustande erhalten, dieselbe entspricht der Formel: $C_9H_3Br_2O_2$, ist also durch Loslösung von einem Kohlenstoffatom aus dem Naphtalin-derivat entstanden und verdient schon deshalb besonderes Interesse.

Ihre Bildung, welche an die der Trichlorphenomalsäure $C_9H_3Cl_3O_3$ aus Chinon $C_6H_3O_2$ erinnert ¹⁾, erfolgt jedenfalls nicht direct; es wird zunächst ein Derivat mit 10 Atomen Kohlenstoff entstehen und dieses dann 1 Atom Kohlenstoff in Form von Kohlenoxyd oder Kohlensäure abspalten und die Verbindung $C_9H_4Br_2O_2$ liefern, wie ja auch die Trichlorphenomalsäure von Kekulé und Strecker nicht als das erste Product der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure auf Chinon angesehen wird ²⁾.

Bezüglich der Verbindung $C_9H_4Br_2O_2$ haben wir zunächst an ein Zwischenproduct: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CBr}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ gedacht, welches aus dem Tribromimid: $C_{10}H_6Br_3NO_3$ entstehen und durch Verlust von Kohlensäure und Bromwasserstoff in $C_9H_4Br_2O_2$ übergehen kann. Diesem letzteren würde dann die Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CBr}_2$ zukommen.

Eine Umwandlung des Tribromimids in dem gedachten Sinne oder direct in $C_9H_4Br_2O_2$ ist bis jetzt nicht gelungen. Das Tribromid spaltet zu leicht Bromoform ab und giebt Phtalimid, nur beim Erhitzen mit Alkohol auf 160° , sowie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure findet dieses nicht statt; eine Ersetzung der Imidgruppe durch 1 Atom Sauerstoff lässt sich aber auch auf diesem Wege nicht erreichen; beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird vielmehr Kohlensäure und Brom frei, doch dürfte das letztere nicht direct abgespalten werden, wie früher angenommen wurde, sondern es tritt jedenfalls in Form von Bromwasserstoff aus; man hat dann die Gleichung:



und die Interpretation der neuen Verbindung ist nicht schwer, sie wird

durch $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{C.NH} \end{matrix} \text{CBr}_2$ ausgedrückt werden können.

¹⁾ Kekulé und O. Strecker, Ann. Chem. Pharm. 223, 170.

²⁾ Bei dieser Reaction darf vielleicht die Bildung einer Säure: $CCl_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot COOH$ angenommen werden, welche durch Verlust von Kohlenoxyd oder durch Oxydation in Trichlorphenomalsäure übergeht.

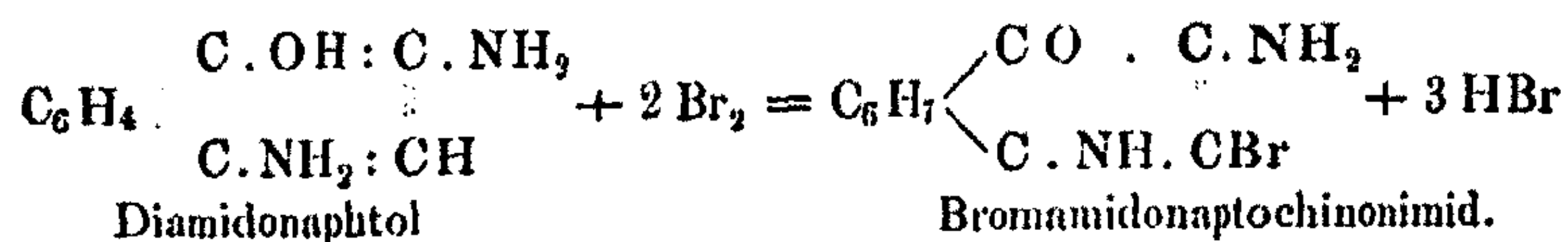
Durch diese Auffassung gewinnen jene Derivate ein neues Interesse, sie werden in nahe Beziehung zu den Umwandlungsproducten des β -Naphtochinons gebracht, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit C. Frölich dargestellt und untersucht hat. Der Kohlenstoffring ist in beiden gewissermassen der gleiche; die ersteren sind Derivate des Hydrindonaphtens: $C_6H_4 \begin{matrix} <CH_2 \\ >CH_2 \end{matrix} >CH_2$, die an-

deren leiten sich von Indonaphten: $C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_2 \end{matrix}$ ab.

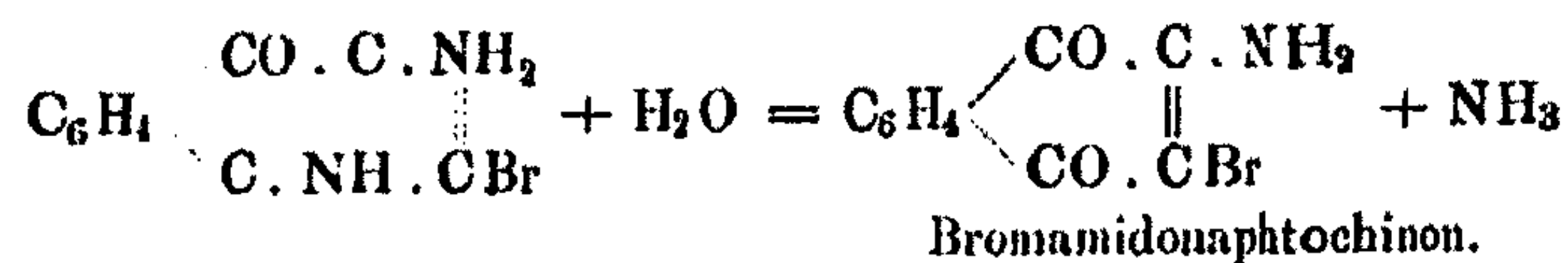
Eine eingehendere Untersuchung dieser Derivate haben wir zur Zeit nicht vorgenommen, es schien uns zur Beantwortung der angeregten Fragen wichtiger, nach den Zwischenproducten zu suchen, durch deren weitere Umwandlung das Tribromid, $C_{10}H_6Br_3NO_3$, und das Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, entstehen.

Bei der Bromirung in wässriger Lösung ist der complicirte Verlauf der Reaction nicht zu verhindern; ausser den genannten Verbindungen entstehen noch andere, aber keine derselben dürfte noch ein eigentliches Naphtalinderivat sein oder in genetischem Zusammenhang mit den bis jetzt untersuchten stehen. Wir haben deshalb, um zu einfachen Producten, welche noch den Naphtalinkern enthalten, zu gelangen, die Einwirkung des Broms in essigsaurer Lösung vorgenommen. Es ist dann nicht nöthig, das Amido- α -naphtochinonimid sich darzustellen, man kann direct das salzsaure Diamidonaphtol oder noch einfacher und bequemer das Zinndoppelsalz desselben verwenden, wie es durch Reduction von Dinitro- α -naphtol mit Zinn und Salzsäure erhalten wird.

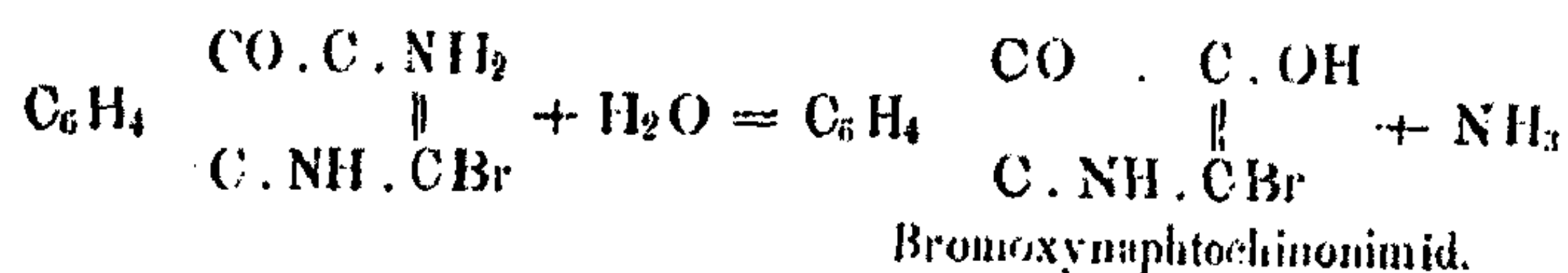
Unter diesen Verhältnissen tritt in der That keine Sprengung des Naphtalinringes ein; die Oxydation erstreckt sich auf Hydroxyl und eine Amidogruppe und man erhält, da gleichzeitig ein Atom Brom eintritt, ein Bromamido- α -Naphtochinonimid, welches sich als salzsaures Salz abscheidet:



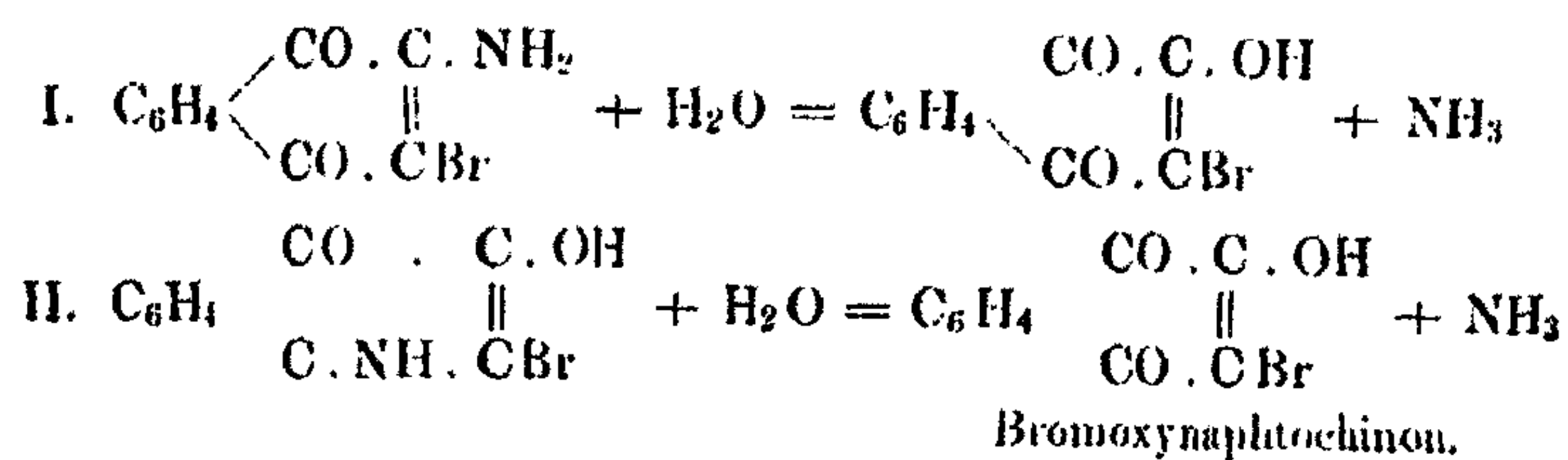
Beim Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt sich dasselbe leicht indem unter Bildung von Ammoniak die Imidogruppe durch ein Sauerstoff-Atom ersetzt wird und Bromamido- α -Naphtochinon entsteht, welches indifferent ist:



Wird die Imidverbindung mit Alkalien gekocht, so tritt ebenfalls Ammoniak aus, aber jetzt ist es das Amid, welches eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt wird, so dass ein Bromoxy- α -Naphthochinonimid sich bildet:



Sowohl aus dem Bromamidonaphthochinon, als auch aus der zuletzt genannten Verbindung kann man durch Kochen mit Alkalien Ammoniak eliminiren, beide liefern dabei dasselbe Product, das zuerst von Diehl und Merz¹⁾, später von Baltzer²⁾ dargestellte Bromoxy- α -Naphthochinon:



Alle erwähnten Reactionen verlaufen leidlich glatt und sind die Ausbeuten befriedigend.

Bromamido- α -Naphthochinonimid, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{NH} \alpha \\ \text{NH}_2 \cdot \text{Br} \beta \end{array}$

Das Zinndoppelsalz des Diamidonaphthols wird mit Eisessig fein zerrieben und dann auf je 10 g Salz langsam 5—6 ccm Brom zuliessen gelassen. Das Salz färbt sich sofort roth und die Reaction ist beendet, wenn keine weissen Partikelchen mehr zu erkennen sind. Man wäscht mit etwas Eisessig aus und rührt mit concentrirtem Ammoniak an, um das Salz zu zersetzen, filtrirt die intensiv gelbe Base ab, trocknet und krystallisirt aus Alkohol um, wobei noch vorhandene Zinnverbindungen ungelöst bleiben.

Orangegelbe oft etwas bräunliche Nadeln, in heissem Alkohol und heissem Benzol leicht löslich, in Wasser fast unlöslich, bei 200.5° schmelzend. Aus den Lösungen der Salze wird es durch Ammoniak in citronengelben feinen Nadelchen und Flocken gefällt. In salzsaurer Lösung bewirkt Zinnchlorür leicht Reduction, wobei jedenfalls Bromdiamidonaphthol entsteht, durch Zusatz von Salzsäure lässt sich das

¹⁾ Diese Berichte XI, 1066.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1901.

salzsaure Salz desselben farblos ausfällen, nimmt aber nach dem Abfiltriren rasch wieder eine rothe Farbe an und verwandelt sich in die ursprüngliche Verbindung zurück.

Das Bromamidonaphtochinonimid ist eine einsäurige Base, welche gut charakterisirte Salze von rother Farbe zu bilden vermag; diejenigen der Halogenwasserstoffsäuren sind beständig und krystallisiren mit 2 Molekülen Krystallwasser in hübschen rothen Nadeln; bei 110—112° entweicht dasselbe, doch nehmen die trockenen Salze leicht wieder Wasser auf. Das Platindoppelsalz (M. HCl)₂, PtCl₄ krystallisirt aus Alkohol in braunen Nadeln. Das Chromat ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich löslich und krystallisirt in langen, feinen, carmoisinrothen Nadeln.



Man kocht die eben beschriebene Imidoverbindung mit viel Wasser unter mehrmaligem Zusatz von etwas Schwefelsäure bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nur noch wenig gefärbt ist und mit Ammoniak keinen Niederschlag der gelben Imidoverbindung mehr giebt. Man kann die rohe Imidoverbindung, wie sie durch Zersetzen des bromirten Zinn doppelsalzes mit Ammoniak gewonnen wird, benutzen, muss dann aber gegen Ende der Operation etwas Salzsäure zusetzen, um die Zinnverbindungen in Lösung zu bringen.

Zur Reinigung krystallisirt man das Bromamidonaphtochinon einige Mal aus verdünntem Alkohol um. Es bildet dann seidenglänzende intensiv orangefarbene Nadeln, welche bei 205° schmelzen und ohne sich zu zersetzen, sublimiren; der Dampf riecht eigenthümlich, chinon-ähnlich. Aus Benzol oder aus Eisessig krystallisirt die Verbindung in compacten Warzen und Krusten. Sie ist ganz indifferent, weder mit Säuren noch mit Alkalien entstehen Verbindungen, beim Kochen mit verdünntem Alkali geht sie unter Entwicklung von Ammoniak rasch in Lösung, es bildet sich Bromoxychinon.

Eine Acetylverbindung kann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° erhalten werden; sie krystallisirt in schwefelgelben Blättchen, welche bei 136—137° schmelzen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird die Amidoverbindung zurückgebildet.



Die Darstellung gelingt am leichtesten, wenn man das Bromamido- α -Naphtochinonimid mit verdünnter Natronlauge kocht und von Zeit zu Zeit etwas Alkohol zufügt. Man lässt dann absitzen, giesst ab und kocht den Rückstand von Neuem mit verdünnter Natron-

lauge. Auf diese Weise gelingt es, die Bildung von Bromoxynaphtochinon fast ganz zu vermeiden.

Die alkalischen Flüssigkeiten werden mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag mit kalter Sodalösung behandelt, um etwa entstandenes Bromoxychinon auszuziehen.

Das Bromoximid ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und lässt sich daher schlecht umkrystallisiren, am besten eignet sich Alkohol oder Eisessig. Es bildet tief braunrothe feine glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei etwa 265° liegt; eine genaue Bestimmung desselben lässt sich nicht ausführen, da schon bei 250° Dunkelfärbung eintritt.

Das Verhalten ist das eines Phenols; mit Basen bildet es Salze, vermag aber Kohlensäure nicht auszutreiben. Das Natriumsalz bildet rothe Nadeln, löst sich in wenig Wasser klar auf, zersetzt sich aber beim Stehen der Lösung; in alkalihaltigem Wasser ist es schwer löslich. Das Baryumsalz, Calciumsalz und die Salze der schweren Metalle sind wenig löslich und können leicht aus dem Natriumsalz dargestellt werden.

Die Acetylverbindung bildet haarfeine rothe, bei 270° schmelzende Nadelchen; von Natronlauge wird sie leicht verseift.

Das beschriebene Oximid ist identisch mit demjenigen, welches aus Brom- β -Naphtochinon mit Ammoniak entsteht.

Bromoxy- α -Naphtochinon, $C_{10}H_6(O_2^{\alpha})H - Br^{\beta}$

Diese bereits von Diehl und Merz, sowie von Baltzer dargestellte Verbindung entsteht aus dem Bromamidonaphtochinon durch Kochen mit verdünntem Alkali, aus dem Bromoxynaphtochinonoximid am besten durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, weniger gut durch Behandeln mit alkoholischer Natronlauge.

Es krystallisirt aus Essigsäure oder Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 196.5° schmelzen. Durch Anilin wird es in das von Baltzer beschriebene Anilid übergeführt.

Dasselbe Bromoxynaphtochinon erhält man auch aus dem Brom- β -Naphtochinon durch Behandeln mit Alkali.

Die beschriebenen vier Verbindungen haben wir der Einwirkung von Brom unter verschiedenen Bedingungen unterworfen und dabei aus dem Bromamidonaphtochinonoximid und dem Bromoxynaphtochinonoximid das eingangs erwähnte Tribromid, $C_{10}H_6Br_3NO_2$, und das Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, erhalten; aus dem Bromamidonaphtochinon und dem Bromoxynaphtochinon dagegen eine

Verbindung, $C_{15}H_6Br_2O_4$, welche sich durch ein eigenthümliches Verhalten auszeichnet: sie kann in die Verbindung, $C_9H_4Br_3O_2$, übergeführt werden.

Das Nähere darüber werden wir in einer zweiten Mittheilung bringen ¹⁾.

315. A. Marquardt: Ueber Wismuthalkyle.

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

(Eingegangen am 13. Mai.)

Von den Verbindungen des Wismuths mit den Alcoholradicalen war bis jetzt nur das Wismuthäthyl bekannt, das zuerst von Löwig²⁾ erhalten und später von Breed³⁾ und besonders von Dünhaupt⁴⁾ etwas näher charakterisirt wurde. Dass diese Verbindungen seitdem (1854) nicht weiter untersucht wurden, liegt im Wesentlichen wohl darin, dass einerseits die bis jetzt angewandte Methode — Einwirkung von Jodalkyl auf Wismuthkalium — eine mühevoll und umständliche war und andererseits die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen Schwierigkeiten voraussehen liessen. Von Hrn. Prof. Michaelis zur näheren Untersuchung der Wismuthalkyle veranlasst, war es deshalb zunächst mein Bestreben, eine einfache und glatte Methode zur Darstellung dieser Verbindungen zu finden. Der nächstliegende Weg, Einwirkung von Zinkalkyl auf Wismuthchlorid, war deswegen in dieser Form voraussichtlich nicht anwendbar, weil das Wismuthchlorid in indifferenten Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Petroleumäther u. s. w. nicht löslich ist. Durch die Beobachtung, dass Wismuthbromid dagegen in Aether sehr leicht löslich ist, und eine solche Lösung sich glatt mit Zinkalkyl umsetzt, war die gesuchte Methode gefunden. Die Ausführung derselben entspricht im Wesentlichen der von A. W. Hofmann zur Darstellung von Phosphenen und Arsinen angewandten. In einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, welcher mit dreifach durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen ist, lässt man langsam durch einen

¹⁾ Eine ausführliche Mittheilung wird C. Gerland in dem Journ. of the Chem. Soc. bringen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 75, 355.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 82, 106 (1852).

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 371 (1854).

Scheidetrichter eine Lösung von Wismuthbromid¹⁾ in wasserfreiem Aether zu einer ätherischen Lösung von Zinkalkyl im Verhältniss von 2 Molekülen BiBr₃ zu etwas mehr als 3 Molekülen Zinkalkyl fliessen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei allmählig, doch ist die Reaction nicht so heftig, dass man dabei den Kolben selbst zu kühlen braucht. Nach Beendigung derselben destillirt man den Aether im Kohlensäurestrom ab und zersetzt die zurückbleibende ölige Doppelverbindung von Wismuthalkyl und Zinkbromid in einer Wasserstoffatmosphäre durch einen Ueberschuss von Natroulauge, worauf sich das Wismuthalkyl am Boden des Gefässes als leicht bewegliches schweres Oel abscheidet. Um es von der überstehenden wässrigen Flüssigkeit zu trennen, ist der angewandte Kolben zweckmässig mit einem seitlichen Glasrohr, das durch einen Hahn geschlossen werden kann, versehen. Das erhaltene Wismuthalkyl wird dann, wie unten angegeben, durch Destillation gereinigt und in zugeschmolzenen Röhren oder Kölbchen aufbewahrt. Ein geringer Ueberschuss an Zinkalkyl ist bei der Darstellung deshalb nothwendig, weil sonst neben dem Wismuthalkyl ein fester selbstentzündlicher Körper entsteht, der ein Oxyd ist und einem ursprünglich gebildeten Bromid seine Entstehung verdankt. Man kann auch umgekehrt das Zinkalkyl zur Wismuthbromidlösung tropfen lassen; in diesem Fall scheidet sich anfangs ein gelber krystallinischer Körper, eine Doppelverbindung von CH₃ Bi Br₂ und Zn Br₂ in reichlicher Menge ab, der aber bei weiterem Zusatz von Zinkalkyl wieder verschwindet, so dass auch so zuletzt die Doppelverbindung von Wismuthalkyl und Zinkbromid erhalten wird. Die Bildung der Wismuthalkyle verläuft nach der Gleichung:



wenn Ak ein Alkyl bedeutet.

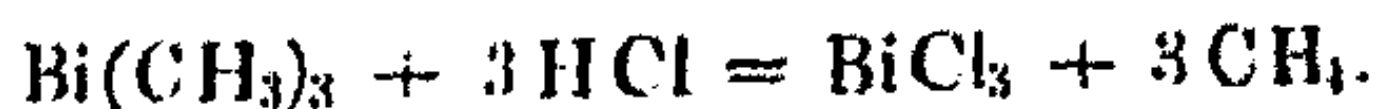
Die Ausbeute ist bei Wismuthaethyl eine sehr gute, bei dem viel flüchtigeren Wismuthmethyl dagegen eine nicht so befriedigende.

Wismuthtrimethyl. Bi(CH₃)₃.

Das Wismuthmethyl ist eine wasserhelle leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr unangenehmen, die Schleimhäute, besonders die der Nase stark reizenden Geruch und dem specifischen Gewicht 2.30 bei 18°. An der Luft raucht es, entzündet sich jedoch nicht wie die Aethylverbindung, oxydirt sich aber bei Luftzutritt rasch;

¹⁾ Dies wird leicht erhalten, indem man auf erhitztes gepulvertes Wismuth Brom tropfen lässt und die erhaltene graue oder gelbgraue Masse destillirt. Das Wismuthbromid geht als schwefelgelbe geflossene Masse über, die zerrieben ein ebenso gefärbtes Pulver liefert, das sich in trockenem Aether leicht mit Hinterlassung von etwas Oxybromid löst.

es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Petroleumäther, nicht in Wasser. Im indifferenten Gasstrom siedet es unzersetzt bei 110°, explodirt jedoch heftig beim Erhitzen an der Luft. Auch mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, zersetzt sich aber beim längeren Kochen mit Wasser oder beim Aufbewahren unter demselben. Verdünnte Salz- und Salpetersäure wirken auf dasselbe nicht resp. nur langsam ein, concentrirte Salzsäure zersetzt es unter Entwicklung von Methan, indem eine Lösung von Wismuthchlorid entsteht:



Von rauchender Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung zerstört.

Zur Verbrennung der Verbindung wurde dieselbe in einem mit Stickstoff gefüllten Röhrchen abgewogen; die Substanz in ein Glaskügelchen einzuschmelzen ist nicht rathsam, da sich bei der Verbrennung die Oeffnung des Kügelchens durch ausgeschiedenes Wismuthoxyd leicht verstopft, worauf durch weiteres Erhitzen Explosion eintritt. Die Wismuthbestimmung wurde ausgeführt, indem im Glaskügelchen abgewogene Substanz im eingeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure zersetzt und in der erhaltenen Lösung von Wismuthnitrat das Wismuth in gewöhnlicher Weise bestimmt wurde.

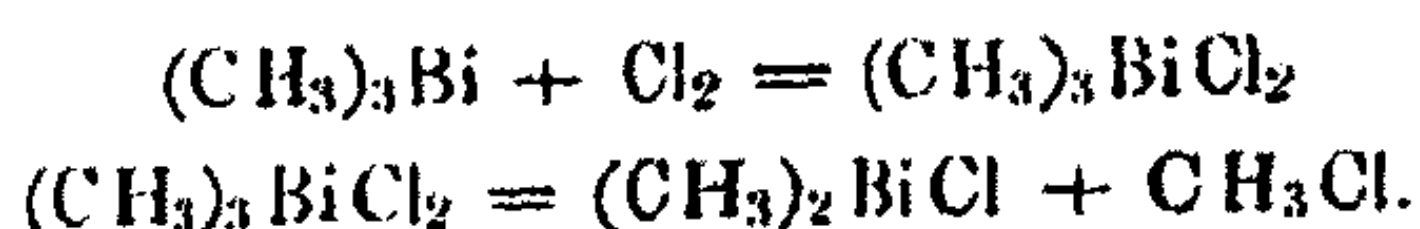
0.8777 g Substanz gaben 0.456 g Kohlensäure und 0.2685 g Wasser entspr. 14.17 pCt. Kohlenstoff und 3.39 pCt. Wasserstoff.

0.763 g Substanz gaben 0.7 g Bi_2O_3 entspr. 82.22 pCt. Bi.

1.2795 g Substanz gaben 1.1712 g Bi_2O_3 entspr. 82.0 pCt. Bi.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	14.25	14.17	—	— pCt.
H	3.56	3.29	—	— „
Bi	82.18	—	82.22	82.00 „
	100.00			

Das Wismuthmethyl vermag sich nicht mit den Halogenen zu beständigen Additionsproducten zu vereinigen und addirt nicht die Jodalkyle. Leitet man Chlor oder tropft man Brom zu einer mittelst Eis und Kochsalz gekühlten Lösung von Wismuthmethyl in Petroleumäther, so entstehen nur die Monohalogenderivate $(\text{CH}_3)_2\text{BiCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$ neben Halogenmethyl. Da jedoch von A. Michaelis und A. Polis¹⁾ nachgewiesen worden ist, dass das Wismuthphenyl leicht Chlor und Brom addirt, so muss angenommen werden, dass die Bildung dieser Verbindungen in zwei Phasen erfolgt:



¹⁾ Diese Berichte XX, 55.

Eine Zersetzung, wie die nach der zweiten Gleichung angenommene, tritt ja bei vielen derartigen Verbindungen ein. Ich erinnere nur daran, dass das Arsentrimethylchlorid beim Erhitzen Dimethylarsenchlorür und Chlormethyl, das Arsendimethyltrichlorid $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3$ in gleicher Weise Monomethylarsenchlorür CH_3AsCl_2 und Chlormethyl liefert und dass das Arsenmonomethyltetrachlorid CH_3AsCl_4 nur in sehr niedriger Temperatur beständig ist, bei gewöhnlicher Temperatur aber sogleich in Chlormethyl und Arsenchlorür zerfällt. Die Nichtexistenz der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{BiCl}_2$ beruht daher mit grosser Wahrscheinlichkeit auf der geringen Affinität von Methyl zu Wismuth, die aus den gesammten Eigenschaften des Wismuthmethyls sowie seiner im nachstehenden beschriebenen Derivate hervorgeht.

Wismuthtriäthyl, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Diese, schon früher von Breed und Dünhaupt, wie oben angegeben, dargestellte Verbindung gleicht im Aeusseren ganz der Methylverbindung. Sie raucht an der Luft stark und entzündet sich, namentlich wenn man einen Tropfen derselben auf Papier bringt, sehr leicht, indem sie mit rothgelber, ebenso gefärbte Dämpfe ausstossender Flamme verbrennt. Das Wismuthäthyl lässt sich wie schon die oben genannten Forscher angeben, bei gewöhnlichem Druck nicht unverändert destilliren, indem es auf 150° erhitzt sich unter starker Detonation zersetzt. Bei vermindertem Druck siedet es dagegen unverändert und zwar unter 79 mm Druck constant bei 107° . In Aether, Alkohol, Eisessig, Petroleumäther löst es sich leicht und ist mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirbar. Die wie bei der Methylverbindung ausgeführte Analyse ergab:

1.0264 g Substanz lieferten 0.905 g Kohlensäure und 0.458 g Wasser.

0.6705 g Substanz lieferten 0.5246 g Bi_2O_3 entspr. 0.4702 g Bi.

	Berechnet	Gefunden
C	24.45	24.32 pCt.
H	5.09	4.95 "
Bi	70.46	70.12 "
	100.00	

Gegen die Halogene sowohl wie gegen Jodalkyle verhält sich die Aethylverbindung der des Methyls entsprechend.

Halogenderivate der Wismuthalkyle.

Diese werden durch Einwirkung der Halogene auf die Wismuthalkyle oder durch Wechselwirkung zwischen Wismuthalkyl und Wismuthhalogen erhalten.

Dimethylwismuthchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{BiCl}$. Die Verbindung scheidet sich in Flocken aus, wenn man zu einer Lösung von

Wismuthtrimethyl in Petroleumäther, welche durch eine Kältemischung abgekühlt ist, trocknes Chlor leitet. Die Flocken ballen sich nach kurzer Zeit zu einer zähen Masse zusammen, die durch Auswaschen mit einer Mischung von Alkohol und viel Aether gereinigt werden muss. Die Verbindung bildet dann ein weisses mikrokristallinisches Pulver, das trocken an der Luft sich nicht verändert, bei gelindem Erhitzen unter Ausstossung braungelber Dämpfe verbrennt und nicht unzersetzt umkristallisirt werden kann. Die Analyse liess daher auch keine scharf stimmenden Zahlen erwarten.

0.3045 g Substanz lieferten 0.1673 g Chlorsilber entsprechend 0.0115 g Chlor.

	Gefunden	Berechnet
Cl	13.03	13.63 pCt.

Das Dimethylwismuthchlorid entsteht nach der Gleichung:



Es schmilzt unter Abhaltung der Luft bei 116° und löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether.

Dimethylwismuthbromid, $(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$. Lässt man zu einer abgekühlten Lösung von Wismuthmethyl in Petroleumäther in einer indifferenten Gasatmosphäre tropfenweise die berechnete Menge von Brom fliessen, so fällt diese Verbindung als weisses Pulver aus, das nach dem Auswaschen mit Petroleumäther oder Aethyläther rein ist. Eine Verbrennung der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0.7934 g Bromid lieferten 0.2062 g Kohlensäure und 0.137 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	7.56	7.22 pCt.
H	0.28	0.18 "

Es ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft haltbar, entzündet sich jedoch leicht beim Erwärmen, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und lässt sich nicht unzersetzt umkristallisiren.

Monomethylwismuthchlorid, CH_3BiCl_2 . Diese Verbindung erhält man durch Einwirkung von Chlorwismuth auf Wismuthmethyl:



Das Wismuthchlorid wird in Eisessig gelöst und die berechnete Menge von Wismuthmethyl hinzugefügt. Nach einigem Stehen kristallisirt dann das Monomethylwismuthchlorid aus der Lösung in gelblich weissen Blättchen aus. Dieselben schmelzen bei 242° und sind in Alkohol und in Eisessig ziemlich schwer, in Aether unlöslich.

0.1248 g Substanz lieferten 0.12 g Chlorsilber, entsprechend 0.02976 g Chlor.

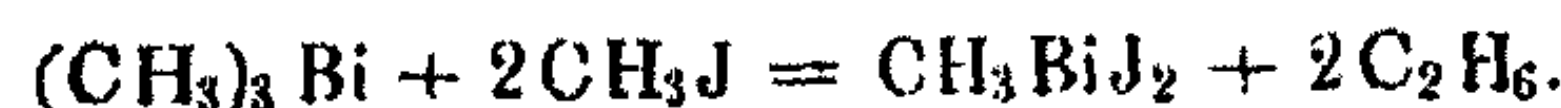
	Berechnet	Gefunden
Cl	23.93	23.99 pCt.

Monomethylwismuthbromid, CH_3BiBr_2 , bildet sich in analoger Weise, indem man eine ätherische Lösung von Wismuthbromid in eine ebensolche Lösung von Wismuthmethyl eintropfen lässt und scheidet sich sogleich als gelbes Pulver aus, das in Aether unlöslich, in Alkohol, Eisessig und Benzol schwer löslich ist. Es schmilzt bei 214° und ist an der Luft beständig.

0.2622 g Substanz gaben 0.257 g Bromsilber, entsprechend 0.10935 g Brom.

	Berechnet	Gefunden
Br	41.7	41.83 pCt.

Monomethylwismuthjodid, CH_3BiJ_2 . Diese Verbindung lässt sich nicht analog dem Chlorid und Bromid darstellen, da das Wismuthjodid sich in den entsprechenden Lösungsmitteln unlöslich zeigte. Man erhält es jedoch leicht durch Erhitzen von Jodmethyl mit Wismuthmethyl. Diese Substanzen wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt zeigt sich ebenfalls keine Veränderung, bei 200° jedoch scheidet sich Wismuthmethyljodid in Krystallen aus unter gleichzeitiger Bildung von Aethan:



Mit Eisessig ab gespült und im Vacuum getrocknet, bildet die Verbindung glänzende, ziegelrothe, im auffallenden Lichte grün erscheinende Krystalle, die in Aether unlöslich, in heissem Eisessig schwer und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Am Licht schwärzt sich die Verbindung und schmilzt bei 225° unter Zersetzung.

0.3492 g Substanz gaben 0.3409 g Jodsilber entsprechend 0.18453 g Jod.

0.3803 g Substanz gaben 0.3748 g Jodsilber entsprechend 0.2025 g Jod.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
J	53.21	52.87	53.21 pCt.

Diäthylwismuthbromid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BiBr}$, scheidet sich durch Zusatz von Brom zu einer abgekühlten Lösung von Wismuthäthyl in Petroleumäther zunächst als zähe Masse aus, die beim Behandeln mit Alkohol und Aether pulverig wird. Es entzündet sich an der Luft und verbrennt unter Hinterlassung von Wismuthoxyd.

Monoäthylwismuthchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{BiCl}_2$, und Monoäthylwismuthbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{BiBr}_2$, werden wie die Methylverbindungen erhalten. Die erstere Verbindung bildet gelblich weisse, tafelförmige Krystalle und entsteht nach Dünhaupt auch durch Wechselwirkung zwischen Quecksilberchlorid und Wismuthäthyl neben Quecksilberäthylchlorid. Das Wismuthäthyljodid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{BiJ}_2$, durch Erhitzen von Wismuthäthyl mit Jodäthyl erhalten, bildet glänzende gut ausgebildete hellrothe Krystalle.

Wismuthmethoxyde.

Diese Verbindungen werden am besten durch Zersetzung der Doppelverbindungen von Mono- und Dimethylwismuthbromid mit Bromzink erhalten, welche sich durch Zusatz von Bromwismuth in ätherischer Lösung zu dem Einwirkungsproduct von Bromwismuth auf Zinkmethyl bilden. Setzt man zu der ätherischen Lösung des letzteren die doppelte Menge des schon angewandten Bromwismuths, so scheidet sich die Bromzinkverbindung des Monomethylwismuthbromids sofort als gelbes krystallinisches Pulver aus, das abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und getrocknet, sich unverändert aufbewahren lässt. Auf Zusatz der Hälfte des angewandten Wismuthbromids scheidet sich dagegen die Bromzinkdoppelverbindung des Dimethylwismuthbromides als schweres Oel aus, das sich nur in zugeschmolzenen Gefässen unverändert erhält.

Monomethylwismuthoxyd, CH_3BiO . Behandelt man die genannte Bromzinkdoppelverbindung mit wässriger Natronlauge, so geht dieselbe unter Zersetzung vollständig in Lösung; aus dieser lässt sich keine organische Verbindung mehr abscheiden. Behandelt man die Doppelverbindung mit wässrigem Ammoniak, so zersetzt sie sich langsam unter Abscheidung eines weissen Pulvers und unter Bildung von Methylamin. Das Pulver entzündete sich beim Erhitzen nicht mehr und erwies sich im wesentlichen als Wismuthhydroxyd.

Günstiger verlief die Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Lösung der Zinkdoppelverbindung. Hier findet momentan Zersetzung statt unter Abscheidung eines weissen voluminösen Niederschlages, der sogleich mit der Pumpe abgesogen und nacheinander mit verdünntem Ammoniak, mit Alkohol und zuletzt mit Aether bis zur Entfernung von Brom und Zink ausgewaschen sich als das gesuchte Monomethylwismuthoxyd ergab. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung:

1.1960 g Substanz lieferten 0.1940 g Kohlensäure und 0.1326 g Wasser, entsprechend 0.0529 g Kohlenstoff und 0.01473 g Wasserstoff.

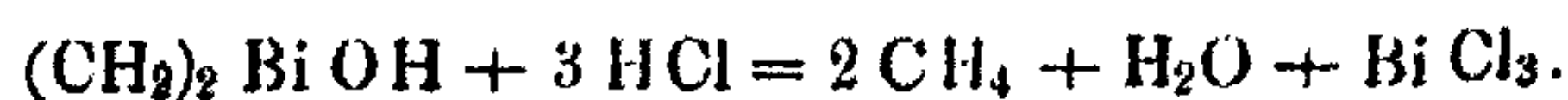
	Berechnet	Gefunden
C	5.03	4.42 pCt.
H	1.25	1.23 »

Das Monomethylwismuthoxyd entzündet sich beim geringsten Erwärmen, mitunter schon bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt unter Ausstossung von Wismuthdämpfen. Es ist in Wasser nicht löslich, frisch gefällt in Natronlauge sehr leicht, getrocknet etwas schwerer¹⁾, nicht oder schwer löslich in Ammoniakflüssigkeit.

¹⁾ Ich will bei dieser Gelegenheit anführen, dass nach meinen Beobachtungen Wismuthhydroxyd keineswegs in Natronlauge ganz unlöslich ist, wie dies in den Lehrbüchern der analytischen Chemie angegeben wird. Versetzt man eine

In verdünnter Salpetersäure löst es sich leicht auf, es ist mir jedoch noch nicht gelungen ein Salz des Wismuthmethoxyds in fester Form zu erhalten.

Dimethylwismuthhydroxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{BiOH}$. Die als dicke Flüssigkeit abgeschiedene Doppelverbindung von Bromzink und Dimethylwismuthbromid wird schon durch Wasser zersetzt, indem sich eine ölige Flüssigkeit abscheidet, die beim Reiben oder beim erneuerten Behandeln mit Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die das genannte Oxyd darstellt. Es ist selbstentzündlich und verbrennt daher nach dem Trocknen sofort. Auch unter Wasser erleidet es eine allmähliche Veränderung und wird von Salzsäure unter Entwicklung von Methan zersetzt:



Mit Jodmethyl erhitzt bildet es schon bei 100° Monomethylwismuthjodid.

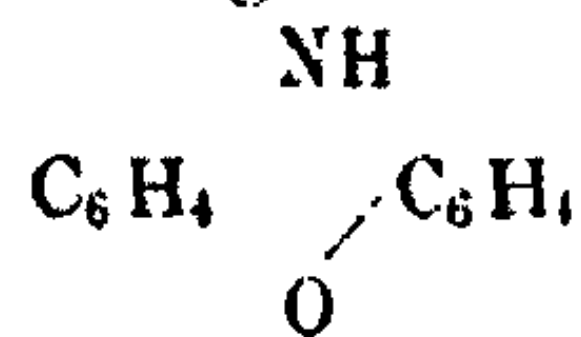
Von Natronlauge wird die genannte Bromzinkdoppelverbindung klar gelöst, von Ammoniak, sowohl wässrigem wie alkoholischen, sofort unter Abscheidung von Wismuthhydroxyd zersetzt. -- Ich bin mit der Darstellung von Wismuthamyl und -butyl beschäftigt, um festzustellen, ob diese höheren Homologen vielleicht beständige Halogenadditionsproducte bilden.

Aachen, im Mai 1887.

316. Ossian Aschan: Ueber die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *o*-Amidophenol.

(Eingegangen am 12. Mai.)

In einer Mittheilung in dem letzten Hefte dieser Berichte theilt Bernthsen einen Versuch zur Darstellung einer Verbindung mit, welcher er die Zusammensetzung



beilegt und die er Phenazoxin nennt. Ich bin schon seit einiger Zeit

sehr verdünnte Lösung von Wismuthnitrat mit überschüssiger Natronlauge, so löst sich der erst entstandene Niederschlag, besonders beim Erwärmen leicht wieder auf.

mit Versuchen zur Synthese von Körpern, welche sich von dem Kern

$$\text{NH}$$

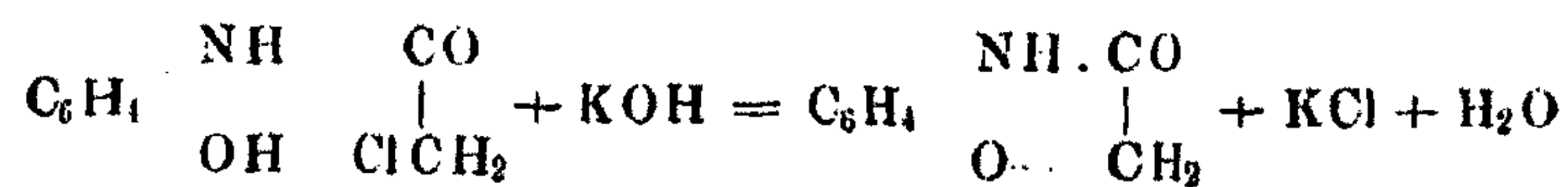
$$\text{C}$$

$$\text{C}$$

$$\text{O}$$

ableiten, beschäftigt gewesen, die aber noch in keiner Richtung abgeschlossen sind. Um mir das Recht des Weiterarbeitens zu wahren und eine Collision mit dem Arbeitsfelde Bernthsen's zu vermeiden, bin ich schon jetzt gezwungen, vorläufig meinen Gedankengang in der angedeuteten Richtung anzugeben.

Durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *o*-Amidophenol in Benzollösung bin ich leicht zu dem entsprechenden Chloracetamidophenol gelangt, das in grossen silberglänzenden Blättern krystallisirt und bei 136° schmilzt. Der Körper löst sich leicht in wässerigen Alkalien, und wird die alkalische Lösung gekocht, so scheidet sich nach einigen Minuten eine dem Chloracetamidophenol äusserlich sehr ähnliche Verbindung ab, die chlorfrei ist und bei 169° schmilzt. Obwohl die Analyse dieser Verbindung noch nicht ganz befriedigende Resultate gegeben hat, bezweifle ich nicht, dass die Reaction in der einfachen Weise



verlaufen ist. Die Umsetzung erfolgt quantitativ, wie eine Chlorbestimmung gezeigt hat. Die erhaltene Verbindung ist von sehr beständiger Natur; von concentrirten Säuren und Alkalien wie auch von Reductionsmitteln wird sie gar nicht angegriffen. Phosphorpentachlorid wirkt sehr energisch, und wie es scheint, wenigstens theilweise zersetzend auf dieselbe ein. — Wird das Chloracet-*o*-amidophenol für sich auf ca. 170° erhitzt, so geht es unter Schäumen in ein stark riechendes, chlorhaltiges Oel über, das unzersetzt destillirbar ist; wahrscheinlich liegt hier ein Derivat des Aethenylamidophenols vor.

Durch Schmelzen von wasserfreier Oxalsäure mit *o*-Amidophenol bei 140—150° bin ich ferner zu einer bei 272° schmelzenden Verbindung gelangt, die sich auch allem Anscheine nach von dem oben angegebenen Kerne ableitet. Zugleich bin ich auch mit Versuchen beschäftigt, welche das Studium der Einwirkung anderer Stoffe, wie Chloral, Aethylenbromid u. s. w., die zwei Kohlenstoffatome enthalten, auf *o*-Amidophenol bezwecken.

Helsingfors, Universitäts-Laboratorium.

317. Mats Weibull: Ueber einen Manganapatit nebst einigen Bemerkungen über die Zusammensetzung des Apatits.

(Eingegangen am 25. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Zusammensetzung des Apatits war kürzlich Gegenstand einer näheren chemischen Untersuchung von Völcker¹⁾. Das Resultat, zu welchem sieben Analysen von canadensischem Fluorapatit und norwegischem Chlorapatit führen, ist ganz unerwartet. Keine von diesen entspricht der alten Formel des Apatits $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{Fl}, \text{Cl})_2$. Sämmtliche Analysen zeigten einen bedeutenden Ueberschuss von Kalk gegenüber dem von der Phosphorsäure als Tricalciumphosphat, sowie an Haloid gebundenen (aus der gefundenen Chlor- und Fluormenge berechnet). Im Uebrigen stand dieser Ueberschuss von Kalk in umgekehrtem Verhältnisse zu der Menge von $\text{Ca}(\text{Fl}, \text{Cl})_2$, so dass die Zusammensetzung der erwähnten Apatite durch $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{Fl}_2, \text{Cl}_2, \text{O})$ auszudrücken war, eine Formel die auch den Vortheil hat, die alte einzuräumen.

Die Wahrscheinlichkeit, dass die letztgenannte Formel den correctesten Ausdruck für die Zusammensetzung des Apatits giebt, wird dadurch vermehrt, dass, wie Völcker zeigt, die meisten Analysen des Apatits mehr oder weniger unvollständig sind und besonders in Richtung der erst angeführten Formel gedeutet werden müssen. Wo die beiden Haloide vorkommen, sind diese gewöhnlich nicht bestimmt, sondern nach Berechnung des der Phosphorsäure entsprechenden Kalkgehaltes — wo Chlor vorkommt, die dagegen entsprechende Calciummenge — ist der Rest des gefundenen Kalkes als Fluorcalcium in die Formel eingeführt.

Genaue und so vollständige Analysen als möglich sind darum für die Entscheidung dieser Frage erforderlich. Aber gleich wichtig ist eine kritische Prüfung gestützt auf optische Untersuchung des analysirten Materiales. Ist nicht dabei völlig reines Material angewendet, so kann die Untersuchung nicht den Anspruch erheben, einen entscheidenden Beweis in irgend einer Richtung zu liefern. Leider erwähnt Völcker nicht, dass eine solche Prüfung stattgefunden hat.

Ein paar Dümschliffe, die ich von dem Aussehen nach völlig homogenem Apatit aus Canada dargestellt habe, zeigten einen ungewöhnlich hohen Gehalt von Einschlüssen verschiedener Art, weit grösser als man den Analysen Völcker's nach erwarten kann, ob schon diese zeigen, dass unreines Material angewendet war. Ein anderer Umstand, welcher im erwähnten Falle gewiss von noch grösserer Bedeutung ist, besteht darin, dass der Apatit und besonders

¹⁾ Diese Berichte XVI. 2460.

Chlorapatit am schnellsten von dem überall gegenwärtigen Wasser angegriffen wird. Was sich dabei ereignet, finden wir leicht bei Vergleich mit dem umgewandelten Apatit, dem Osteolit. Die Hauptverschiedenheit ist ein nicht unansehnlicher Wasser- und Kohlensäuregehalt sammt dem mehr oder weniger vollständigen Verlust der Haloide. Sämmtliche norwegischen Apatite, die ich gelegentlich gesehen habe, zeigen eine charakteristische Verschiedenheit mit den canadensischen. Jene sind matter an Glanz und scheinen in der Regel mehr undurchsichtig zu sein. Die mikroskopische Untersuchung eines solchen Apatits aus Kragero zeigt freilich, dass dies Material frei von fremden Einschlüssen war, dagegen ist die Grundsubstanz durch und durch trüb und scheint geätzt zu sein. Es ist sehr wahrscheinlich, dass man die Ursache hiervon in einer beginnenden Metamorphose der Apatitsubstanz zu suchen hat. Dass innerhalb des Apatitmoleküls, $\text{Ca}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{O}_3 \end{array} \right\rangle (\text{PO})_3$, der Complex CaCl am leichtesten angegriffen wird, ist wohl mehr als wahrscheinlich, und das Resultat dabei ist der Verlust von Chlor, wofür ein anderes Radical (Kohlensäure, Kieselsäure oder Hydroxyl) eintritt. Vermöge dieser, freilich bei weitem nicht entscheidenden Beobachtungen halte ich die von Völeker aufgestellte Apatitformel für unwahrscheinlich. Ist die alte Formel zu eng, um Ausdruck für die Zusammensetzung aller reinen Apatite zu geben, so ist gewiss, wie Groth¹⁾ kürzlich bemerkte, $\text{Ca}_5 \left\langle \begin{array}{l} (\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}) \\ \text{O}_3 (\text{PO})_3 \end{array} \right\rangle$ mehr correct. Unter diesen Umständen ist, glaube ich, eine Analyse von Manganapatit aus Westana in Schonen erwähnenswerth, welche mit unter dem Mikroskop geprüfem Materiale ausgeführt wurde. Natürlich kann diese durchaus nicht entscheiden, ob die Formel Völeker's richtig ist oder nicht, sie will nur einen Beitrag zur Lösung der Frage liefern.

Der Apatit kommt an diesem Fundort zum Theil in derben rothbraunen Massen, theils spärlich in Krystallen oder Körnern, in Pyrophyllit eingewachsen vor. Diese waren das Material für meine Untersuchung. Wohl ausgebildete Krystallflächen kommen selten vor, und ich beobachtete nur das Prisma oder bei ein Paar Individuen die Basis nebst dem Prisma. Die Farbe der Krystalle ist blassgrün, mehr oder weniger durchscheinend. Schnitte des gleichen Materials, das für Analysen zu benutzen war, zeigte sich völlig frei von Einschlüssen, nur in einigen Krystallen habe ich einen oder den anderen Eisenglanzkrystall wahrgenommen. Die Substanz ist sehr frisch, und nur an dem Rande des Krystalles oder nach den Spaltflächen hin zeigt sich

¹⁾ Ref. von Völeker's Aufs. in Zeitschr. f. Kryst. XI, 107.

eine beginnende Trübung. Das spezifische Gewicht bei + 17° C. war 3.225. Das Fluor ist nach der Methode von Fresenius als Fluorkiesel bestimmt. Alkalien finden sich nicht darin. Auch der Verlust durch Glühen ist nicht merkbar.

In A sind die analytischen Daten, als unmittelbar durch die Analysen gegeben, angeführt, in B ist die Menge von Kalk, die dem Fluor entspricht, von der Totalmenge abgezogen und als Calcium aufgeführt, in C ist das Verhältniss der Atome berechnet.

	A.	B.	C.
CaO	50.12	44.65	7.97
MnO	5.95	5.95	0.84
P ₂ O ₅	42.04	42.04	2.97
Fl	3.64—3.84	3.74	1.97
Cl	Spur	Spur	—
Ca	—	3.91	0.98
		100.29	

Die Analyse entspricht also genau der Formel $\text{Ca}_3(\text{Mn})\text{F}_{10}(\text{PO})_3$, wo das Verhältniss zwischen Ca und Mn 19 : 2 ist. Eine gleiche Formel fordert nämlich:

CaO	44.67
MnO	5.86
P ₂ O ₅	41.74
Fl	3.82
Ca	3.92
	100.01

Der fragliche Apatit ist wegen seines Mangangehaltes von gewissem Interesse, da dergleichen sogenannte Manganapatite sehr selten sind. Penfield erwähnt einen solchen aus Branchville, Connecticut mit 10.59 pCt. Manganoxydul, und neulich hat Hilger einen anderen aus Zwiesel mit 3.04 pCt. analysirt¹⁾.

Lund. Universitätslaboratorium

¹⁾ Neues Jahrb. für Min. 1885, 172.

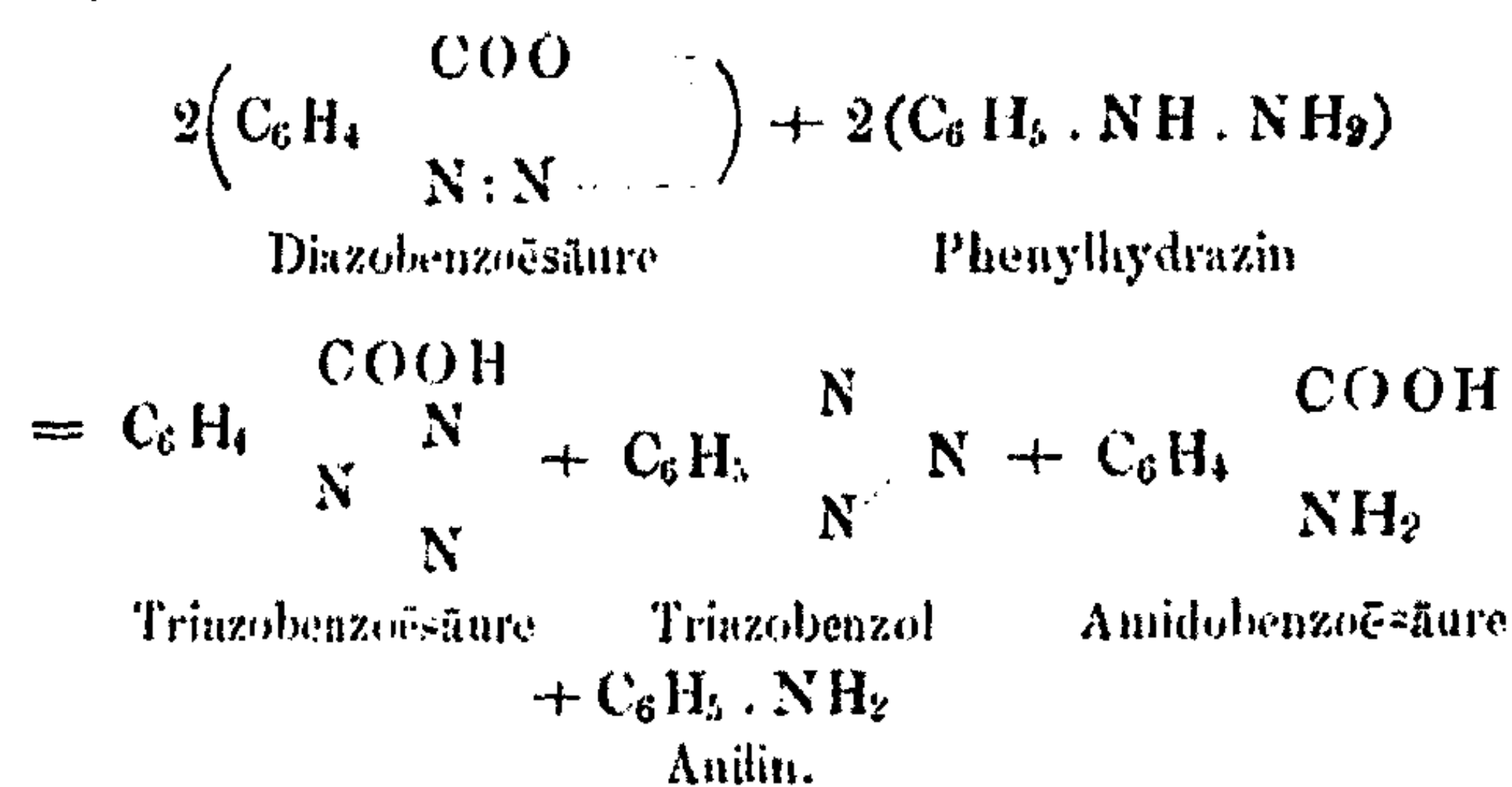
318. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

(XIII. Mittheilung.)

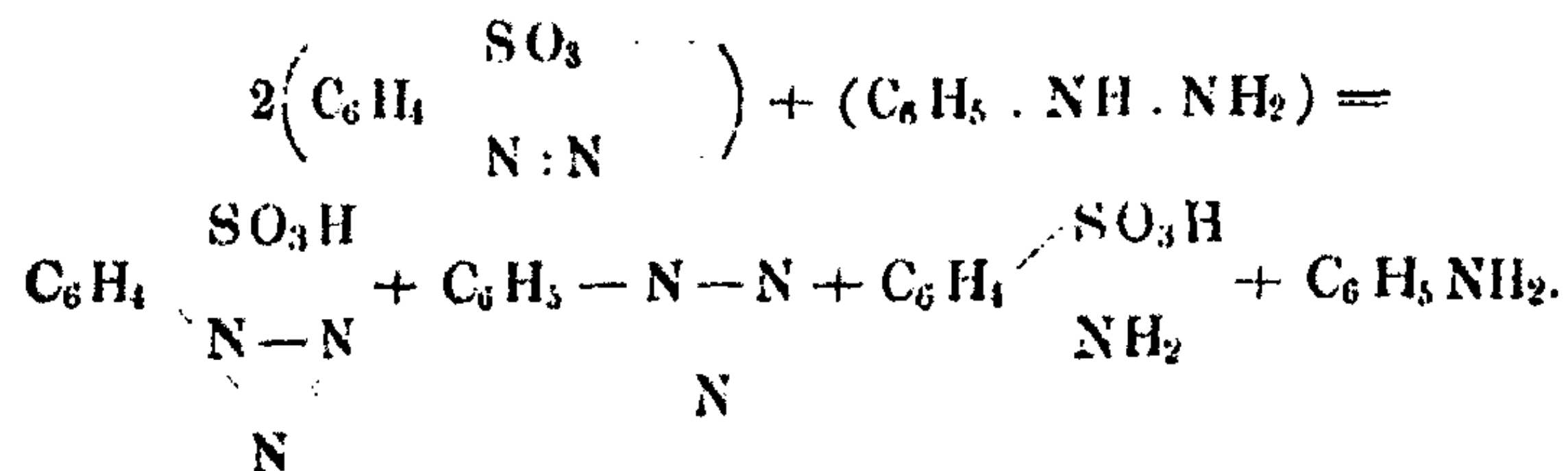
(Eingegangen am 13. Mai.)

Ueber Triazobenzolsulfosäure (Diazobenzolimid-sulfosäure) und andere ähnliche Säuren.

Die Darstellung dieser Säure, in deren Besitz ich aus mehrfachen hier nicht näher zu erwähnenden Gründen zu kommen wünschte, habe ich nur nach einer einzigen Methode bewerkstelligen können. Es gründet sich dieselbe auf eine von mir bereits vor 10 Jahren gemachte Beobachtung¹⁾ über die eigenthümliche Wechselwirkung, die zwischen Diazoverbindungen und Hydrazinen stattfindet, und welche sich beispielsweise wie folgt vollzieht:



Ersetzt man in dieser Reaction die Diazobenzoësäure durch Paradiazobenzolsulfosäure von R. Schmitt, so wird in der That, wie zu erwarten stand, anstatt der Triazobenzoësäure, Paratriazobenzolsulfosäure gebildet, neben Triazobenzol, Sulfanilsäure und Anilin, nach folgender Gleichung: ²⁾



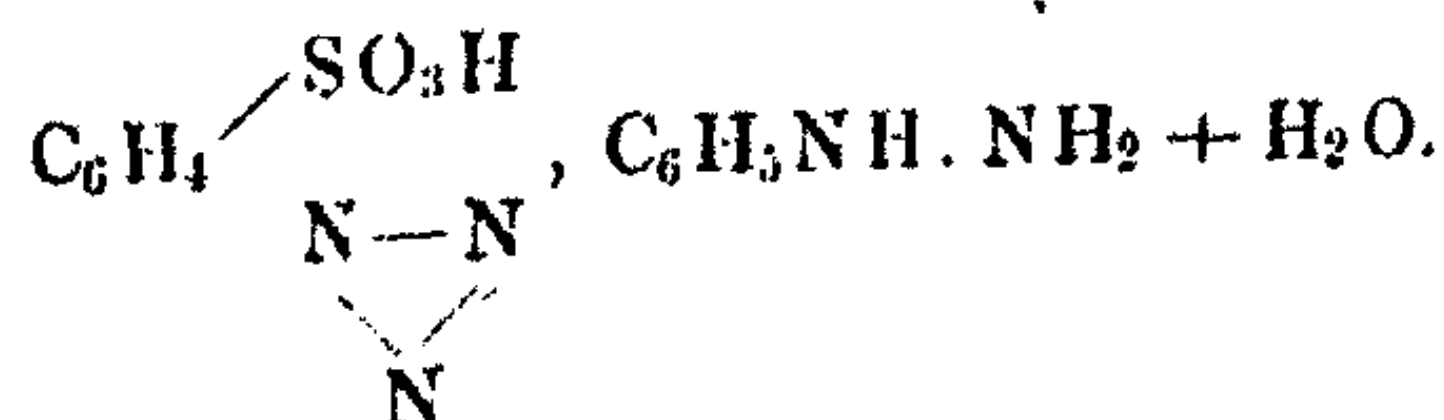
¹⁾ Diese Berichte IX, 1659.

²⁾ Wie nach meinen früheren Untersuchungen ebenfalls zu vermuthen war, entsteht die Para-Triazobenzolsulfosäure auch, und zwar unter Bildung genau derselben Nebenproducte, wenn man ein Diazobenzolsalz auf die Hydra-

Soweit meine Versuche reichen, zeigen dieselben, dass sich auf diese Weise auch alle anderen Diazosulfosäuren in betreffende Triazosulfosäuren überführen lassen. Es hat sich als praktisch erwiesen, bei ihrer Darstellung stets etwa die Hälfte mehr Phenylhydrazin anzuwenden, als der Theorie gemäss erforderlich ist, indem man sie dann in Form ihrer Hydrazinsalze erhält, die in Wasser nur schwer löslich sind und deshalb sofort im festen Zustande abgesondert werden.

I. Verbindungen der Para-Triazobenzolsulfosäure.

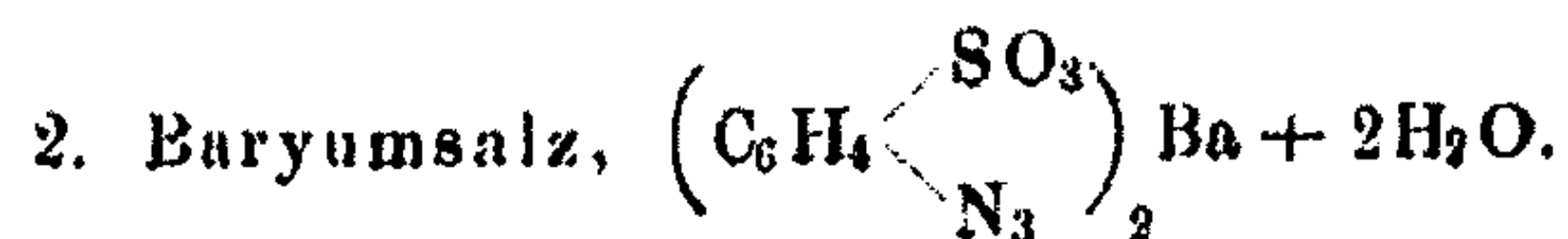
1. Hydrazinverbindung,



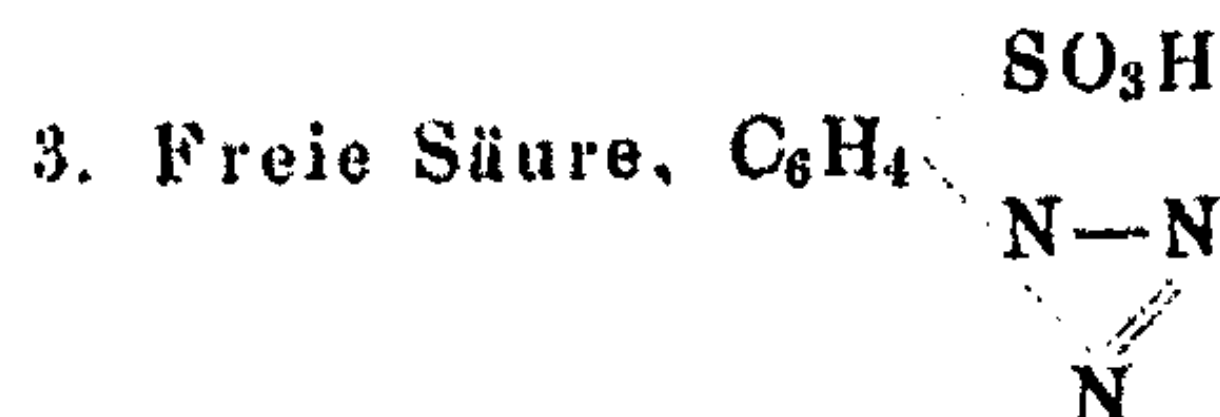
Man bereitet dieselbe sehr leicht, indem man eine wässrige Lösung von 1 Theil Phenylhydrazin mit einer ungefähr gleichen Menge mit Wasser zu einem feinen Brei zerriebener Para-Diazobenzolsulfosäure vermischt, die Mischung, die sofort einen starken Geruch nach Triazobenzol annimmt, dann mehrere Stunden sich selbst überlässt, hierauf die entstandene Krystallmasse von der Mutterlauge¹⁾ befreit und sie darauf nach dem Pressen zwischen Fliesspapier einigemal aus heissem Wasser, mit Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. So erhalten bildet das paratriazobenzolsulfosaure Phenylhydrazin gelblich weisse, lange, schmale, glänzende Blättchen, die sowohl in Wasser als auch in Alkohol in der Wärme ziemlich leicht löslich sind, schwerer dagegen in diesen Flüssigkeiten in der Kälte und gar nicht in Aether und Chloroform. Es hat einen ekelerregenden bitteren Geschmack. Beim Erhitzen in einer Probiröhre zersetzt es sich unter Verpuffung, gleichzeitiger Bildung eines gelben Rauches und einer geringen Menge einer öligen Substanz und mit Hinterlassung von viel Kohle. Selbst kochende Salzsäure zeigt keine Einwirkung darauf, wogegen es durch Alkalien sehr leicht in Phenylhydrazin und Para-Triazobenzolsulfosäure gespalten wird. Sein Krystallwasser verliert es schon bei einer Temperatur von 100°.

zinsulfosäure von Strocker und Römer einwirken lässt, jedoch ist diese Bereitungsweise weniger vortheilhaft. Durch salpetrige Säure wird diese Hydrazinsäure eigenthümlicherweise in eine Diazoverbindung verwandelt, die wohl ohne Zweifel Para-Diazobenzolsulfosäure ist.

¹⁾ In dieser Mutterlauge befinden sich das gleichzeitig gebildete Anilin und die Sulfanilsäure in Auflösung, welche beiden Körper leicht nach bekannten Methoden von einander getrennt werden konnten.



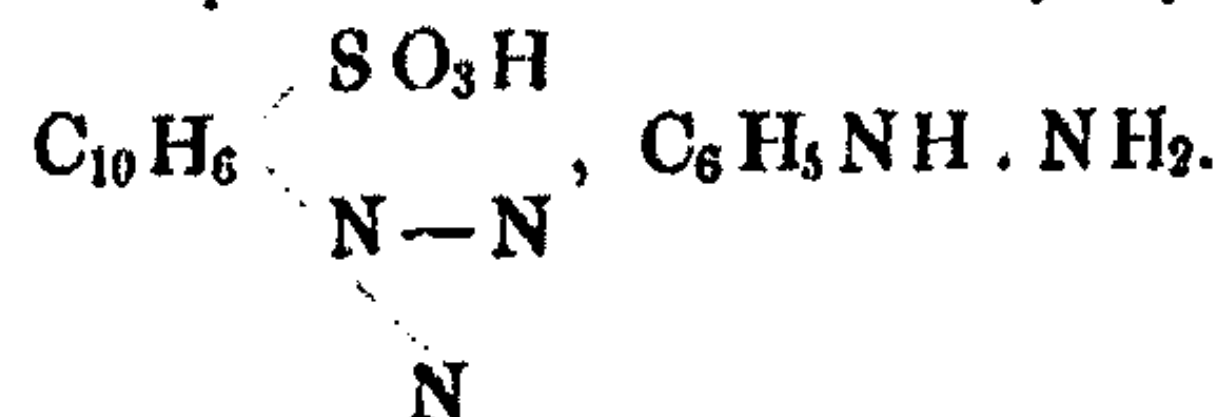
Dasselbe kann sowohl durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer concentrirten heissen, wässrigen Lösung der Phenylhydrazinverbindung, als auch durch Kochen der letzteren mit kohlensaurem Baryum erhalten werden. Aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt, bildet es fast ganz weisse sechsseitige Blättchen.



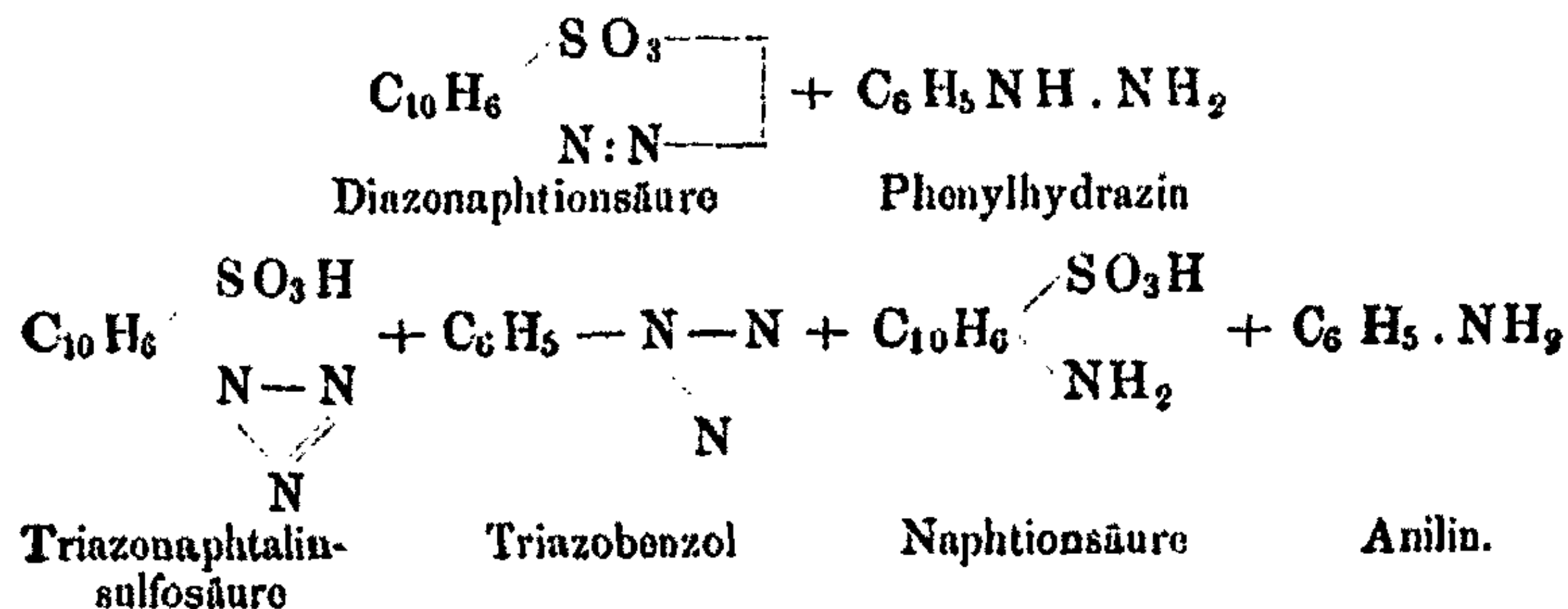
Ihre Darstellung geschieht aus dem zuvor beschriebenen Baryumsalz, indem man dieses in wässriger Lösung mit einer genau hinreichenden Menge Schwefelsäure zersetzt und hernach die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit über Schwefelsäure eindampfen lässt. Sie bildet weisse, an der Luft zerfliessliche und auch in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln, die einen anfangs sauren, hintennach aber bitteren und zusammenziehenden Geschmack haben und beim Erhitzen für sich mit Hinterlassung von viel poröser Kohle verpuffen. Durch starke Mineralsäuren wird sie in der Wärme unter Gasentwicklung und Braunfärbung zersetzt.

II. Triazonaphthalinsulfosäure-Verbindungen.

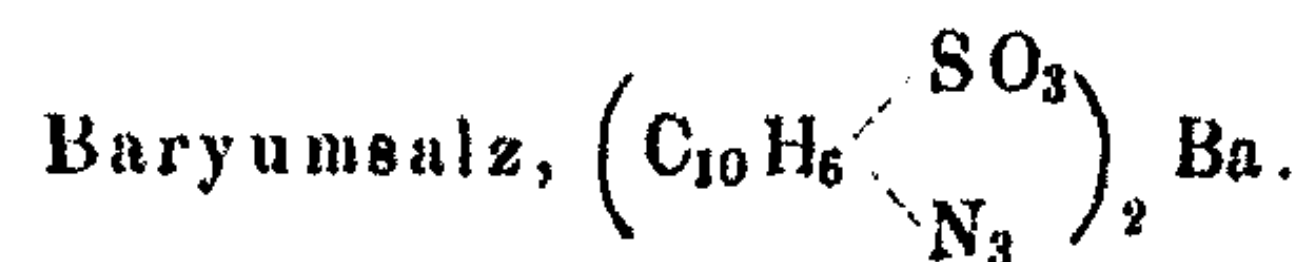
1. Triazonaphthalinsaures Phenylhydrazin,



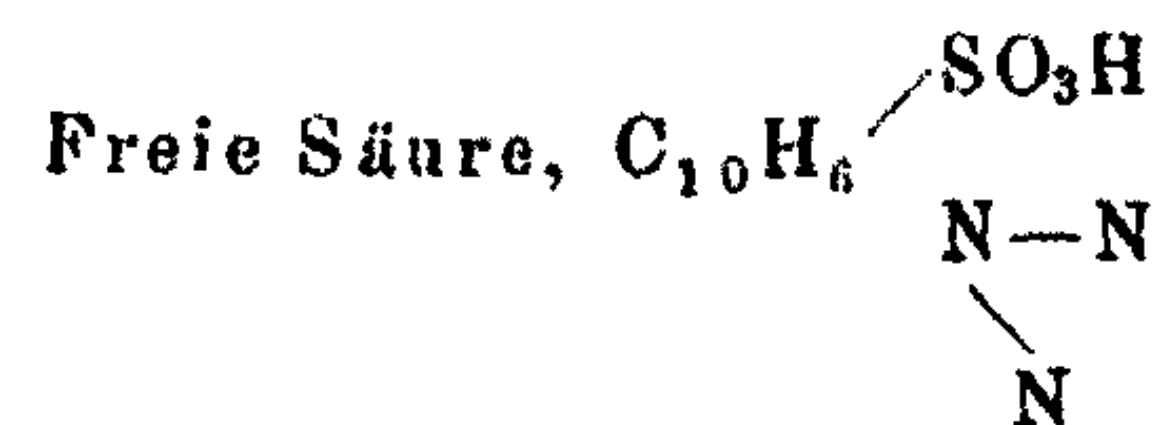
Es entsteht genau auf dieselbe Weise und unter ganz ähnlichen Erscheinungen wie das Triazobenzolsulfosaure Phenylhydrazin, wenn man Diazonaphthionsäure mit einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazin zusammenbringt, nach folgender Gleichung:



Auch in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigt dasselbe eine grosse Uebereinstimmung mit der entsprechenden Triazobenzolverbindung. Aus heissem Wasser, in welchem es wie diese ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es in langen, schmalen Blättchen, die in der Regel etwas grau oder gelblich gefärbt sind. Von Alkohol wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen aber von Aether und Chloroform ebenfalls fast gar nicht. Beim Erhitzen für sich verpufft es, jedoch nur wenig lebhaft.



Vermischt man eine kochende wässrige, ziemlich verdünnte Lösung der Hydrazinverbindung mit Chlorbaryum, so scheidet sich dieses Salz, da es selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist, sofort in weissen, silberglänzenden Blättchen aus. Es krystallisirt ohne Wasser.



Sie wird aus ihrem Baryumsalze genau in derselben Weise, wie bei der Para-Triazobenzolsulfosäure angegeben wurde, in Freiheit gesetzt. Sie krystallisirt, wenn vollkommen rein, in ganz weissen Nadeln, die ebenfalls in Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich, jedoch an der Luft nicht zerfliesslich sind und einen anfangs sauren und zusammenziehenden, hintennach aber bitteren Geschmack haben. Wie auch die Para-Triazobenzolsulfosäure ist sie eine sehr starke Säure, was sich z. B. daraus ergibt, dass beide aus Chlorbaryum die Salzsäure auszutreiben vermögen.

319. W. Autenrieth: Zur Kenntniss der substituirten Croton-säuren.

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Die von Geuther¹⁾ aus Acetessigester und Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorcrotonsäuren, die sich hauptsächlich durch ihre physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden, waren in letzter Zeit mehrfach Gegenstand der Untersuchung.

¹⁾ Jahresber. Chem. 1869, 545 und 1871, 575.

Friedrich ¹⁾, der das chemische Verhalten dieser beiden Säuren eingehend prüfte, gelangte dabei zu dem Resultate, dass die ursprünglich für chemisch Isomere gehaltenen und als β -Chlorcrotonsäure, beziehungsweise β -Chlorisocrotonsäure bezeichneten Säuren, chemisch identisch und als physikalische Isomere aufzufassen seien, dass also ein Isomerie-Verhältniss vorliege, das durch die Formeln keinen Ausdruck findet. Dieses neuerdings von Brown und Michael ²⁾ als Allo-Isomerie bezeichnete Verhältniss findet sich nicht nur bei den Crotonsäuren, sondern auch in andern, besonders ungesättigten Verbindungen z. B. in der Fumar- und Maleinsäuren und den α - und β -Bromzimmtensäuren, bei welchen nach der Ansicht von Erlenmeyer ³⁾ der Grund der Isomerie auf einer Polymerisations-Erscheinung beruht. Aehnliche Verhältnisse könnten nun auch bei den beiden Chlorcrotonsäuren Geuther's vorliegen.

Nach den Arbeiten Friedrich's kommt als einzig möglicher Ausdruck die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ beiden β -Chlorcrotonsäuren zu. Beide Säuren geben, wie Friedrich berichtet, mit Natriumäthylat nur ein Substitutionsproduct, eine Aethoxylsäure, ferner mit verdünnter Kalilauge dieselbe Tetrolsäure und mit concentrirter, wässriger Kalilauge zerfallen beide in Aceton und Kohlensäure.

Geuther hatte schon früher beobachtet, dass die eine der Chlorcrotonsäuren (nämlich die vom Schmelzp. 94°) durch längeres Erhitzen in die andere übergehe, dass also die halogensubstituirten Säuren eine leichte Verschiebbarkeit der Atome zeigen.

Es konnte somit scheinen, als ob bei den Substitutionsproducten der Geuther'schen Chlorcrotonsäuren Isomerie nicht bestände. Es gelingt indessen leicht, wie ich gefunden habe, das Chlor der isomeren Chlorcrotonsäuren durch Mercaptanreste zu ersetzen, wobei man zu Körpern gelangt, welche sich scharf von einander unterscheiden lassen. Da es wahrscheinlich ist, dass auch aus andern sogenannten physikalisch isomeren Halogenderivaten die Substitution des Halogens durch Mercaptanreste zu wohl definirten Unterscheidungen derartigen Isomerien führen wird, möchte ich über einige meiner Resultate im Folgenden kurz berichten.

Wie Baumann und Escales ⁴⁾ kürzlich gezeigt haben, entsteht aus dem Dithiophenylbuttersäureester eine Thiophenylcrotonsäure nach einer ähnlichen Reaction wie die Bildung der beiden β -Chlorcrotonsäuren aus dem Acetessigester. Dieselbe bei 176° bis 177° schmelzende Säure konnte aus der bei 59° schmelzenden Chlorcrotonsäure durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 363.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1384.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1936.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 1791.

Einwirkung von Natriumphenylmercaptid gewonnen werden. Ich bekam nun aus der bei 94° schmelzenden Chlorcrotonsäure eine isomere Thiophenylcrotonsäure, die den Schmelzpunkt 158° zeigte und dabei unter Kohlensäureentwicklung zerfällt, während die erstgenannte Säure bis 176° ohne Zersetzung zu erhitzen werden kann. Diese zweite Thiophenylcrotonsäure erhält man aus alkoholischer Lösung in schön ausgebildeten Krystallen, deren Form eine andere ist, als die der isomeren Säure vom Schmelzpunkt 176° . — Auch in den Löslichkeitsverhältnissen der beiden Säuren ist ein beträchtlicher Unterschied bemerkbar; während sich die bei 176° schmelzende Säure im Verhältnisse 1:50 in kaltem Alkohol löst, geht bei der isomeren Säure 1 Theil schon in 12 Theilen Alkohol in Lösung. Weiteren Unterschied zeigen die Baryumsalze: Das Salz aus der Säure vom Schmelzpunkt 176° krystallisirt nach den Angaben von Baumann und Escalles mit 2 Molekülen Wasser, während die von mir isolirte Säure ein Baryum Salz mit nur 1 Molekül Wasser lieferte. Wichtig ist ferner, dass aus beiden Baryumsalzen durch Salzsäure wieder die ursprüngliche Säure ausgeschieden wird, dass somit keine Umwandlung der einen Säure in die andere stattfindet.

Es ist somit kein Zweifel darüber möglich, dass hier zwei verschiedene, gut von einander unterscheidbare Säuren vorliegen.

Ob bei der Abspaltung von Kohlensäure aus beiden Säuren physikalisch isomere Thiophenylpropylene gebildet werden, oder ob hier ein und dasselbe Product aus beiden Säuren gewonnen wird, werden weitere Versuche entscheiden.

Den beiden Thiophenylcrotonsäuren entsprechen zwei Thioäthylcrotonsäuren, von welchen die eine bei 91° bis 92° schmilzt, aus der bei 59° schmelzenden Chlorcrotonsäure erhalten, während die andere isomere den Schmelzpunkt 113° — 115° zeigt. Die Verschiedenheiten dieser beiden Säuren treten indessen in ihrem übrigen Verhalten nicht so deutlich zu Tage, wie die der Thiophenylcrotonsäuren.

Die Thioäthylcrotonsäuren sind gleichfalls schön krystallisirende Körper; die Baryumsalze verhalten sich ähnlich; aus denselben wird auch durch Salzsäure wieder die unveränderte ursprüngliche Säure gefällt. Die Thioäthylcrotonsäuren sind leichter zersetzlich, als die früher erwähnten Säuren, wobei Mercaptan abgespalten wird.

Sie sind ausgezeichnet durch eine eigenthümliche Condensation welche sie bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid erfahren, über welche ich später mit der eingehenden Beschreibung der neuen Crotonsäurederivate berichten werde.

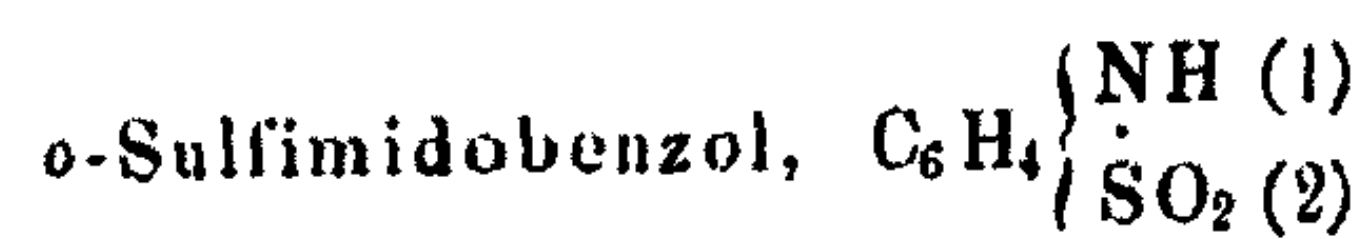
Freiburg i. B., Laboratorium des Professor Baumann.

320. P. T. Cleve: Ueber Sulfimidverbindungen.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Unter Sulfimidverbindungen verstehe ich eine Reihe organischer Verbindungen, welche das zweiwerthige Radical $\text{—NH—SO}_2\text{—}$ enthalten. Sie entstehen durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Chloride der Nitrosulfonsäuren, und zwar welche Stellung auch die $\text{NO}_2\text{—}$ oder $\text{SO}_2\text{Cl—}$ Gruppen einander gegenüber einnehmen. Die Sulfimidverbindungen sind im Allgemeinen indifferent, und gegen Alkalien und Säuren sehr beständige Verbindungen. Sie sind grösstentheils feste, krystallisirbare Körper. Das Para-sulfimidobenzol scheint jedoch flüssig zu sein.

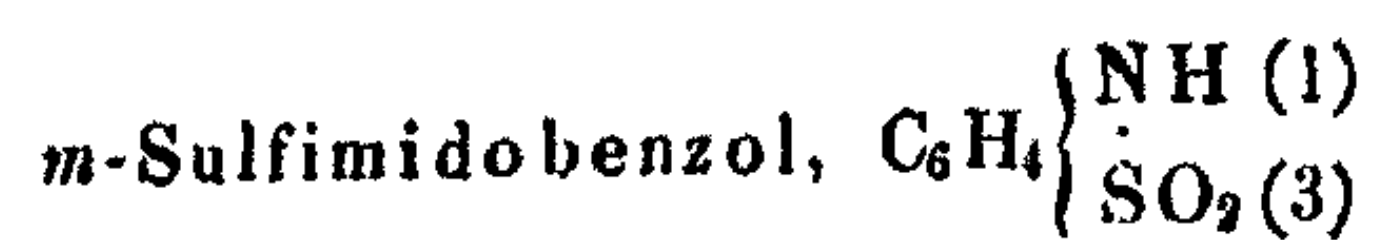
Von Sulfimidverbindungen habe ich die folgenden dargestellt und analysirt:



Eine Lösung von *o*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid in Benzol wurde mit durch Eisessig verdünnter Jodwasserstoffsäure gemengt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Reaction unter Erwärmung ein, und man erhält bald eine krystallinische Masse, die man durch Waschen mit Alkohol von Jod befreit und aus kochendem Eisessig krystallisirt. Beim Erkalten setzen sich feine, gelbe Nadeln ab, die in Eisessig und in Alkohol sehr schwer löslich sind. Die Verbindung schmilzt bei 193° .

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	46.88	46.45 pCt.
H	3.05	3.23 „
N	9.00	9.02 „
S	20.66	20.65 „
O	(20.41)	20.65 „
	100.00	100.00 pCt.



Diese Verbindung bildet sich beim Vermischen einer Lösung von *m*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure. Die Verbindung löst sich sehr leicht in kochendem Alkohol und setzt sich beim Erkalten einer nicht zu gesättigten Lösung in gelben spiessigen Nadeln ab. Schmelzpunkt 83° .

Analyse:		
	Gefunden	Berechnet
C	47.20	46.45 pCt.
H	3.33	3.23 "
N	9.28	9.02 "
S	20.14	20.65 "
O	20.05	20.65 "
	100.00	100.00 pCt.

p-Sulfimidobenzol

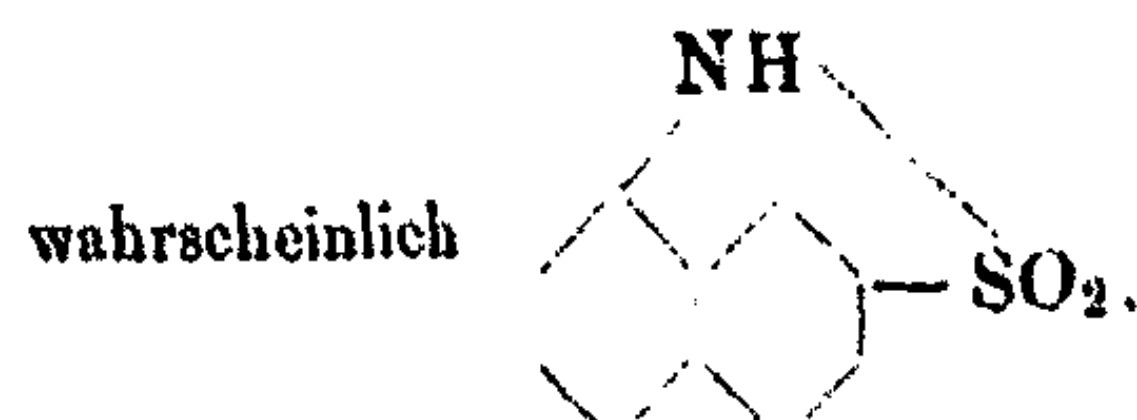
wurde durch Vermischen einer ätherischen Lösung von *p*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid mit Jodwasserstoffsäure dargestellt. Ich erhielt so einen ölförmigen, in Eisessig sehr leicht löslichen Körper, welche ich nicht in festem krystallisirten Zustand erhalten konnte und nicht analysirt habe.

Die drei Nitrobenzolsulfonsäuren wurden nach den Angaben von Limpricht¹⁾ dargestellt und gereinigt.



Beim Vermischen einer warmen Lösung von α -Nitronaphtalin-sulfonsäurechlorid²⁾ in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure erhält man bald ein sehr schwer lösliches, krystallinisches Pulver, welches nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig gelbe, kleine Kryställchen vom Schmelzpunkt 167° bildet. Diese Verbindung kann man stundenlang mit Natronlauge kochen. Die Natronlauge färbt sich braun, aber löst nur wenig.

Analyse:		
	Gefunden	Berechnet
C	58.63	58.54 pCt.
H	3.29	3.41 "
N	6.74	6.83 "
S	15.45	15.61 "
O	(15.89)	15.61 "
	100.00	100.00 pCt.

 β -Sulfimidonaphtalin,

Diese Verbindung wurde, wie die vorige, aus β -Nitronaphtalin-sulfonsäurechlorid³⁾ dargestellt. Sie bildet feine, gelbe Nadeln, welche

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 60. ²⁾ Bull. Soc. Chim. XXIV, p. 510. 1875.

³⁾ Bull. Soc. Chim. XXVI, p. 446. 1876.

in Eisessig und Alkohol sehr schwer löslich sind. Schmelzpunkt 180° (pulverförmige Substanz).

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	58.64	58.54 pCt.
H	3.37	3.31 »
N	6.93	6.83 »
S	15.79	15.61 »
O	(15.27)	15.61 »
	100.00	100.00 pCt.



Auch diese Verbindung wurde durch Reduction einer Lösung von γ -Nitronaphthalinsulfonsäurechlorid¹⁾ in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Sie bildet glänzende, feine, citronengelbe Nadeln, welche in Eisessig und Alkohol sehr schwer löslich sind. Schmelzpunkt 124° (pulverförmige Substanz).

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	59.00	58.54 pCt.
H	3.40	3.41 »
N	6.96	6.83 »
S	15.70	15.61 »
O	(14.94)	15.61 »
	100.00	100.00 pCt.



Dasselbe wurde, wie die vorigen Verbindungen, aus δ -Nitronaphthalinsulfonsäurechlorid²⁾ erhalten. Es gleicht den beiden vorigen Verbindungen, schmilzt aber bei 173° (pulverförmig).

Die Verbindung löst sich in kochendem Acetanhydrid und kristallisiert daraus unverändert beim Erkalten.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2180.

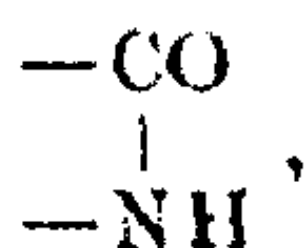
²⁾ Bull. Soc. Chim. XXIX, p. 414. 1878 (durch Druckfehler als δ bezeichnet).

Analyse:

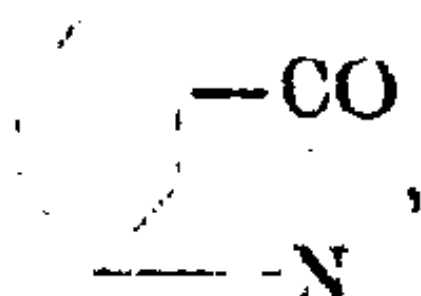
	Gefunden	Berechnet
C	58.99	58.54 pCt.
H	3.12	3.41 »
N	6.77	6.83 »
S	15.90	15.61 »
O	(14.92)	15.61 »
	100.00	100.00 pCt.

Diese Sulfimidverbindungen sind nicht ohne Zersetzung flüchtig und geben keine Salze mit Säuren oder Basen, weshalb auch die Molekulargewichte, streng genommen, nicht festgestellt sind. Man muss jedoch als das Natürlichste annehmen, dass sie die zweiwerthige Atomgruppierung $-\text{SO}_2-\text{NH}-$, wie die Lactame $-\text{CO}-\text{NH}-$ und die Lactone $-\text{CO}-\text{O}-$ enthalten. Wollte man die Formeln verdoppeln, so würde dies zu ganz ungewöhnlichen, atomenreichen, geschlossenen Ketten führen.

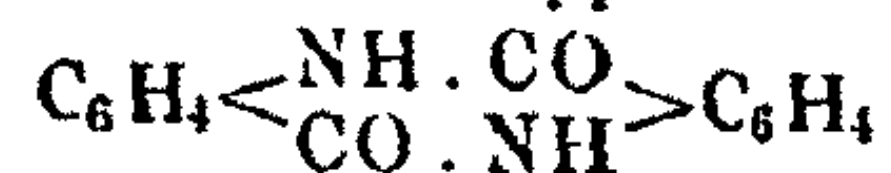
Unter den Lactamen sind zwei Verbindungen bekannt, welche als Analoga zu dem Ortho- und Metasulfimidobenzol angesehen werden können, nämlich das von Friedländer und Henriques¹⁾ beschriebene Anthranil,



und das von Piutti²⁾ erhaltene Amidobenzoïd,



welches Piutti jedoch mit der verdoppelten Formel



belegt, einer Formel, die 8 Kohlenstoffatome und 2 Stickstoffatome in geschlossener Bindung voraussetzt.

Das Anthranil hat schwach saure Eigenschaften und geht durch Einwirkung von Natronlauge in Anthranilsäure über. Die Sulfimidverbindungen sind dagegen indifferent und gegen Alkalien sehr beständig.

Die Bildung innerer Anhydride setzt in der Regel, wie bekannt, voraus, dass die reagirenden Seitenketten sich in Orthostellung befinden. Die Sulfimidverbindungen entstehen dagegen leicht, welche Stel-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2105.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1321.

lung auch die Seitenketten SO_2Cl und NO_2 einnehmen. Es entstehen somit geschlossene Ketten mit einer ungewöhnlich grossen Anzahl von Atomen. Man muss z. B. im $\alpha_1 = \alpha_2$ -Sulfimidonaphthalin eine Kette von 6 Kohlenstoff-, 1 Schwefel- und 1 Stickstoffatom annehmen.

Dieses ungewöhnliche Verhalten findet sich indessen auch bei den Diazosulfonsäuren, welche immer entstehen, in welcher Stellung auch sich die Gruppen SO_2O und N_2 befinden mögen.

Es scheint somit, als ob die Gegenwart des Schwefels die Bildung von atomreicheren, geschlossenen Ketten, als Kohlenstoff allein oder Kohlenstoff und Stickstoff sie gestatten, veranlassen kann.

Upsala. Universitätslaboratorium.

321. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der Induline und Azophenine.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte erschienene interessante Abhandlung der HHrn. Otto Fischer und Eduard Hepp veranlasst mich, in aller Kürze die Resultate einer Reihe von Versuchen mitzutheilen, welche sich in meiner Habilitationsschrift (1885) beschrieben finden und deren ausführliche Publication an anderer Stelle beabsichtigt ist.

Das Azophenin ist zuerst von Kimmich¹⁾ erhalten worden. Da aber Kimmich sein Product nicht genügend reinigte, so ergaben seine Analysen unrichtige Zahlen und die Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}$. Unabhängig davon erhielt ich²⁾ (1877) einen Körper $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5$ bei der Zersetzung des Diphenylnitrosamins durch Anilin. Später (1883) habe ich, in Gemeinschaft mit A. Thomas³⁾ die Identität beider Producte und die Zusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5$ auch für das aus Nitrosophenol mittelst Anilin erhaltene Präparat nachgewiesen und den Namen Azophenin auch für das von mir erhaltene Product adoptirt.

Das Azophenin ist ein regelmässiges Zwischenproduct der Indulinbildung und lässt sich stets in unfertigen Indulinschmelzen nachweisen und aus denselben durch seine grosse Schwerlöslichkeit isoliren. In der That besteht die beste Darstellungsmethode des Azophenins darin,

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1028.

²⁾ Diese Berichte X, 1311.

³⁾ Journal of the Chem. Society 1883, S. 114.

eine normale Indulinschmelze (2 Theile Amidoazobenzol, 1 Theil salzsaures Anilin, 4 Theile Anilin) anstatt auf 125—130° (Temperatur der Indulinbildung) auf 80—90° während 24 Stunden zu erhitzen. Das Gemisch färbt sich sehr dunkel und erstarrt schliesslich zum Brei von Azopheninkristallen, welche durch Waschen mit Alcohol und Krystallisation aus Anilin oder Nitrobenzol rein erhalten werden.

Als Nebenproducte des Azophenins treten regelmässig Salmiak und salzsaures Paraphenylendiamin auf, ein Beweis, dass eine Phenylirung und eine Reduction von Amidoazobenzol während des Erhitzens der Schmelze stattgefunden haben. Erhitzt man die azopheninhalte Schmelze noch weitere 12—20 Stunden auf 125—130°, so verschwindet das Azophenin und das Resultat ist eine regelrechte Indulinschmelze, in welcher ausser dem typischen Indulin $C_{18}H_{15}N_3$, auch noch die beiden höheren Induline $C_{30}H_{23}N_5$ und dessen Phenylderivat $C_{36}H_{27}N_5$ vorkommen. ¹⁾

Dass bei dieser Bildungsweise das Azophenin kein Umwandlungsproduct des Amidoazobenzols, sondern ein solches des Anilins ist, ergibt sich aus der Thatsache, dass man das Amidoazobenzol durch andere passende Substanzen ersetzen kann, ohne die Azopheninbildung zu stören. So liefert z. B. eine aus Chrysoidin und Anilin bestehende Schmelze beim Erhitzen auf dem Wasserbade grosse Mengen von Azophenin. Und ebenso liefert eine aus Phenylamidoazobenzol, salzsaurem Anilin und Anilin bestehende Schmelze bei 80—90° Azophenin, bei 125—130° aber Indulin.

Das Azophenin ist also einfach ein Entwasserstoffungsproduct des Anilins. Diese Ansicht gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit durch die nachfolgenden Beobachtungen.

Nitrosodimethylanilin (freie Base) wurde mit überschüssigem Anilin in Eisessig gelöst und langsam erwärmt. Bei etwa 80° beginnt eine Reaction, welche sich ohne Wärmezufuhr vollendet, wobei der Kolbeninhalt zu einem Brei von Azopheninkristallen erstarrt. In der von diesen abgesaugten Mutterlauge befindet sich Dimethylparaphenylendiamin.

Ganz genau ebenso verläuft der Versuch, wenn man das Nitrosodimethylanilin durch Nitrosodiaethylanilin ersetzt. Auch hier entsteht das typische Azophenin mit all seinen charakteristischen Eigenschaften.

Ersetzt man aber in diesen beiden Versuchen das Anilin durch Paratoluidin, so erhält man bei sonst genau gleichem Verlauf des Processes statt des Azophenins das von Nölting und mir ²⁾ beschriebene Azoparatolin.

¹⁾ E. Thomas und Otto N. Witt, Journ. of the Chem. Soc. 1883, S. 117.

²⁾ Nölting und Witt, diese Berichte XVII, S. 82.

Die Oxydation primärer aromatischer Basen durch Nitrosokörper in essigsaurer Lösung giebt ein bequemes Mittel zur Bereitung der Azopheninbasen an die Hand. In der That habe ich bereits mehrere derartige Körper bereitet, welche später beschrieben werden sollen.

Was nun das Azophenin selbst anbelangt, so ist mir die Constitution desselben trotz einer grossen Reihe zu ihrer Aufklärung angestellten Versuche noch immer räthselhaft. Dasselbe ist eine Base, denn es giebt mit Leichtigkeit unbeständige Salze von violetter Farbe. Es scheint aber keine vertretbaren Wasserstoffatome mehr zu besitzen, denn es lässt sich nicht acetyliren.

Concentrirte Schwefelsäure liefert bei 100° eine Sulfonsäure in violeten Nadeln, welche mit Basen braune, krystallisirbare, lösliche Salze bildet.

Die merkwürdigste Umsetzung erleidet das Azophenin, wenn man es während 2—3 Stunden auf 360° erhitzt. Es wird dabei vollständig zersetzt in

1. Anilin.

2. Fluorindin, einen prachtvoll blauen, krystallisirbaren Farbstoff, dessen Lösungen wundervolle rothe Fluorescenz und ein sehr merkwürdiges Absorptionsspectrum zeigen. Dieser Farbstoff ist unabhängig von mir, auch von H. Caro entdeckt und mit dem Namen Fluorindin belegt worden, welcher die Eigenschaften der Substanz sehr passend zur Geltung bringt.

3. Einen violetten Farbstoff, welcher ein Zwischenproduct der Fluorindinbildung ist und bei weiterem Erhitzen in dieses übergeht.

Die Sulfosäure des Azophenins geht beim Erhitzen ihrer schwefelsauren Lösung auf 300° in die Sulfosäure des Fluorindins über.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür wird das Azophenin gespalten in

1. Anilin und

2. Das schwerlösliche Chlorhydrat einer überaus zersetzlichen Base. Schon die Salze derselben sind sehr zersetzlich, die freie Base aber, welche sich aus den Salzen auf Zusatz von Alkali abscheidet, ist ein Oel, welches heftig Sauerstoff absorbirt und dabei unter Bildung von Isocyanphenyl in einen neuen Farbstoff übergeht, dessen freie Base roth, dessen Salze aber indigoblau sind.

Aus diesem Verhalten des Azophenins bei der Reduction lässt sich schliessen, dass dasselbe ein Azofarbstoff von sehr complicirter Structur ist, in welchem auf der einen Seite einer oder mehrerer Azo- --N=N-- der Phenylrest, auf der anderen aber ein bis jetzt seiner Natur nach noch nicht erforschtes Radical steht.

Dass Azophenin beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in Indulin übergeht, habe ich bereits mitgetheilt; dass ich in Folge dieser und anderer Reactionen auch Induline lediglich als unter Wasserstoff-

entziehung zu Stande kommende Condensationsproducte des Anilins auffasse, habe ich bereits mit E. Thomas am angeführten Orte entwickelt. Es sei hier zum Schlusse nur noch ein Versuch angeführt, welcher auf die Constitution des typischen Indulins $C_{18}H_{15}N_3$ einiges Licht zu werfen geeignet ist.

Möglichst gereinigtes Indulin wurde mit Aetzkalk gemischt und der Destillation aus einer Glasretorte unterworfen. Der grösste Theil verkohlte. Das dickflüssige ölige braune Destillat enthielt neben Anilin, Benzol und Diphenylamin wesentlich Carbazol, welches durch seinen bei 237° gelegenen Schmelzpunkt, sowie die Darstellung der bei 180° schmelzenden Pikrinsäureverbindung als solches erkannt wurde.

Dieser Versuch weist darauf hin, dass das Indulin in die Reihe der Diphenylderivate gehört.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule
zu Berlin.

**322. A. Bernthsen und F. Muhlert: Ueber Acridylaldehyd
und Acridincarbonsäure.**

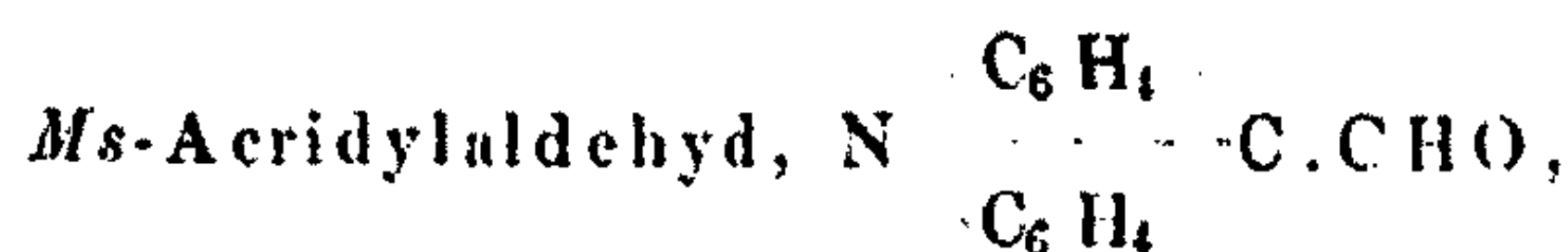
[Mittheilung aus dem chem. Institut von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Durch die früher von A. Bernthsen¹⁾ beschriebene Methode der synthetischen Darstellung von Acridinen sind ausser dem Acridin selbst seine Homologen, z. B. Methylacridin, ferner Phenylacridin, einige Amido- und Oxyderivate desselben, weiter die Acridylbenzoesäure, $C_{18}H_8N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, und Acridine der Naphtalinreihe zugänglich geworden, während auch einige Versuche zur weiteren Ausdehnung der genannten Methode minder erfolgreich geblieben waren.

Insbesondere blieb noch eine fühlbare Lücke in der Kenntniss der Acridine auszufüllen, indem seither weder eine Carbonsäure noch ein Aldehyd des Acridins dargestellt werden konnten.

Es ist uns nunmehr gelungen, die Lücke auszufüllen, da wir den Aldehyd des Acridins der Mesoreihe.



und die zugehörige Carbonsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 224. 1.



oder »Acridylsäure«, wie man sie nennen könnte, nebst einigen verwandten Verbindungen aus dem Methylacridin haben darstellen können.

An Anläufen zur Erlangung dieses Resultats hatte es schon früher nicht gefehlt. Das Naheliegendste war, zu versuchen, ob das Ms-Methylacridin, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \cdot \text{CH}_3$ direct in jene Verbindungen überführbar sei. Wie bereits von A. Bernthsen mitgetheilt, greift aber die Oxydation des Methylacridins mittelst Permanganat offenbar gleich den Acridinkern an, während Salpetersäure zu einer trinitrirten Acridylsäure führt und auch Chromsäure kein günstiges Resultat giebt¹⁾. Bernthsen und Hess²⁾ hatten dann versucht, die Etard'sche Reaction auf Methylacridin anzuwenden, also Chromoxychlorid auf diese Base in Schwefelkohlenstofflösung einwirken zu lassen, um so einen Aldehyd zu erhalten, aber ohne günstigen Erfolg. Die Substituierung des nicht basischen Hydromethylacridins für das Methylacridin hat uns kein besseres Resultat geliefert.

Hingegen führte eine Reaction zum gewünschten Ergebniss, welche beim Chinaldin neuerdings von Miller und Spady³⁾ einerseits, Einhorn⁴⁾ andererseits in Anwendung gebracht worden ist. Die genannten Forscher haben auf Chinaldin, dessen Methylgruppe bekanntlich sehr reactionsfähig ist, Chloral einwirken lassen und so ein Condensationsproduct erhalten, welches durch Kochen mit Alkali in Chinolylacrylsäure, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, umgewandelt wird. Unterwirft man letzteres dann der Oxydation, so entsteht der Aldehyd des Chinolins, α -Chinolylaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CHO}$.

Wir haben nun gefunden, dass in analoger Weise auch das Methylacridin, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CH}_3$, mit Chloral zusammentritt zu einem Additions- resp. Condensationsproduct, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N} + \text{CCl}_3\text{CHO}$, dem Chloralmethylacridin, welches als ω -Trichlor- β -oxypropylacridin, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$, zu betrachten ist. Dasselbe zerfällt beim Kochen mit Alkali zwar theilweise rückwärts in seine Componenten, theilweise aber wird es in der erwarteten Weise in eine Acridylacrylsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, umgewandelt. Wird diese alsdann vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt, indem man mit Eis kühlt und das sich bildende Product durch stetes Durchschütteln der Mischung mit Benzol schützt — wie Einhorn zur Darstellung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 224, 37, 40 ff.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 689.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 3402; XIX, 130.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 3465.

des *o*-Nitrobenzaldehyds aus *o*-Nitrozimmtsäure verfährt —, so erhält man den Acridylaldehyd, $C_{13}H_8N \cdot CHO$, als eine schön charakterisirte Verbindung, natürlich von basischem Charakter, und kann durch weitere Oxydation desselben mit Silberoxyd die gewünschte Acridinmesocarbonsäure oder *M*s-Acridylsäure, $C_{13}H_8N \cdot CO_2H$, ohne grössere Schwierigkeit gewinnen.

Die Beschreibung dieser Verbindungen und einiger Derivate derselben ist im Folgenden enthalten.

1. Methylacridinchloral, $C_{13}H_8N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$,
(ω -Trichlor- β -oxypropylacridin).

Methylacridin und Chloral wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich auf einander unter Erwärmung ein. Schneller erfolgt die Reaction beim Erhitzen. Nach dem Erkalten resultirt eine feste grüngelbliche Masse, die in Alkohol und allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwer löslich ist. Ein Zusatz von Benzol zur Mischung der beiden Componenten erweist sich als vortheilhaft. Man verfährt zweckmässig folgendermassen:

60 g Methylacridin werden gut getrocknet, fein zerrieben, und in einer zur Lösung noch unzureichenden Menge (circa 600 g) Benzols suspendirt. Man versetzt mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen der theoretisch erforderlichen Menge wasserfreien Chlorals (etwa 70 g) und erwärmt auf dem Wasserbade. Wenn die Temperatur auf etwa $70-75^\circ$ gestiegen ist, ist das Methylacridin völlig gelöst, und bald darauf beginnt eine allmähliche Ausscheidung eines gelben, sandigen Niederschlags. Man erwärmt noch einige Stunden, bis sich dessen Menge nicht weiter vermehrt, lässt erkalten und saugt das gebildete Product ab, das dann mit Alkohol oder Benzol ausgewaschen wird und von etwa beigemengtem Methylacridin leicht durch Auskochen mit einem dieser Lösungsmittel befreit wird. Aus den abgesaugten Mutterlaugen lässt sich noch eine geringe Menge des Condensationsproducts durch Eindampfen gewinnen.

Die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie.

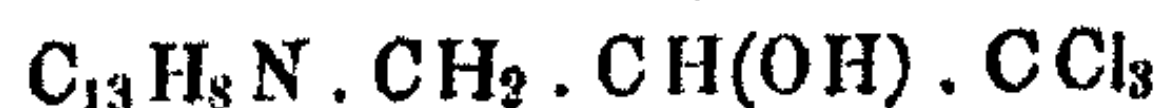
Die gebildete Verbindung ist — im Gegensatz zum Methylacridin — in Alkohol nur wenig löslich und krystallisirt daraus in blassgelben schräg abgeschnittenen derben Nadeln oder Säulen. Sie schmilzt nicht unzersetzt; bei etwa 200° beginnt sie sich dunkler zu färben, und bei höherem Erhitzen zerfällt sie rückwärts in Methylacridin und Chloral.

Die Analysen ergeben die Formel $C_{15}H_{10}NCl_3 + H_2O$:

- I. 0.1369 g Substanz gaben 0.2823 g Kohlensäure und 0.0484 g Wasser.
- II. 0.1083 g Substanz gaben 0.1373 g Chlorsilber.
- III. 0.2685 g Substanz gaben 0.3429 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{13}H_9NCl_3 + H_2O$	I.	II.	III.
C	56.39	56.32	—	— pCt.
H	3.52	3.95	—	— »
Cl	31.28	—	31.36	31.52 »

Es sind daher ein Molekül Chloral und ein Molekül Methylacridin direct zusammengetreten. Das in dem neuen Molekül vorhandene Wasser ist nicht als Krystallwasser vorhanden, da es weder beim Erhitzen (s. o.) entweicht, noch durch concentrirte Schwefelsäure oder z. B. Chlorzink abgespalten werden kann. Einen gleichen Wassergehalt und analoges Verhalten beobachteten bekanntlich auch u. A. Miller und Spady¹⁾ beim Condensationsproduct von Chinaldin und Chloral. Es ist daher kaum zweifelhaft, dass hier eine Art Aldolcondensation erfolgt ist, und dass das Methylacridinchloral die Constitution:



besitzt. Es ist demnach als Trichloroxypropylacridin, genauer als ω -Trichlor- β -oxynormalpropylacridin zu bezeichnen.

Die Verbindung ist in allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich, kann aber aus Alkohol umkrystallisirt werden. In verdünnten Säuren ist sie nur spurenweise löslich, zeigt also kaum basische Eigenschaften. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich bei vorsichtigem Erwärmen ohne Zersetzung mit prächtiger, grüngelber Fluorescenz auf; beim Verdünnen mit Wasser krystallisiren kleine, grünlichgelbe Würfel, welche anscheinend ein Sulfat darstellen.

2. *ms*-Acridylacrylsäure, $C_{13}H_9N \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

Der Verseifung des im Vorhergehenden beschriebenen Trichloroxypropylacridins zu der entsprechenden Acrylsäure stellten sich gewisse Schwierigkeiten entgegen. Das Chloralproduct erleidet nämlich bei der Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Alkali stets in nicht unbeträchtlichem Maasse eine unerwünschte Zersetzung unter Rückbildung von Methylacridin, während Carbonate gleichfalls in letzterem Sinn, nur langsamer, einwirken.

Am besten verfährt man folgendermassen:

Die Chloralverbindung wird möglichst fein zerrieben in eine Mischung von viel überschüssiger zwanzigprocentiger Natronlauge mit etwa dem halben Volum Alkohol eingetragen. Man erwärmt alsdann langsam auf dem Wasserbad. Es tritt bald Reaction ein, indem das Trichloroxypropylacridin sich röthlich färbt und dann unter Aufschäumen löst. Nachdem man zur Vollendung der Reaction noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt hat, giesst man unter kräftigem Um-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3402.

rühren in die 8—10fache Menge Wasser. Es scheidet sich hierdurch das Natronsalz der Acridylacrylsäure, welches in der stark alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist, ab, gemischt mit Methylacridin. Man colirt den Niederschlag, wäscht ihn mit wenig Wasser aus und bringt alsdann durch kochendes Wasser das Natronsalz in Lösung. Die verdünnte und erkaltete Lösung wird zweckmässig durch Ausziehen mit Aether von den Spuren mitgelösten Methylacridins befreit, und alsdann mit Essigsäure schwach angesäuert. Die neue Säure fällt als lebhaft gelber amorpher Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist. Sie ist zwar nach dem Auswaschen gleich fast völlig rein, enthält aber stets noch etwas Aschenbestandtheile, die sich durch Umlösen nicht entfernen lassen, wesshalb die Analyse auch nicht scharf zur Formel $C_{16}H_{11}NO_2$ stimmt:

0.1914 g Substanz gaben 0.5380 g Kohlensäure und 0.0808 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	77.11	76.55 pCt.
H	5.73	4.68 „

Es liegt mithin Acridylacrylsäure,
 $C_{13}H_8N \cdot CH:CH \cdot CO_2H$,

vor. Dieser Schluss wird durch die Analyse der unten zu besprechenden Verbindungen weiter bestätigt.

Die Acridylacrylsäure ist ein in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliches krystallinisches Pulver, welches nicht krystallisirt hat erhalten werden können. Sie hat sowohl sauren, wie auch basischen Charakter. Beim Erhitzen der Säure beobachtet man von etwa 208° an Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung und partieller Verkohlung; es destillirt ein brauner, basischer Körper von den Eigenschaften eines Acridins, sodass vermuthlich eine Vinylacridin entstanden sein dürfte.

Metallsalze der Acridylacrylsäure.

Die Alkalisalze der Säure entstehen leicht beim Lösen in Alkalien oder Alkalicarbonaten. Die Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen bei stärkerer Verdünnung eine schön grüne Fluorescenz, ähnlich derjenigen der Acridinsalze. Das Kalisalz bildet feine Nadeln, das Natronsalz spiessige Nadeln; beide sind in Wasser sehr leicht löslich, werden aber durch überschüssige Base ausgefällt. Auch das Ammoniaksalz ist leicht löslich; beim Kochen der Lösung dissociirt es, desgleichen beim Eintrocknen. Das Silbersalz fällt beim Vermischen der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitratlösung als ein gelber, amorpher, flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen und bei längerer Lichteinwirkung schwärzt.

0.2788 g Silbersalz gaben 0.0841 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{16}H_{10}NO_2Ag$	Gefunden
Ag 30.34	30.17 pCt.

Das neutrale Ammoniaksalz der Acridylacrylsäure zeigt ferner mit Metallsalzen folgende Reactionen:

- $BaCl_2$: Dicker, gelber Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich, krystallisirt in kleinen, rundlichen Warzen;
 $CaCl_2$: weissgelber Niederschlag;
 $Hg_2(NO_3)_2$: schmutziggrüner Niederschlag;
 $HgCl_2$: dichter, eigelber Niederschlag, in Essigsäure unlöslich;
 $CuSO_4$: dicker, zeisiggrüner Niederschlag, in Ammoniak löslich;
 $SnCl_2$: chromgelber Niederschlag;
 $Pb(C_2H_3O_2)_2$: schwefelgelber Niederschlag.

Salze der Acridylacrylsäure mit Säuren.

Ihrer Acridinnatur entsprechend, vermag die Acrylsäure sich auch mit stärkeren Mineralsäuren zu beständigen Salzen zu verbinden, nicht aber mit Essigsäure. Die ersteren sind in Wasser leicht löslich; die Lösungen sind weingelb gefärbt, zeigen aber keine Fluorescenz.

Das salzsaure Salz krystallisirt in schön ausgebildeten, flachen Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_{16}H_{11}NO_2, HCl$ zeigen.

0.1810 g salzsaures Salz gaben 0.0562 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.52	12.43 pCt.

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit saurem schwefligsaurem Natron, so entsteht bald ein dichter, gelber, aus kleinen mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag. Derselbe ist offenbar das Sulfit der Säure.

Bromwasser erzeugt in der Lösung des salzsauren Salzes einen orangerothern, flockigen Niederschlag, der durch schweflige Säure wieder verschwindet.

Reduction der Acridylacrylsäure.

Die salzsaure Lösung der Acridylacrylsäure wird durch Zinkstaub und Salzsäure leicht reducirt, indem der Acridinkern hydriert wird. Die entstehende Hydroverbindung, wohl die Hydroacridylacrylsäure¹⁾, $C_{13}H_8 \cdot H_2 \cdot N - CH = CH - CO_2H$, zeigt, wie vorausgesagt werden konnte, nur den Charakter einer Säure, nicht mehr gleichzeitig den einer Base. Sie findet sich, da sie in Wasser fast unlöslich ist, der Hauptsache nach im Zinkstaub. In Alkohol und Aether wie in Natronlauge ist sie leicht löslich; aus letzterer Lösung fällt sie in weissen Flocken. Das sehr leicht lösliche Natronsalz bildet flache Nadeln.

¹⁾ Durch weitere Reduction wird voraussichtlich eine Hydroacridylpropionsäure entstehen.

3. *M*₈-Acridylaldehyd, C₁₃H₈N . CHO.

Die Darstellung des Acridylaldehyds aus der Acridylacrylsäure gelingt glatt nach der von Einhorn für die Gewinnung des *o*-Nitrobenzaldehyds aus *o*-Nitrozimmtsäure angegebenen Methode.

15 g Acridylacrylsäure wurden in überschüssigem Natriumcarbonat gelöst, die Lösung auf 750 ccm verdünnt, mit 500 ccm Benzol überschichtet, das Ganze auf fast 0° gekühlt und allmählich unter lebhaftem Umschütteln mit einer nicht zu concentrirten Lösung von 15 g Kaliumpermanganat versetzt. Es erfolgt momentan reichliche Ausscheidung von Braunstein. Nach vollendetem Eintragen des Oxydationsmittels lässt man das Gemisch noch einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen, saugt dann durch ein Leinwandfilter ab und wäscht das Mangansuperoxyd mit Benzol (oder auch mit Alkohol oder Aether) nach¹⁾. Die obere (Benzol-) Schicht des Filtrats wird abgehoben, die untere noch einige Male mit Aether extrahirt und dann zur Wiedergewinnung von etwas unangegriffener Acrylsäure schwach mit Essigsäure angesäuert, wobei letztere ausfällt.

Den vereinigten Benzol- und Aetherauszügen wird der gebildete Aldehyd durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen. Man erhält so ein salzsaures Salz direct in Form goldgelber feiner Nadeln. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer löslich, leicht aber in heissem schwach salzsäurehaltigem Wasser. Aus der Lösung wird durch Zusatz verdünnten Alkalis oder Ammoniaks der freie Aldehyd als lebhaft gelber amorpher Niederschlag erhalten.

Der Acridylaldehyd löst sich in Wasser nur sehr wenig, mit schwach weingelber Farbe und blauer Fluorescenz. In Alkohol ist er, besonders in der Wärme, leicht — ohne Fluorescenz — löslich, und krystallisirt daraus in feinen gelben seideglänzenden Nadeln. In trockenem Zustand lässt er sich an der Luft anscheinend unverändert aufbewahren, in feuchter Form und in salzsaurer Lösung oxydirt er sich langsam zur Carbonsäure.

Die Analyse ergab das erwartete Resultat:

0.1652 g Substanz gaben 0.4930 g Kohlensäure und 0.0700 g Wasser.

¹⁾ Im abfiltrirten Braunstein ist nach dem Auswaschen mit kaltem Benzol etc. noch eine andere Verbindung in geringer Menge enthalten, welche daraus durch siedenden Alkohol ausgezogen wird und durch eine ganz prächtige tiefe lasurblaue Fluorescenz charakterisirt ist. Die heisse alkoholische Lösung, mit Wasser verdünnt, giebt beim Erkalten grüngelbe, atlaglänzende Nadelchen, welche erst über 300° schmelzen, weder basischen noch sauren Charakter zeigen und anscheinend unzersetzt destilliren. Aus den gefundenen Analysenzahlen (Kohlenstoff 78.92 pCt., Wasserstoff 5.05 pCt.) ist noch kein Schluss auf die Natur der Verbindung möglich.

	Berechnet für $C_{14}H_9NO$	Gefunden
C	81.17	81.39 pCt.
G	4.35	4.71 »

Als Aldehyd charakterisirt sich die Verbindung durch ihre Fähigkeit, eine ammoniakalische mit einigen Tropfen Natronlauge versetzte Silbernitratlösung beim Erwärmen zu reduciren.

Der Acridylaldehyd ist auch in Benzol und in Aether leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei $139-140^\circ$. Bei höherem Erhitzen destillirt er theilweise unzersetzt, theilweise tritt Verkohlung ein. Von Ammoniak wird er in verdünnter Lösung nicht verändert. Seine Dämpfe wirken in der für das Acridin charakteristischen Weise reizend auf die Schleimhaut, wie denn auch Spuren der gepulverten Substanz einen äusserst intensiv brennenden Geschmack auf der Zunge verursachen. — Mit fuchsinschwefliger Säure tritt keine rothe Färbung ein.

Salze des Acridylaldehyds.

Der salzsaure Acridylaldehyd ist bereits oben erwähnt worden. Während er sich in angesäuertem Wasser unverändert löst, dissociirt er merklich beim Erwärmen mit reinem Wasser. Die heiss gesättigte Lösung in dünner Salzsäure setzt beim Erkalten grosse wohl ausgebildete Säulen ab von gelbrothbrauner Farbe und schwach bläulichem Reflex; dieselben trüben sich allmählig an der Luft. Beim Erhitzen auf $160-180^\circ$ tritt Verkohlung ein. Das Salz hat die Formel $C_{14}H_9NO, HCl$.

Das salpetersaure Salz ist etwas schwerer löslich als das salzsaure; es krystallisirt beim Versetzen einer concentrirten Lösung des letzteren mit verdünnter Salpetersäure in feinen gelben Nadeln. Seine wässrige Lösung zeigt eine besonders schöne Fluorescenz.

Das Sulfat ist gleichfalls ziemlich schwer löslich; es bildet schöne goldgelbe seideglänzende Nadeln, welche mit reinem Wasser wie das Chlorhydrat dissociiren.

Das Chromat des Aldehyds krystallisirt beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Kaliumbichromat in feinen kurzen Prismen, die in ihrer eigenthümlichen spitzwinkligen Durchkreuzung an die Form einer Sanduhr erinnern.

Durch Zusatz von Natriumbisulfit zur salzsauren Lösung des Aldehyds fallen schöne gelbe Nadeln.

Phenylhydrazid des Acridylaldehyds.

Eine sehr bemerkenswerthe und empfindliche Reaction zeigt der Acridylaldehyd gegen Phenylhydrazin. Bringt man beide Verbindungen in salzsaurer Lösung zusammen, so tritt eine intensiv violette Färbung auf, und es scheiden sich feine violette Nadelchen ab. Man beendigt die Reaction durch Erwärmen und filtrirt ab.

E
g
K
si
ol
si
ul
fe
ei
n
V
hA
M
d
d
ih
h
F
r
o
en
Vt
i

s

t
N
d

Die erhaltene Verbindung ist ein salzsaures Salz. Die zugehörige Base kann daraus leicht durch Digeriren mit Ammoniak als ein dem gefällten Schwefelantimon ähnlicher amorpher oder krystallinischer Körper erhalten werden. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, und krystallisirt aus letzterem in feinen eigenthümlichen, etwas in die Länge gezogenen sechseitigen Blättchen. Ihre Salze sind in Lösung violettblau gefärbt und können durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in mikroskopischen, feinen, violetten, metallisch grünlänzenden Nadelchen krystallisirt erhalten werden. Sie sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem nur wenig, leichter in Alkohol löslich, und dissociiren mit reinem Wasser ziemlich stark. Die orange gelbe Lösung der Base in Aether hinterlässt beim Verdunsten auf Papier einen violetten Fleck.

Analysirt wurde das schwefelsaure Salz:

0.1769 g gaben 17.00 cem Stickstoff bei 17° und 755.5 mm Btd.

Ber. für $C_{20}H_{15}N_3, H_2SO_4$	Gefunden
C 10.63	11.08 pCt.

Es scheinen sich demnach in normaler Weise ein Molekül des Aldehyds und ein Molekül des Phenylhydrazins unter Austritt eines Moleküls Wasser vereinigt zu haben, so dass das normale Hydrazid des Acridylaldehyds vorliegen würde. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Verbindung ausgesprochenen Farbstoffcharakter besitzt und in schwach saurer Lösung Seide schön violett färbt. Ihr ganzes Verhalten erinnert an das des Amidoazobenzols, welches in freier Form orange gelb, als salzsaures Salz violett resp. in Lösung dunkelrothbraun gefärbt ist. Es verdient daher näher untersucht zu werden, ob nicht durch intramoleculare Reaction hier ein wirklicher Azokörper entstanden ist.

Es mag noch bemerkt werden, dass durch kurzes Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure, sowie mit Schwefelammonium die Verbindung nicht verändert wird.

Mit Phenylhydrazin-*p*-sulfoäure tritt eine ganz analoge Reaction ein; die entstandene Sulfosäure ist violett und in kaltem Wasser unlöslich (auch in heissem Wasser nur wenig löslich), während ihr Natriumsalz gelb und in Wasser leicht löslich ist.

4. *Ms*-Acridincarbonensäure, $C_{13}H_8N \cdot CO_2H$.

Die Oxydation des Acridinaldehyds zur Carbonensäure gelingt sehr schön und glatt durch Anwendung von Silberoxyd und Alkali.

Man suspendirt frisch gefälltes Silberoxyd (etwa das $\frac{3}{2}$ fache bis Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge) in fünfprocentiger Natronlauge und trägt unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich den fein gepulverten Aldehyd ein. Das Silberoxyd schwärzt sich so-

fort und die gelben Partikelchen des Aldehyds verschwinden allmählich. Sind solche nicht mehr wahrnehmbar und ist der charakteristische Acridingeruch verschwunden, so filtrirt man vom Silber und Silberoxyd ab und versetzt das weingelbe blauviolett fluorescirende Filtrat mit Essigsäure in geringem Ueberschuss. Die Acridincarbonsäure fällt in lebhaft gelben Flocken aus. Man erhält sie leicht in schön krystallisirter Form, wenn man die obige Lösung des Natronsalzes mit etwa dem gleichen Volum Alkohol verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit Essigsäure schwach ansäuert. Beim Erkalten krystallisirt die Säure dann in schönen atlasglänzenden gelben Nadeln.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1986 g Substanz gaben 0.5500 g Kohlensäure und 0.0771 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_9NO_2$	Gefunden
C	75.34	75.53 pCt.
H	4.04	4.31 »

Die *ms*-Acridincarbonsäure oder »Acridylsäure« (s. o.) ist in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich. Beim Erhitzen bleibt sie bis gegen 300° unverändert; bei höherer Temperatur zerfällt sie in Acridin und Kohlensäure. Der Schmelzpunkt des gebildeten Acridins lag nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 105 bis 106° (welchen Schmelzpunkt auch die gewöhnlichen Acridinpräparate von nicht absoluter Reinheit zeigen). Auch in der Form der Krystalle, in der Fluorescenz der wässrigen wie der salzsauren Lösung u. s. w. ist volle Uebereinstimmung mit dem Theocracridin vorhanden.

Als Säure der Acridinreihe sollte die Acridincarbonsäure gleichzeitig auch basische Eigenschaften besitzen. Der negative Einfluss des Carboxyls überwiegt aber dermassen, dass Salze mit Säuren nicht zu existiren scheinen; wenigstens scheidet sich aus salzsaurer Lösung die Carbonsäure beim Erkalten in chlorfreien Kryställchen wieder ab. Hierin zeigt sich ein Unterschied zwischen der neuen Verbindung einerseits und der Acridylacrylsäure und der früher beschriebenen Acridylbenzoesäure andererseits. Ein anderer Unterschied liegt in der Fluorescenz (s. u.).

Die Salze der Acridincarbonsäure sind wiederum wohl charakterisirt. Wir beschränken uns auf die Angabe, dass das Natrium- wie das Ammoniaksalz in Wasser leicht löslich sind, und dass ihre wässrigen Lösungen mit

Chlorbaryum einen weissen in Wasser wenig löslichen Niederschlag, mit

Kupfersulfat einen zeisiggrünen, mit

Bleiacetat einen schwefelgelben, endlich mit

Quecksilberchlorid einen gelben Niederschlag geben.

Die schwach gelben Lösungen der Alkalisalze zeigen bei starker Verdünnung eine schön blaue Fluorescenz, wie diejenigen der Salze der Acridylbenzoesäure und der Phenylacridindisulfosäure, während die Lösung des Acridylacrylsäuren Natrons grün fluorescirt. Dagegen fluoresciren die salzsauren Lösungen der beiden neu beschriebenen Säuren nicht, während diejenigen der Acridylbenzoesäure wie der Phenylacridindisulfosäure und auch des Acridins selbst schön grüne Fluorescenz zeigen.

Heidelberg, den 12. Mai 1887.

323. F. Muhlert: Notiz über die Einwirkung des Acetamids auf α -Chlorchinolin.

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

(Eingegangen am 13. Mai.)

Gelegentlich einiger Versuche, das durch Einwirkung von Anilin auf α -Chlorchinolin entstehende α -Phenylamidochinolin, $C_9H_6N \cdot NH \cdot C_6H_5$ ¹⁾, in ein Acridin überzuführen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Bernthsen auch das Verhalten des α -Chlorchinolins gegen Acetamid studirt. Man hätte erwarten können, dass hierbei ein Austausch des Chlors gegen die Acetylamidogruppe $NH(C_2H_3O)$ erfolgen und so ein Acetylderivat des seither vergeblich gesuchten α -Amidochinolins entstehen würde, welches letzteres dann aus jenem leicht hätte dargestellt werden können.

Die Reaction verläuft indess in anderer Richtung. Durch mehrstündiges Erwärmen von Chlorchinolin mit festem Acetamid am Rückflusskühler tritt allerdings das Chlor der ersteren Verbindung völlig aus, und man erhält in reichlicher Ausbeute eine aus heissem Wasser in schönen weissen Nadelchen krystallisirende Verbindung. Allein dieselbe ist identisch mit Carbostyryl, welches ja auch durch Kochen des Chlorchinolins mit Alkalien gebildet wird; sie schmilzt bei 199°

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit wurde auch versucht, das Acetylderivat des α -Phenylamidochinolins behufs Ueberführung in ein Acridin darzustellen. Seine Acetylierung gelingt indess weder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid noch mit Acetylchlorid bei 150° .

Die genannte Base bildet ein sehr hübsch krystallisirendes in kaltem Wasser wenig lösliches Oxalat.

(Carbostyryl 199—200°), löst sich in Salzsäure, wird daraus durch Natron gefällt, und ist in Natronlauge nur schwer löslich. Auch die Analyse ergibt die Formel des Carbostyryls:

Ber. für C_9H_7NO	Gefunden
N 9.65	9.55 pCt.

Das Chlorchinolin hat daher dem Acetamid einfach Wasser entzogen, offenbar unter gleichzeitiger Bildung von Cyanmethyl:



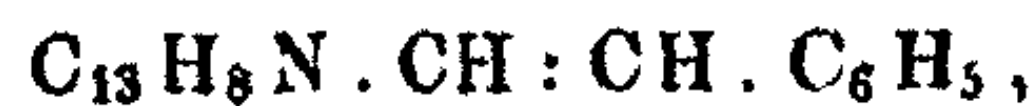
Das Cyanmethyl wurde hier nicht besonders nachgewiesen, da sich zeigte, dass Chlorchinolin auf Benzamid in ganz analoger Weise unter Bildung von einerseits Carbostyryl, andererseits von leicht nachweisbarem Benzonitril einwirkt.

324. A. Bernthsen: Notiz über die Einwirkung von Zimmtsäure auf Diphenylamin bei Gegenwart von Chlorzink.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.)

(Eingegangen am 13. Mai.)

Gelegentlich der im Vorstehenden beschriebenen Versuche zur Darstellung des Acridylaldehyds habe ich mit Herrn Dr. Muhlert auch einige Versuche angestellt, ein Cinnamensäureacridin,



durch Einwirkung von Zimmtsäure auf Diphenylamin bei Gegenwart von Chlorzink zu gewinnen, da erwartet werden durfte, dass ein solches Acridin bei der Oxydation an der Stelle der doppelten Bindung gespalten werde unter Bildung des Acridylaldehyds oder der zugehörigen Carbonsäure.

Die Reaction verläuft indess in anderer Richtung.

Erhitzt man ein Gemisch von Zimmtsäure¹⁾ (100 g) und Diphenylamin (100 g) mit Chlorzink (250 g) 1½ bis 2 Tage auf 240—250°, so erhält man eine nach dem Erkalten harte und spröde Schmelze. Wird dieselbe mit Salzsäure und Alkohol wiederholt extrahirt und der Auszug mit Wasser gefällt, so ist in der salzsauren Lösung ein Acridin enthalten, welches daraus durch Ammoniak in gelblichen Flocken erhalten wird. Dasselbe ist indess nicht Cinnamensäure-, sondern Phenyl-

¹⁾ In den Mutterlauge des Amids scheint noch eine andere, in Warzen vom Schmelzpunkt 132° krystallisirende Verbindung enthalten zu sein.

acridin. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es derbe gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 179—180° (Phenylacridin schmilzt bei 181°). Das salzsaure Salz krystallisirt gleichwie salzsaures Phenylacridin in hübschen granatrothen Nadeln, welche mit Wasser dissociiren und folgendes Analysenresultat ergaben:

1. 0.1671 g Salz gaben 0.0844 g Chlorsilber.
2. 0.2350 g Salz gaben 0.1164 g Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{17}H_{13}N_1HCl$	für $C_{21}H_{15}N_1HCl$		
HCl	12.52	11.50	12.86	12.60 pCt.

Die Menge des entstehenden Phenylacridins ist eine relativ geringe.

Die Erklärung seiner Bildung begegnet Schwierigkeiten. Vielleicht wird die Zimmtsäure durch Chlorzink an der Stelle der doppelten Bindung gespalten und der Rest $C_6H_5 \cdot CH$: unterliegt dann der Acridinbildung. Eine in gewisser Beziehung analoge Reaction ist die folgende, deren Kenntniss ich Herrn Dr. H. Caro verdanke. Schmilzt man Zimmtsäure mit Resorcin zusammen und giebt einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu, so bildet sich gelbrother Farbstoff in erheblicher Menge. Derselbe besteht aus einem Gemisch einer gelben und einer rothen Verbindung. Erstere (ein Analogon des Benzaurins) entsteht auch aus Benzaldehyd allein und Resorcin, letztere aus Essigsäure und Resorcin, wie besondere Versuche nachgewiesen haben. Daher ist die Zimmtsäure unter Wasseraufnahme in Benzaldehyd und Essigsäure zerfallen, welche Verbindungen jede für sich dann in Reaction getreten sind. — Wenngleich etwas Aehnliches wohl auch bei der oben besprochenen Bildung des Phenylacridins vor sich gehen dürfte, so ist darüber doch ein sicheres Urtheil nicht möglich, da das eventuell aus Essigsäure und Diphenylamin gleichzeitig zu erwartende Methylacridin in den Mutterlaugen des Phenylacridins nicht aufgefunden worden ist. Zudem geht in reichlichem Maasse noch eine andere Reaction vor sich, deren Klarstellung noch aussteht.

Aus dem durch Salzsäure nicht in Lösung gehenden Theil der Zimmtsäure-Diphenylamin-Schmelze erhält man nämlich nach geeigneter weiterer Verarbeitung und schliesslicher Destillation neben zähen Oelen einen weit über 420° siedenden, in der Vorlage erstarrenden Körper, welchen man aus Alkohol in feinen, glänzenden, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128° krystallisirt erhält. Derselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich, in Chloroform leicht löslich. Seinen Analysen nach [gefunden Kohlenstoff 84.11 und 83.57 pCt., Wasserstoff (3.12 und) 6.46 pCt., Stickstoff 5.00 pCt.] nähert sich seine Zusammensetzung derjenigen des diphenylirten Amids der Zimmtsäure, von welchem weiter unten die Rede sein wird (berechnet Kohlenstoff 84.29 pCt., Wasserstoff 5.68 pCt., Stickstoff 4.68 pCt.). Seinem ganzen Verhalten nach indess ist es von diesem verschieden;

den während das genannte Amid leicht verseifbar ist, wird obige Verbindung durch Alkalien und Säuren in der Wärme nicht verändert, selbst nicht durch ziemlich concentrirte Schwefelsäure (1:1) bei 180° im Rohr. Es bedarf daher erst weiterer Untersuchungen, um ihre Natur aufzuklären.

Das erwähnte Cinnamyl-diphenylamin, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Es wurde daher durch Einwirkung von Diphenylamin (2 Moleküle) auf rohes Cinnamylchlorid (1 Molekül) dargestellt. Beim Erwärmen der beiden Substanzen miteinander tritt — ähnlich wie bei Verwendung von Benzoylchlorid und Diphenylamin — lebhafteste Reaction ein. Die erkaltete spröde Schmelze wird — zur Zerstörung von salzsaurem Diphenylamin — mit Natron zersetzt, dann mit Aether aufgenommen; aus der ätherischen Lösung wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Diphenylamin entfernt, alsdann wird sie mit Wasser gewaschen und der Aether abdestillirt. Der Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol schöne gelbliche derbe Nadeln, welche bei 152—153° (uncorr.) schmelzen und bei der Analyse zum Cinnamyl-diphenylamin stimmende Zahlen geben:

0.1891 g gabon 0.5857 g Kohlensäure und 0.1031 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	84.29	84.47 pCt.
H	5.68	6.07 »

Das Cinnamyl-diphenylamin zeigt, wie erwähnt, die typische leichte Verseifbarkeit der Säureamide; das durch Kochen mit alkoholischem Kali regenerirte Diphenylamin ist, wie die Zimmtsäure, ohne Mühe nachzuweisen¹⁾.

325. J. Purdie: Ueber die Einwirkung von Metallalkylaten auf Mischungen von Säureäthern und Alkoholen.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Fumar- und Maleinsäureäther fand ich, dass wenn eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol zu Fumarsäureäthyläther zugefügt wurde, die Bildung von Fumarsäuremethyläther stattfand und dass eine sehr kleine Menge von Natriummethylat genügt,

¹⁾ In den Mutterlaugen des Amids scheint noch eine andere, in Warzen vom Schmelzpunkt 132° krystallisirende Verbindung enthalten zu sein.

um diese Veränderung bei relativ grossen Mengen des Aethyläthers zu bewirken.

In einer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand führte ich an, dass die Aether der Oxalsäure und Zimmtsäure bei einer derartigen Behandlung derselben Veränderung unterliegen und dass ich diese Reaction auf ihre Allgemeinheit prüfen wollte.

L. Claisen hat kürzlich gezeigt, dass Benzoësäureäther eine ähnliche Reaction geben. Da ich mir die weitere Untersuchung der besonderen Fälle, welche meine Aufmerksamkeit erweckten, sichern möchte, theile ich eine Reihe von Resultaten mit, welche ich bereits erhalten habe; die experimentellen Einzelheiten werde ich demnächst anderswo veröffentlichen.

Die von mir angestellten Versuche zeigen, dass die fragliche chemische Veränderung allgemein eintritt, d. h., wenn eine Mischung eines Säureäthers und eines Alkohols mit einer geringen Menge von Metallalkylat versetzt wird, so findet ein mehr oder weniger starker Austausch des Radicals zwischen dem Säureäther und dem Alkohol statt. Der Process besitzt in sehr auffallender Weise den Charakter einer continuirlichen Reaction. Der Austausch des Radicals wird zweifellos, wie es Claisen auseinandergesetzt hat, durch die Wirkung einer intermediär gebildeten additionellen Verbindung des Säureäthers mit dem Alkylat hervorgebracht.

Mischungen von Fumarsäure-, Zimmtsäure- oder Oxalsäureäther mit Methylalkohol zeigen die fragliche Reaction in hervorragendem Maasse. Keiner dieser Aether wirkt auf Methyläther bei gewöhnlicher Temperatur, während die Zugabe der geringsten Menge von Natriummethylat den sofortigen Wechsel des Radicals veranlasst, welcher in allen drei Fällen fast quantitativ erfolgt. So lieferten 10 g Zimmtsäureäthyläther, der mit der zweifachen Gewichtsmenge Methylalkohol und 0.10 g Natrium in Form von Methylat versetzt war, beim Eindunsten über Schwefelsäure 7.7 g Zimmtsäuremethyläther mit dem Schmelzpunkt 34°. Eine Analyse der Substanz gab die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	74.00	74.07 pCt.
H	6.48	6.17 "

20 g Oxalsäureäthyläther, 45 g Methylalkohol und 0.02 g Natrium als Methylat gaben 13 g Oxalsäuremethyläther.

Die Analyse des letzteren führte zu den Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	40.30	40.68 pCt.
H	5.25	5.08 "

Auch fand ich, dass die umgekehrte Reaction statthat, wenn Methyl-oxalat und Aethylalkohol mit Spuren von Natriumäthylat versetzt wird, wobei Oxalsäureäthyläther und Methylalkohol entstehen, obgleich der Austausch in diesem Falle nicht so vollkommen ist.

Die folgenden Fälle habe ich ebenfalls geprüft, Oxalsäureamyläther mit Aethylalkohol sowie Methylalkohol und Oxalsäureäthyläther mit Amylalkohol. Da man in diesen drei Fällen seine Zuflucht zur fractionirten Destillation nehmen musste, um die Aether von einander zu trennen, so stellte ich zuerst Untersuchungen zum Zwecke der Vergleichung an, bei welchen kein Alkylat zur Anwendung kam. Hier trat dann während der Destillation die directe Doppelersetzung nur unbedeutend ein, während bei den Experimenten, bei welchen Zugabe von Natriumalkylat stattfand, der Austausch des Radicals jedesmal stattfand. So verschwand in der Mischung von Oxalsäureäthyläther und Amylalkohol der erstere fast vollständig unter Bildung von Oxalsäureamyläther und dem Anscheine nach Oxalsäureäthylamyläther. Der Austausch des Radicals in der umgekehrten Richtung, d. h. die Umwandlung des Oxalsäureamyläthers in Aethyläther und Methyläther war weniger vollständig.

Die Untersuchung der Essigsäure führte zu den unten gegebenen Resultaten. Hierbei wurden die Mischungen fractionirt destillirt; die Fraction, welche sich während der Reaction gebildet hatte, wurde mit einem Ueberschuss von Normalkali verseift, das unverbrauchte, freie Alkali mit Hilfe von Normalsäure bestimmt und so die Procentzahl des angewandten Aethers, welche einen Austausch des Radicals erfahren hatte, berechnet.

Infolge des unvermeidlichen Substanzverlustes beim Abdestilliren der höher siedenden Fractionen von dem rückständigen Natriumsalz können die so erhaltenen Zahlen nur als annähernde Werthe für die Ausdehnung der chemischen Veränderung gelten. Sie zeigen indessen, wenn man sie mit den Zahlen vergleicht, welche bei den Versuchen ohne Alkylat erhalten wurden, dass die Zugabe von geringen Mengen von Natriumalkylat jedenfalls den Austausch der Radicale zwischen dem Alkohol und dem Aether sehr bedeutend beeinflusst.

I. Angewandt wurden 50 g Essigsäureamyläther, 36 g Aethylalkohol, 0.09 g Natrium; umgewandelt wurden 38.5 pCt. des Essigsäureamyläthers in den Aethyläther. Bei den einfachen Versuchen ohne Aethylat wurden nur 6.8 pCt. umgewandelt.

II. Angewandt wurden 50 g Essigsäureamyläther, 100 g Amylalkohol 0.65 g Natrium; umgewandelt wurden 44.7 pCt. des Aethyläthers in Essigsäureamyläther, während bei den einfachen Versuchen ohne Amylat nur 6.7 pCt. umgewandelt waren.

II. Angewandt wurden 50 g Essigsäureamyläther, 25 g Methylalkohol und 0.44 g Natrium; 55.8 pCt. des Essigsäureamyläthers wurden in den Methyläther umgewandelt. Bei den einfachen Versuchen ohne Methylat wurden nur 2.6 pCt. umgewandelt.

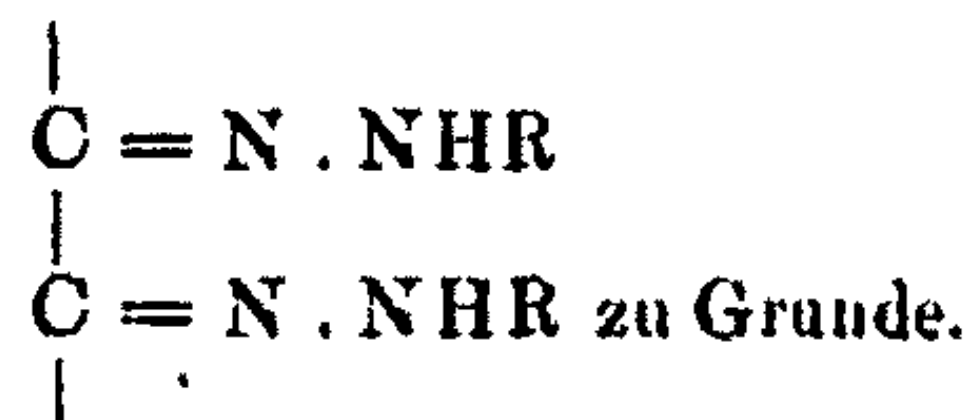
Ähnliche Resultate habe ich mit Mischungen von Essigsäurephenyläther und Aethyl- sowie Methylalkohol erhalten.

326. J. H. Ziegler: Ueber das Roshydrazin und eine neue Klasse von Farbstoffen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Vor Kurzem habe ich mit M. Locher über eine neue Klasse von Farbstoffen, die Tartrazine berichtet, durch deren Darstellung die Hydrazinkörper auch für die Farbentechnik wichtig geworden sind. Denselben liegt ganz allgemein die chromogene Gruppe



Durch Anwendung der Hydrazinreaction auf die Amidoderivate des Triphenylmethans bin ich zu einer andern Klasse von Hydrazin-farbstoffen gelangt, über die ich die vorliegende kurze Mittheilung machen möchte.

Wendet man die Victor Meyer'sche Reaction auf die diazotirten Farb- oder Leukobasen des Triphenylmethans an, so gehen dieselben glatt in die entsprechenden Hydrazine über.

Diazotirt man beispielsweise 5 g Rosanilin in 30 ccm concentrirter Salzsäure und 70 ccm Wasser unter guter Kühlung mit 3.5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser und trägt dann die gelbbraune Lösung des Diazokörpers in die ebenfalls gut gekühlte Lösung von 12 g Zinn in 30 ccm Salzsäure, so schlägt die Farbe wieder in Roth um und es scheidet sich das Hydrazinsalz in grün schimmernden Krystallen aus. Die Ausbente beträgt 13 g. Der Körper ist in reinem Wasser leicht löslich, in concentrirter Salzsäure dagegen fast unlöslich. Die Nuance des Salzes des neuen Hydrazins, das ich in Analogie mit dem Rosanilin mit dem Namen Roshydrazin bezeichnen will, ist etwas blauer

als diejenige des Fuchsins. Seine Lösung reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte sofort. Es ist ein kräftiger Farbstoff und färbt tannirte Baumwolle intensiv braunroth.

Ein besonderes Interesse haben seine Condensationsproducte mit Ketonen und Aldehyden, welche sich durch einfaches Zusammenbringen der Lösungen beider Componenten und Erwärmen mit grösster Leichtigkeit bilden. Auf diese Weise erhält man aus Ameisensäure einen rothen, aus Aceton, Aldehyd, Brenztraubensäure, Benzophenon roth- bis blaviolette, aus Benzaldehyd und Acetessigäther schön blaue Farbstoffe. Traubenzucker erzeugt einen solchen von graublauer Nuance. Diese Farbstoffe sind in Alkohol leicht, in Wasser aber schwer oder unlöslich. Benzaldehydsulfosäure liefert dagegen ein wasserlösliches Blau.

Diese Condensationsproducte lassen sich auch bequem auf der Faser selbst erzeugen, indem man die im Roshydrazinbad gefärbte Baumwolle in einem Bad des Aldehyds digerirt oder umgekehrt mit diesen Componenten zuerst beizt und nachher im Bade des Hydrazin-farbstoffes ausfärbt.

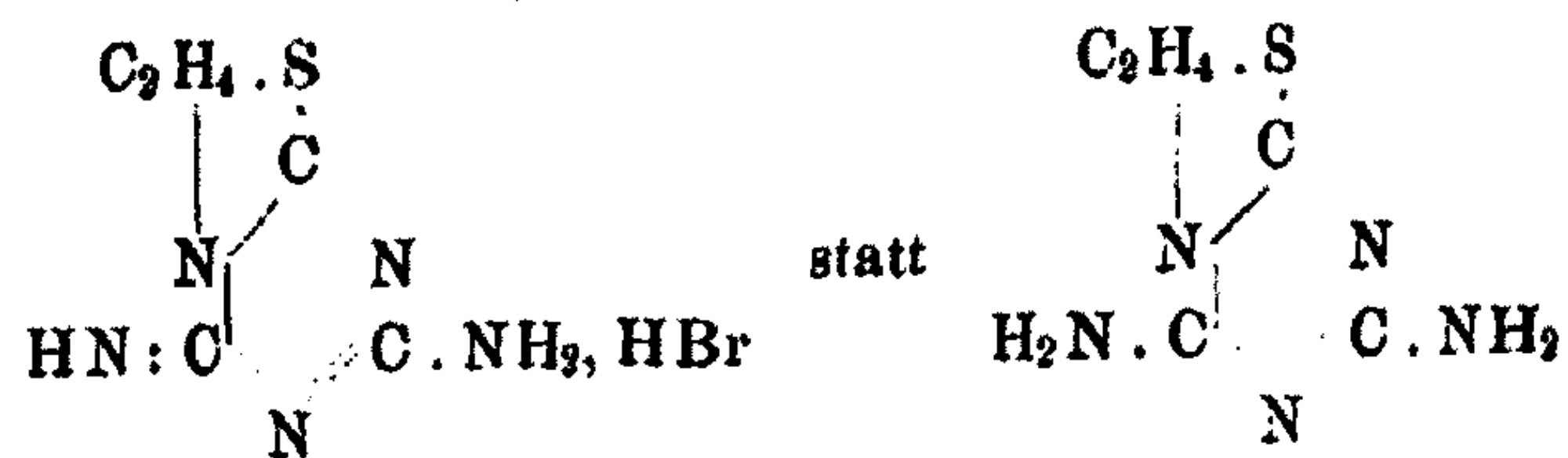
Durch Hydrazinirung von Säurefuchsin gelangt man in gleicher Weise zu den äusserst löslichen Sulfoderivaten des Roshydrazins, dessen Condensationsproducte wasserlösliche Farbstoffe bilden.

Wie das Diazo-Fuchsin, so habe ich auch diazotirtes Safranin der Reduction mit Zinnchlorür unterworfen. Das letztere zeigt hierbei jedoch ein anderes Verhalten, indem es unter Schäumen einen rothen Farbstoff bildet, der weder Fehling'sche Lösung reducirt, noch sich mit Ketonen und Aldehyden verbindet.

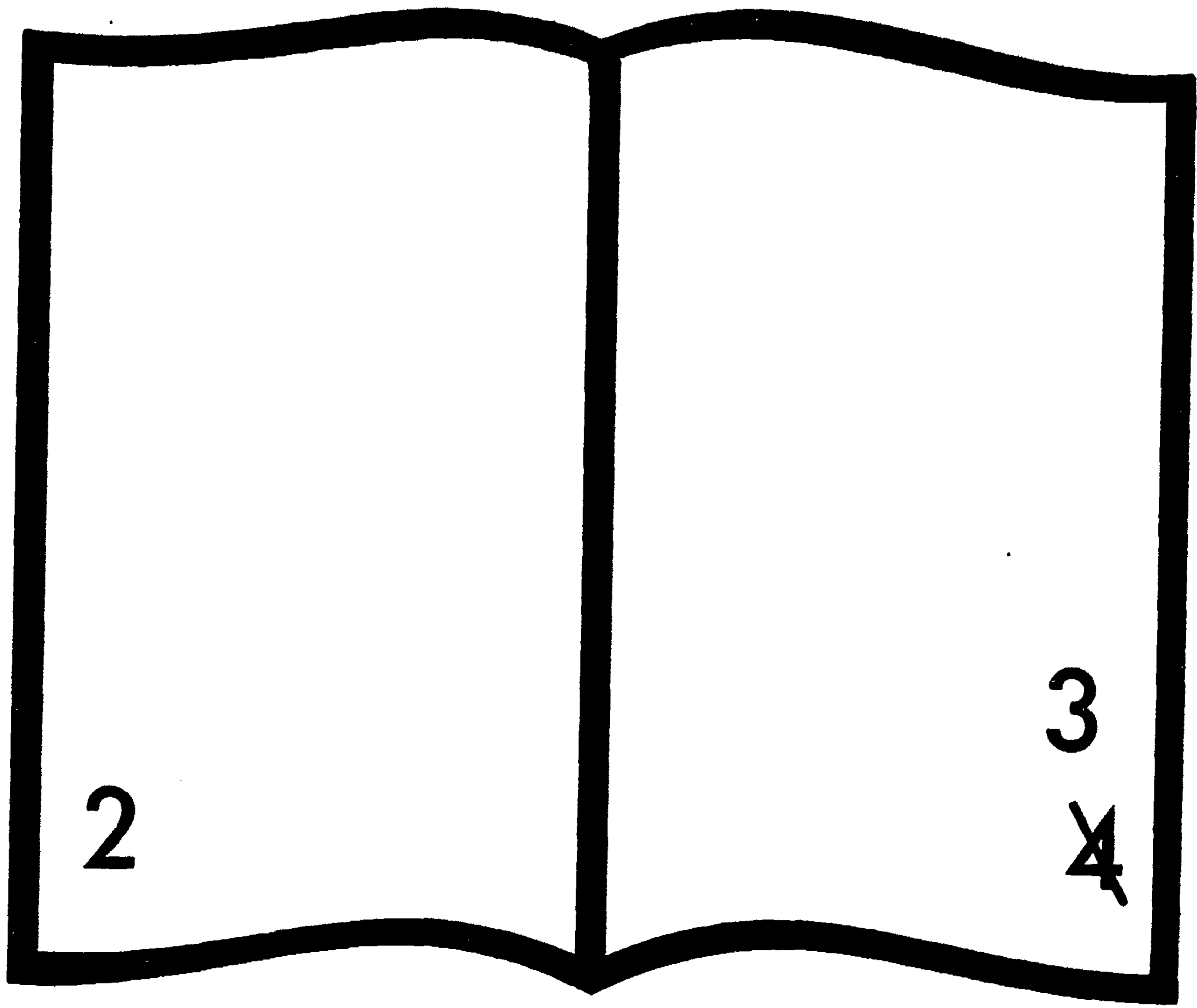
Zürich, im Mai 1887.

Berichtigungen:

- Jahrg. XX, No. 5, S. 839, Z. 8 v. u. lies: »Trügt« statt »Taucht«.
 » » » 6, » 1112, » 10 v. u. lies: »Schwefelsäure« statt »Salzsäure«.
 » » » » » 1112, » 14 v. u. lies: »Salzsäure« statt »Schwefelsäure«.
 » » » » » 1060, » 14 v. o. lies: »6 g« statt »4 g«.
 » » » » » 1061, » 14 v. u. lies: »N 37.29« statt »O 37.29«.
 » » » » » 1063, » 13 v. u. lies:



Nächste Sitzung: Montag, 23. Mai 1887, Abends 7¹/₂ Uhr,
 im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums.
 Georgenstrasse 35.



Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Dampfcalorimeter von R. Bunsen (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXXI, 1). Eine Methode, welche die Condensation gesättigten Wasserdampfes von constanter Temperatur als calorimetrisches Maass zu benutzen gestattet, ist zuerst von J. Joly (*Royal Soc. Proc.* XLI, 248) angegeben worden. Der Verfasser hatte sich aber mit dem Problem schon früher beschäftigt. Er bestätigt die Verwendbarkeit des Principes und beschreibt sein Verfahren, welches die Hauptschwierigkeiten in etwas anderer Weise überwindet. Der Körper, dessen spezifische Wärme bestimmt werden soll, wird in einem Körbchen aus Platin dem Dampfe siedenden Wassers ausgesetzt. Das Wasser, welches sich während der Erwärmung des Körpers condensirt, wird in dem Körbchen zurückgehalten und kann gewogen werden, solange sich der Körper noch in dem Dampf befindet. Aus dem Gewicht berechnet sich alsdann die aufgenommene Wärmemenge, da die latente Dampfwärme des Wassers bekannt ist.

Horstmann.

Ueber die Compressibilität wässriger Chloridlösungen von M. Schumann (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXXI, 14). Die Beobachtungen des Verfassers sind nach einer von Quincke angegebenen Methode angestellt. Das empfindliche Piézometer, welches die zu untersuchenden Lösungen enthielt, wurde unter der Luftpumpe vermindertem Druck ausgesetzt, und es wurde alsdann die Volumabnahme gemessen, welche bei Zulassung des Atmosphärendrucks eintrat. Die Beobachtungen erstreckten sich auf Lösungen der Chloride von Natrium, Kalium, Ammonium, Calcium, Baryum und Strontium bei verschiedenen Concentrationen und Temperaturen. Von den Schlussfolgerungen des Verfassers sei hier namentlich erwähnt, dass die Modification, welche das gelöste Metallchlorid in der Compressibilität des Wassers hervorbringt, von einer gewissen Concentration an direct proportional dem

Procentgehalt an Salz und umgekehrt proportional dem Aequivalentgewichte des Salzes sich ergab.

Horstmann.

Ueber die Dichte des flüssigen Methans, sowie des verflüssigten Sauerstoffs und Stickstoffs von K. Olszewsky (*Ann. Phys. Chem. N. F. XXXI, 58*). In seinem Apparate konnte der Verfasser 13—15 cmm der zu untersuchenden Gase durch siedendes Aethylen abkühlen und durch Druck verflüssigen. Die Flüssigkeit sammelte sich in einem doppelten Glasröhrchen an, und wenn sie von dem künstlichen Druck entlastet wurde, so verdampfte zuerst die äussere Schicht unter dem Einfluss des relativ wärmeren Aethylens, während in dem innersten Theile des Apparates ca. 4—5 cmm, bis auf den Siedepunkt der betreffenden Substanz abgekühlt, zurückblieben. Diese Flüssigkeitsmenge war vortrefflich gegen Wärmezufuhr geschützt und konnte daher nur verhältnissmässig langsam verdampfen. Das Volum derselben konnte in einem gegebenen Moment an einer Skala auf dem Glasröhrchen abgelesen werden und ihre Masse liess sich leicht bestimmen, indem man das Gas auffing, nachdem es wieder verdampft war. Es ergaben sich auf diesem Wege folgende specifischen Gewichte, bei den Siedepunkten genommen:

	Spec. Gewicht	Siedepunkt
Methan	0.415	164.0°
Sauerstoff . . .	1.124	181.4°
Stickstoff . . .	0.885	194.4°

Horstmann.

Die Geschwindigkeit der Dissociation und die Messung der begleitenden Dampfspannung von W. Müller-Erzbach (*Ann. Phys. Chem. N. F. XXXI, 75*). Polemische Bemerkungen gegen Lescoeur (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 3).

Horstmann.

Uebergangspunkt und Schmelzpunkt von J. H. van t'Hoff (*Rec. trav. chim. VI, 91*). Die von dem Verfasser als Uebergangspunkt bezeichnete constante Temperatur, bei welcher sich gewisse chemische Processe vollziehen, gleicht in theoretischer Beziehung dem Schmelzpunkt. Wenn diese Analogie vollständig sein soll, so muss jene Temperatur vom Drucke abhängen und zwar muss der Uebergangspunkt, wie der Schmelzpunkt, durch Druckzunahme erhöht werden, wenn die betreffende Veränderung unter Volumvermehrung vor sich geht. Wenn dagegen Volumverminderung eintritt, so muss der Uebergangspunkt herabgedrückt werden. Einen interessanten Fall der letzteren Art konnte der Verfasser untersuchen. Das Phenomen des Uebergangspunktes lässt sich u. A. bei der Zersetzung des Doppelsalzes von Calcium- und Kupferacetat, $(C_2H_3O_2)_2CaCu + 8H_2O$, constatiren. Die Zersetzung tritt nach den noch nicht veröffentlichten Beobachtungen von Reicher unter gewöhnlichem Druck bei 75° ein, und findet

unter Volumverminderung statt, wie das Schmelzen des Eises. — Das Doppelsalz ist blau. Als Zersetzungsproducte erhält man die beiden einfachen Salze $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}$, welche grün gefärbt sind. Ausserdem werden $6\text{H}_2\text{O}$ als flüssiges Wasser abgeschieden, welches einen Theil der Salze auflöst. Das Eintreten der Zersetzung ist darnach leicht zu erkennen. — Das Doppelsalz wurde nun auf Ansuchen des Verfassers von W. Spring in dessen bekanntem Apparate einem Druck von circa 6000 Atm. ausgesetzt. Die erste Probe bei gewöhnlicher Temperatur ergab, dass die feinpulverisirte Substanz mit Leichtigkeit in eine krystallinische, marmorähnliche Masse umgewandelt werden kann, an der jedoch nachträglich keine deutlichen Merkmale der Zersetzung erkennbar sind. Eine zweite Probe wurde daher bei 40° dem erhöhten Drucke ausgesetzt. Das Salz verflüssigte sich jetzt zum grösseren Theile und floss durch die Spalten des Apparates. Nach Aufhebung des Drucks fand sich wieder eine feste blaue Masse vor, an welcher jedoch noch grüne Stellen deutlich die eingetretene Zersetzung bezeugten. Die theoretische Folgerung hat sich also bestätigt. Das Doppelsalz wird bei 40° durch hohen Druck zersetzt und bildet sich wieder, wenn der Druck nachlässt.

Horstmann.

Thermische Untersuchungen über die Selenüre von C. Fabre (*Ann. chim. phys.* X, 472). Ausführliche Mittheilung über Untersuchung, deren Resultate bereits in diesen *Berichten* XIX, Ref. 732 erwähnt sind.

Horstmann.

Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung (III.) von L. Reicher (*Ann.* 288, 276). Der Verfasser hat sich veranlasst gesehen, die Frage nochmals zu prüfen, ob ein Ueberschuss von Essigäther oder von Base die Geschwindigkeit der Verseifung des Aethers in gleichem Maasse beeinflusse oder nicht. Die Antwort ist entschieden bejahend ausgefallen.

Horstmann.

Beschreibung eines Pyrometers von J. Mensching und Victor Meyer (*Zeitschrift für physik. Chem.* I, 145). Ueber den Zweck und die Leistungsfähigkeit des beschriebenen Apparates haben die Verfasser bereits in diesen *Berichten* XX, 583 Mittheilung gemacht.

Horstmann.

Die Methoden der Dampfdichtebestimmung bei vermindertem Druck von H. Malfatti und P. Schoop (*Zeitschrift für physik. Chem.* I, 159). Die durch Holzschnitte unterstützte Beschreibung von Apparaten lässt sich in kurzem Auszug nicht wiedergeben.

Horstmann.

Die Umwandlungstemperatur bei chemischer Zersetzung von van t'Hoff und van Deventer (*Zeitschr. für physik. Chem.* I, 165). Der Inhalt dieser Abhandlung ist in allen wesentlichen Punkten

[20*]

bereits von den Verfassern selbst in *diesen Berichten* XIX, 214 mitgetheilt oder nach andern Quellen referirt (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 186).

Horstmann.

Kryoskopische Studien über Traubensäure und traubensaure Salze von F. M. Raoult (*Zeitschrift für physik. Chem.* I, 186). Weinsäure und Traubensäure bewirken in verdünnten Lösungen genau die gleiche Erniedrigung des Gefrierpunktes. Der Verfasser schliesst daraus, dass in diesen Lösungen die Traubensäure vollständig gespalten sei. In concentrirteren Lösungen scheint dagegen ein kleiner Theil der Säure der zerlegenden Wirkung des Wassers zu entgehen. — Traubensaures Natron-Ammoniak zerfällt nach demselben Merkmal selbst in kalter concentrirter Lösung vollständig in die weinsäuren Salze.

Horstmann.

Einfluss der Temperatur auf die Lösungswärme der Salze von U. S. Pickering (*Journ. chem. Soc.* L1, 290). Fortgesetzte Untersuchungen haben den Verfasser belehrt, dass die früher (vergl. *diese Berichte* XIX, 379) gezogenen Schlüsse zum Theil irrig waren, und fast scheint es, als ob er auch diesmal noch der Genauigkeit seiner Messungen zuviel zutraue. Die Einzelheiten der delicatesen Untersuchung müssen im Originale nachgesehen werden.

Horstmann.

Ueber ein Fundamentalgesetz der Thermochemie von Clarence A. Seyler (*Chem. News* 55, 144). »Bei der Bildung ähnlicher Verbindungen in Lösung entwickelt oder absorbiert jedes Atom eine Wärmemenge, welche unabhängig ist von der Natur des Stoffes, mit welchem es sich verbindet.«

Horstmann.

Ueber die calorimetrische Bombe und die Messung der Verbrennungswärmen von Berthelot und Recoura (*Compt. rend.* 104, 875). Die Verfasser machen Mittheilungen über die Ermittlung des Wasserwerthes der calorimetrischen Bombe und über die Vermeidung von Fehlerquellen, welche durch die Compression des Sauerstoffes und durch Spuren brennbarer Verunreinigungen veranlasst sein könnten, und sie erwähnen schliesslich Controlversuche mit Reten und Naphtalin, aus welchen hervorgeht, dass die Verbrennungswärme vermittelst der Bombe von verschiedenen Beobachtern mit verschiedenen Apparaten bis auf ein halbes Procent übereinstimmend gefunden werden kann.

Horstmann.

Ueber die Aenderung der Löslichkeit mit der Menge der entwickelten Wärme von G. Chancel und F. Parmentier (*Compt. rend.* 104, 881). Polemik gegen Le Chatelier (*diese Berichte* XX, 881). Die Verfasser berufen sich auf ihre spätere ausführlichere Publikation.

Horstmann.

Ueber die Verdampfungswärme einiger leicht flüchtiger Substanzen von J. Chappuis (*Compt. rend.* 104, 897). Verfasser

hat mittelst des Bunsen'schen Eis calorimeters die Verdampfungswärmen für den Fall bestimmt, dass die Verdampfung bei 0° unter einem Drucke stattfindet, welcher gleich der Dampfspannung der betreffenden Substanz ist. Er fand in kleinen Calorien für die Gewichtseinheit

Methylchlorid . . .	96.9	Calorien
Schwefeldioxyd . . .	91.7	>
Cyan	103.7	>

Horstmann.

Einfluss der Salpetersäure auf die Löslichkeit der salpetersauren Alkalien von R. Engel (*Compt. rend.* 104, 911—913). Versetzt man wässrige Natriumnitratlösung bei 0° mit Salpetersäure, so fällt für jedes Aequivalent Salpetersäure je 1 Aeq. Salz aus und zwar solange, bis etwa 30 Aeq. Säure zugesetzt sind. Fügt man noch mehr Salpetersäure hinzu, so wächst die Löslichkeit des Salzes wiederum, indem sich, wie Verfasser aus dem Verhalten des Ammonium- und Kaliumnitrates schliesst, ein saures Nitrat bildet: bei dem Ammonium- und besonders beim Kaliumnitrat, deren saure Salze von Ditte sogar in krystallisirtem Zustande dargestellt worden sind, tritt nämlich auf allmählichen Zusatz von Salpetersäure das Minimum der Löslichkeit viel schneller als beim Natriumnitrat ein.

Gabriel.

Ueber einige Verbindungen des Chlorcadmiums mit Ammoniak von G. André (*Compt. rend.* 104, 908—910). Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Chlorcadmium in 20 procentigem Ammoniak erhielt Verfasser einen krystallinischen Niederschlag von $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$; ein ander Mal wurde eine ebenfalls sehr unbeständige Verbindung $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erhalten. In analoger Weise entsteht $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ in violettbläulichen Nadelchen. — Als Verfasser den durch Ammoniak in Chlorcadmium entstandenen krystallinischen Niederschlag durch Erwärmen löste, schieden sich bei Erkalten der Lösung derbe, octaedrische, bald trüb werdende Krystalle von $\text{CdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ resp. nach längerem Erhitzen die Verbindung $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ab (vergleiche das folgende Referat).

Gabriel.

Ueber einige Verbindungen des Cadmiumnitrates und -sulfates mit Ammoniak von G. André (*Compt. rend.* 104, 987—990). Wenn man durch eine ammoniakalische Cadmiumsulfatlösung Ammoniakgas unter Kühlung leitet, so scheidet sich als voluminöser, aus Nadelchen bestehender Niederschlag die Verbindung $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab; der nämliche Körper entsteht in grossen Tafeln, wenn man eine ammoniakalische Cadmiumsulfatlösung mit Alkohol überschichtet stehen lässt. Eine kalt gesättigte Ammoniumsulfatlösung wurde mehrere

Stunden mit Cadmiumoxyd gekocht und dann eingeeengt: es schied sich ausser Ammoniumsulfat ein Salz aus, welches nahezu der Formel $\text{CdSO}_4, 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ entsprach. Trägt man Zinkoxyd in siedende Ammoniumsulfatlösung ein, so lange die Flüssigkeit klar bleibt, so scheiden sich schöne Krystalle ab, welche annähernd der Formel $\text{ZnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechen und auch aus beiden Componenten erhältlich sind. Durch Auflösen von Cadmiumnitrat in 20 procentigem Ammoniak erhält man das Salz $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 6\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$, während beim Einleiten von Ammoniakgas in jene Lösung das Salz $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 6\text{NH}_3$ ausfällt. — Verfasser bemerkt, dass er die von Thoms in diesen Berichten XX, 743 angegebene Darstellung von Zinkchloridammoniak bereits in den *Ann. chim. phys.* [6] 8, 84, 98 beschrieben habe.

Gabriel.

Zersetzung des chlorsauren und überchlorsauren Kalis durch Hitze von Percy F. Frankland und John Dingwall (*Chem. Soc.* 1887, 274—283). Durch Versuche von Teed ist für die Zersetzung des chlorsauren Kaliums an Stelle der älteren Gleichung $2\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$ die Gleichung $10\text{KClO}_3 = 6\text{KClO}_4 + 4\text{KCl} + 3\text{O}_2$ gesetzt worden. Nach den Versuchen des Verfassers hat auch dieses Schema keine allgemeine Geltung für den Vorgang. Da anfänglich die Zersetzung nach Verhältnissen vor sich geht, welche der Gleichung $8\text{KCl}_3 = 5\text{KClO}_4 + 3\text{KCl} + 2\text{O}_2$ entsprechen. Geschieht die Zersetzung bei der Temperatur des kochenden Schwefels und lässt man dieselbe solange einwirken, als noch Verminderung des Gewichts bemerkbar ist, so bleibt stets ein Theil des Salzes unverändert; bei den verschiedenen Versuchen standen die Producte der Zersetzung in verschiedenen Verhältnissen. War das Kaliumchlorat mit Glaspulver gemengt, so erfuhr es nahezu vollständige Zersetzung nach der Gleichung $2\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$. — Zersetzung des überchlorsauren Kaliums. Teed hat beobachtet, dass das überchlorsaure Kalium durch Erhitzen zuerst zu chlorsaurem Kalium reducirt werde. Die Verfasser bestätigten dieses durch eine Versuchsreihe, aus welcher hervorgeht, dass die Menge des gebildeten Chlorats in gleichem Verhältnisse abnehme, in welchem die des entbundenen Sauerstoffs zunimmt. Auch stellten sie eine grössere Menge chlorsauren Kaliums aus erhitztem Perchlorat dar.

Schertel.

Chlorsaures und überchlorsaures Kalium von Franz L. Teed (*Chem. Soc.* 1887, 283—287). Verfasser knüpft an die vorstehende Abhandlung eine kritische Besprechung, in welcher er seine Ergebnisse mit denen von Frankland und Dingwall vergleicht.

Schertel.

Ueberjodsäure Salze von C. W. Kimmins (*Chem. Soc.* 1887, 356). Das Natriumsalz $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ wurde von Langlais erhalten, als er durch eine kochende Lösung von gleichen Theilen Aetznatron

und jodsaurem Natrium einen Chlorstrom leitete. Nach dem Verfasser entsteht dieses Salz dann, wenn die Lösung in der Kälte gesättigt worden war: wendet man dieselbe heiss gesättigt an, so entsteht neben dem genannten noch ein anderes von der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$ als körniger weisser Niederschlag, welcher weniger löslich ist als das Dinatriumsalz. Kaliumsalz, $\text{K}_3\text{HJ}_2\text{O}_9$. Leitet man Chlor durch eine Lösung von Aetzkali und jodsaurem Kalium, so scheidet sich KJO_4 aus, welches mit Wasser gewaschen wird. Versetzt man dieses Waschwasser mit einer sehr geringen Menge Salpetersäure, so scheidet sich ein weisser Niederschlag des bisher unbekanntes Salzes $\text{K}_3\text{HJ}_2\text{O}_9$ aus. Es ist weniger löslich als das Salz KJO_4 und frei von Krystallwasser. — Silbersalze der Ueberjodsäure. Löst man überjodsaures Natrium in Wasser, welches Salpetersäure enthält und fällt die Lösung mit Silbernitrat, so erhält man je nach dem Salpetersäuregehalte der Lösung Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung. Vermischt man möglichst neutrale Lösungen, so fällt nach Rammelsberg das Salz Ag_5JO_6 . Verfasser erhielt das Salz Ag_7HJO_5 ; die Darstellung des von Rammelsberg beschriebenen ist ihm nicht gelungen. — Ein geringer Ueberschuss von Salpetersäure in der Lösung des Natriumsalzes lässt beim Zusatze von Silbernitrat das dunkelrothe Salz $\text{Ag}_9\text{H}_3\text{JO}_6$ entstehen, bei Gegenwart eines noch grösseren Ueberschusses von Säure bildet sich ein schiefergrauer Niederschlag des Salzes $\text{Ag}_5\text{H}_2\text{JO}_6$. Ferner wurden noch untersucht die Salze $\text{AgJO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; AgJO_4 ; $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9$.

Schertel.

Studien über die vanadinsauren Alkalien von A. Ditte (*Compt. rend.* 104, 902—905). Angesichts der ungenügenden und widersprechenden Angaben über die Vanadinsalze hat Verfasser das Studium derselben aufgenommen und theilt folgendes mit. Aus einer Lösung von Kali und Vanadinsäure scheiden sich beim Einengen im Vacuum durchsichtige, radialfaserige Kugeln von $2(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und aus der Mutterlauge perlmutterglänzende Nadeln von $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus; eine Lösung von Vanadinsäure in Kaliumcarbonat liefert halbkuglige Krystallaggregate von $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sättigt man Kaliumcarbonatlösung bei 80° mit überschüssiger Vanadinsäure, so krystallisiren aus der rothen Flüssigkeit orangerothe Blätter von $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 + 8$ resp. $10\text{H}_2\text{O}$ (je nach der Temperatur). Wird eine Lösung von Kaliumvanadat mit Essigsäure deutlich angesäuert und bei ca. 80° eingengt, so fällt beim Erkalten das Salz mit $10\text{H}_2\text{O}$, oder bei höherer Temperatur ein orange gelbes Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$ aus, welch' letzteres beim Kochen mit der Mutterlauge in dunkelrothe Krystalle von $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$ übergeht; aus den Mutterlaugen gewinnt man nach dem Einengen orange gelbe Blättchen von $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Eine Auflösung von überschüssiger Vanadinsäure in Kaliumcarbonat giebt mit viel Essigsäure auf 70° erwärmt orangefarbene Krystalle von $K_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot H_2O$, und dann beim Erkalten granatrothe Krystalle von $K_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 5H_2O$. Eine filtrirte Lösung von Vanadinsäure in etwas mehr als 2 Moleküle Kali scheidet nach dem Einengen farblose Krystalle von $2K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$ ab, welche durch Erhitzen wasserfrei werden. In analoger Weise wird $3K_2O \cdot V_2O_5 + 9$ oder $12H_2O$ (je nach der Temperatur), sowie $4K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 20H_2O$ in farblosen Krystallen erhalten.

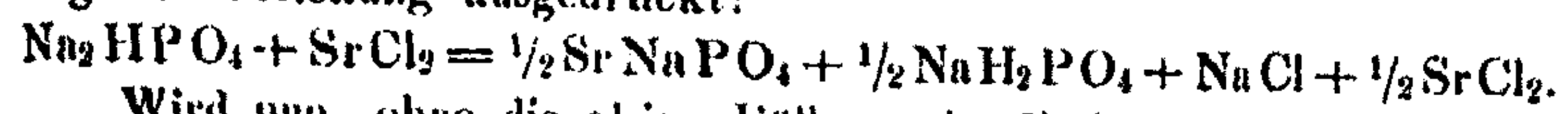
Gabriel.

Studien über die vanadinsauren Alkalien von A. Ditte (*Compt. rend.* 104, 1061—1064). Aus einer Lösung äquimolecularer Mengen Natron und Vanadinsäure scheiden sich bei langsamer Verdunstung Nadelsterne resp. Warzen von $Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$ ab; versetzt man die schwierig krystallisirende syrupöse Lösung mit Alkohol und Wasser, so setzt sich eine bald erstarrende Schicht ab, welche in warmem, wässrigem Alkohol gelöst, beim Erkalten farblose glänzende Nadeln von $Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 5H_2O$ liefert. Aus einer Lösung von 1 Molekül Vanadinsäure in 1 Molekül Soda erhält man mittelst Alkohols in ähnlicher Weise wie zuvor farblose Nadeln $Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 6$ oder $8H_2O$. — Löst man in kochender Sodalösung (1 Molekül) mehr als 1 Molekül Vanadinsäure ein, so scheiden sich auf der rothen Flüssigkeit rothe, goldglänzende Krystalle von $Na_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 5H_2O$ aus; wird die Lösung von neutralem Natriumvanadat mit Essigsäure versetzt, so giebt sie beim Eindampfen granatrothe Nadeln von $Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 10H_2O$, und hexagonale spröde Tafeln von $2Na_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 18H_2O$, die auf anderem Wege dargestellt zuweilen auch nur $16H_2O$ enthalten. Aus einer heiss mit Vanadinsäure gesättigten Natronlauge schiessen nach dem Einengen beim Erkalten orangerothe Flitter von $Na_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 3H_2O$ an. Wird 1 Molekül Vanadinsäure in 2 Moleküle Natron gelöst, noch etwas Natron zugefügt und die Lösung im Vacuum eingeengt, so krystallisiren glänzende, farblose Blätter von $2Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 18H_2O$ aus; dampft man die Lösung dagegen zur Trockne und löst den Rückstand in wässrigem Alkohol bei 60°, so scheiden sich farblose Nadeln von $2Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$ ab. In ähnlicher Weise wird $3Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 26H_2O$ (Nadeln) oft gleichzeitig mit $3Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 24H_2O$ (Warzen), ferner $4Na_2O \cdot V_2O_5 + 30H_2O$ resp. $+ 26H_2O$ (grosse farblose Prismen) erhalten.

Gabriel.

Strontiumnatriumphosphat und -Arseniat von A. Joly (*Compt. rend.* 104, 905—908). Vermischt man 1 Aeq. Dinatriumphosphat (in 6 L) mit 2 Aeq. Chlorstrontium (in 4 L), so entsteht zunächst ein amorpher Niederschlag des dreibasischen Salzes, welches bald krystallinisch wird und in Form kleiner Würfel von der Zusammen-

setzung $\text{SrNaPO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ durch Abfiltriren und Auswaschen mit kaltem Wasser gewonnen werden kann. Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Wird nun, ohne die obige Fällung abzufiltriren, die Lösung mit Natron versetzt bis Phenolphthaleïn einen Ueberschuss anzeigt, so ist grade 1 Aeq. Natron verbraucht, die Lösung enthält nur noch Kochsalz, das Gewicht der Fällung entspricht der Gleichung $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{SrCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{NaSrPO}_4$, und die entwickelte Wärme beträgt für $\text{NaSrPO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$ bei $10^\circ = 50.4$ Cal. — Bringt man in analoger Weise Dinatriumarseniat mit Chlorstrontiumlösung zusammen, so entsteht in der klaren Mischung erst beim Reiben ein krystallinischer Niederschlag von $\text{NaSrAsO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$, wobei sich ebenfalls Wärme entwickelt (+ 50.2 Cal. bei 10°) und saure Reaction eintritt; doch wird die Fällung, wenn sie mit der Mutterlauge in Berührung bleibt, nicht verändert, während der Niederschlag von $\text{NaSrPO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$ in secundäres Strontiumphosphat übergeht (vergl. diese Berichte XX, Ref. 5).

Gabriel.

Ueber eine neue Klasse von Ferro- und Ferriocyanüren von J. A. Muller (*Compt. rend.* 104, 992—995). Wenn man die Mutterlauge von der Darstellung des Blutlaugensalzes unvollständig mit Eisenchlorid füllt, dann filtrirt und von neuem Eisenchlorid zusetzt, so scheidet sich ein violetter Niederschlag ab. Letzterer wird mit einer unzureichenden Menge warmer Sodalösung behandelt, die filtrirte Lösung mit wenig Alkali versetzt, gekocht, filtrirt, eingeeugt, mit Alkohol vermischt, vom abgeschiedenen Blutlaugensalz abfiltrirt und das Filtrat zur Trockniss gebracht, der Rückstand gelöst und die Lösung krystallisiren gelassen. Man erhält kleine Schuppen oder rechtwinklige Täfelchen, welche sich zu 148 Theilen in 100 Theilen Wasser von 18° lösen, mit Metallsalzen Fällungen geben und die Formel $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO} + 3.5\text{H}_2\text{O}$ (Carbonylferrocyankalium) besitzen. Die Verbindung leitet sich also, wie Friedel (p. 995) bemerkt, von einer Ferrocyanwasserstoffsäure ab, in welcher 1 NH durch Sauerstoff ersetzt ist.

Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber die Propylamine und Isoamylamine von H. Mulbot (*Compt. rend.* 104, 998—1000). Wird ein äquimolekulares Gemisch von Propylchlorid resp. Isoamylchlorid mit wässrigem Ammoniak 12 oder 24 Stunden auf $140-165^\circ$ erhitzt, so erhält man 2 Schichten,

von denen die untere hauptsächlich Salmiak, Wasser und die primäre Base, die obere dagegen die secundäre und tertiäre Base enthält. Die Menge der primären Base vermindert sich in dem Masse, als das Alkoholradical complicirter wird; sie beträgt $\frac{1}{5}$ bei den Propylaminen, $\frac{1}{10}$ bei den Isobutylaminen (vergl. diese Berichte XX, Ref. 90) und ist äusserst gering bei den Isoamylaminen. Gabriel.

Ueber Mono-, Di- und Trichloressigsäureoctyläther von Gustave Gehring (*Compt. rend.* 104, 1000—1001). Die Aether werden in der üblichen Weise mittelst Salzsäuregases aus dem Gemisch der betreffenden Säure mit Octylalkohol (aus Ricinusöl) dargestellt und zeigen folgende Eigenschaften. Der Monochloressigoctyläther ist ein farbloses, ätherartig riechendes, brennend schmeckendes Oel, kocht bei 234° , ist wasserunlöslich und hat die Dichte 0.9904 bei 10° . Der Dichloräther ist dem vorigen in seinen Eigenschaften ähnlich und siedet bei 244° . Der Trichloräther ist eine gegen 260° siedende Flüssigkeit. Gabriel.

Ueber propionsaure Metallsalze von Adolphe Renard (*Compt. rend.* 104, 913—916). $\text{Al}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4$ fällt als weisser Niederschlag beim Erhitzen der Lösung von Aluminiumpropionat. — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba}$ krystallisirt mit $1\text{H}_2\text{O}$ in grossen Prismen, mit $6\text{H}_2\text{O}$ in glänzenden Nadeln und löst sich zu 54.1 (87.6) pCt. in Wasser von 12° (100°). — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, flache Nadeln, löst sich zu 41.7 (45.6) pCt. in Wasser von 12° (100°). — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4\text{O} \cdot \text{Cr}_2$ ist eine violette, spröde Masse. — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Co} + 3\text{H}_2\text{O}$ bildet krystallinische Krusten vom Schmelzpunkt 250° und löst sich zu 33.5 pCt. in Wasser von 11° . — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ tritt in smaragdgrünen Prismen, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu} \cdot \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ als fahlblaue Fällung auf. — $\text{Fe}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_6$ ist eine braune brüchige Masse. — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Li} + \text{H}_2\text{O}$, zerfliessliche Krystalle, löslich in Wasser bei 14° (100°) zu 66.4 (88.8) pCt., und in Alkohol bei 14° (78°) zu 5.1 (6.3) pCt. — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$ ein weisses Pulver. — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Hg}_2$ weiss, krystallinisch, löst sich in Wasser zu 1.4 pCt., wird durch kochendes Wasser zersetzt, schmilzt unter Zersetzung bei 225° . — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Hg}$, Nadeln, schmilzt bei 110° , löst sich zu 19.2 pCt. in Wasser von 15° und wird durch kochendes Wasser zersetzt. — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$, eine grüne staubige Masse. — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Pb}$, eine weiche krystallinische Masse, giebt mit Bleiglätte Nadelchen von $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Pb} \cdot \text{PbO}$, welche sich zu 8.8 (6.3) pCt. in Wasser von 20° (85°) lösen. — $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, zerfliessliche Blättchen, löst sich zu 178 (309) pCt. in Wasser von 16° (100°) resp. zu 22.2 (26.4) pCt. in Alkohol von 15° (78°). Das saure Kaliumsalz, zerfliessliche Blätter, giebt bei 100° keine Säure ab. — $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, weiche Krystallmasse, löst sich zu 99.1 (187) Theile in Wasser bei 15° (100°) und zu 4.4 (8.4) in

Alkohol von 13° (78°). — $(C_3H_5O_2)Sr + 6H_2O$, prismatische Nadeln verliert an trockner Luft $3H_2O$ und löst sich zu 27 pCt. in Wasser von 12°. — $(C_3H_5O_2)_2Zn + H_2O$, Nadeln, löst sich zu 32 pCt. in Wasser von 15° und zu 2.8 (17.2) pCt. in Alkohol von 15° (78°). — Alle Löslichkeiten sind auf wasserfreie Salze bezogen. Gabriel.

Homologe des Acetylacetons; neue allgemeine Darstellungsmethode fester Ketone von Alphonse Combes (*Compt. rend.* 104, 920—921). Acetylaceton (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 12) liefert mit Natrium eine feste, weisse, ätherunlösliche Verbindung $CH_3.CO.CHNa.CO.CH_3$, welche sich mit Wasser zu Aceton und Natriumacetat und mit Jodäthyl zu Aethylacetylaceton $C_7H_{12}O_2$ umsetzt. Letzteres kocht bei 175° und giebt eine Verbindung mit Natriumbisulfit. Die analoge Amylverbindung siedet bei 225°. Aus den Alkylacetylacetonen lassen sich ebenfalls Natriumverbindungen erhalten, aus denen durch Jodalkyle Dialkylacetylacetone $CH_3.CO.CXY.CO.CH_3$ entstehen. Dem Acetylaceton analog wird Aethyl- resp. Amylacetylaceton durch Alkali zersetzt, indem sich (neben Alkaliacetat) Methylpropylketon resp. Methylhexylketon (Schmp. ca. 170°) bildet; man kann also vom Acetylaceton ausgehend alle Ketone der Formel $CH_3.CO.X$ erhalten. Gabriel.

Ein Hydrogenisations-Versuch des Triphenylmethans von Golenkin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887 (1), 166—171). Zu dem Versuche wurden je 1 g Triphenylmethan mit 15 cem Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 2.02) und 0.5 g rothen Phosphors in zugeschmolzenen Röhren zuerst bis auf 100°, dann 150°, 200° und zuletzt 280° erwärmt, indem vor jeder Steigerung der Temperatur geöffnet wurde, um die reichlich entstehenden Gase herauszulassen. Nach dem Erwärmen bei 280° war alles Triphenylmethan verschwunden und es schwamm eine Schicht von Kohlenwasserstoffen auf, die zwischen 80° und 111° überdestillirten und sich als ein Gemisch von Benzol und Toluol herausstellten. Aus Triphenylmethan waren 3.5 g dieses Gemisches erhalten worden. Unter den angegebenen Bedingungen lässt sich also das Triphenylmethan nicht hydrogenisiren. Jawein.

Einwirkung von Wasserstoff auf stickstoffhaltige Derivate des Terebenthens von C. Tanret (*Compt. rend.* 104, 917—919). Die stickstoffhaltigen Terebenthenderivate $C_{10}H_{17}NO_2$ (vergl. *diese Berichte* XX, Ref., Heft 7), welche Verfasser auch Hydrazocamphene nennt, werden in wässriger Lösung mit Eisenspähen und Schwefelsäure reducirt (bis Eisenoxysalz nicht mehr Violettfärbung giebt), die Lösung mit Chloroform extrahirt und das Extract aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält 3 Verbindungen von der Formel $C_{20}H_{34}N_2O_2$, welche α -, β - und β' -Dihydrocamphen genannt werden; wenig unterhalb ihres Schmelzpunktes sind sie flüchtig, riechen beim Sublimiren campher-

artig und lösen sich in Alkohol, Aether und Chloroform. Die α -Verbindung krystallisirt in Form von Lanzen spitzen, schmilzt bei 190° , siedet unter allmählicher Zersetzung gegen 300° , löst sich in 13 Th. Wasser von 13° und hat die Drehung $\alpha_D = +50^{\circ}$. Die β - und β' -Verbindung (aus dem β -Hydrazocamphen stammend) werden durch ihre verschiedene Wasserlöslichkeit getrennt: erstere bildet rautenförmige Tafeln, schmilzt 67° , kocht gegen 290° , löst sich weniger in heissem als in kaltem Wasser (in 10 Theilen bei 13°) und hat die Drehung $\alpha_D = +27^{\circ}$; die β' -Verbindung, feine, bei 128° schmelzende Nadeln, löst sich in 40 (30) Th. Wasser von 13° (100°) und hat die Drehung $\alpha_D = +8^{\circ}$. Salze des α -Dihydrocamphens: $C_{20}H_{34}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$ wird durch Wasser völlig zerlegt, während $C_{20}H_{34}N_2O_2 \cdot 2HCl$ etwas beständiger ist und $C_{20}H_{34}N_2O_2 \cdot 2HNO_3$ aus Wasser umkrystallisirt werden kann. $(C_{20}H_{34}N_2O_2 \cdot HCl)_3 \cdot PtCl_4$; $C_{20}H_{34}N_2O_2 \cdot HgCl_2$; die Lösung des letzteren giebt mit viel Natron versetzt eine krystallinische Base $C_{20}H_{34}N_2O_2 \cdot HgO$, welche sich in 70 (30) Theile Wasser von 13° (100°) löst, gegen 260° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt, rechts dreht ($\alpha_D = +47^{\circ}$), sich in Aether und Chloroform löst, alkalisch reagirt und mit Säuren Salze bildet. Gabriel.

Ueber das Terpinol von G. Bouchardat und R. Voiry (*Compt. rend.* 104, 996—998). Verfasser hat durch Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure (höchstens 1:1000) Terpin in Terpinol übergeführt, das Product wiederholt fractionirt und schliesslich in die Antheile 170 bis 176° (unter gewöhnlichem Druck) und 130 — 135° (unter 4 cm Druck) geschieden. Letztere erstarrten grösstentheils nach Einbringen eines Krystalles von Kautschinhydrat; die Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, sind also isomer oder identisch mit Kautschinhydrat (vergl. Bouchardat und Lafont, *diese Berichte* XIX, Ref. 698), schmelzen bei 30 — 32° und sieden unzersetzt bei 218° ; die Substanz wird inactives Terpinol oder Terpol genannt; ihre Menge beträgt $\frac{5}{6}$ des gesammten Productes. Der zweite Antheil, hauptsächlich bei 170 — 173° siedend, hat die Dichte 0.898 — 0.902 bei 0° und zeigt den Analysen zufolge zwar nahezu die von List gegebene Formel $C_{20}H_{34}O$, während die Dampfdichte auf die halbirte, unwahrscheinliche Formel deutet; Verfasser glauben daher, dass eine eigenartige Verbindung von Terpilen $C_{10}H_{16}$ und Terpol $C_{10}H_{16}O$ vorliegt, welche sich dem Chloralhydrat ähnlich, beim Vergasen dissociirt (vergl. Tanret, *diese Berichte* XVIII, 617). Gabriel.

Ueber die Einwirkung des Chlormethyls auf Orthodichlorbenzol bei Gegenwart von Chloraluminium von C. Friedel und J. M. Crafts (*Ann. Chim. Phys.* [6] 10, 411—424). Orthodichlorbenzolsulfon. Wird die Lösung des Orthodichlorbenzols in rauchender Schwefelsäure mit Wasserdämpfen destillirt, so sammeln sich, während

in der Hauptsache reines Orthodichlorbenzol übergeht, im oberen Theile der Retorte Krystalle, welche in heissem Alkohol unlöslich sind, bei 173° schmelzen, über 360° unter beginnender Zersetzung sieden und das Sulfon des Orthodichlorbenzols darstellen. Das reine von Paradichlorbenzol freie Orthodichlorbenzol siedet bei 178° und hat bei 0° das spezifische Gewicht 1,3254. Die Verfasser versuchten das Chlor desselben durch Methyl zu ersetzen. Wird das *o*-Dichlorbenzol bei Gegenwart von Chloraluminium mit einem Strome trockenen Methylchlorüres behandelt, so entweicht Chlorwasserstoff aus der auf dem Wasserbade erwärmten Masse. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich ein Oel aus, welches nach einiger Zeit Krystalle absetzt. Das abfiltrirte Oel beginnt bei 190° zu sieden, während der Destillation steigt die Temperatur bis über 360° . Die zwischen 268 — 280° übergelenden Antheile liefern eine neue Portion der Krystalle, deren Menge durch wiederholte Destillationen sich vergrössert. Man löst dieselben in warmem Alkohol und lässt durch Abkühlung krystallisiren. Durch wiederholte Krystallisation erhält man den Körper in feinen, bei 205° schmelzenden Nadeln. Aus den letzten Mutterlängen krystallisirt ein anderer Körper in Blättern, deren Verbindung mit Pikrinsäure durch Farbe und Krystallform sie leicht als Hexamethylbenzol erkennen lässt. Weil der in Nadeln krystallisirende Körper keine unlösliche Verbindung mit Pikrinsäure eingeht, so gelingt die Trennung des Hexamethylbenzols leicht, wenn man zur mässig warmen alkoholischen Lösung des Gemenges eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Pikrinsäure zufügt. Der goldgelbe blätterige Niederschlag schmilzt bei 168 — 169° ; das daraus gewonnene Hexamethylbenzol schmilzt bei 164° und siedet bei 264° . — Die in Nadeln auftretende Substanz ist Trichlormesitylen, also ein höher gechlortes Product, als das den Ausgang bildende. Dasselbe entsteht nicht etwa aus Trichlorbenzol, welches dem Dichlorbenzol beigemischt ist, denn es wird auch gebildet, wenn man die bei der Methylierung unverändert gebliebenen Antheile von Dichlorbenzol von neuem der Einwirkung von Methylchlorür und Chloraluminium aussetzt. Der Siedepunkt des auf diese Weise erhaltenen Trichlormesitylens wurde bei ungefähr 280° gefunden. Das gleiche aus reinem Mesitylen dargestellte Substitutionsproduct zeigte dieselben Eigenschaften. Da es nicht gelingen wollte, das Trichlormesitylen völlig rein von Hexamethylbenzol zu gewinnen, so wurde versucht, dasselbe durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure zu Mesitylen zu reduciren. Es zeigte sich aber, dass die Jodwasserstoffsäure bei der Temperatur des siedenden Diphenylmethans auch das Hexamethylbenzol in Mesitylen verwandelt. Zur Erklärung der Bildung des Trichlormesitylens nehmen die Verfasser an, dass das Chloraluminium im Orthodichlorbenzol nicht den Wasserstoff, sondern das Chlor ersetze, dass also die Entstehung der

intermediären metallorganischen Verbindung nach der Gleichung $C_6H_4Cl_2 + Al_2Cl_6 = C_6H_4Cl \cdot Al_2Cl_5 + Cl_2$ erfolge und das freigewordene Chlor auf das gechlorte und methylierte Benzol in dem Sinne wirke, dass es zu dem noch verbliebenen Chloratome in die Metastellung eintrete. Schertel.

Physiologische Chemie.

Ueber das Verhalten der drei isomeren Nitrobenzaldehyde im Thierkörper von N. Sieber und A. Smirnow (*Monatsh. für Chem.* 8, 88—93). Die mit Hunden angestellten Versuche ergaben, dass alle 3 Aldehyde zu den entsprechenden Säuren oxydirt werden und als *p*-nitrohippursaurer Harnstoff, resp. *m*-Nitrohippursäure resp. freie *o*-Nitrobenzoesäure den Organismus verlassen. Gabriel.

Untersuchungen über die therapeutischen Wirkungen des Methylals von A. Mairet und Combemale (*Compt. rend.* 104, 1022—1024). Das Methylal, dessen schlafbringende Wirkung die Verfasser früher an Thieren beobachtet hatten, hat sich in Gaben von 5—8 g als gutes Schlafmittel ohne schädliche Nachwirkung bei vielen Geisteskranken bewährt, versagte jedoch bei Säuferwahn und beginnendem einfachen Wahnsinn. Gabriel.

Düngungsversuche mit Ferrosulfat, ausgeführt im Jahre 1886 von A. B. Griffith (*Chem. Soc.* 1887, 215—224; vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 83). Die Versuche wurden wieder in der Weise angestellt, dass je zwei Feldstücke gleicher Grösse und Bodenbeschaffenheit in gleicher Weise bestellt wurden, das eine jedoch neben dem gewöhnlichen Dünger noch Ferrosulfat, $\frac{1}{2}$ Centner auf den Acker, erhielt, welches nach dem Aufgehen der Saat gegeben wurde. Das Eisensalz erwies sich von günstigem Einflusse auf die Ernte von Wiesenheu, Mangelwurzel und Bohnen; bei ersterem wurde das Erträgniss sogar auf das Doppelte gesteigert. Die Analyse der Pflanzen ergab eine Steigerung der Albuminoide und der löslichen Kohlenhydrate durch Eisendüngung, die Analyse der Pflanzenaschen eine Erhöhung des Gehaltes an Eisenoxyd und Phosphorsäure, aber eine Verminderung des Kaligehaltes unter dem Einflusse des Eisensulfates. Bei einem weiteren Versuche wurden zwei gleich bestellte Felder mit Kartoffeln bestellt, und nachdem dieselben aufgegangen, dem einen Feld $\frac{1}{2}$ Centner Ferrosulfat, dem anderen $\frac{1}{2}$ Centner Kainit (mit 16 pCt. Kali) zugeführt.

Von dem ersteren wurden 9 Tonnen Knollen, vom anderen 6 Tonnen geerntet. Aus diesem Versuche wurde geschlossen, dass das Eisen das Kali zu vertreten vermöge.

Schertel.

Directe Bindung des atmosphärischen Stickstoffs von Pflanzenböden unter Mitwirkung des Pflanzenwuchses von Berthelot (*Compt. rend.* 104, 625—630). Im Anschluss an frühere Untersuchungen, welche die directe Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff seitens gewisser Thonböden und Pflanzenböden behandeln (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 98; XVIII, Ref. 669), hat Verfasser nunmehr Parallelversuche angestellt mit Pflanzenböden, auf welchen Pflanzen wuchsen unter Innehaltung der Bedingungen, wie sie bei natürlicher Entwicklung der Pflanzen gelten. Es ergab sich, dass auch in diesem Falle Stickstoff vom Boden fixirt wird, (vergl. auch Joulie, *diese Berichte* XVIII, Ref. 711), doch bleibt der Betrag hinter demjenigen zurück, welchen die Erde für sich (ohne Vegetation) aufnimmt; hiernach scheint die Vegetation einen Theil des vom Boden fixirten Stickstoffs zu verbrauchen, und der Lebensprocess der höheren Pflanzen — ähnlich wie derjenige der Thiere — von einem beständigen Verlust an gebundenem Stickstoff begleitet zu sein. Die Pflanzen selber binden keinen freien Stickstoff, machen ihn vielmehr aus Verbindungen frei; die Fixirung desselben wird durch den Erdboden bewirkt, welcher höchst wahrscheinlich die wichtigste Rolle bei der Aufnahme des Stickstoffs seitens der Pflanzengewebe spielt. — Während bei natürlichem (nicht künstlichem) Pflanzenwachsthum der Stickstoffgehalt des Bodens von selbst bis zu einer gewissen constanten Grenze wächst, würde er durch die übliche intensive Bodencultur bald erschöpft sein, wenn der Verlust nicht durch Düngung ausgeglichen würde.

Gabriel.

Vergiftung durch Arsenik von Brouardel und G. Pouchet (*Ann. d'hygiène publ.* 73). Bei einer Frau, welche 6 Tage lang je 12 Tropfen Fowler'sche Lösung erhalten hatte, war in 100 ccm Milch 1 mg Arsenik nachzuweisen. Bei jüngeren Individuen localisirt sich das Arsen besonders im Muskel, in der Leber und im Nervensystem, nicht im Knochen-, Knorpel und Horngewebe.

Herter.

Ueber den Gebrauch der Theerfarbstoffe vom hygienischen Standpunkt von Cazeneuve (*Arch. gén. de med.* 1886, I, 753—754; vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 33). Safranin und Methylenblau sind schädlich; sie rufen gastrisch-intestinale Störungen hervor, sind aber keine heftigen Gifte. Roccellinoth, Bordeauxroth B, Ponceau B, Orange I, Fuchsin S (Sulfosäure) sind auch in grossen Dosen völlig unschädlich.

Herter.

Notiz über die physiologische und toxische Wirkung von Acetophenon von V. Laborde (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 725 bis 729). Laborde fand wie Grasset¹⁾ und Mairat und Combemale (*diese Berichte* XIX, 149) das Acetophenon peros und subcutan unwirksam. Intravenös ruft es Schlaf hervor, aber erst in tödtlicher Dose.

Herter.

Notiz über die physiologische Wirkung des Acetophenon: hypnotische Wirkung bei Injection in die Trachea von Grasset (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 750—751). Nach Grasset lässt sich von der Trachea aus auch durch nicht tödtliche Dosen Schlaf hervorrufen.

Herter.

Bericht über einige neue Versuche über die Wirkung sehr niedriger Temperaturen auf den Fäulnisprozess und auf einige Lebenserscheinungen J. J. Coleman und John G. M'Kendrick (*Journ. of anat. and physiol.* 19, 335—344). Frische fäulnisfähige Substanzen, entweder hermetisch verschlossen oder in mit Wattepfropfen versehenen Flaschen, wurden stundenlang sehr niedrigen Temperaturen ausgesetzt und dann in einem 27° warmen Raum gehalten. Fleisch, welches 100 Stunden lang bis — 83° C. abgekühlt worden war, ging in der Wärme nach 10—12 Stunden in Fäulnis über. Horn, welches 8 Stunden bis — 63° abgekühlt gehalten wurde, war dadurch nicht sterilisirt, zeigte aber verspäteten Eintritt der alkalischen Gährung. Auch Bier wurde bei dieser Behandlung nicht vollkommen sterilisirt.²⁾ — Versuche an Thieren. Frösche, welche eine halbe Stunde auf — 29° bis — 34° abgekühlt waren, erholten sich völlig wieder. Bei längerer Dauer der Abkühlung erholten sie sich nicht wieder, ebenso wenig Frösche, welche 20 Minuten bei — 73° gehalten worden waren.

Herter.

Experimentelle Untersuchungen über die biologische Wirkung des Berberin von Antonio Curci (*Ann. di chim. e di farmacol.* 4. Ser., 4, 32—53). Uebereinstimmend mit Shurinoff³⁾ fand Curci, dass das Berberin die Körpertemperatur herabsetzt durch Vermehrung der Wärmeabgabe, dass es die Respirationsbewegungen zunächst steigert, dann verringert, die peristaltischen Be-

¹⁾ *Semaine medicale* 1885.

²⁾ Zu ähnlichen Resultaten kamen Pictet und Young (*Compt. rend.* 98, 385); vergl. auch Cohn (*Beiträge zur Biologie der Pflanzen*, II, 2, 221, 1870) und Klein (*Mikroorganismus and disease* 35, 1883). Nach Frisch (*Landois' Physiologie*) können Bacterien — 87° Kälte vertragen: Hefe — 100°.

³⁾ *Inaug.-Dissert.*, Petersburg 1885.

wegungen des Darms vermehrt und schliesslich die Centren des Gehirns lähmt. Nach Shurinoff scheint es in den Harn überzugehen; nach Curci reducirt sich nach Aufnahme von Berberin der Blutfarbstoff langsamer und wird schwerer durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Hertter.

Ueber die biologische Wirkung von Monochlorkampfer verglichen mit anderen Kampferderivaten von Antonio Curci (*Ann. di chim. e di farmacol.* 4. Ser., 4, 54—60). Verfasser fand die Wirkung der beiden physikalisch isomeren Monochlorkampfer von Cazeneuve¹⁾ gleich derjenigen des Monobromkampfer von Pellacani²⁾, und des nicht substituirtten Kampfer identisch; alle erregten das Gehirn, riefen Convulsionen hervor und steigerten die Körpertemperatur, nach Verfasser unabhängig von den Convulsionen.

Hertter.

Ueber ein Verfahren zur Registrirung der Phasen der Kohlensäureausscheidung bei der Respiration der lebenden Wesen von A. d'Arsonval (*Compt. rend. soc. biolog.* 1886, 161). Verfasser lässt durch ein Rohr tropfenweise eine Lösung von Kalilauge und in entgegengesetzter Richtung die Expirationsgase strömen; die so mit der expirirten Kohlensäure beladene Lauge tropft in eine Flasche mit verdünnter Schwefelsäure und das dadurch frei gemachte Gas wird in ein kleines Glockengasometer geleitet, dessen Bewegungen an einem registrirenden Cylinder aufgezeichnet werden. — Nach demselben Princip lässt sich in dem aus der Blase oder aus dem Ureter aufgefangenen Urin durch Einträufeln in Bromlauge der Harnstoff zersetzen und die Ausscheidung desselben registriren. Auch anderer Anwendungen ist das Verfahren fähig.

Hertter.

Neue directe Methode für das Studium der thierischen Wärme von M. V. Desplats (*Journ. de l'anatom.* 22, 213—223). Desplats bestimmte nach dem Vorgange von Desprez zugleich den respiratorischen Gaswechsel und die Wärmeabgabe der Thiere, letztere mit Hülfe von Berthelot's Wassercalorimeter. Er arbeitete mit normalen Thieren (weisse Ratte, Meerschweinchen, Zeisig, Sperling) und mit solchen, welche subcutane Injectionen von Alkohol 25° erhalten hatten. Den Alkoholversuchen gingen Controlversuche am normalen Thier voran. Die in diesen halbstündigen Versuchen erhaltenen Werthe waren folgende:

¹⁾ *Bull. soc. chim. Paris*, 38, 9; 39, 116.

²⁾ *Archiv p. l. Scienze med.* 6, 357.

	Gewicht g	Alkohol 25° cem	Calorien	Kohlensäure- ausscheidung g	Sauerstoff- aufnahme g
Ratte I	120	0.0	1.01	0.25	0.20
» »	120	6	0.82	0.20	0.148
» II	120	0.0	0.92	0.26	0.20
» »	120	Alkohol	0.73	0.19	0.15
» III	157	0.0	0.95	0.38	0.26
» »	157	8	0.86	0.31	0.205
» IV	164	0.0	0.92	0.34	0.27
» »	164	Alkohol	0.72	0.26	0.20

In diesen Versuchen trat die durch berauschende Dosen Alkohol bedingte Herabsetzung des Stoffwechsels und der Wärmebildung in ausgesprochener Weise hervor¹⁾. Kohlenoxyd tödtet eine Ratte, wenn dasselbe zu 1 pCt. der Athmungsluft während einer Stunde eingeathmet wird; Vögel sterben unter diesen Verhältnissen schon bei 0.33 pCt. CO. In solchen Gasgemischen zeigt sich eine bedeutende Herabsetzung des Gaswechsels und der Wärmeproduction. Die Temperatur der Thiere wurde zugleich erniedrigt, die der Ratten von 40 auf 38—34°, die der Sperlinge von 44 auf 39.5—35.5°.

Hertter.

Untersuchungen über die physiologischen Eigenschaften der Maltose von Em. Bourquelot (*Journ. de l'anat. et de la physiol.* 22, 161—204). Vergl. diese *Berichte* XVII, R. 113²⁾. Die zu den Versuchen verwandte Maltose wurde nach Soxhlet dargestellt³⁾. Die Maltose (0.5 pCt.) wird nach Bourquelot durch Salzsäure (0.2 pCt.) bei 38° nicht zerlegt, wohl aber bei 110°; die äquivalente Menge Milchsäure, welche Saccharose (0.5 pCt.) bei 38° binnen 36 Stunden zum dritten Theil invertirt, ist auch bei 110° ohne Wirkung auf Maltose. Oxalsäure (1 pCt.) zerlegt die Maltose bei 110°. Kohlensäure ist auch bei 100° und 6 Atmosphären Druck ohne Wirkung auf dieselbe, während Saccharose schon bei 38° und einer Atmosphäre

¹⁾ Vergl. Bodländer, Zuntz, Ref. Bd. XX.

²⁾ Vergl. auch Philips, *Over maltose en hare omzetting tot glyose binnen het dierlijk organisme*, Amsterdam 1881; *Jahresber. d. Thierchem.* 11, 60.

³⁾ Die Reinigung des Rohproductes geschah durch Auflösen von 150 g desselben in einem kochenden Gemisch von 50 cem Wasser und 1 Liter Aethylalkohol 90° und Abgiessen der Lösung von dem beim Stehen abgeschiedenen Syrup. Aus dieser Lösung krystallisirt die Masse farblos nach Zusatz einiger Krystalle.

invertirt wird (in Uebereinstimmung mit von Lippmann, *diese Berichte* XIII, 1822).

Pankreasinfus zerlegte in einem der neuen Versuche Bourquelot's Maltose, aber nicht Saccharose (in Uebereinstimmung mit Brown und Heron, *diese Berichte* XII, 1477). Verfasser bestätigte die von diesen Autoren beobachtete Spaltung von Maltose bei der Digestion mit zerkleinerten Stücken des gewaschenen Dünndarms (vom Kaninchen); auch Infuse des Dünndarms enthalten ein Maltose spaltendes Ferment, welches nach Bourquelot nicht mit Invertin, sondern mit Diastase identisch zu sein scheint. Diese Infuse verlieren ihre Activität ganz oder fast ganz beim Filtriren durch porösen Thon, ein Verhalten, welches nicht beweist, dass die Activität derselben an die Anwesenheit von Mikroorganismen gebunden wäre, denn auch lösliche Fermente werden durch Filter zurückgehalten¹⁾.

Wie *Aspergillus niger* bildet auch *Penicillium glaucum* sowohl Invertin als auch Maltose spaltendes Ferment. Die Spuren von *Mucor mucedo* bilden wohl letzteres, aber ersteres nicht. Die Hefe sondert in Rohrzuckerlösungen kein Maltoseferment ab, dasselbe bildet sich nur bei Anwesenheit von Maltose und wenn man Maltose mit Hefe und 15 bis 25 Tropfen Chloroform auf 100 ccm Flüssigkeit zusammenbringt, so tritt Bildung von Glycose, aber keine alkoholische Gährung ein; diese Glycosebildung ist die Wirkung eines Enzyms, denn sie dauert auch in der filtrirten Flüssigkeit fort. Unter gewöhnlichen Verhältnissen scheint die Bildung von Glycose mit der weiteren Zersetzung derselben gleichen Schritt zu halten, darum lässt sich nach Verfasser bei der Milchsäuregährung keine Glycose constatiren, und es geht keine Glycose in den Harn über, wenn man Maltose intravenös injicirt.

Berter.

Unschädlichkeit der schlagenden Wetter (grison) von Paul Bert (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 523). Bert beobachtete, dass 10 bis 20 pCt. schlagender Wetter der Athmungsluft beigemischt werden konnten, ohne während ganzer Stunden einen schädlichen Einfluss auf Säuger und Vögel auszuüben. Unter 4 Atmosphären

¹⁾ Vergl. Külz (*D. Zeitschr. f. pract. Med.* 1875) und Richet (*Du suc gastrique*, thèse pour le doctorat-ès-sciences, p. 69) inbezug auf das Pepsin, William Roberts (*Die Verdauungsfermente*) inbezug auf das Invertin der Darminfuse, Brown und Heron (*diese Berichte* XII, R. 1480) inbezug auf die Malzdiastase. Ueber Filtration von Labferment vergl. Duclaux, *Mikrobiologie*. Nach Brown und Heron (l. c.) werden alle Eiweisskörper, durch Thonfilter zurückgehalten, nach Cazenouvo (*Bull. soc. chim. Paris* 42, 89) werden die Albuminstoffe und Enzyme durch Gypsfilter zurückgehalten, nicht aber durch solche von Porzellan. Ueber die Filtration von Albuminstoffen vergl. auch Hartley, Vorlesungen über die Gährung, *Moniteur scientif.* 1885.

(3 Atmosphären schlagende Wetter und 1 Atmosphäre sauerstoffreiche Luft) liess ein Vogel während 3 Stunden keine schädlichen, auch keinen anästhesirenden Einfluss der schlagenden Wetter erkennen.

Hortor.

Untersuchungen über die Zerstörung von Haemoglobin durch Kohlensäure von Brouardel und Paul Loyer (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 89—90). Andauernde Durchleitung von Kohlensäure durch Blut setzt nach Verfasser die respiratorische Capacität herab; nach 4 stündiger Einwirkung von Kohlensäure unter starkem Druck war dieselbe von 24 ccm auf 12.4 herabgegangen.

Hortor.

Einfluss hohen Druckes auf die Entwicklung der Fischeier von P. Regnard (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 48—49). Salmoniden-eier wurden 6 Stunden lang verschieden starkem Druck ausgesetzt. Ein Druck von 400 Atmosphären entsprechend 4000 mm Wasser tödtete dieselben, ein solcher von 300 Atmosphären verlangsamte die Entwicklung um 2 Tage; 200 Atmosphären waren ohne Einfluss.

Hortor.

Ueber die Identität der Diastase bei den verschiedenen Lebewesen von Em. Bourquelot (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 73—75). Nach Bourquelot wirkt weder die Diastase des Gerstenmalzes noch die des Speichels noch die der Cephalopodenleber im reinen Zustand auf Rohrzucker oder Salicin; abweichende Angaben der Autoren beruhten auf der Verunreinigung durch Mikroorganismen, welche durch Filtration mittelst Klebs-Tiegel's Apparat abgetrennt werden können. Als weiteren Grund für die Identität dieser Diastasen verschiedenen Ursprungs führt Bourquelot an, dass dieselben bei ihrer Einwirkung auf gleiche Mengen Stärkekleister-Producte von gleichem Gesamt-reductionsvermögen erzeugen.

Hortor.

Ueber die Eigenschaften der Peptone von Sidney Martin (*Journ. of physiol.* 7, V—VI). Verfasser zeigt in Uebereinstimmung mit Heynsius (*diese Berichte* XVII, Ref. 614) gegen Kühne¹⁾, dass Pepton durch Sättigung der Lösung mit Ammoniumsulfat jedenfalls theilweise gefällt wird. Darby's »fluid meat« lieferte mit Ammoniumsulfat einen Niederschlag, dessen wässrige Lösung durch Kochen mit essigsaurem Eisenoxyd nicht von Albuminstoffen befreit werden konnte; von dem Eisenniederschlag abfiltrirt, gab die Biuret- und Xanthoproteinreaction, wurde aber durch Kupfersulfat sowie durch Natriumchlorid bei saurer Reaction nicht gefällt, sie enthielt also keine Denteralbumose, sondern echtes Pepton. — Pankreas-

¹⁾ Verhandl. des naturhist.-medic. Vereins zu Heidelberg, N. F. 3, 286.

Gelatinepepton wird durch Ammoniumsulfat vollständig niedergeschlagen. Es wird nicht gefällt durch Natriummagnesiumsulfat oder durch Salpetersäure; die mehr als zur Hälfte mit Ammoniumsulfat gesättigte Lösung giebt aber mit Salpetersäure einen Niederschlag, welcher sich in der Hitze auflöst und beim Abkühlen wieder ausfällt.

Hortz.

Notiz über die antiseptische Wirkung des Salol von Pinet (*Compt. rend. soc. biolog.* 1886, 450—451). Das Salol (salicylsaures Phenol) v. Neucki's, welches in Wasser unlöslich ist, hat sehr geringe antiputride Wirkung und steht in dieser Beziehung der Salicylsäure bedeutend nach.

Hortz.

Verschiedenheiten in der Absorption des Schwefelwasserstoffes bei Berührung mit verschiedenen Oberflächen des lebenden Thieres. Ueber die Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Warmblüter. Ueber die Gefahr, welche Schwefelwasserstoff-Injection in das Rectum bieten können von J. Peyrou (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 556—558; 1886, 67—70, 515—518). Verfasser, welcher mit Unterstützung von Gréhant arbeitete, fand für Hunde die toxische Dose des Schwefelwasserstoffs bei Aufnahme von der Lunge zu ungefähr 0.2 pCt. (vergl. Smirnow, *diese Berichte* XVII, Ref. 505). Wird ein derartiges Gemisch durch die Pleurahöhle geleitet, so wirkt es nicht toxisch, auch 1 pCt. tödtet von der Pleura aus nicht, wohl aber 2 pCt. binnen 41 Minuten. Wurden 4 procentige Gasmische durch eine Oesophagusfistel ein- und durch eine Magen-fistel wieder ausgeleitet, so trat keine Vergiftung ein. Bei Durchleitung von 2 pCt. Schwefelwasserstoff durch die Peritonealhöhle traten keine Vergiftungssymptome auf, 4 procent. wirkten tödlich. Von der Haut aus erfolgte tödliche Vergiftung erst bei 15 pCt. Schwefelwasserstoff (Hund) resp. 16 pCt. (Kaninchen). Dass auch vom Rectum aus eine tödliche Vergiftung erfolgen kann, wurde von Chaussier gezeigt. — Weiter untersuchte Verfasser die Bedingungen, unter denen in den Organismus eingeführtes Schwefelwasserstoffgas durch die Expiration wieder ausgeschieden wird. Diese Ausscheidung ist immer verhältnissmässig unbedeutend und meist nur sehr kurz dauernd. Es kommt dabei mehr auf die Spannung des Gases in der eingeführten Lösung, als auf die Menge des Giftes an. Bei Injection in die Vena jugularis tritt leichter Schwefelwasserstoff in die Expirationsluft als bei Injection in die Arteria carotis, in letzterem Falle treten schneller Vergiftungssymptome (Dyspnoe, Excitation) auf. Der Tod erfolgt durch Respirationstillstand, die Wirkung ist eine centrale; wenigstens wird bei Warmblütern das Blut nicht verändert, wie die von Phosphor vor und nach der Vergiftung vor-

genommene Messung der respiratorischen Capacität (28.0 und 28.2 pCt.) zeigt ¹⁾.

Hortor.

Ueber die toxische Wirkung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur von Ch. Richet (*Compt. rend. soc. biol.* 1885, 239). R., welcher bei Fischen eine Steigerung der Giftwirkung mit der Temperatur beobachtete ²⁾, constatirte ein ähnliches Verhalten bei Mikroorganismen. 1 L. Urin wird bei 10—15° durch 0.05 g Quecksilberchlorid nur 5 bis 8 Tage conservirt, bei 40° dagegen unbestimmt lange. Vergl. Blyth, *diese Berichte* XIX, Ref. 463.

Hortor.

Ueber die Unterstützung der Antiseptica durch die Wärme von Arloing (*Compt. rend. soc. biol.* 1885, 275). Arloing hat mit Chauveau constatirt, dass Phenol 3 pCt. das Virus der gangränösen Septicaemie bei 15—18° binnen 24 Stunden tödtet, bei 36° aber schon binnen 6—8 Stunden ³⁾.

Hortor.

Bildung von Alkohol in den Früchten unter dem Einfluss von Wasserstoffsperoxyd von P. Bert und P. Regnard (*Compt. rend. soc. biol.* 1885, 462—463). Nach Lechartier und Bellamy bilden die Früchte in einer Kohlensäureatmosphäre Alkohol. P. Bert zeigte, dass auch in Sauerstoff unter 15—20 Atmosphären Druck Alkohol gebildet wird. Nach 18 Monate langer Einwirkung erhielten dieselben aus 10 kg Kirschen ein Destillat, in dem Henninger 257 g Aethylalkohol und etwa 2 g höhere Alkohole (Amyl-, Propyl- u. s. w.) nachwies. Ein ähnliches Resultat wurde mit ganzen Weintrauben erhalten, während der filtrirte Saft derselben mit Wasserstoffsperoxyd keinen Alkohol bildete. Die Leber gab bei gleicher Behandlung ein zweifelhaftes Resultat. Hortor.

Notiz über das Eintrocknen steriler und nicht steriler Eier von R. Dubois (*Compt. rend. soc. biol.* 1885, 61—62). Während befruchtete und unbefruchtete Hühner Eier unter denselben Bedingungen gleichviel Wasser abgeben (Prévost und Dumas), verloren befruchtete Eier von *Bombyx mori* im Vacuum über Schwefelsäure binnen

¹⁾ Vergl. J. V. Laborde, sur l'action physiologique et toxique de l'hydrogène sulfuré et en particulier sur le mécanisme de cette action, *Compt. rend. soc. biol.* 1886, 113—116.

²⁾ *Compt. rend. soc. biol.* 1883, 587.

³⁾ Veröffentlicht von Courboulès (*Thèse*, Lyon, 1883, p. 50) und von A. und Ch., *Bull. acad. de méd. juin* 1884; Truchot (*Thèse*, Lyon, 1884) veröffentlichte Beobachtungen über die combinirte Wirkung der Antiseptica (Borsäure, Phenol) und der Wärme auf die Virulenz von *Micrococcus septic. puerperalis*.

3 Tagen 3 pCt. ihres Gewichts, unbefruchtete dagegen 21 pCt. Aehnlich verhielten sich die Eier von *Coluber natrix*. Herter.

Beobachtungen über die Respiration von *Bombyx mori* in seinen verschiedenen Entwicklungsstadien von Paul Bert (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 528—530). Bert bestimmte Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureausscheidung bei den Seidenraupen; dieselben wurden in einer geschlossenen Flasche gehalten, deren Luft täglich erneuert wurde. In der Flasche befanden sich auch Blätter, welche zur Nahrung dienten; damit die Respiration der letzteren nicht stören sollte, wurden die Versuche im Schatten angestellt. Die Respiration der einzelnen Raupen nahm mit dem Wachstum zu, doch war dieselbe bei den jüngsten am lebhaftesten, wenn man die Resultate auf die Einheit des Körpergewichts berechnet. Unmittelbar vor dem Beginn des Coconspinnens ist der Gaswechsel des einzelnen Thieres am grössten; von da ab verringert er sich wieder. Der Gaswechsel der Puppe ist zunächst bedeutend geringer als der der Raupe; bald steigert sich derselbe aber, und zwar in unregelmässiger Weise; gegen den 10. Tag ist die Steigerung bedeutend, noch bedeutender kurz vor dem Ausschlüpfen des Schmetterlings, doch bleibt die Sauerstoffaufnahme der Puppe immer unter der der Raupe.¹⁾ Die Schmetterlinge zeigen eine bedeutend schwächere Respiration als die Puppen kurz vor dem Ausschlüpfen; auch nimmt dieselbe täglich ab.²⁾ Herter.

Beobachtungen über das Leben von Chrysaliden und von *Bombyx mori* von Paul Bert (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 531 bis 532). Eier von *Bombyx mori* entwickeln sich nicht ohne Luftzutritt; sie entwickeln sich in einem geschlossenen Luftraum sowie in reinem Sauerstoff. — Die Puppen erlitten einen Gewichtsverlust von 10—12 pCt. in 17 Tagen (tote Puppen zeigten in derselben Zeit einen Verlust von 30 pCt.). Das Licht hatte keinen Einfluss auf die Entwicklung der Puppen, ebenso wenig ein mässiger elektrischer Strom (6 Daniel). Herabsetzung des barometrischen Druckes war ohne Einfluss, dagegen wirkte eine Erhöhung desselben sehr ungünstig.³⁾ — Chloroform (1.6 resp. 3.2 g auf 100 L Luft) beeinflusste die Zeit der Entwicklung von je 6 Puppen in einer 6 L-Flasche nicht. Herter.

¹⁾ Die Grösse des Raumes, in welchem die Thiere gehalten wurden, war von grossem Einfluss auf die Respiration.

²⁾ Newport fand die kräftigste Respiration bei den Schmetterlingen; nach Bert erklärt sich diese Abweichung dadurch, dass Newport mit lebhafteren Species derselben arbeitete.

³⁾ Bert, *Pression barométrique* 841.

Wirkung von Cocain auf die alkoholische Gährung und die Keimung von Aug. Charpentier (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 17—19, 83—85). Die alkoholische Gährung wird durch 0.3 pCt. Cocainchlorhydrat nicht beeinflusst, durch 5—10 pCt. wird sowohl Wachstum als auch Gahrkraft der Hefe suspendirt, ohne dass dieselbe getödtet wird (*»Anaesthesie«* nach Cl. Bernard). Dagegen tödtet Strychninchlorhydrat, 5 pCt., die Hefezellen, während das Morphiumsalz in derselben Dose die Gährung nicht hindert. — Die Keimung der Kresse wird durch 0.3 pCt. Cocainchlorhydrat gehemmt, durch 5 pCt. verhindert, aber die Samen werden dadurch nicht getödtet.

Hortor.

Wirkung von Cocain und anderen Alkaloiden auf gewisse chlorophyllhaltige Infusorien von Aug. Charpentier (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 183—184). *Zygoselmis orbicularis* wird durch Cocain ~~100000~~ getödtet, es wirkt hier 20 mal giftiger als Strychnin und 100 mal giftiger als Atropin; Morphin hat auf dieses Infusorium nur schwache Wirkung.

Hortor.

Analytische Chemie.

Bestimmung der Vanadinsäure von A. Ditte (*Compt. rend.* 104, 982—984). Die neutrale (farblose) Lösung des vanadinsauren Alkalis wird bei 30—40° allmählich mit Salmiak gesättigt, dann mit 4—5 Volumen Alkohol versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Die unter diesen Umständen erhaltene Fällung von Ammoniumvanadat enthält nur geringe Mengen sehr fein vertheilten Salmiaks beigemengt, welche sich durch Waschen mit Alkohol leicht entfernen lassen (die Entfernung des Salmiaks ist nothwendig, wenn man beim Glühen der Fällung einen Verlust an Vanadin vermeiden will). — Sind in der Vanadinlosung andere in Alkohol schwer lösliche Alkalisalze vorhanden, so füllt man die Vanadinsäure mit überschüssigem Salmiak, wäscht die Fällung mehrmals mit Salmiaklösung aus, löst sie dann in Wasser und verfährt mit der Lösung wie oben angegeben. — Der Niederschlag von Ammoniumvanadat wird sammt dem Filter auf Dunkelrothgluth erhitzt, dann mit etwas Salpetersäure versetzt, zur Trockniss gebracht und nach dem Erhitzen auf Rothgluth die Vanadinsäure gewogen.

Gabriel.

Ueber Nachweis und Bestimmung des Vanadiums in Gesteinen und Mineralien von L. L'Hôte (*Compt. rend.* 104, 990—992). Ein inniges Gemisch der fraglichen Substanz mit $\frac{1}{4}$ Theil Kohle wird im Chlorstrom auf 250° erhitzt; das Vanadin entweicht als Chlorid (vergl. diese Berichte XIX, Ref. 7) und wird in destillirtem Wasser aufgefangen. Ist gleichzeitig Arsen vorhanden, so muss man die mit Oel angerührte Mischung zuvor bei Rothgluth calciniren. Zur Bestimmung des Vanadiums wird die Lösung der Vanadinsäure mit Zink reducirt und dann mit $\frac{1}{1000}$ Chamaeonlösung titrirt; letztere ist auf eine schwefelsaure Vanadinsäurelösung eingestellt, welche 0.0028 g Vanadium in 10 ccm enthält. Verfasser fand in zwei Bauxitsorten 0.05 resp. 0.031, in 2 Pechblenden 1.62 resp. 1.4 und im Eisenoxydhydrat (Mosel) 0.083 g Vanadium pro 1 kg und konnte auch in den bei der Entphosphorung entfallenden Schlacken Vanadium nachweisen.

Gabriel.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Ackererden von O. Stachowsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft* 1887 (1) 125—132). Nach den Untersuchungen von Loges (diese Berichte XVI, 435) lässt sich eine genaue Bestimmung des Kohlenstoffs in der Humussubstanz der Ackererde mittels der Chromsäuremethode, nach der Vorschrift von Wolff, nicht ausführen und man ist gezwungen, zu der Verbrennung mit Kupferoxyd zu greifen. Um nun festzustellen, in wie weit diese Schlussfolgerung zulässig ist, führte Verfasser eine Reihe von parallelen Kohlenstoffbestimmungen mittels Chromsäure einerseits und Kupferoxyd andererseits zuerst an reiner Oxalsäure und dann an verschiedenen Proben von russischem »Tschernosem's« (Humus) aus. Jedoch nahm er zur Oxydation nicht wie Loges das Chromsäuregemisch, sondern reine Chromsäure, weil hierdurch die Ausscheidung des die Oxydation störenden wasserfreien Chromoxydsulfats verhindert wird, und benutzte den Classen'schen Apparat mit dem senkrecht stehenden Kühler. Die entstehende Kohlensäure wurde durch Natronkalk absorbirt. Die auf diese Weise ausgeführten Kohlenstoffbestimmungen gaben genügend übereinstimmende Resultate, so dass nach Stachowsky die schnell ausführbare und billige Chromsäure-Methode, wenigstens bei den Analysen russischer Ackererde, mit Erfolg die theure und zeitraubende Verbrennung mit Kupferoxyd ersetzen kann. Wenn Loges bei anderen Ackererden keine vollständige Oxydation erreichen konnte, so lässt sich das, abgesehen von der Anwendung des Chromsäuregemisches, vielleicht durch den reicheren Stickstoffgehalt des russischen Humus erklären, indem hierdurch bei der Oxydation Stickstoffoxyde entstehen können, die dann als Sauerstoffüberträger wirken würden.

Jawein.

Ueber Oliven-, Sesam- und Baumwollsamens-Oel von T. Leone & A. Longi (*Gazz. chim.* XVI, 1886, S. 393—398). Die vorliegenden Untersuchungen bei Professor Eug. Sell im Kaiserlich Deutschen Gesundheitsamt ausgeführt, beziehen sich auf einige charakteristische Eigenschaften der angeführten Oele, die jede für sich noch nicht zur Erkennung einer Verfälschung des Olivenöls mit den andern beiden Oelen dienen könnte, in ihrer Gesammtheit aber genügende Anhaltspunkte geben. Die Verfasser kommen zu den folgenden Resultaten: Die Menge der durch Verseifung dieser Oele entstehenden festen Säuren ist für alle drei nahezu dieselbe, ebenso die Menge des zur Verseifung nöthigen Kuli's. Einen bemerkenswerthen Unterschied findet man in den Dichtigkeiten der Oele selbst, als auch ihrer Säuren bei 100°. Dieser Unterschied, ungefähr 5 Einheiten der dritten Decimale für die Dichte des Olivenöls und der andern beiden und 4 Einheiten der dritten Decimale für die betreffenden Säuren, giebt einen werthvollen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Reinheit eines Olivenöls. Einen anderen bemerkenswerthen Unterschied findet man in den Schmelzpunkten und Erstarrungspunkten der Säuren. Während die Säuren des Olivenöls bei 24° zu schmelzen beginnen und bei 27° vollkommen geschmolzen sind, schmelzen diejenigen des Sesam- und Baumwollsamensöls bei 36—40° resp. 36.5—40° und erstarren bei 34—30° resp. bei 34—32°. Endlich finden die Verfasser in den Refractionsindices der betreffenden Oele einen werthvollen Anhalt. Der stets constant bleibende Unterschied beträgt ca. 3 Einheiten in der dritten Decimale.

Denstedt.

Untersuchung des Weins auf Verfälschung mit Rohrzucker, Glucose und Dextrin von Tony-Garcin (*Compt. rend.* 104, 1002—1003). Aus mehr als 500 Untersuchungen von Weinen verschiedensten Ursprungs leitet Verfasser folgende Regel ab. Enthält ein Wein im Liter bis zu 2 g reducirender Substanz (welche mit Fehling'scher Lösung bestimmt wird), so ist eine rechts drehende Materie zugesetzt, wenn die Drehung + 13' übersteigt. Beträgt der Gehalt an reducirender Substanz mehr als 2 g, so zieht man davon 1.5 ab, multiplicirt den Rest mit 6, versieht das Product mit dem Vorzeichen + und addirt es zu der Zahl, welche die Drehung in Minuten angiebt; ist diese Summe (= eigentliche Drehung des Weins) grösser als 13, so liegt eine Verfälschung mit einer rechtsdrehenden Substanz vor und zwar ganz sicher, wenn der Ueberschuss etwa 10 Minuten überschreitet.

Gabriel.

Ueber Nachweis und Bestimmung der Thonerde in Wein und Trauben von L. L'Hôte (*Compt. rend.* 104, 853—855). Die Thonerde, welche im Allgemeinen nicht zu den Bestandtheilen der

Pflanzenaschen gehört und im Wein nachgewiesen worden ist, wird vom Verfasser im Wein (und in Vegetabilien) wie folgt bestimmt. 250 ccm Wein werden in einer Platinschaale eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und geglüht. Die Asche behandelt man mit 15 ccm Salpetersäure, befreit die Lösung mit Ammoniummolybdat und Salpetersäure von Phosphorsäure und schlägt im Filtrat mit überschüssigem Ammoniumsulfid Eisen und Thonerde nieder. Die Fällung wird im Platinschiffchen erhitzt dann zunächst im Wasserstoff- und Chlorwasserstoffstrom geglüht, wobei das Eisen entweicht. Den Rückstand befreit man durch Erhitzen mit Flusssäure und Schwefelsäure von Spuren Kieselsäure. Die Versuche ergaben, dass sowohl die gegypsten wie ungegypsten rothen Weine, meist Thonerde enthalten (0.012—0.036 g pro 1 l) und zwar fand sich auch dann ein Thonerdegehalt, wenn man die Trauben sorgfältig von anhaftender Erde befreit hatte.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Metalle. Oscar Elberling in Breslau. Verfahren zum Verbleien von Metallblechen. (D. P. 38897 vom 8. August 1886, Kl. 7.) Die Metalle werden nach diesem Verfahren ohne vorherige Verzinnung verbleit. Die gereinigten Metalle werden mit Löthwasser gut gebürstet und mit solchem bestrichen eine Stunde liegen gelassen. Dann erhitzt man sie auf 360° C. und giesst geschmolzenes, chemisch reines Blei darauf, welches man mit Stahlbürsten einbürstet. Das Blei soll sehr fest auf dem Metall, als welches besonders Eisen in Blechform gemeint ist, haften.

Albert Eckardt in Hörde b. Dortmund. Deckmasse für Blei-, Zinn- und Zinkbäder. (D. P. 38726 vom 17. Februar 1886, Kl. 48.) Diese Deckmasse soll das Bad von geschmolzenem Blei, Zinn oder Zink 2 bis 3 cm stark bedecken. Die zu überziehenden, mit Säure möglichst gereinigten Metalle werden mit Chlorwasser befeuchtet und durch die Deckmasse hindurch in das Metallbad eingeführt. Die Deckmasse soll dann die Metalloberfläche oxydfrei machen, anhaftende Salzsäure entfernen, eine dünne Schicht von Metallchlorid bilden und so bewirken, dass sich der metallische Ueberzug fest an-

setzt. Die Masse besteht aus einer Emulsion von Oel, Fett, Harz oder Mischungen derselben mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, in welche man eine concentrirte Lösung von Salmiak einrührt. Man kann auch direct Chlornatrium und dann kohlensaures Ammoniak anwenden, da diese bei der vorher angegebenen Mischung durch Umsetzen entstehen, und auch die Chloride von Ammonium bezw. Natrium durch die Phosphate ersetzen.

Kunststeine. Christian Nussbaum in München. Füllmaterial für Zwischendecken. (D. P. 39335 vom 18. April 1886, Kl. 80.) Ein den sanitären Anforderungen möglichst entsprechendes Füllmaterial wird dadurch erhalten, dass pulverisirter oder klein zerstückelter Torf mit Kalkmilch durchtränkt und dann an der Luft getrocknet wird.

Organische Verbindungen (diverse). Friedrich Wilhelm von Heyden in Dresden. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure, substituirtter Salicylsäure und den Homologen der genannten Säuren. (D. P. 38742 vom 30. Mai 1886, Kl. 12; 2. Zus. zu D. P. 29939 vom 24. Juni 1884.¹⁾) Bei dem im Hauptpatent angegebenen Verfahren muss während der Einwirkung der Kohlensäure auf die trockenen Phenolate der Alkalien und Erdalkalien unter Druck eine Abkühlung des Autoklaven stattfinden, damit sich bei gewöhnlicher Temperatur die Salze des kohlensauren Phenyläthers bilden, welche dann bei einer Temperatur von 120—145° C. in die neutralen salicylsauren Salze übergeführt werden. Die beiden Theile des Verfahrens lassen sich jedoch vereinigen, wenn man die Kohlensäure unter Druck nicht bei niedrigerer Temperatur, sondern bei 120—145° C. einleitet. Man muss diese Temperaturen innehalten, weil sonst Phenol abgespalten wird und der Process nach dem Kolbe'schen Verfahren verläuft.

Albert Knoll in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Morphincarbonsäureäthern. (D. P. 38729 vom 3. August 1886, Kl. 12.) Die Morphincarbonsäureäther entstehen durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthern auf Morphin bezw. Morphinalkali oder Morphinerdalkali. Um Morphincarbonsäuremethyläther darzustellen, werden 1 Theil Morphin in 5 Theile absolutem Alkohol unter Hinzufügen der zur Bildung von Morphinalkali erforderlichen Menge alkoholischen Kalis oder Natrons gelöst und mit reinem Chlorkohlensäuremethyläther in geringem Ueberschuss versetzt. Die Umsetzung vollzieht sich sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Man neutralisirt dann mit einer Säure, am besten Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte XVII, Ref. 624; XVIII, Ref. 724.

säure, befreit von Alkohol, löst das Salz in Wasser auf, übersättigt mit Alkali und schüttelt den Morphincarbon säuremethyläther mit Benzol aus. Derselbe hinterbleibt nach dem Verdampfen des Benzols als krystallinische Masse. Der Aether vereinigt sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen. Zur Erzielung einer möglichst grossen Ausbeute an Aether ist es nothwendig, bei der Umsetzung Wasser möglichst fern zu halten und später einen grossen Ueberschuss von Alkalien oder starken Säuren zu vermeiden, welche zumal in der Wärme den Aether unter Rückbildung von Morphin zersetzen.

Färberei und Zeugdruck. A. Collineau & Co. in Argenteuil. Verfahren, thierische oder pflanzliche Faser blau, violett oder schwarz zu färben. (D. P. 38739 vom 8. Mai 1886, Kl. 8.) Benzylanilin $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ giebt bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien, z. B. mit Chloraten, Chromaten, Permanganaten, Eisenoxydsalzen u. s. w., je nach der Quantität von Base und Oxydationsmittel blaue, violette und schwarze Farben. — Drückt man entsprechend zusammengesetzte Gemische auf oder erschöpft man das Farbbad in dem Maasse durch die Faser, als der Farbstoff sich bildet, so wird letzterer direct auf der Faser fixirt. — Um beispielsweise Baumwolle schwarz zu färben, bereitet man für je 20 kg Baumwolle einerseits eine Lösung von 1.6 kg Benzylanilin in 4 kg Schwefelsäure von 66° B., andererseits eine Lösung von 3.2 kg Kaliumbichromat, giesst beide Lösungen in 300 Liter Wasser, senkt die Baumwolle ein und zieht sie etwa 1½ Stunden lang tüchtig im Bade um. — Für den Druck in Schwarz bereitet man einerseits eine Mischung von 500 g Wasser, 1000 g Stärke, 250 g Schwefelkupfer, andererseits eine Mischung von 1850 g Wasser, 1200 g gerösteter Stärke, 1 Liter Gummilösung, 800 g salzsaurem Benzylanilin, 100 g Chlorammonium, 300 g Kaliumchlorat.

Zucker. Rudolph Schiller in Schladen a. Harz. Apparat zur Gewinnung des in dem Spiritus oder in der Lauge der Elutionen oder der Melasseentzuckerung nach dem Process Manoury enthaltenen Ammoniaks. (D. P. 38569 vom 12. März 1886, Kl. 75.) Bei dem Elutionsverfahren und auch bei dem Manoury'schen Verfahren wird die Melasse mit Kalk versetzt, um Melassekalk zu bilden, welcher mit Spiritus ausgewaschen wird. Die spirituöse Waschflüssigkeit, die »Lauge«, enthält beträchtliche Mengen von Ammoniak, das durch Einwirkung des Aetzkalks auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Melasse sich bildet. Dieses Ammoniak soll mittelst des Apparates gewonnen werden, indem man die Lauge continuirlich den Apparat passiren lässt und sofort wieder in den Betrieb zurückführt. Der Apparat ist ein geschlossener Kasten, der

oinerseits einen Kasten aus Wollblech, an dem die Lauge niederrieselt, und andererseits ein System von flachen Schalen enthält, auf welche saures schwefelsaures Ammoniak gebracht wird. Ueber den Schalen sich drehende Rührer wenden dieses beständig um. Das beim Herunterrieseln der Lauge verdunstende Ammoniak bildet mit dem sauren schwefelsauren Ammoniak neutrales Salz, das trocken und mehlflein ist und keinen Alkohol enthält.

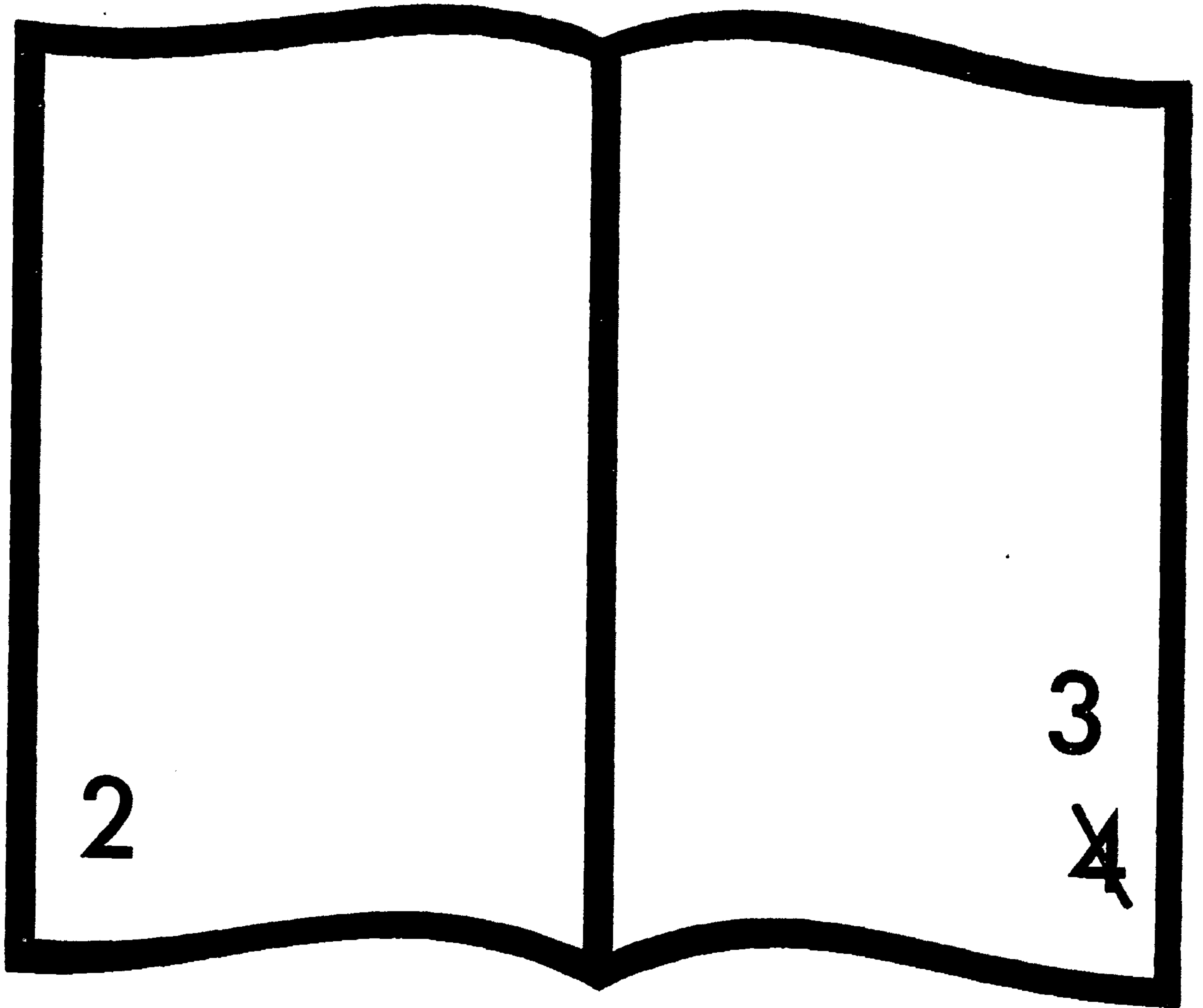
Emil Heffter in Altjauer b. Jauer, Schlesien. Verfahren zur Klärung von Zuckersäften mittelst Gerbsäure (Gerbstoff.) (D. P. 39279 vom 22. Juni 1886, Kl. 89.) Durch Innehaltung bestimmter Bedingungen gelingt es bei der Klärung von Zuckersäften einen grob-flockigen, gut filtrirbaren Niederschlag zu erhalten. Diese Bedingungen bestehen darin, dass man die Säfte von der Concentration des Dicksaftes und einer Kalkalkalinität von mindestens 0.05 bei 25 bis 40° C. mit soviel Gerbsäure versetzt, dass die Alkalinität auf 0.02 bis 0.04 sinkt, und dann auf 80 bis 90° erhitzt, wodurch sich die Flüssigkeit klärt.

Gährungsgewerbe. Charles Ross in Klein-Flottbeck. Verfahren zur Vermeidung des Niederschlages bei pasteurisirtem Bier. (D. P. 38829 vom 8. November 1885, Kl. 6.) Der in pasteurisirtem Bier beim längeren Lagern oder weiten Transportiren sich bildende Niederschlag entsteht nach dem Erfinder dadurch, dass kleine in dem Bier enthaltene Mengen von Gerbsäure sich mit den Peptonen und anderen Eiweissstoffen des Bieres zu unlöslichen Verbindungen vereinigen. Um den durch letztere entstehenden Bodensatz zu vermeiden, ist die Gerbsäure aus dem Biere zu entfernen. Dies geschieht dadurch, dass man die Würze oder das Bier über getrocknete und gemahlene Hautblösse oder Leim gut filtrirt oder mit diesen Stoffen versetzt. Der sich in diesem Falle bildende Niederschlag kann entweder durch Decantiren oder Filtriren entfernt werden, anderenfalls geht er auch bei der Nachgährung grösstentheils als Schaum durch das Spundloch.

Nahrungsmittel. Friedrich Krietsch in Wurzen, Sachsen. Verfahren, geschälte Hülsenfrüchte mit einem schützenden Ueberzug zu bedecken. (D. P. 39223 vom 27. October 1886, Kl. 50.) Um die geschälten Hülsenfrüchte vor der Einwirkung der Luft zu schützen und haltbar zu machen, werden sie in feuchter Wärme unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 87.5° C. Korn an Korn gegen einander gerieben. Hierbei mischt sich die Fetthülle, welche die geschälte Hülsenfrucht umgiebt, mit darunter liegenden mehligem Theilen und erzeugt einen deckenden Ueberzug.

Lars Johan Eriksson und Edvard Ernst Rupert Nordling in Upsala. Verfahren zur Herstellung von Labconserve. (D. P. 38743 vom 8. Juni 1886, Kl. 53.) Lab wird aus den Labmagen besonders von Kälbern in Form einer Conserve gewonnen, indem man den Magen mit Wasser, dem man 0,3 bis 0,4 pCt. Salzsäure hinzugesetzt hat, bei höchstens 40° während 6 bis 48 Stunden digerirt, die Lösung filtrirt oder durch Absetzen klärt und hierauf mit Natronlauge neutralisirt. In der Lösung wird dann bei einer Temperatur von nicht über 40° C. gereinigte Leimsubstanz gelöst und zwar ca. 25 g pro Liter. Die Lösung wird auf ebene Flächen gegossen und getrocknet. Vor dem Aufgiessen setzt man einige Tropfen Glycerin hinzu, um die trockene Masse elastisch zu machen, sodass sie nicht zerspringt und zerbröckelt.

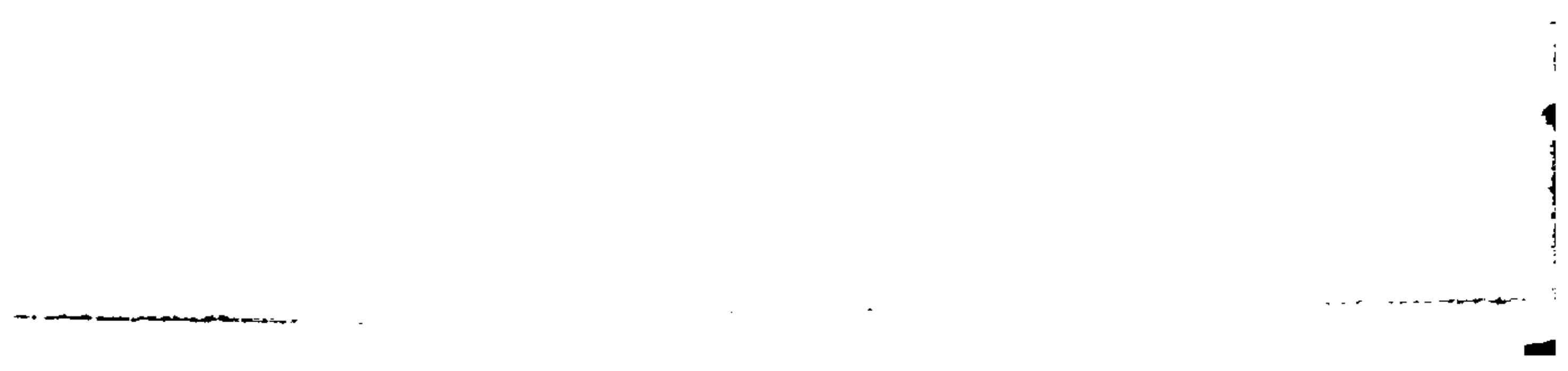
Gerberei. Edward Planta Nesbit in Priory Road, Grafschaft Surrey, England. Verfahren, Häute und Felle von unlöslichem Kalk durch Behandeln mit Kohlensäure zu befreien. (D. P. 39265 vom 29. August 1886, Kl. 28.) Der zum Enthaaren von Häuten und Fellen benutzte Kalk bleibt zum Theil in Form von unlöslichem kohlensaurem Kalk in den Häuten zurück und stört dann die Weiterbearbeitung derselben für die Zwecke der Gerbung und Leimbereitung. Um die Häute von unlöslichem kohlensaurem Kalk zu befreien, werden sie in Gegenwart von Wasser, am besten in geschlossenen Gefässen und unter Druck, mit Kohlensäure behandelt, wobei der unlösliche kohlensaure Kalk in löslichen doppelkohlensauren Kalk übergeht, so dass die Häute dann nach dem Abwaschen sofort dem Gerbeverfahren unterworfen werden können.



2

3

~~4~~



Sitzung vom 23. Mai 1887.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied

Hrn. F. H. Bowman, aus Halifax.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Carnap, Ernst von, } Genf;
Bickel, Martin, }
Boral, Lieben b./Prag;
Griesbach, Dr. med. und phil. H., Basel;
Palmer, J. Chalkley, Philadelphia, Pa., U. S. A.;
Trenkler, Bruno, Würzburg;
Chautard, Paul, Paris;
Ritter, Gustav, Heidelberg;
Müller, Dr. W., Obermoschel;
Bartel, Alfred, }
Metz, Richard, }
Pässler, Johannes, } Dresden;
Dietrich, Oskar, }
Kretschmar, C., }
Nedden, Georg zu, }
Denninger, Dr. A., }
Peckolt, Dr. Th., Hofapotheker, } Rio de Janeiro;
Peckolt, Gustav, Apotheker, }
Strassmann, Hans, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Weber, Julius, }
Bratschkoff, Georgi, } Zürich, Labor. d. Polytechn.
Paganini, Robert, } (durch A. Hantzsch u. G. Lunge);
Fehrlin, Carl, }

Bentz, Ernest, Manchester, technical School (durch W. H. Perkin jun. und H. G. Colman);
 Böttinger, Director Henry, Farbenfabriken, Elberfeld (durch J. F. Holtz und F. Tiemann);
 Holbling, Victor, }
 techn. Hochschule, } Wien (durch Joh. Oser und
 Zsigmondy, Richard, } F. Tiemann);
 Reichrathsplatz 2,
 Bechhold, Jacob, Georgenstr. 35, Berlin (durch A. Fock und J. Zimmermann);
 Prinz, Dr. H., Bockenheim bei Frankfurt a./M. (durch G. Hoermann und L. Hoffmann);
 Radau, Carl,
 Röhrig, Armin, }
 Hausmann, Julius, } Berlin, II. chem. Inst. d. Universität,
 Cammerer, Joh., } Schlachtgasse 1 (durch C. Rammelsberg und C. Friedheim).
 Knebel, W.,
 Kofahl, Henry,

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von C. Hell. Bd. V, Lfrg. 4. Braunschweig 1887.
 396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 23. Breslau 1887.
 562. Bornthsen, A. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Braunschweig 1887.

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

Mittheilungen.

327. Eduard Kock: Beitrag zur Kenntniss der Triphenylmethanderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
 (Eingegangen am 2. März.)

Unter den zahlreichen bisher ausgeführten Condensationen der Triphenylmethanreihe, welche aus substituirten aromatischen Basen und Aldehyden gewonnen wurden, waren es fast ausschliesslich Basen der Orthoreihe, welche bei diesen Versuchen zur Anwendung kamen.

In Folge einer von C. Ullmann ¹⁾ gemachten Mittheilung musste ich davon absehen, das Verhalten der Paraderivate in dieser Beziehung

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2094.

zu untersuchen. Er erhielt aus *p*-Toluidin und Benzaldehyd ein Diamidodimethyltriphenylmethan und hat die Veröffentlichung weiterer, hierher gehöriger Versuche in Aussicht gestellt. Ich habe daher Condensationen mit den bisher noch wenig benutzten Aminen der Meta-reihe versucht, und zwar mit Halogenanilinen, *m*-Toluidin, Dimethyl-*m*-toluidin, Dimethyl-*m*-chloranilin und *m*-Anisidin.

Nach den gemachten Erfahrungen scheint es, dass die primären Amine der *m*-Reihe wenig befähigt sind, mit den aromatischen Aldehyden krystallisirte Derivate der Triphenylmethanreihe zu liefern. Verschiedene Versuche, theils mit, theils ohne Zusatz von Chlorzink, lieferten entweder die unveränderten Ausgangsmaterialien zurück, oder es bildeten sich (bei gesteigerter Temperatur), harzige Producte, aus welchen nichts Krystallisirbares abgeschieden werden konnte.

Ein gleiches Verhalten zeigten die Hydrochlorate des *m*-Toluidins, *m*-Chlor- und *m*-Bromanilins gegen Benzaldehyd; auch bei Anwendung von *m*- oder *p*-Nitrobenzaldehyd erhielt ich nur negative Resultate.

Diese Basen werden jedoch beständiger durch die Ueberführung in tertiäre Amine. Das aus Dimethyl-*m*-toluidin und Benzaldehyd entstehende *m*-Ditolylphenylmethan ist bereits von O. Fischer¹⁾ beschrieben worden. Ebenso leicht gelingt die Condensation bei Anwendung von *p*-Nitrobenzaldehyd. 8 g Dimethyl-*m*-toluidin und 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden unter Zusatz von Chlorzink und Salzsäure vier Stunden lang auf 110° unter öfterem Umrühren erhitzt. Nachdem die unveränderten Antheile von Toluidin und Aldehyd nach Zusatz von Ammoniak durch Wasserdampf verjagt waren, wurde der Rückstand getrocknet und aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisirt. Man erhält so glänzende Blättchen von goldgelber Farbe, welche bei 224° schmelzen.

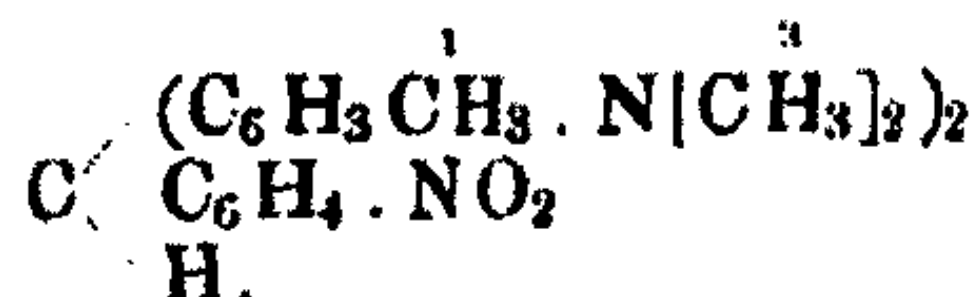
0.5576 g Substanz lieferten 1.5159 g Kohlensäure und 0.3709 g Wasser.

Ber. für C ₂₅ H ₂₉ N ₃ O ₂	Gefunden
H 7.19	7.37 pCt.
C 74.19	74.17 „

0.4047 g gaben 37.5 cbm Stickstoff bei 726 mm Druck und 16° C.

Berechnet	Gefunden
N 10.42	10.31 pCt.

Es entsprechen diese Zahlen der Zusammensetzung eines Tetramethyl-ditolylnitrophenylmethans,



¹⁾ Diese Berichte XIII, 807.

Das Pikrat dieser Nitrobase erhält man auf Zusatz einer überschüssigen alkoholischen Pikrinsäurelösung zu der in Benzol gelösten Base in Form kleiner, lebhaft gelb gefärbter Krystalle. Es ist in Alkohol, Benzol, Aether und Ligroin schwer löslich. Schmelzpunkt 199°.

0.3312 g gaben 0.1326 g Wasser und 0.6270 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{37}H_{37}N_9O_{16}$	Gefunden
H 4.27	4.44 pCt.
C 51.56	51.68 »

Zur Darstellung der Leukobase ist Zinnchlorür ein geeigneteres Reductionsmittel als Zinkstaub und Salzsäure, da bei Anwendung dieser letzteren eine theilweise Verharzung einzutreten scheint. Zur Reinigung wurde dieselbe aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie sich in warzigen, grau gefärbten Aggregaten abschied. Längere Zeit der Luft ausgesetzt bleibt die Farbe unverändert. Schmelzpunkt 139°.

0.3886 g gaben 0.2973 g Wasser und 1.1456 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{25}H_{31}N_3$	Gefunden
H 8.31	8.49 pCt.
C 80.42	80.31 »

In der alkoholischen, mit Essigsäure versetzten Lösung ruft Zusatz von Chloranil eine weinrothe Färbung hervor. Die Farbe ist jedoch wenig beständig, nach kurzer Zeit geht das Weinroth in ein trübes Braun über.

Platindoppelsalz der Leukobase. Bei der Darstellung muss man mit verdünnten, kalten Lösungen operiren, da man sonst dunkel gefärbte, harzige Fällungen erhält. Dementsprechend wurde die Leukobase in möglichst viel Alkohol unter Zusatz von Salzsäure gelöst und allmählich in eine verdünnte weingeistige Lösung von Platinchlorid eingetragen. Es schied sich ein voluminöser, gelb gefärbter Niederschlag ab, der ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Bei dem Versuche, die Platinverbindung im Luftbade zu trocknen, begann dieselbe schon unter 100° zu schmelzen und sich zu zersetzen. Aber auch unter Beobachtung obiger Cautelen konnte ein Niederschlag von constanter Zusammensetzung nicht erhalten werden; die bei wiederholten Versuchen gewonnenen Fällungen ergaben einen um mehrere Procent wechselnden Platingehalt. Somit scheint es, dass diese Verbindung sehr wenig beständig ist.

Dimethyl-*m*-chloranilin und *p*-Nitrobenzaldehyd.

Bei der Condensation und Isolirung des Reactionsproductes wurde wie vorher verfahren. Die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Base bildet citronengelbe, bei 208° schmelzende Blättchen.

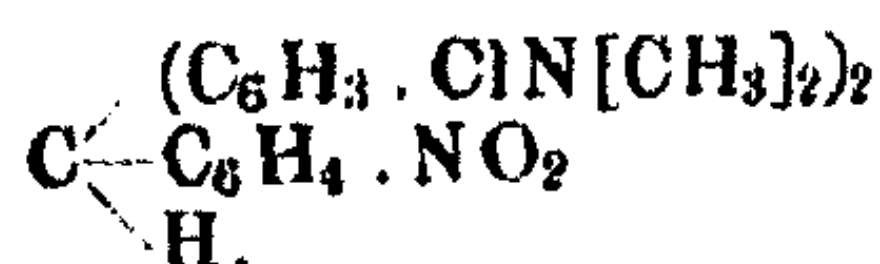
0.2595 g lieferten 0.1250 g Wasserstoff und 0.5886 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{23}H_{22}N_3Cl_2O_2$	Gefunden
H 5.14	5.31 pCt.
C 62.15	61.84 »

0.2647 g gaben 21.7 cem Stickstoff bei 735 mm Druck und 11° C.

Berechnet	Gefunden
N 9.45	9.58 pCt.

Es entsprechen diese Zahlen einem Tetramethyldichlornitrotriphenylmethan,



Das Pikrat zeigt einen mehr dunkelgelben Farbenton als das Pikrat der aus Dimethyl-*m*-toluidin dargestellten Nitrobase. Es schmilzt bei 189°.

0.8031 g lieferten 0.0993 g Wasserstoff und 0.5149 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{25}H_{29}N_3O_4Cl_2$	Gefunden
H 3.21	3.64 pCt.
C 46.56	46.27 »

Die aus der Nitrobase durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltene Leukobase bildet aus Alkoholbenzol und umkrystallisirt nahezu farblose Krystallaggregate. Schmelzpunkt 181°. Auch sie ist an der Luft sehr beständig und liefert bei der Oxydation mit Chloranil oder Bleihyperoxyd keinen Farbstoff.

0.2336 g gaben 0.1328 g Wasserstoff und 0.5691 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{27}H_{25}N_3Cl_2$	Gefunden
H 6.03	9.29 pCt.
C 66.66	66.43 »

Das Platindoppelsalz der Leukobase ist ebenso leicht zersetzbar wie das aus der vorbergehenden Condensation erhaltene; verschiedene Ausfällungen hinterliessen nach dem Glühen einen wechselnden Gehalt an Platin.

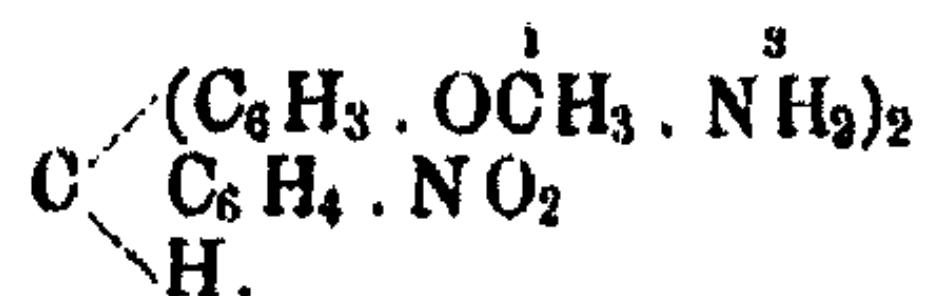
m-Anisidin und *p*-Nitrobenzaldehyd.

Die Condensation geht auch ohne Anwendung von Chlorzink leicht von statten; die Ausbeute ist jedoch eine verhältnissmässig geringe. Die aus Benzol umkrystallisirte Base bildet gelbbraune, matte Blättchen. Schmelzpunkt 189°.

0.2270 g gaben 0.1127 g Wasserstoff und 0.5619 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{21}H_{21}N_3O_4$	Gefunden
H 5.54	5.51 pCt.
C 66.49	66.30 »

Die Verbindung hat somit die Zusammensetzung



Die durch Reduction erhaltene Leukobase ist für die Oxydation sehr empfänglich und färbt sich an der Luft intensiv blauviolett. Der Eintritt von zwei Methoxylen (obgleich in der *m*-Stellung) befähigt also hier die Leukobase, einen Farbstoff zu bilden und bewirkt einen Uebergang des Rosanilinfarbtönen von Roth in Blau.

Das von O. Fischer aus *o*-Anisidin und *p*-Nitrobenzaldehyd erhaltene *o*-Leukanisidin¹⁾ liefert einen rothen Farbstoff und steht somit hinsichtlich der Farbstoffbildung dem Rosanilin näher als die entsprechende *m*-Verbindung.

Fasst man die diesen Versuchen nahestehenden Mittheilungen anderer Autoren und die meinerseits erhaltenen Resultate zusammen, so sind es verschiedene charakteristische Eigenthümlichkeiten, denen man bei der Condensation der metasubstituirten aromatischen Basen mit aromatischen Aldehyden begegnet. In erster Stelle ist es die Schwierigkeit, überhaupt aus den primären Aminen der *m*-Reihe Triphenylmethancondensationen zu gewinnen; leichter tritt eine derartige Vereinigung ein, nachdem die primären Basen in tertiäre verwandelt sind. Ferner ist das Verhalten der Leukobasen gegen Oxydationsmittel hervorzuheben. Während sonst die aus Anilinen und Aldehyden dargestellten Leukobasen mehr oder weniger das Vermögen besitzen, Farbstoffe zu liefern, scheinen (abgesehen von den Anisidinleukobasen) die Leukobasen mit zwei Metastellungen im Benzolkern garnicht zur Farbstoffbildung befähigt zu sein. Anders verhalten sich jedoch die Anisidine; hier sehen wir sowohl bei den *o*-, als auch bei den *m*-Derivaten Farbstoffe entstehen.

Schliesslich wäre noch die äusserst leichte Zersetzbarkeit der Platindoppelsalze zu erwähnen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 680.

**828. Eduard Kock: Entstehung halogensubstituierter Amido-
verbindungen bei der Reduction von Nitrokohlenwasserstoffen.**

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. März.)

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass bei der Behandlung von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure unter Umständen gechlorte Amidoverbindungen erhalten werden können.

Betreffs derartiger abnorm verlaufender Reductionen sei hier auf diesbezügliche Mittheilungen von Beilstein und Kuhlberg¹⁾, P. Jannasch²⁾ und R. Fittig³⁾ verwiesen.

Gelegentlich der Reduction von *m*-Nitrotoluol unter Anwendung von Zinkstaub und Salzsäure, welche ich vor ungefähr einem Jahre im hiesigen Laboratorium ausführte, beobachtete ich das Auftreten eines festen Reductionsproductes neben dem flüssigen *m*-Toluidin; die nähere Untersuchung ergab, dass dieses Nebenproduct ein Monochlortoluidin war, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 88° schmolz. Da mir nur sehr geringe Mengen davon zur Verfügung standen, so war es mir leider nicht möglich, weitere, die Constitution dieser Verbindung aufschliessende Versuche damit anzustellen. Die Constitution war jedoch festgestellt durch eine von H. Goldschmidt und M. Hönic⁴⁾ gemachte Mittheilung. Dieselben gingen vom *o*-Chlortoluol aus, welches nitriert und reducirt wurde; es resultirte dasselbe Chlortoluidin und aus den beiden verschiedenen Darstellungsweisen ergab sich die Stellung des Chlors und der Amidogruppe zu Methyl. Die letzthin von H. Goldschmidt und M. Hönic⁵⁾ gemachten Veröffentlichungen haben dieses weiter bestätigt. Das dasselbst über die Derivate und analytischen Resultate dieses *o*-Chlor-*m*-toluidins Mitgetheilte stimmt mit meinen Beobachtungen überein. Von Derivaten, welche in der citirten Abhandlung noch nicht beschrieben sind, erwähne ich noch folgende:

Sulfat. In Wasser schwer löslich.

0.1011 g gaben 0.0630 g SO₄Ba.

Ber. für (C ₆ H ₃ .Cl.NH ₂ .CH ₃) ₂ SO ₄ H ₂	Gefunden
SO ₄ H ₂ 25.59	25.80 pCt.

¹⁾ Diese Berichte V, 103.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 55.

³⁾ Diese Berichte VII, 1275 und VIII, 15.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2443.

⁵⁾ Diese Berichte XX, 199.

Di-*o*-chlor-*m*-tolylharnstoff. Durch Einwirkung von Phosgen auf das in Benzol gelöste Chlortoluidin erhalten. Kleine Blättchen. Schmp. 271°.

0.1362 g gaben 11.25 ccm Stickstoff bei 744 mm Druck und 20° C.

Ber. für $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3)_2$	Gefunden
N 9.06	9.24 pCt.

Sulfoharnstoff, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2)_2$. Kleine seidenglänzende Nadeln. Schmp. 177°.

Was die angeführte Bildungsweise einer gechlorten Amidoverbindung betrifft, so darf man diese Reaction wohl als eine sehr eigenthümliche bezeichnen, und es ist schwer zu erklären, in welcher Weise das Chlorzink hierbei chlorübertragend wirkt. Auf Anregung des Hrn. Prof. O. Fischer habe ich das Verhalten einiger anderer Nitrokörper gegen Zink und andere Reductionsmittel in salzsaurer Lösung untersucht und bin dabei zu den nachstehenden Resultaten gekommen. Als Reductionsmittel wurden angewendet: Zink und Salzsäure, Eisen und Salzsäure und Zinnchlorür in salzsaurer Lösung.

	Nitrobenzol	Flüssiges Nitrotoluol (<i>o</i> und <i>p</i>)	<i>m</i> -Nitrotoluol	<i>p</i> -Nitrotoluol	<i>o</i> -Nitronaphtalin	<i>o</i> -Nitrophenol	<i>p</i> -Nitrophenol	<i>m</i> -Nitranisol
Zinkstaub und Salzsäure	Anilin und <i>p</i> -Chloranilin		<i>m</i> -Toluidin und <i>o</i> -Chlor- <i>m</i> -toluidin	Chlorhaltiges Toluidin	Chlorhaltiges Naphtylamin	Reines <i>o</i> -Amidophenol	Reines <i>p</i> -Amidophenol	Reines <i>m</i> -Anisidin
Zinkspähne und Salzsäure	dito	Chlorhaltiges Toluidin		dito				
Eisenfeile und Salzsäure	Reines Anilin			Reines <i>p</i> -Toluidin				
Zinnchlorür in salzsaurer Lösung	dito		Reines <i>m</i> -Toluidin			dito		

Die Nitrokohlenwasserstoffe gaben demnach bei der Reduction mit Zink und Salzsäure stets ein chlorirtes Reductionsproduct; anders verhielten sich jedoch die Nitrophenole und das Nitranisol. Die Amidoverbindungen der letzteren waren chlorfrei, obgleich ich mich

bemühte, auch diese Reductionen möglichst unter denselben Bedingungen (Temperatur, Concentration der Säure) auszuführen.

Zum Beweise, dass die Menge der so entstehenden chlorirten Amidverbindungen eine sehr beträchtliche sein kann, erwähne ich, dass 70 g Nitrobenzol 29 g Anilin und 17.5 g reines, bei 70° schmelzendes *p*-Chloranilin lieferten. Einen wesentlichen Einfluss auf die geringere oder reichlichere Bildung der Chlorsubstitute übt die Temperatur aus.

329. R. Hirsch: Ueber Chlorstickstoffabkömmlinge der aromatischen Gruppe.

(Eingegangen am 31. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ stellte ich Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Amidophenolsulfosäure in Aussicht. Die Arbeit des Hrn. Raschig²⁾ giebt mir Veranlassung, dieselben jetzt zu veröffentlichen.

Wird Amidophenolsulfosäure, dargestellt durch Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natron auf Chinonchlorimid, in Wasser vertheilt allmählich mit Chlorkalklösung versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit, während ein Theil der Säure in Lösung geht, schmutzig violett. Sobald soviel Chlorkalklösung zugesetzt ist, dass sämtliche Säure sich gelöst hat, findet ein Farbenschlag in ein sehr mattes Hellgelb statt. Es gelang mir in keiner Weise, aus der so erhaltenen Lösung einen Körper in Substanz darzustellen, oder auch nur durch Farbenreactionen nachzuweisen. Auch führte ein Versuch, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder Zinkstaub das leicht erkennbare Ausgangsproduct wieder zu gewinnen, zu keinem Erfolg.

Ganz anders verläuft die Einwirkung bei Gegenwart freier Säure. — Man wendet auf 1 Theil Amidophenolsulfosäure 2 Theile Salzsäure und 40 Theile Wasser an. Die Entstehung eines violetten Zwischenproductes wird nicht beobachtet; sobald sich sämtliche Amidophenolsulfosäure aufgelöst hat, werden sehr geringe Mengen einer festen Ausscheidung durch Filtriren entfernt, Spuren gebildeten Chinons durch Ausschütteln mit Aether beseitigt, und man erhält eine klare, goldgelbe Lösung von Chinonchlorimidsulfosäure. Auch hier ist es mir nicht gelungen, diese Substanz zu isoliren; dieselbe ist aus

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1515.

²⁾ Diese Berichte XX, 584.

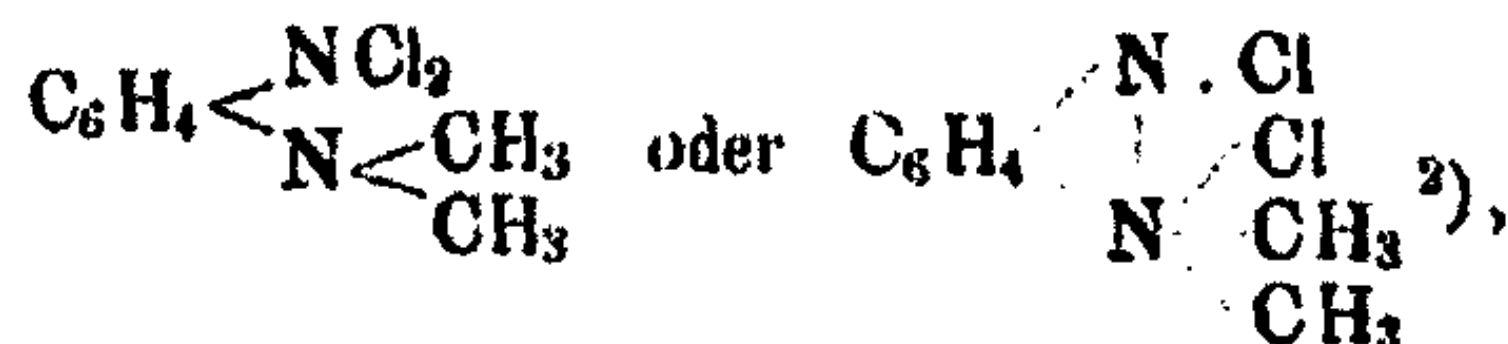
der wässrigen Lösung durch Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. nicht zu gewinnen und wird durch Behandlung mit Alkalien, selbst in der Form von essigsauren Salzen, sofort zerstört. Dagegen sprechen die Reactionen der Lösung unzweifelhaft für meine Auffassung. Schwefelwasserstoff entfärbt die Lösung unter Abscheidung eines Gemenges von Schwefel und Amidophenolsulfosäure, aus welchem die letztere durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure leicht rein gewonnen werden kann. Wird die Lösung der Chinonchlorimidsulfosäure mit einigen Tropfen Phenol versetzt und dann alkalisch gemacht, so erhält man sofort eine tief indigblaue Flüssigkeit, von der einige Tropfen genügen, um einen Liter Wasser blau zu färben. In ähnlicher Weise reagiren α - und β -Naphthol, Resorcin und andere Phenole, Dimethylanilin u. s. w. Der mit Phenol erhaltene Farbstoff ist als die Sulfosäure des Liebermann'schen Phenolfarbstoffes anzusehen. Eine Verbindung desselben mit der thierischen oder Pflanzenfaser gelingt nicht.

Da die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Amidophenolsulfosäure ohne Abspaltung der Sulfogruppe erfolgt, so ist der Schluss berechtigt, dass letztere nicht mit dem Stickstoffatom sondern mit dem Kern des Amidophenols verbunden ist. Hr. Raschig glaubt, aus ihrer Bildungsweise der Amidophenolsulfosäure die Constitution



beilegen zu müssen; er hat gewiss übersehen, dass die Amidophenolsulfosäure von Post auch durch Reduction von Nitrophenolsulfosäure erhalten wurde.

Die Bildung von Chlorstickstoffderivaten durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf aromatische Amine scheint mir etwas sehr allgemeines zu sein. So habe ich das (inzwischen von Georg Bender¹⁾ genau beschriebene) Acetanilidchlorid, ferner das *p*-Amidodimethylanilinchlorid



das Chlorid der Sulfanilsäure, der Naphthionsäure, der *m*-Amidobenzoësäure dargestellt und durch Farbenreactionen nachgewiesen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2272.

²⁾ Dieser Formel entspricht Nitrosodimethylanilin: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$; ich

hoffe, dass es mir gelingen wird, Gründe für diese Formel beizubringen.

Sobald mir die Isolirung eines dieser Körper gelungen ist, werde ich weitere Mittheilungen darüber folgen lassen.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass meine Untersuchungen die ersten gewesen sind, welche die Constitution der Chinonchlorimide feststellten. Hr. Kollrepp¹⁾ vindicirt dieses Verdienst den HHrn. Schmitt und Andresén und geht sogar so weit, meine Untersuchungen darüber, welche etwa ein Jahr vor den Untersuchungen genannter Herren erschienen, als Arbeiten der HHrn. Schmitt und Andresén zu citiren, ohne meinen Namen zu nennen. Ich habe mir erlaubt, Hr. Kollrepp auf das ungewöhnliche seiner Auffassung aufmerksam zu machen, aber er hat es nicht für seine Pflicht gehalten, meiner Bitte, seinen Irrthum selbst zu verbessern, zu entsprechen.

Kirkheaton color works, Huddersfield.

Nachschrift. Aus dem mir eben zugehenden Heft 7 dieser Berichte sehe ich, dass die HH. O. Fischer und E. Hopp zu derselben Ansicht über Constitution des Nitrosodimethylanilins kommen, wie ich. Ich bemerke, dass die vorstehende Arbeit bereits vor 6 Wochen der Redaction eingesandt, der Abdruck derselben indess durch Correspondenz mit der Publicationscommission verzögert worden ist.

Huddersfield, den 15. Mai 1887.

330. Heinrich Kiliani: Bemerkung.

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

Herr Professor Tollens hatte die Güte, mich darauf aufmerksam zu machen, dass Scheibler selbst schon seine früheren Angaben betreffs der Einwirkung von Natriumamalgam auf Arabinose²⁾ berichtet und Arabit dargestellt habe, sowie, dass durch eine Anmerkung in Will's Abhandlung über Naringin³⁾ hiervon Mittheilung gemacht wurde. Soweit die kurze Notiz Will's, welche ich leider übersehen habe, eine Beurtheilung der Eigenschaften des Arabits gestattet, scheint Scheibler's Product allerdings mit dem meinigen⁴⁾ identisch zu sein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 15.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1732.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1321.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 1233.

331. A. Michael: Bemerkungen zu einer Abhandlung des Hrn. L. Claisen.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mittheilung von L. Claisen (diese Berichte XIX, 3316) über die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole veranlasst mich zu einigen Bemerkungen.

Claisen macht mir den Vorwurf, dass ich die über diesen Gegenstand aus dem Baeyer'schen Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten in meiner Abhandlung nicht citirt habe. Ich kann diesen Irrthum von Hrn. Claisen nur dadurch erklären, dass er meine Arbeit nur aus einem Auszug kennt, da nicht allein sämtliche der genannten Arbeiten citirt, sondern auch die gewonnenen Resultate besprochen¹⁾ sind. Der Grund zu der von Claisen ausgesprochenen Meinung²⁾, dass ich die Constitution des Benzaldehydesorcins und ähnlicher Condensationsproducte lediglich auf die Uranalysen derselben begründet habe, ist auch wohl in der unzureichenden Kenntniss mit meiner Arbeit zu suchen. Ich gebe folgende analytische Zusammenstellung von einigen der betreffenden Körper und Derivate derselben, woraus zur Genüge hervorgehen wird, dass die neuen von Claisen vorgeschlagenen Constitutionen nicht stichhaltig sind.

(Siehe Tabelle auf Seite 1573)

Es ist kaum zu übersehen, dass man in den Reactionen der Aldehydphenolcondensationen, je nach den vorhandenen Bedingungen, zwei wesentlich von einander verschiedene Vorgänge zu unterscheiden hat. Man kann sich vorstellen, dass in beiden Fällen zuerst eine Addition von Aldehyd zu Phenol stattfindet, wobei ein secundäres Carbinol entsteht³⁾. Wird das Carbinol in Gegenwart von einem Phenol und einem kräftigen wasserentziehenden Mittel gebildet, so findet eine Condensation statt, indem Wasser aus dem Carbinol und Phenol entzogen wird. Dagegen wenn das Carbinol in Gegenwart einer verdünnten Mineralsäure entsteht, so findet eine innere Condensation statt, wobei aus zwei Molekülen Carbinol zwei Moleküle Wasser sich abspalten, ein Vorgang, den man bei ähnlichen aromatischen Oxy-Carbinolen beobachtet hat⁴⁾.

¹⁾ American Chem. Journal V, 339.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 263.

³⁾ Baeyer, diese Berichte V, 282.

Böttinger, diese Berichte XIV, 1235.

⁴⁾ Baeyer und Burkhardt, Ann. Chem. Pharm. 202, 132.

Michael, American Chem. Journal V, 89.

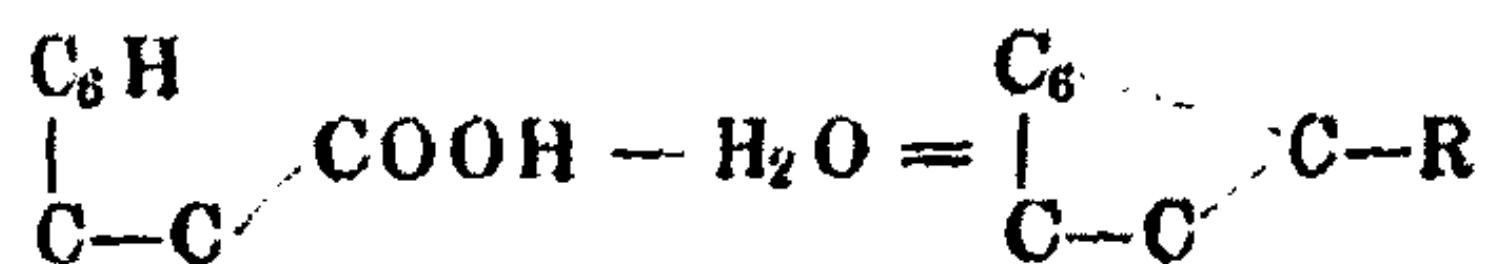
<p>Theorie für die Claisen'sche Formel der Resorcinverbindung $C_{19}H_{14}O_3$</p> <p>C 78.62 H 4.81</p>	<p>Für meine Formel $C_{26}H_{20}O_4$</p> <p>78.69 5.05</p>	<p>Gefunden</p> <p>78.32 78.83 78.78 pCt. 5.27 5.62 5.51 »</p>
<p>Für das Acetylderivat der Claisen'schen Formel $C_{19}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$</p> <p>C 73.79 H 4.75</p>	<p>Für das Acetylderivat meiner Formel $C_{26}H_{16}O_4(C_2H_3O)_4$</p> <p>72.34 4.93</p>	<p>Gefunden</p> <p>72.16 72.31 pCt. 5.43 5.17 »</p>
<p>Theorie für die Claisen'sche Formel der Pyrogallolverbindung $C_{19}H_{14}O_6$</p> <p>C 70.80 H 4.34</p>	<p>Dieselbe Formel weniger 1 Molekül Wasser $C_{19}H_{12}O_4$</p> <p>75.00 3.75</p>	<p>Die v. Baeyer'sche Formel $C_{26}H_{20}O_7$</p> <p>69.95 4.92</p> <p>Meine Formel $C_{26}H_{20}O_6$</p> <p>72.89 4.67</p> <p>Gefunden</p> <p>72.41 72.51 pCt. 4.91 4.85 »</p>
<p>Theorie für das Acetylderivat der Claisen'schen Formel $C_{19}H_{12}O_2(C_2H_3O)_4$</p> <p>C 66.39 H 4.79</p>	<p>Acetylderivat von $C_{19}H_{10}O_4$ $C_{19}H_8O_4(C_2H_3O)_2$</p> <p>71.50 3.71</p>	<p>Acetylderivat der v. Baeyer'schen Formel $C_{26}H_{16}O_7(C_2H_3O)_6$</p> <p>62.75 4.78</p> <p>Acetylderivat meiner Formel $C_{26}H_{16}O_6$</p> <p>67.05 4.70</p> <p>Gefunden</p> <p>66.88 pCt. 4.79 »</p>

332. W. Roser: Synthese von Indonaphtenderivaten. II.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

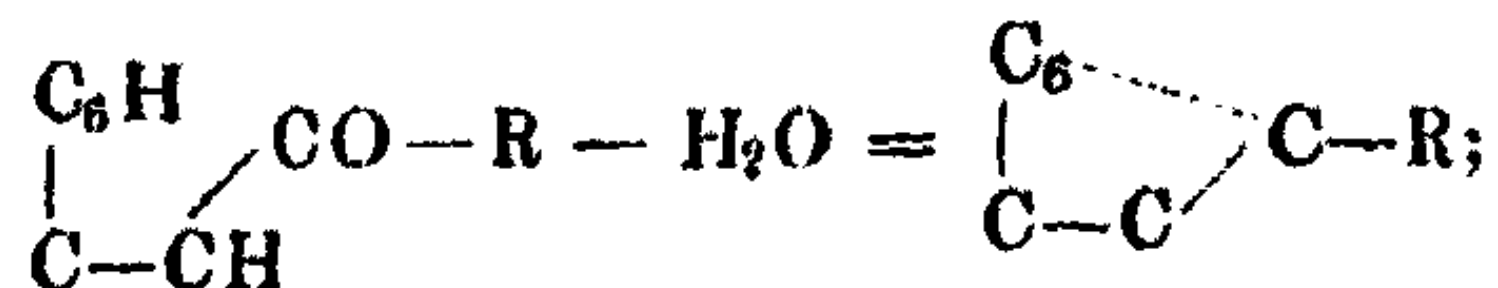
(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vor Kurzem von mir unter obiger Ueberschrift gemachte Mittheilung eröffnet die Aussicht auf eine Reihe von Synthesen, welche ihren Ausdruck in der allgemeinen Formel:



findet; als Beispiele von Säuren, welche einer solchen Umwandlung in Ketone unterliegen, konnte ich die Dibromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 100° und die Monobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 120° anführen.

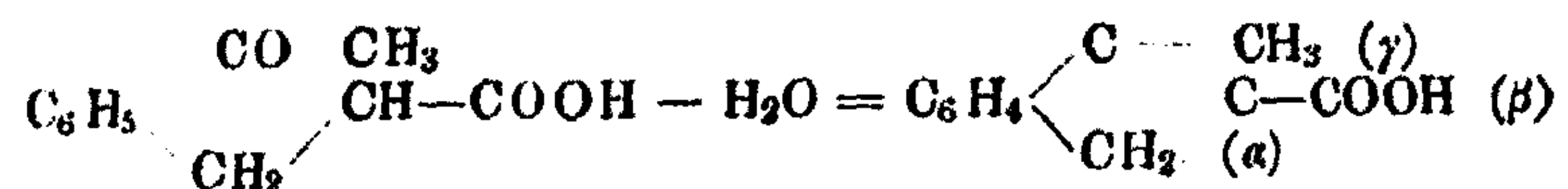
Die Mannigfaltigkeit der durch analoge Reactionen zu erhaltenden Indonaphtenderivate wird eine noch grössere durch die Möglichkeit einer durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückten Reaction:



Versuche in der Richtung waren durch die vorerwähnten Beobachtungen nahe gelegt.

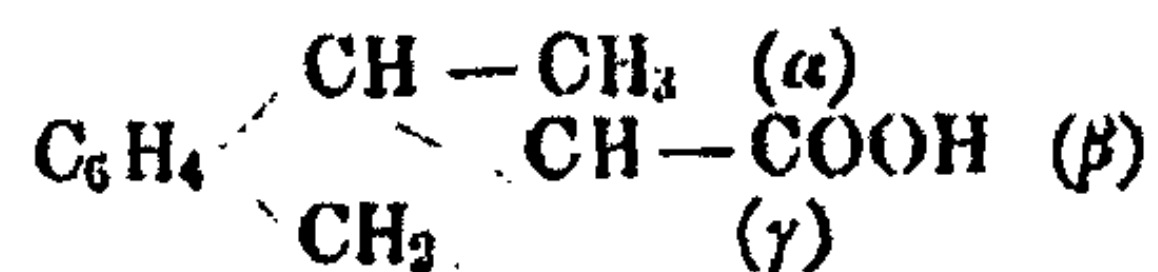
Mit dem leicht zugänglichen Benzylidenaceton wurde der Zweck nicht erreicht und wurde deshalb zunächst das gesättigte Benzylaceton oder vielmehr der zu dessen Darstellung nöthige Benzylacetessigäther als Gegenstand der Versuche gewählt, mit diesem lässt sich jene Reaction leicht ausführen.

Erwärmt man den Benzylacetessigäther nur kurze Zeit gelinde mit etwa sechsfacher Menge concentrirter Schwefelsäure und giesst sodann in Wasser, so scheidet sich die nach folgender Gleichung entstandene α -Methylindonaphten- β -carbonsäure:

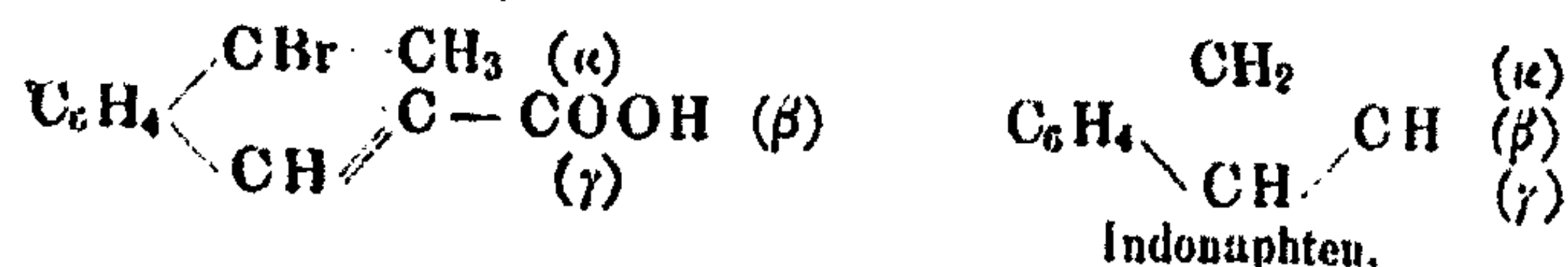


ab und wird durch Krystallisation aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 200° erhalten.

Aus derselben entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam die bei 76° schmelzende α -Methylhydrindonaphten- β -carbonsäure:

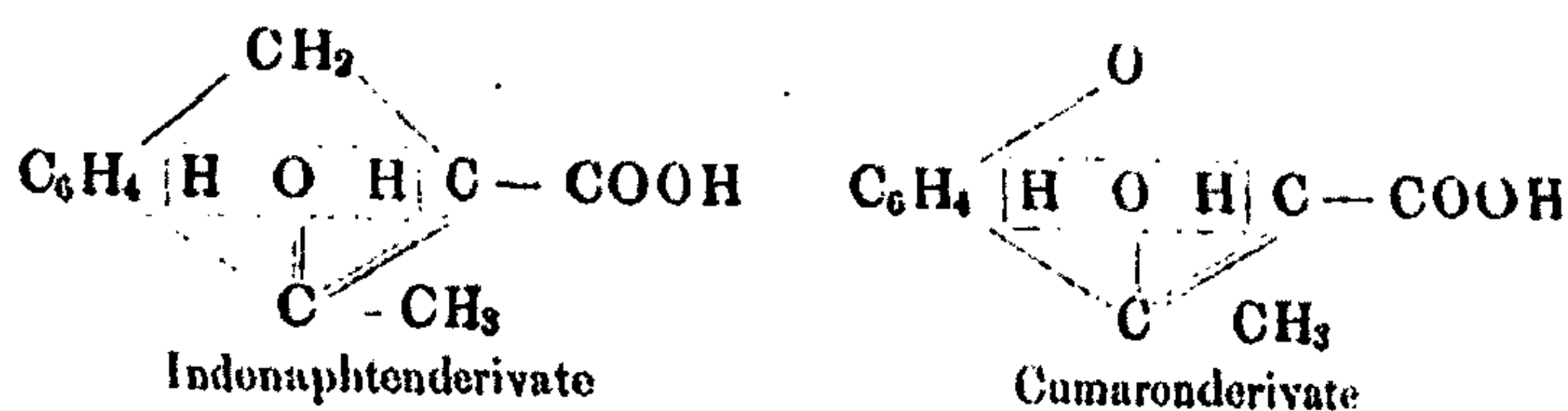


Suspendirt man die Methylindonaphtencarbonsäure in Chloroform und fügt ein Molekül Brom hinzu, so wird dieses sofort absorbirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels spaltet sich Bromwasserstoff ab und der Rückstand ist theilweise schwer löslich in Alkohol. Das schwerlösliche Product besteht aus einer in Nadeln krystallisirenden Säure, welche bei 245° schmilzt und ohne Zweifel die γ -Methyl- γ -brom-indonaphten- β -carbonsäure ist.



Es ist übrigens die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzylacetessigäther schon vor längerer Zeit von v. Pechmann¹⁾ versucht worden, derselbe hat die Methylindonaphtencarbonsäure höchst wahrscheinlich in Händen gehabt und sie als Dihydronaphtoësäure aufgefasst, indessen ausser der vorläufigen Mittheilung nichts über dieselbe veröffentlicht. Das von v. Pechmann aus der Dihydronaphtoësäure erhaltene Dihydronaphtalin muss natürlich als α -(?) Methylindonaphten aufgefasst werden²⁾.

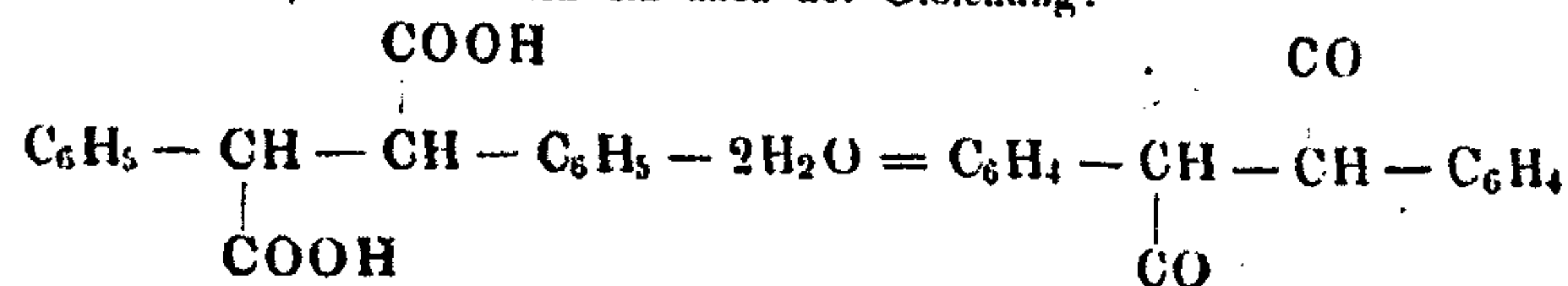
Direct vergleichbar mit der neuen Indonaphtensynthese ist die der Cumaron- oder Furfuranderivate nach Hantzsch, während die analoge Synthese von Indol³⁾ und Thiophenderivaten noch zu verwirklichen bleibt:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 516.

²⁾ Es sind vermuthlich noch weitere Indonaphtenderivate in der Litteratur beschrieben; auch die Phthalylessigsäure liefert ein solches mit concentrirter Schwefelsäure, das von Gabriel (diese Berichte X, 1557) erhaltene Tribenzoylenbenzol ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{C})_3$) kann auch als Tri-Ketoindonaphtylen bezeichnet werden.

In dem Dibenzylidicarbonid $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$, welches Reimer (vergl. diese Berichte XIV, 1802) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dibenzylcarbonsäuren erhielt, vermute ich ein nach der Gleichung:

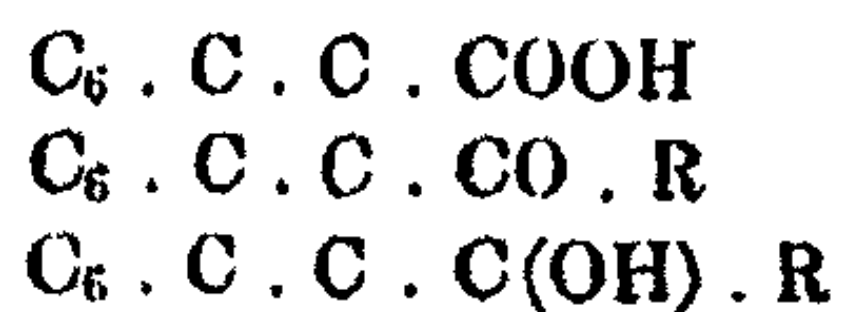


entstandenes Indonaphtenderivat, dessen Untersuchung ich aufnehme.

³⁾ Vergl. übrigens diese Berichte XVI, 926, 1041, 2261 und XVIII, 190.

Offenbar ist eine der Synthese der Methylindonaphthencarbonsäure analoge Reaction in sehr vielen Fällen möglich; die einfachsten Indonaphthenderivate hoffe ich aus Zimmtaldehyd resp. Hydrozimmtaldehyd darstellen zu können; eine analoge Reactionsfähigkeit erwarte ich aber auch von Alkoholen.

Sowohl die in β -Stellung durch einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest (Pyridin-, Thiophen-, Furfurol-, Pyrrolrest?) substituirten Säuren als auch die Ketone oder Aldehyde und Alkohole:



werden zum Theil in Indonaphthenderivate überführbar sein¹⁾, vielleicht gelingt es uns die Constitutionsbedingungen ausfindig zu machen (vergl. die folgende Mittheilung).

Ich darf wohl an die Fachgenossen die Bitte richten, mir das Arbeitsgebiet für kurze Zeit zu überlassen, oder mich von Untersuchungen in demselben wissen zu lassen, um gleichzeitiges Arbeiten über denselben Gegenstand zu vermeiden.

333. W. Roser und E. Haseloff: Isomere Zimmtsäurederivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

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

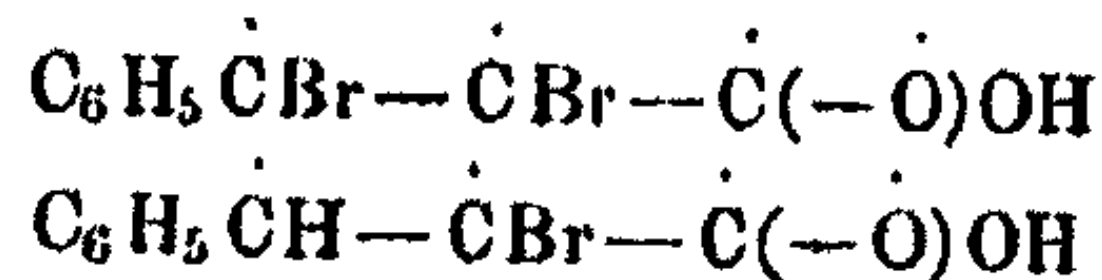
Um uns ein ungestörtes Arbeiten zu sichern, berichte ich aus der Untersuchung über die Bibromzimmtsäure, welche ich mit Hrn. E. Haseloff weiterführe, dass bei der Einwirkung von Brom auf Phenylpropionsäure neben der bei 100° schmelzenden Bibromzimmtsäure eine andere isomere Bibromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 139° entsteht und zwar scheint die zweite die in der Wärme beständigere zu sein.

Nur die erstere vom Schmelzpunkt 100° reagirt mit concentrirter Schwefelsäure und liefert, schon in der Kälte glatt, das Indonaphthenderivat, ebenso wie auch von den Monobromzimmtsäuren nur die

¹⁾ Sind 4gliedrige und mehrgliedrige Ringe durch dieselbe Reaction herzustellen?

bei 120° schmelzende der Umwandlung in ein Indonaphthenderivat unterliegt, während die sogenannte α -Säure unverändert bleibt¹⁾).

Die Isomerie der beiden isomeren Säurepaare beruht wohl nur auf einer verschiedenen Befriedigung der in folgenden Formeln durch Punkte angedeuteten Affinitäten:



oder wie ich es auszudrücken vorziehe, auf einer verschiedenartigen Ausfüllung (— durch Aneinanderlegen der Atome —) der an den bezeichneten Atomen freien Plätze.

Anschütz²⁾ hat eine ähnliche Auffassung von jenen Isomerieverhältnissen; gerade die von demselben für die β -Bromzimmtsäure gewählte Formel scheint mir indessen mit deren Umwandlung in ein Ketoindonaphthenderivat nicht vereinbar. Bei einer späteren Gelegenheit werde ich darauf zurückkommen können.

Die Zimmtsäure selbst wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht in ein Keton verwandelt, ich glaube, wir sollen deshalb die Zimmtsäure mit ihren Derivaten in folgender Weise als zusammengehörig zusammenstellen:

Schmelzpunkt 133°, Zimmtsäure, —
 Schmelzpunkt 131°, Monobromzimmtsäure, Schmelzpunkt 120°
 Schmelzpunkt 139°, Dibromzimmtsäure, Schmelzpunkt 100°

334. B. Fischer und H. Wimmer: Zur Bildung der Oxyazoverbindungen.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft XX. 372 und 904 machen die Herren K. Heumann und L. Oeconomides Mittheilung über die Bildung von Oxyazoverbindungen durch Einwirkung von Phenolen auf Diazoamidokörper. — Der Eine von uns hat die gleiche Reaction seit längerer Zeit schon durchgearbeitet und dieselbe in einer vom 10. November 1886 datirten Patentanmeldung dem Kaiserlichen

¹⁾ Die dritte isomere Säure (Schmelzpunkt 153.5) liefert nach Erlennmeyer (diese Berichte XIX, 936) mit concentrirter Schwefelsäure Benzoylessigsäure und Bromacetophenon, über das Verhalten der vierten Säure (Schmelzpunkt 159–160°) wissen wir noch nichts.

²⁾ Diese Berichte XX, 1388.

Patentamt eingereicht. In Folge der genannten Veröffentlichungen sind wir nunmehr genöthigt, die bisher erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, und werden uns darauf beschränken, lediglich diejenigen Reactionen mitzutheilen, welche von den genannten Herren noch nicht veröffentlicht wurden. Generell möchten wir bemerken, dass in der That die Bildung von Oxyazoverbindungen aus Diazoamidoverbindungen und Phenolen eine allgemein gültige ist, soweit die betreffenden Phenole überhaupt im Stande sind, Oxyazoverbindungen einzugehen.

Die Reaction verläuft am besten in der Weise, dass man die Diazoverbindung in das etwas über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzte Phenol einträgt; sie tritt aber auch ein beim Erhitzen alkoholischer Lösungen von Phenolen mit Diazoamidoverbindungen. Im letzteren Falle werden namentlich besonders schöne Krystalle erhalten.

Diazoamidobenzol und Resorcin.

Ein Molekül Diazoamidobenzol (Schmelzpunkt 97°) wurde in etwas mehr als ein Molekül geschmolzenes Resorcin eingetragen und etwa eine halbe Stunde auf 115° erhalten. Das Reactionsproduct wurde in Natronlauge eingetragen und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers konnte die im Rückstand verbliebene Base als Anilin identificirt werden. Dagegen gelang es nicht, auch nur Spuren vorhandenen Amidoazobenzols nachzuweisen. Wir legen auf diesen Umstand besonders Werth, weil daraus hervorzugehen scheint, dass das zur Darstellung benutzte Diazoamidobenzol kein Amidoazobenzol enthielt ¹⁾. Die filtrirte alkalische Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und das ausfallende Bioxyazobenzol durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, bezw. Fällen der alkoholischen Lösung durch Wasser gereinigt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt der Verbindung, die sich in allen ihren Eigenschaften als das erwartete Bioxyazobenzol erwies, bei 168° constant.

Die Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_2$		
N	13.08	13.23 pCt.

Es ist vielleicht nicht ohne Interesse darauf hinzuweisen, dass auch bei dieser Reaction sich die beiden von Will und Pukall ²⁾ beobachteten isomeren Modificationen des Bioxyazobenzols gebildet haben müssen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 641.

²⁾ Diese Berichte XX, 1122.

Diazoamido-*o*-toluol und Resorcin.

In etwas mehr als ein Molekül geschmolzenes Resorcin wurde ein Molekül Diazoamido-*o*-toluol eingetragen, im Uebrigen genau so verfahren, wie dies eben für das Bioxyazobenzol angegeben wurde. Das aus alkalischer Lösung durch Essigsäure gefällte Oxyazoprodukt schmolz schliesslich constant bei 178°. (Frühere Beobachtungen geben den Schmelzpunkt zu 176° an.) Die Analyse bestätigte, dass der erhaltene Körper das schon früher beschriebene Orthoazotoluol-Resorcin war.

Berechnet	Gefunden
für $C_7H_7N_2C_6H_3(OH)_2$	
N 12.28	12.04 pCt.

Diazoamidoxylol-Resorcin.

In etwas mehr als ein Molekül geschmolzenes Resorcin wurde ein Molekül Diazoamidoxylol, welches beiläufig bemerkt in nicht krystallisirtem Zustand angewendet wurde, eingetragen. Das Reactionsproduct wurde in Natronlauge gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Essigsäure ausgeschieden und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Körper bildet feurigrothe Nadeln, die bei 205—206° schmelzen. Zur Controle wurde die gleiche Verbindung durch Einwirkung von Diazoxylchlorid auf Resorcin in der von Wallach¹⁾ angegebenen Weise unter Zusatz von Natriumacetat dargestellt. Dieser Körper zeigte den gleichen Schmelzpunkt, so dass an der Identität beider nicht zu zweifeln war.

Berechnet	Gefunden
für $C_8H_9N_2C_6H_3(OH)_2$	
N 11.57	11.76 pCt.

Diazoamidobenzol und β -Naphtol.

Auch hier wurde so verfahren, dass in etwas mehr als ein Molekül geschmolzenes β -Naphtol ein Molekül Diazoamidobenzol eingetragen und etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Es bildet sich dabei sofort der Oxyazokörper, indessen war die Reindarstellung der Verbindung insofern mit Schwierigkeit verknüpft, als die Azoderivate des β -Naphtols in Alkalien ausserordentlich schwer löslich sind. Es wurde daher so verfahren, dass zu den noch heissen Reactionsmassen Alkohol zugefügt wurde. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden zunächst, um den vorhandenen Ueberschuss von Naphtol zu entfernen, mit Natronlauge, hierauf, um das gebildete Anilin zu beseitigen, mit verdünnter Salzsäure behandelt und schliesslich wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es resul-

¹⁾ Diese Berichte XV, 28.

tirten mennigerothe Nadeln mit prachtvoll grünem Reflex, welche bei 134° schmolzen. Zum Vergleich wurde aus Diazobenzolchlorid und β -Naphthol in alkalischer Lösung das Diazobenzol- β -naphthol dargestellt, welches im reinen Zustande gleichfalls bei 134° schmolz; auch im Uebrigen erwiesen sich beide Körper als identisch.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_5N_2C_{10}H_6OH$		
N	11.29	11.43 pCt.

Diazoamido-*p*-toluol und β -Naphthol.

Das erwartete Diazo-*p*-toluol- β -naphthol wurde in derselben Weise wie die entsprechende Benzolverbindung durch Eintragen von Diazoamido-*p*-toluol in geschmolzenes β -Naphthol gebildet und in der gleichen Weise wie die vorher beschriebene Verbindung gereinigt. Der Schmelzpunkt blieb nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 134–135° constant. Die zum Vergleich aus Diazo-*p*-toluolchlorid und β -Naphthol dargestellte Verbindung (Diazo-*p*-toluol- β -naphthol) schmolz gleichfalls bei 134–135°. Da ausserdem Zincke und Rathgen¹⁾ für diese Substanz den gleichen Schmelzpunkt angeben, hatten wir keinen Grund an der Reinheit der Substanz zu zweifeln. Wir möchten indessen bei dieser Gelegenheit auf die eigenthümliche Thatsache hinweisen, dass zwei Derivate des Benzols und Toluols sich durch den Schmelzpunkt so wenig unterscheiden. Im Uebrigen bildete das Diazo-*p*-toluol- β -naphthol ausgezeichnet schöne, granatrothe Nadeln mit lebhaftem grünem Reflex.

Berechnet		Gefunden
für $C_7H_7N_2C_{10}H_6OH$		
N	10.68	11.03 pCt.

Diazoamido-*o*-toluol und β -Naphthol.

Ein Molekül Diazoamido-*o*-toluol wurde in geschmolzenes β -Naphthol (etwas mehr als ein Molekül) eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt. Auch hier trat Bildung der Oxyazoverbindung sehr bald ein; das Reactionsproduct wurde, wie vorher beschrieben, gereinigt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Diazo-*o*-toluol- β -naphthol in Form tiefrother Blättchen mit lebhaftem grünem Reflex erhalten, die bei 131–131.5° (Zincke und Rathgen geben l. c. für diese Verbindung den Schmelzpunkt 131° an) schmolzen.

Berechnet		Gefunden
für $C_7H_7N_2C_{10}H_6OH$		
N	10.68	10.83 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2490.

Soweit die bis jetzt erhaltenen Resultate. Wir werden, da die allgemeine Gültigkeit dieser Reaction von uns unabhängig von den Veröffentlichungen der Herren Heumann und Oeconomides gefunden wurde, diese Arbeit und zwar im Einverständnis mit Hrn. Prof. Heumann weiter fortsetzen:

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

385. B. Fischer und H. Wimmer: Zur Kenntniss der Diazoamidverbindungen.

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

Vor einigen Jahren hatte der Eine von uns ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Diazoamidobenzol mitgetheilt.¹⁾

Dasselbe beruhte darauf, dass von zwei Molekülen Anilin in salzsaurer Lösung das eine durch Zusatz von Natriumnitrit in Diazobenzolchlorid verwandelt und hierauf durch Eintragen von Natriumacetat die Bildung des Diazoamidobenzols vermittelt wurde. Der Schmelzpunkt wurde damals zu 98° angegeben, abweichend von früheren Angaben, nach welchen das Diazoamidobenzol bei 91° schmelzen sollte. Diese Mittheilung scheint keine grosse Beachtung gefunden zu haben, wenigstens theilen Staedel und Bauer²⁾ gleichfalls eine Methode zur Darstellung von Diazoamidobenzol mit, ohne dass jedoch über den Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindung irgend welche Angaben gemacht wären.

Wir haben inzwischen Gelegenheit gehabt, sowohl die von uns als die von Staedel und Bauer angegebene Methode zu vergleichen, und zunächst gefunden, dass allerdings nach beiden Diazoamidobenzol sich leicht darstellen lässt und dass dasselbe nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 98° zeigt. Zugleich aber möchten wir darauf aufmerksam machen, dass beide Methoden gleich einfach sind, dass sich dagegen nach der von dem Einen von uns angegebenen sowohl einfache als auch gemischte Diazoamidverbindungen darstellen lassen.

Die in dem vorhergehenden Aufsatz »zur Bildung der Oxyazoverbindungen« mitgetheilte Reaction durch Zusammenbringen von Diazoamidverbindungen mit Phenolen musste voraussichtlich ein Mittel

¹⁾ Diese Berichte XVII, 641.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1952.

abgeben zur Entscheidung der Frage, ob das nach der genannten Methode dargestellte Diazoamidobenzol verunreinigt sei oder nicht. Eine Verunreinigung könnte nach der ganzen Lage der Sache lediglich in Amidoazobenzol bestehen. Wir haben daher besonders bei der Darstellung des Azobenzolresorcins sorgfältig darauf gefahndet, ob unter den Reactionsproducten Amidoazobenzol sich nachweisen lassen würde.

Es ist dies bei wiederholt angestellten Versuchen nicht gelungen, so dass wir nunmehr der Ueberzeugung Ausdruck geben möchten, dass nach der von uns angezogenen Methode sich reines Diazoamidobenzol darstellen lässt und dass dasselbe bei 98° schmilzt.

Die Uebertragung der gleichen Methode auf das *p*-Toluidin bot selbstverständlich irgend welche Schwierigkeiten nicht; es wurde vielmehr mit Leichtigkeit das schon öfter beschriebene Diazoamido-*p*-toluol gewonnen. Dagegen führten die Versuche, nach der nämlichen Methode das Diazoamido-*o*-toluol zu gewinnen, eine Verbindung, die unseres Wissens bisher überhaupt noch nicht beschrieben worden ist, zunächst nicht zum erwünschten Ziel, und erst nähere Bekanntschaft der Reaction lehrte uns ein krystallisirtes Product darzustellen.

Diazoamido-*o*-toluol.

Verfährt man in der Weise, dass man 2 Moleküle *o*-Toluidin mit 3 Molekülen Salzsäure und der entsprechenden Menge Wasser löst, unter Eintragen von Eisstücken kühlt und hierauf eine Lösung von einem Molekül Natriumnitrit zufließen lässt und nach einigen Augenblicken die freie Mineralsäure durch Zufügen von Natriumacetat wegnimmt, so tritt allerdings die Bildung des Diazoamido-*o*-toluols ein, dasselbe scheidet sich indessen als ölige Masse ab, welche trotz aller angewandten Mühe zum Krystallisiren nicht zu bringen war. In einem Falle allerdings erhielten wir aus etwa 10 g *o*-Toluidin beim Absaugen auf Thontellern ein krystallisirtes Product, welches alle Eigenschaften einer Diazoamidoverbindung zeigte und bei 134—135° schmolz. Die geringe Ausbeute (etwa 0.4 g), sowie der gefundene Schmelzpunkt legten es nahe, dass hier nicht Diazoamido-*o*-toluol, sondern Diazoamido-*p*-toluol vorlag, welches aus dem das *o*-Toluidin verunreinigenden *p*-Toluidin sich gebildet hatte, eine Annahme, welche im weiteren Verlauf der Untersuchung ihre volle Bestätigung fand. Indessen gelang es später unter Einhaltung nachfolgender Bedingungen das krystallisirte Diazoamido-*o*-toluol zu erhalten.

Zwei Moleküle *o*-Toluidin wurden in 3 Molekülen Salzsäure und der entsprechenden Menge Wasser gelöst, in die durch eine Kältemischung auf —5° C. abgekühlte Lösung unter Umrühren eine Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit eingegossen und nach kurzer Zeit soviel Natriumacetat in die Substanz eingetragen, als zur Bindung der freien

Salzsäure nothwendig war. Die Flüssigkeit färbte sich gelb, es schieden sich allmählich krystallinische Massen von lebhaft gelbrother Farbe aus, welche nach einiger Zeit vollständig fest wurden. Es wurde dabei Sorge getragen, dass die Temperatur der Flüssigkeit über -5° C. nicht hinaus ging. Nach etwa 6 Stunden wurde abfiltrirt und das Diazoamido-*o*-toluol auf Tellern abgesaugt. Die Reinigung desselben bot wiederum Schwierigkeiten, indem durch Auflösen in Alkohol, Aether und sonstigen Lösungsmitteln bei freiwilliger oder beschleunigter Verdunstung jedesmal Schmierer resultirten. Schliesslich führte folgender Weg zum Ziel. Es wurde die Verbindung in möglichst wenig stark abgekühltem Alkohol gelöst und nun dieselbe durch Zusatz von Eisstückchen aus dieser Lösung ausgeschieden. Sie bildete in gleicher Weise mehrfach behandelt ein orangefarbenes Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop die Gestalt kurzer, dicker Krystallnadeln aufwies.

Die Verbindung schmolz vorerst bei $49-50^{\circ}$, nach wiederholter Reinigung stieg der Schmelzpunkt auf 51° . Indessen möchten wir unter den gegebenen Verhältnissen eine Garantie für die Richtigkeit des angegebenen Schmelzpunktes nicht übernehmen.

Ber. für $C_7H_7N_2NHC_7H_7$	Gefunden
N 18.66	19.02 pCt.

Diazoamidoxylol.

Nach den bei dem Diazoamido-*o*-toluol gemachten Erfahrungen durften wir hoffen auch das Diazoamidoxylol in ähnlicher Weise gewinnen zu können.

Ogleich aber mit sorgfältig und wiederholt gereinigtem Xylidin und unter starker Abkühlung gearbeitet wurde, gelang es doch nicht, das Reactionsproduct zum Krystallisiren zu bringen. Zwei Moleküle Xylidin wurden in 3 Molekülen Salzsäure und der entsprechenden Menge Wasser gelöst und in die auf -5° C. abgekühlte Lösung allmählich und unter Umrühren eine Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit eingetragen. Nach kurzer Zeit trat eine rothe, ölige Abscheidung an der Oberfläche ein, die aber nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Dieses ölige Product, das sich im Uebrigen vollständig als Diazoamidoxylol charakterisirte, wurde zur Darstellung des in obiger Abhandlung beschriebenen Azoxylolresorcins benutzt, und auf dieses beziehen sich die dort gemachten Angaben.

Wir hoffen demnächst über Diazoamidoverbindungen mehr berichten zu können.

Berlin. Pharmakologisches Institut der Universität.

396. G. Neumann: Ueber die Entwicklung von schwefliger Säure und Sauerstoff mit Hilfe des Kipp'schen Apparates.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der quantitativen Analyse wird vielfach wässrige schweflige Säure zur Reduction verwendet, z. B. bei der Bestimmung von Kupfer, Eisen, Arsen, Thallium u. s. w. Der Gebrauch der wässrigen Säure führt in den meisten Fällen zu einem unangenehmen Zeitverlust durch Abdampfen des mit dem Reduktionsmittel der Analyse zugefügten Wassers. Diesen Uebelstand habe ich vielfach empfunden und daher meist an Stelle der wässrigen gasförmige, aus Kupfer und concentrirte Schwefelsäure dargestellte schweflige Säure angewendet. Auch versuchte ich, an Stelle dieses durch das häufige Platzen der Entwicklungskolben misslichen Verfahrens die schweflige Säure aus Natriumsulfit oder Natriumhyposulfit zu entwickeln, indem ich Säure aus einem Tropftrichter dazu fließen liess. Allerdings ist dieses Verfahren viel bequemer als das althergebrachte, schon angedeutete, doch kann man auch hierbei die Gasentwicklung nicht beliebig reguliren. Allen Wünschen in Bezug auf Bequemlichkeit, Billigkeit und Einfachheit kommt ein Verfahren nach, welches ich sowohl bei analytischen als auch bei präparativen Arbeiten erprobt habe. Dieses von mir der Cl. Winkler'schen Methode¹⁾ zur Chlorentwicklung nachgebildete Verfahren besteht in Folgendem.

Die schweflige Säure wird in einem Kipp'schen Apparat entwickelt, welcher mit roher concentrirter Schwefelsäure und einem zu Würfeln verarbeiteten Gemisch von 3 Theilen Calciumsulfit und 1 Theil Gyps gefüllt ist. Nach den von mir angestellten Versuchen wird aus einer Chargirung des Kipp'schen Apparates von etwa 0.5 kg Würfeln ein ungefähr 30 Stunden andauernder constanter Gasstrom erzeugt, welcher jederzeit abgestellt und augenblicklich wieder hervorgerufen werden kann. Vor dem analogen Verfahren zur Entwicklung von Chlor nach Cl. Winkler besitzt dieses den Vorzug, dass sich Gyps niemals auf dem Boden des Kipp'schen Apparates ansammelt; die Würfel bleiben fast unverändert in der mittleren Kugel des Entwicklers. Nur auf einen Umstand möchte ich bei dieser Methode aufmerksam machen; es ist nämlich im Interesse des sparsamen Verbrauches der Entwicklungssubstanz wünschenswerth, von Anfang an nicht mehr Würfel durch Schwefelsäure zu benetzen, als zur Erzeugung des gewünschten Stromes unbedingt nöthig ist.

¹⁾ Diese Berichte XX, 184.

Ebenso gut wie Chlor und schweflige Säure lässt sich auch Sauerstoff aus dem Kipp'schen Apparat erhalten. Die Annehmlichkeiten sind ähnlich denen, welche ich schon bei der Entwicklung der schwefligen Säure hervorgehoben habe. Besonders werthvoll ist dieses Verfahren für experimentelle Arbeiten, bei denen die Schwerfälligkeit im Transport und die sonstige unbequeme Handhabung der Gasometer in keiner Weise die Konkurrenz mit dem eleganten und angenehm zu regierenden Kipp'schen Apparat aushalten kann.

Zur Darstellung von Sauerstoff beschickt man den Kipp'schen Apparat mit einem ebenfalls zu Würfeln vereinigten Gemisch von 2 Theilen Baryumsuperoxyd, 1 Theil Braunstein und 1 Theil Gyps. Als Entwicklungsflüssigkeit verwendet man mit Vortheil Salzsäure von 1.12 specifischem Gewicht, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Da sich neben dem Sauerstoff auch geringe Mengen Chlor entwickeln, ist es nöthig, das entbundene Gas mit Alkali zu waschen, was ja auch bei der bekannten Darstellung aus Kaliumchlorat geschehen muss.

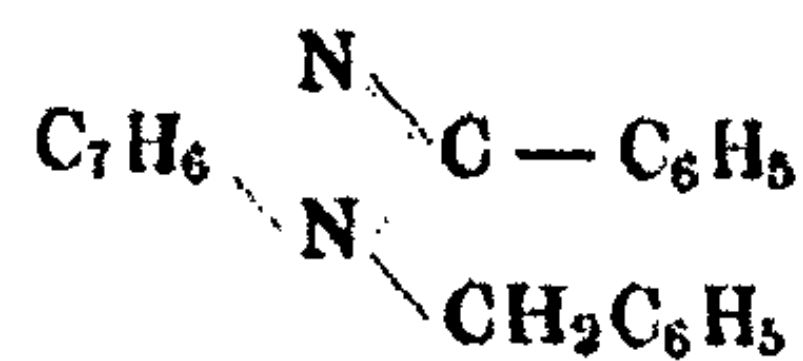
Es ist nicht rathsam bei der Anfertigung der Würfel den Gyps durch Stärke oder ähnliche Bindemittel zu ersetzen.

Herrn Dr. Ostermayer (in Firma H. Trommsdorff, Erfurt) danke ich ganz besonders für die Freundlichkeit und Bereitwilligkeit, mit der er auf die von mir vorgeschlagenen Versuche zur Darstellung oben genannter und ähnlicher Präparate einging.

887. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung einwerthiger Aldehyde der Fettsreihe auf *m-p*-Toluyldiamin.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Vor einiger Zeit theilte ich der Gesellschaft in einer kleinen Abhandlung mit¹⁾, dass der bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf *m-p*-Toluyldiamin entstehende Körper, der nach Ladenburg's Nomenklatur Tolubenzaldehydin heisst, identisch sei mit dem Benzylbenzenyldiamidotoluo! (Benzylbenzoylanhydrodiamidotoluo!):



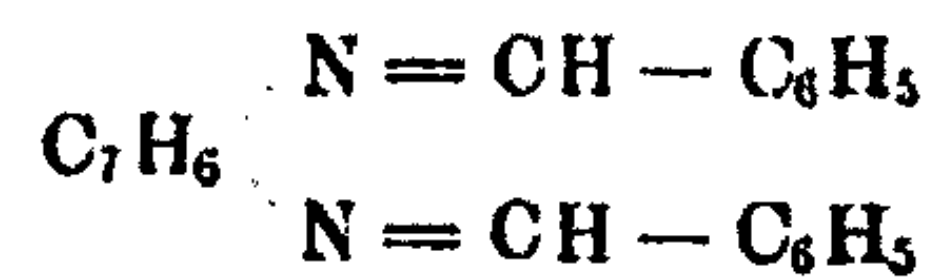
¹⁾ Diese Berichte XIX, 2025.

Ich behielt mir damals vor, die vollkommene Identität der beiden Substanzen durch die krystallographische Untersuchung endgiltig festzustellen. Hr. C. C. Stuhlmann, welcher so freundlich war, dieselbe zu übernehmen, theilt mir folgendes darüber mit:

»Die krystallographische Untersuchung der von Ihnen uns zugestellten Substanz (aus Benzenyldiamidotoluol und Benzylchlorid) ergab, dass dieselbe identisch ist mit dem von Bodewig¹⁾ gemessenen Tolubenzaldehydin. In der Orthodomenzone finden sich zwei in der betreffenden Notiz nicht angeführte Flächen.«

Hiernach ist die vollständige Gleichheit von Tolubenzaldehydin und Benzylbenzenyldiamidotoluol sicher erwiesen. Die übrigen aus aromatischen Aldehyden und Orthodiaminen entstehenden Basen sind wohl jedenfalls analog dem Tolubenzaldehydin constituirt, d. h. sie sind als in der Imidgruppe substituirte Anhydrobasen aufzufassen. Der Name Aldehydine wird demnach überflüssig und für andere Körperklassen verwendbar.

Schon in meiner ersten Abhandlung machte ich darauf aufmerksam, dass die beiden Moleküle Benzaldehyd, welche auf ein Molekül Diamin zur Einwirkung gelangen, sich so verhalten, als ob ein Molekül Benzoesäure und ein Molekül Benzylalkohol vorhanden wären, d. h. als ob eine Wasserstoffwanderung von einem Molekül zum andern stattgefunden hätte. Nun wirkt aber ein Gemisch gleicher Moleküle Benzoesäure und Benzylalkohol unter den Bedingungen der Aldehydinbildung nicht auf Diamidotoluol ein. Man muss daher annehmen, dass die Wanderung des Wasserstoffatoms erst vor sich geht, wenn die beiden Aldehydmoleküle sich mit den Amidgruppen vereinigt haben, dass also zunächst eine Verbindung von der nachstehenden, dem Benzylidenanilin analogen Form entsteht:



Diese Atomlagerung muss man indess als sehr wenig stabil annehmen, sie geht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wanderung eines Wasserstoffatoms in die stabile Form:



über.

Die hier gemachte Betrachtung ist geeignet in zweierlei Richtungen zu weiterem Fortschreiten zu veranlassen. Zunächst liegt es nahe zu versuchen, ob das Benzylidenanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ebenfalls in

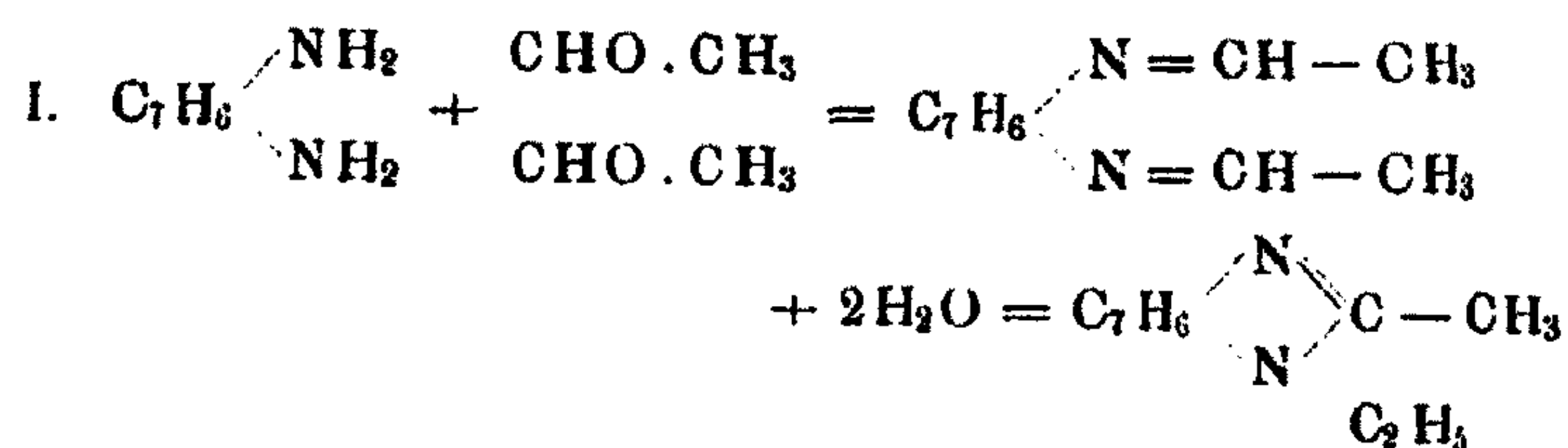
¹⁾ Diese Berichte XI, 590.

ein
das
nie
des
auc
wei
trit
ger
der
hat
ont
Bild
aus
I
geri
tolu
wir
eine
wen
unb
duct
II
vorg
Rea
Bas
das

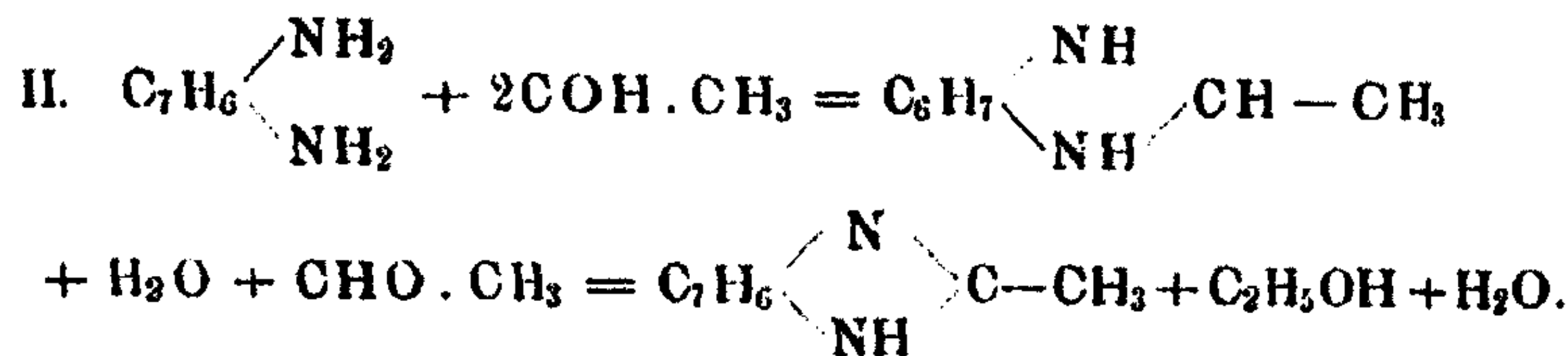
ein substituirtes Amidin übergehen könnte. Der Versuch hat ergeben, dass das Benzylidenanilin wenigstens unter dem Einflusse der Wärme nicht umgewandelt wird. Die Verbindung lässt sich unzersetzt destilliren — ihr Siedepunkt liegt beiläufig bei ca. 300° — und kann auch mehrere Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 280° erhitzt werden, ohne dass eine wesentliche Aenderung der Eigenschaften eintritt. Die Gruppe $-N=CH-$ ist demnach an und für sich nicht gerade zu Umlagerungen geneigt.

In zweiter Linie schien es angezeigt, auch einwerthige Aldehyde der Fettreihe in ihrem Verhalten gegen Orthodiamine zu prüfen. Hier hat das Experiment ein positives Resultat ergeben.

Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf *m-p*-Toluylendiamin entsteht als Hauptproduct das äthylirte Aethenyldiamidotoluol, dessen Bildung man sich am besten in derselben Weise, wie die der analogen aus Benzaldehyd entstehenden Verbindung, erklärt:



Neben dieser tertiären Base bildet sich noch, in allerdings recht geringer Menge die nicht äthylirte Verbindung, das Aethenyldiamidotoluol. Auch die Entstehung dieses Körpers wird nur erklärt, wenn wir zunächst eine in normaler Weise verlaufende Einwirkung von einem Molekül Aldehyd auf ein Molekül Diamin annehmen und wenn wir ferner voraussetzen, dass dies zunächst entstehende Product unbeständig ist und zwei Wasserstoffatome, wahrscheinlich unter Reduction eines Theiles des Aldehyds zu Alkohol abgibt:



Weitere Versuche, welche mit Isobutylaldehyd und Diamidotoluol vorgenommen wurden, ergaben ein analoges Resultat; nur spielt die Reaction II hier die Hauptrolle, während die Bildung der tertiären Base zur Nebenreaction herabgedrückt wird. Im Folgenden gebe ich das bisher erlangte experimentelle Material:

Acetaldehyd und Diamidotoluol.

Aethyläthyldiamidotoluol. 10 g Toluylendiamin wurden in stark verdünnter Essigsäure aufgelöst und die Lösung unter Abkühlung und Umschütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetaldehyd versetzt. Man lässt einige Stunden stehen, dampft auf dem Wasserbade ein, um überschüssigen Aldehyd zu entfernen, füllt mit Ammoniak und nimmt die ausfallenden Basen mit Aether auf. Nach dem Verdunsten des Letzteren bleibt eine syrupöse Masse zurück, welche man mit starker Jodwasserstoffsäure übersättigt. Lässt man die entstandene Lösung einige Stunden stehen, so haben sich reichliche Mengen von jodwasserstoffsäurem Aethyläthyldiamidotoluol abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist das Salz leicht zu reinigen. Man verwandelt es sodann in das Nitrat¹⁾ und scheidet aus letzterem durch Ammoniak die freie Base ab.

Die Identität dieser Letzteren mit der von Hübner durch Aethylieren von Aethenyldiamidotoluol dargestellten Verbindung wird durch folgende Angaben bewiesen.

Macht man die Base aus ihren Salzen durch Alkali frei und schüttelt dann mit Aether aus, so erhält man zunächst ein farbloses Oel, welches an der Luft nicht erstarrt, wohl aber, wenn man es über Schwefelsäure stellt. Der Schmelzpunkt der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung liegt bei 90--91° (uncorr.). Hübner²⁾ giebt für seine Base an, dass dieselbe ein unter 30° schmelzendes Hydrat bilde, welches sein Wasser über Schwefelsäure verliert und dann bei 93° (corr.) schmilzt. Das Jodhydrat bildet lange weisse oder schwach gelbliche Nadeln von der Zusammensetzung:



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
H ₂ O	5.9	5.9	5.63 pCt.
J	41.83		42.05 » ³⁾

Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes liegt bei 140-145°, derjenige des wasserfreien bei 171°.⁴⁾ Hübner macht ganz entsprechende Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften des Jodids

¹⁾ Aus dem Jodid erhält man die Base stets durch Nebenproduct vorunreinigt. Hübner macht dieselbe Angabe. Ann. Chem. Pharm. 210, 351.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 350.

³⁾ Im wasserfreien Salz.

⁴⁾ Der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes wurde bei verschiedenen Präparaten nicht ganz constant gefunden und lag einige Male etwas höher wie 171°).

seir
141gan
Aet
dies
wel
kry
sowlirt
Rei
Ver
sch
Aet
Ste
Abj
las
Sch
denals
diaver
säu
ald
ist
me

seiner Base, er giebt den Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes zu 141.5—143.5°, den des wasserfreien Salzes zu 171° an.

Das Nitrat meiner Base hat die Zusammensetzung:



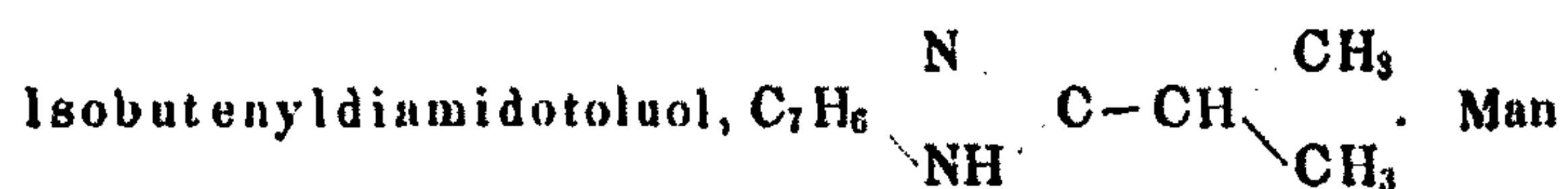
	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	7.16	7.06 pCt.
N	17.70	17.72 „

Der Schmelzpunkt liegt bei 94°. Auch diese Angaben stimmen ganz mit denjenigen überein, die Hübner für das Nitrat des äthylirten Aethenyldiamidotoluols macht; es ist daher nicht zu zweifeln, dass diese Base wirklich vorliegt. Zu erwähnen sind noch zwei Salze, welche Hübner in seiner Abhandlung nicht anführt, nämlich das gut krystallisirende, in Wasser ziemlich schwerlösliche Tartrat der Base, sowie ihr nahezu unlösliches Ferrocyanat.

Aethenyldiamidotoluol. Ich erwähnte eben, dass das äthylirte Aethenyldiamidotoluol mittelst seines Jodhydrates aus dem Reactionsproducte von Diamidotoluol und Acetaldehyd isolirt werde. Versetzt man die Mutterlaugen von diesem Salze mit Alkali und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine ölige Base, welche in einigen Fällen auch nach längerem Stehen nicht fest wird, meistens aber alsbald Krystalle absetzt. Durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren aus Wasser lassen sich diese Krystalle leicht reinigen. Sie erwiesen sich in Schmelzpunkt (Gefunden 198°) und Eigenschaften als identisch mit dem Aethenyldiamidotoluol, $\text{C}_7\text{H}_6 < \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{CH}_3$.

Die Ausbeute an diesem Körper ist aber immer nur sehr gering; als das Hauptproduct der Reaction zwischen Acetaldehyd und Toluylendiamin ist das äthylirte Aethenyldiamidotoluol anzusehen.

Isobutylaldehyd und Toluylendiamin.



versetzt eine kalte Lösung von Toluylendiamin in verdünnter Essigsäure mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Isobutylaldehyd und schüttelt, nachdem die berechnete Menge hinzugefügt ist, bis kein freies durch Phenanthrenchinon nachweisbares Diamin mehr vorhanden ist. Das Hauptproduct der Reaction, das Isobutenyl-

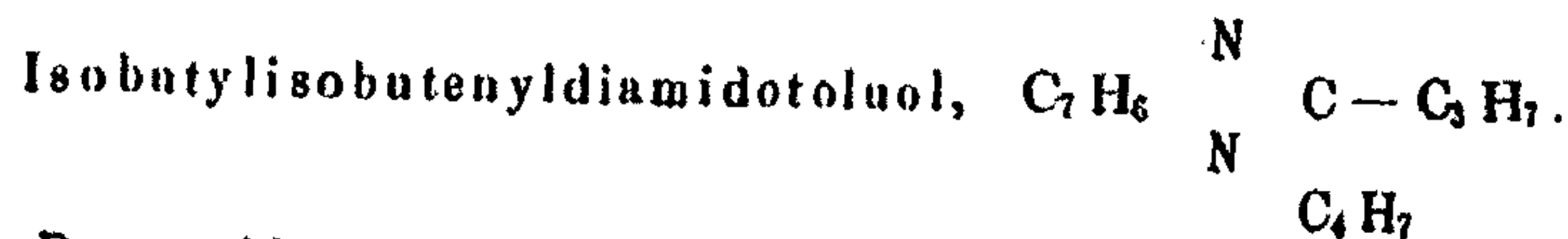
diamidotoluol, findet sich alsdann in der essigsauren Lösung¹⁾, während geringe Mengen eines öligen Nebenproductes in der Flüssigkeit suspendirt sind. Die essigsaure Lösung dampft man, nachdem man von der dickflüssigen Beimengung abfiltrirt hat, zur Entfernung von etwa vorhandenem überschüssigem Aldehyd auf dem Wasserbade ein, fällt die freie Base mit Ammoniak und wandelt das zunächst harzig ausfallende Product durch Auflösen in concentrirter Weinsäurelösung in das gut krystallisirende Tartrat um. Zur Reinigung wird dieses Salz 2 bis 3 mal aus Wasser umkrystallisirt, worauf man das freie Isobutyldiamidotoluol durch Alkali ausfällt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Die Base bildet farblose Nadeln, welche leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser sind und bei 157—158° schmelzen. Sie ist durch einen intensiv bitteren Geschmack ausgezeichnet. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2$
C	75.85	75.85 pCt.
H	8.2	8.04 „
N	16.16	16.09 „

Die Salze des Isobutyldiamidotoluols sind meistens in Wasser sehr leicht löslich; eine Ausnahme machen das Chlorplatinat, sowie das Ferrocyanat; auch das Tartrat ist in kaltem Wasser schwer löslich. Es bildet schöne weisse Nadeln, welche, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 98° flüssig werden. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist $C_{11}H_{14}N_2$, $C_4H_6O_6$, $2H_2O$.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O_6$
	I.	II.	
C	50.12	49.5	50.0 pCt.
H	7.03	7.27	6.66 „
N	8.19	8.19	7.78 „

Der Krystallwassergehalt wurde nicht direct bestimmt, da die Verbindung beim längeren Erhitzen im Tiegelchen schon bei 80—90° schmilzt und dann hartnäckig Wasser zurückhält.



Das vorhin erwähnte ölige in verdünnter Essigsäure unlösliche Nebenproduct löst sich in heisser starker Salzsäure vollständig auf. Versetzt man eine solche noch heisse Lösung mit Wasser, so fallen zunächst schmierige Producte aus, von denen man abfiltrirt, aus dem

¹⁾ Dieselbe enthält wahrscheinlich auch Isobutylalkohol, der durch Reduction eines Theiles des Aldehyds entstanden ist; wenigstens wurde durch Schütteln der mit Wasserdampf destillirten Flüssigkeit mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein bei 240—250° siedender Benzoësäureäther erhalten.

Fil
ein
leicht
Säu
ma
Zu

Flü
ich
hyd
Im
sehr

dur
zum

wes
Alk
aucl
wie
schi
schu

sich
vere
wah
Anh

Not
Toll
Min
legb
ring
ein
erse

saue

Filtrat krystallisirt dann nach dem völligen Erkalten das Chlorhydrat einer neuen Base in relativ sehr geringer Menge aus. Dasselbe ist leichtlöslich in concentrirter Salzsäure, schwerlöslich in verdünnter Säure und lässt sich mit Hilfe dieser Eigenschaft leicht reinigen; man erhält es durch nochmaliges Auflösen in starker Salzsäure und Zusatz von Wasser in ziemlich grossen farblosen Krystallen.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{23}N_2, HCl$
Cl	13.05	13.29 pCt.

Alkalien fällen aus dem Chlorhydrat die freie Base als ölige Flüssigkeit. Leider ist die Ausbeute an diesem Körper so gering — ich erhielt bei Verarbeitung von 15 g Diamin nur 0.2 g des Chlorhydrats — dass eine nähere Untersuchung nur schwer ausführbar ist. Immerhin macht es der Verlauf der Condensation beim Acetaldehyd sehr wahrscheinlich, dass auch hier eine alkylirte Anhydrobase vorliegt.

Versuche, das Mengenverhältniss der hier erwähnten Producte durch Abänderung der Reactionsbedingungen zu ändern, führten nicht zum Ziele.

Die Vereinigung des Diamins mit dem Aldehyd geht bei Abwesenheit von Lösungsmitteln, sowie bei Gegenwart von Eisessig oder Alkohol als Lösungsmittel stets in ziemlich derselben Weise vor sich; auch dann ändert sich das Ergebniss nicht, wenn man, umgekehrt wie beim gewöhnlichen Verfahren, die Lösung des Diamins in überschüssigen Aldehyd einfliessen lässt, so dass letzterer stets im Ueberschuss ist.

Dass andere fette Aldehyde, z. B. Propylaldehyd und Oenanthol, sich mit Orthodiaminen ebenfalls zu äusserst beständigen Verbindungen vereinigen, wurde durch einige qualitative Versuche festgestellt. sehr wahrscheinlich entstehen auch hier wie bei allen fetten Aldehyden Anhydrobasen.

Der Traubenzucker verbindet sich, wie ich bereits in einer früheren Notiz erwähnte¹⁾, ebenfalls zu zwei Molekülen mit einem Molekül Toluylendiamin. Da der entstehende Körper $C_{19}H_{30}N_2O_{10}$ aber durch Mineralsäure sehr leicht unter Rückbildung von Toluylendiamin zerlegbar ist, enthält er auf keinen Fall den beständigen Anhydrobasenring, vielmehr muss man annehmen, dass ohne weitere Atomverschiebung ein Sauerstoffatom in einem Zuckermolekül durch einen Aminrest ersetzt worden ist.

Ob dieses ersetzbare Sauerstoffatom ein Aldehyd- oder Aethersauerstoffatom ist, lässt sich vorläufig nicht feststellen.

Freiburg, im Br. Prof. Baumann's Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XX, 495.

338. Alfred Einhorn und Arthur Liebrecht: Ueber die
Einwirkung von Chloral auf α -Picolin.

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

(Eingegangen am 25. Mai.)

Nachdem es gelungen ist, das Cocaïn als Derivat einer Pyridylmilchsäure zu charakterisiren, erschien es von Interesse, auf synthetischem Wege Körper der Pyridinreihe darzustellen, welche eine aus 3 Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette enthalten.

Zu dem Zwecke haben wir versucht eine Reaction, welche sich in der Chinolinreihe bewährt hat, nämlich die Condensation von im Pyridinkern methylylirten Chinolinen mit Chloral¹⁾, auf die Pyridinreihe zu übertragen, Versuche, welche sich der eine von uns schon vor längerer Zeit reservirt hat²⁾.

Von den methylylirten Pyridinen haben wir zunächst das α -Picolin auf sein Verhalten gegen Chloral studirt und sind dabei in der That zu den gewünschten Verbindungen gelangt.

Vermischt man äquivalente Mengen von α -Picolin und Chloral, so bildet sich unter lebhafter Erwärmung eine weisse, krystallisirende Masse, welche als ein Additionsproduct der beiden Componenten aufzufassen ist. Aus dieser Verbindung lässt sich aber durch 8 bis 10-stündiges Erhitzen das gewünschte Condensationsproduct leicht erhalten und zwar gelingt das unter den verschiedensten Reactionsbedingungen, sowohl bei Gegenwart eines Condensationsmittels wie Chlorzink, als auch ohne Anwendung eines solchen und nicht nur im geschlossenen Rohr, sondern auch in offenen Gefässen. Das Reactionsproduct lässt sich ohne Schwierigkeit isoliren und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollständig rein erhalten. Es erscheint dann in prachtvollen, sechseitigen Tafeln, die bei 86—87° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3468.

²⁾ Meine Arbeiten über das Condensationsproduct von Chinaldin und Chloral wurden in der letzten Zeit weiter geführt und will ich nur kurz erwähnen, dass man daraus mit wasserentziehenden Mitteln das Py-1- ω -Trichlor-Propenylchinolin $C_8H_8N-CH=CH-CCl_3$ herstellen kann (Schmelzpunkt 144—145°). In Gemeinschaft mit Hrn. Lehnkering lagerte ich Bromwasserstoffsäure an die Chinolylacrylsäure an, wobei ein krystallisirtes Additionsproduct entsteht, welches mit Soda ein bei 83—84° schmelzendes basisches β -Lacton giebt, mit Ammoniak hingegen ein Lactamid (Schmp. 151—152°) bildet, aus welchem sich durch Verseifen mit Salzsäure das salzsaure Salz der Py-1-Chinoly- β -Oxypropionsäure (Schmp. 187—188°) erhalten lässt.

Einhorn.

Die analytischen Bestimmungen führten zu der Formel $C_8H_8NOCl_3$.

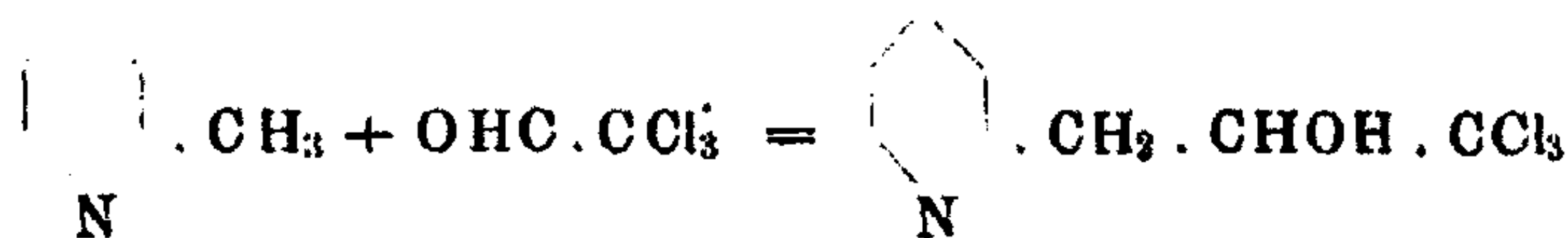
0.2318 g Substanz gaben 0.3401 g Kohlensäure und 0.0721 g Wasser.

0.2611 g Substanz gaben 13.4 ccm Stickstoff bei $15^\circ C$. und 744.5 mm Barometerstand.

0.2036 g Substanz gaben 0.3657 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_8H_8NOCl_3$	Gefunden
C	39.91	39.99 pCt.
H	3.32	3.45 »
N	5.82	5.88 »
Cl	44.28	44.43 »

Demnach ist die Verbindung als ω -Trichlor- α -oxy-propylpyridin anzusprechen; ihre Entstehung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das ω -Trichlor- α -oxy-propylpyridin ist eine starke Base, welche mit Säuren wohl charakterisirte Salze giebt. Das durch Neutralisiren mit Salzsäure entstehende salzsaure Salz haben wir näher untersucht. Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in derben, langen Nadeln, die bei $201-202^\circ$ unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe gefunden:

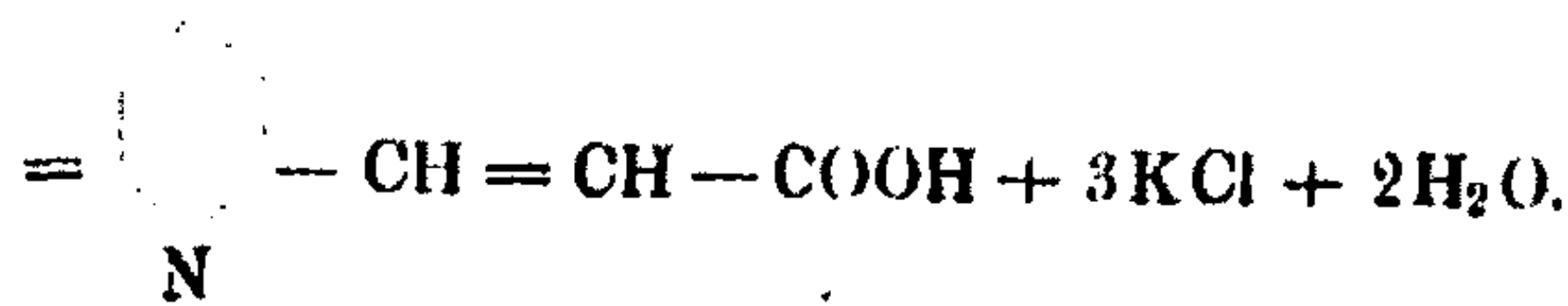
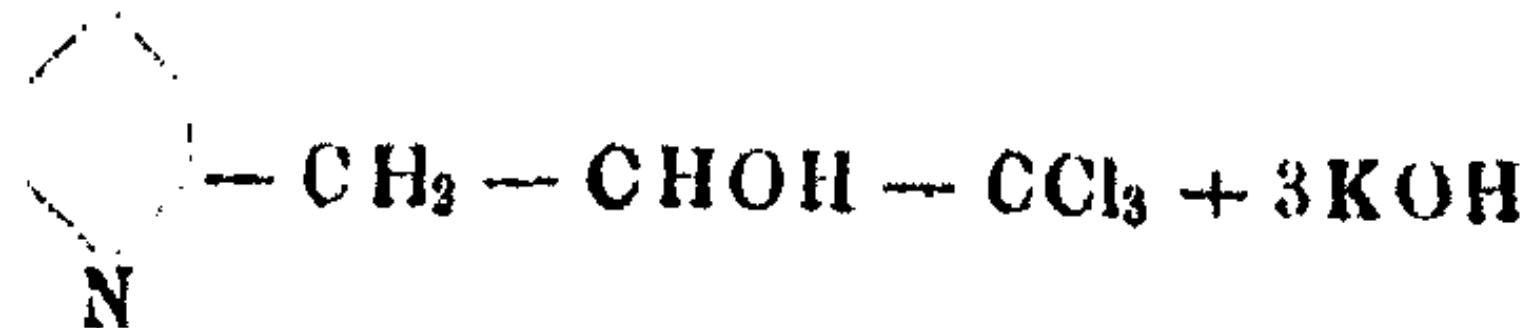
0.1621 g Substanz gaben 0.2064 g Kohlensäure und 0.0523 g Wasser.

0.1700 g Substanz gaben 7.4 ccm Stickstoff bei $14.5^\circ C$. und 750 mm Barometerstand.

0.1590 g Substanz gaben 0.3328 Chlorsilber.

	Ber. für $C_8H_8NOCl_3 \cdot HCl$	Gefunden
C	34.65	34.66 pCt.
H	3.24	3.57 »
N	5.05	5.05 »
Cl	51.26	51.72 »

Mit Soda kann man aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in der Kälte die unveränderte Base abscheiden, aus welcher beim Erwärmen mit alkoholischem Kali nicht nur das Chlor vollständig entfernt wird, wobei die Gruppe CCl_3 in die Carboxylgruppe übergeht, sondern auch Wasser austritt, indem die α -Pyridylacrylsäure entsteht, ein Vorgang, der sich im Sinne nachfolgender Gleichung vollzieht:



Aus der alkalischen Reaktionsflüssigkeit, welche das Kaliumsalz der Pyridylacrylsäure enthält, lässt sich ihr salzsaures Salz leicht isoliren, wenn man überschüssige Salzsäure zugeibt, zur Trockne eindampft und mit absolutem Alkohol extrahirt. Das aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirte Chlorhydrat bildet weisse Krystalle, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

0.1342 g Substanz gaben 0.2582 g Kohlensäure und 0.0575 g Wasser.
 0.1545 g Substanz gaben 0.2938 g Kohlensäure und 0.0693 g Wasser.
 0.11745 g Substanz gaben 8.4 ccm Stickstoff bei 15.5° und 749 mm Barometerstand.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$	Gefunden	
		I.	II.
C	51.75	52.46	51.84 pCt.
H	4.31	4.75	4.98 „
N	7.54	8.22	— „

Wir behalten uns nicht nur das eingehende Studium der beschriebenen Verbindungen vor, sondern wir gedenken ausserdem die Chloralreaction auch auf die andern methyilirten Pyridine und deren Derivate auszudehnen.

389. F. Kehrman: Ueber Kaliummanganidoxalat.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich die Darstellung von Doppeloxalaten des Cobaltoxydes beschrieben und gleichzeitig erwähnt, dass mir auch die Herstellung eines dem Kaliumkobaltidoxalat analogen Manganid-salzes gelungen sei, ohne damals auf dasselbe näher einzugehen, weil die Bedingungen seiner Entstehung noch nicht hinreichend festgestellt erschienen. Ich habe diese Verbindung vor Kurzem in grösseren

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3101.

Mengen darzustellen vermocht und erlaube mir darüber Folgendes mitzutheilen:

Kaliummanganidoxalat, $K_6Mn_2(C_2O_4)_6 + 6aq.$

Diese Verbindung entsteht immer als Zwischenproduct, wenn Lösungen von Kaliumpermanganat in der Kälte mit Oxalsäure reducirt werden. Man erhält so nur ziemlich verdünnte Lösungen des Salzes, welche namentlich bei Gegenwart überschüssiger Oxalsäure durch weitere Reduction sich schnell entfärben und sich daher nicht zur Darstellung der Verbindung eignen.

Suspendirt man frisch gefälltes Mangansuperoxydhydrat in einer kalt gesättigten Lösung von Monokaliumoxalat, so löst sich dasselbe unter schwacher Gasentwicklung allmählich zu einer tief rothen Flüssigkeit, welche sich jedoch ebenfalls sehr schnell weiter zersetzt. In beiden Fällen ist es die Gegenwart der überschüssigen Oxalsäure, welche die schnelle Reduction bewirkt. Modificirt man nämlich das Verfahren in der Art, dass man zu Mangansuperhydroxyd, welches mit Schnee oder fein zerkleinertem Eis angeschlemmt ist, allmählich unter Umrühren die berechneten Mengen Monokaliumoxalat und Oxalsäure fein gepulvert hinzufügt, so löst sich das Oxyd ziemlich schnell zu einer tief purpurrothen Flüssigkeit auf, welche bisweilen schon während der Operation obiges Salz in Krystallen ausscheidet. Man versetzt die möglichst rasch filtrirte Lösung mit soviel gut gekühltem Alkohol, bis eine Krystallisation beginnt und lässt in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz 1—2 Stunden stehen.

Längeres Stehenlassen ist unvortheilhaft, weil durch Ausscheidung von pulverförmigem Oxydulsalz die Krystallbildung beeinträchtigt wird. Man erhält so eine reichliche Krystallisation fast schwarzer an den Kanten mit rother Farbe durchscheinender monokliner Prismen. Die Verbindung ist, wie zu erwarten war, isomorph mit dem entsprechenden Eisensalze. Die Krystalle zeigen den gleichen Habitus und es können auf Alkoholzusatz zu einer gesättigten wässrigen Lösung der Componenten in beliebigem Verhältnisse Mischkrystalle erhalten werden, wie dies auch Herr Professor O. Lehmann¹⁾ in Aachen gütigst zu bestätigen die Freundlichkeit hatte. Obige Formel verlangt für das darin enthaltene Mangan:

	Theorie	Versuch
Mn	11.22	11.09 pCt.

Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abschluss des Lichtes ziemlich beständig. Directes Sonnenlicht und strahlende Wärme färbt sie rasch hell rosenroth, indem nach der Gleichung:



Zersetzung eintritt.

¹⁾ Privatmittheilung.

Das Salz löst sich in schwach erwärmtem Wasser anfangs unverändert, allein nach sehr kurzer Zeit tritt unter stürmischer Kohlensäureentwicklung ebenfalls obige Zersetzung ein, so dass es unmöglich ist, durch Umkrystallisiren Individuen zu erhalten, welche zur krystallographischen Untersuchung geeignet wären.

Auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer kalt bereiteten Lösung des Salzes scheidet sich ein schwer lösliches dunkelrothes schuppig krystallinisches Baryumsalz aus.

Basel. Universitätslaboratorium.

340. C. Fahlberg und R. List: Ueber die Aether des Benzoësäuresulfinids und der *o*-Sulfaminbenzoësäure.

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

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns¹⁾ über die Darstellung der Anhydroorthosulfaminbenzoësäure, »Saccharin« genannt, gearbeitet und auch versucht, den Aethyläther der Säure darzustellen. In eine alkoholische Lösung Benzoësäuresulfinids wurde trockenes Salzsäuregas geleitet und die Lösung verdampft. Jedoch gelang es derselben auf diesem Wege nicht, den Aether zu isoliren.

Fahlberg und Remsen²⁾ nahmen auf Grund der erhaltenen Resultate an, dass die Salze des Benzoësäuresulfinids *o*-sulfaminbenzoësäure Salze seien, dass hingegen die freie *o*-Sulfaminbenzoësäure nur in der Anhydridform als Benzoësäuresulfinid, $C_6H_4 \begin{matrix} SO_2 \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} > NH$, existenzfähig sei. Diese Ansichten erwiesen sich später als irrig.

Hall und Remsen³⁾ oxydirten Mesitylensulfamid; sie fanden, dass im Silbersalz des hierbei erhaltenen Mesitylensäuresulfinids,

$C_6H_2 \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ SO_2 \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} > NH$, der Imidwasserstoff durch Silber ersetzbar sei. Die

Frage über die Constitution der Salze des Benzoësäuresulfinids wurde jedoch erst völlig klar gelöst durch die überraschenden Untersuchungen von Noyes⁴⁾. Wird *o*-Toluolsulfamid in alkalischer Lösung mit Ferri-

¹⁾ Americ. chem. Journ., Vol. I, 426. — Diese Berichte XII, 469.

²⁾ Ibidem.

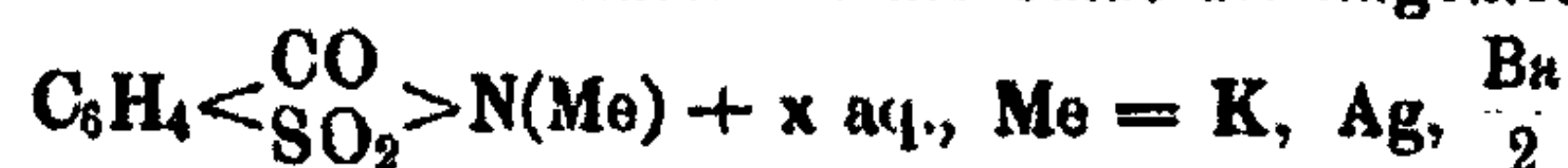
³⁾ Americ. chem. Journ. II, 135.

⁴⁾ Americ. chem. Journ. VIII, 176.

cyankalium oxydirt, so entsteht *o*-Sulfaminbenzoësäure, die bisher als nicht existenzfähig galt. Diese Säure geht beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in Benzoësäuresulfinid über, gemäss der Gleichung:

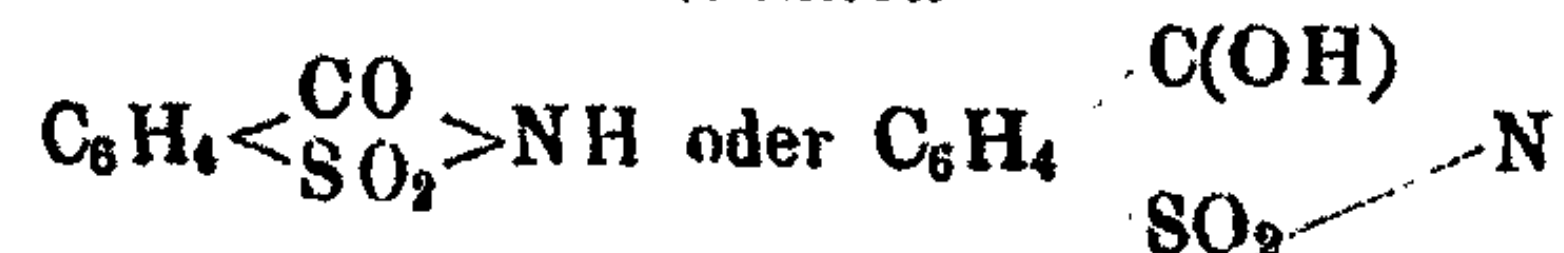


Die Salze der *o*-Sulfaminbenzoësäure sind durchaus verschieden von den Salzen des Benzoësäuresulfinids. Auch die Salze der *o*-Sulfaminbenzoësäure wandeln sich beim Erhitzen in die entsprechenden Salze des Benzoësäuresulfinids um. Neuerdings haben sich Remsen und Palmer¹⁾ eingehend mit der Untersuchung der Salze des Benzoësäuresulfinids befasst. Sie nehmen für die Salze die allgemeine Formel:



in Anspruch. In den Salzen ist demnach der Wasserstoff der Imidgruppe durch Metall ersetzt.

Remsen und Palmer waren weiterhin bemüht, den Aethyläther des Benzoësäuresulfinids durch Erhitzen des trockenen Silbersalzes mit Jodäthyl zu gewinnen, in der Absicht, die Frage zu entscheiden, ob dem Benzoësäuresulfinid die Constitution



zukomme. Es gelang ihnen jedoch nicht, ein einheitliches Product zu erhalten. Mit der experimentellen Prüfung gewisser technischer Fragen beschäftigt, gelang es uns, vom Benzoësäuresulfinid ausgehend, die Aether der Anhydroorthosulfaminbenzoësäure sowie der *o*-Sulfaminbenzoësäure darzustellen. Aus gewissen, gleich zu erörternden Spaltungsvorgängen ergibt sich evident die Constitution der Aether und somit auch der beiden Säuren.

Wir gingen vom Natronsalz des Benzoësäuresulfinids aus:

Natronsalz des Benzoësäuresulfinids,



Wird reines Benzoësäuresulfinid (Schmelzpunkt 223—224°) mit Natronlauge resp. -carbonat genau neutralisirt und die Lösung stark eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz in grossen rhombischen Tafeln aus. Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab:
0.262 g Natronsalz verloren bei 150° 0.039 g H₂O und gaben 0.0773 g Natriumsulfat.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{array}\right\rangle\text{NNa} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
2H ₂ O 14.9	14.9 >
Na 9.5	9.6 pCt.

¹⁾ Americ. chem. Journ. VIII, 223.

Das Natronsalz ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, in kaltem Alkohol ist es sehr schwer, in siedendem ziemlich schwer löslich. Sein Krystallwasser verliert es schon langsam bei 80°, rasch bei 150°. Es ist intensiv süss.

Aethyläther des Benzoësäuresulfonids, $C_7H_9SO_3N$.

Derselbe bildet sich schon in geringer Menge, wenn das Natronsalz in alkoholischer Lösung längere Zeit hindurch mit Jodäthyl am Rückflusskühler gekocht wird. Er entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn das getrocknete, wasserfreie Natronsalz mit Jodäthyl einige Stunden auf 230° im Rohr erhitzt wird.

Der Rohrinhalt wurde mit Wasser aufgenommen, um den in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Aether von dem gebildeten Jodnatrium zu trennen. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in dem er ziemlich leicht löslich ist, lässt er sich unschwer reinigen. Er scheidet sich daraus zunächst als Oel ab, die wässrige Flüssigkeit stark trübend.

Beim Erkalten der letzteren krystallisirt er in langen, weissen Nadeln. In Aether und Alkohol ist er sehr leicht löslich; er krystallisirt aus beiden ebenfalls in Nadeln. Der Aether schmilzt bei 93—94° C. (uncorr.). Schon unterhalb seines Schmelzpunktes ist er flüchtig.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_7H_9SO_3N$	Gefunden
C	51.2	50.9 pCt.
H	4.3	4.7 „
S	15.2	15.4 „
N	6.6	7.0 „

0.180 g Aether gaben 0.336 g Kohlensäure und 0.0786 g Wasser.

0.2282 g Aether gaben 0.2558 g Baryumsulfat (Carius Methode).

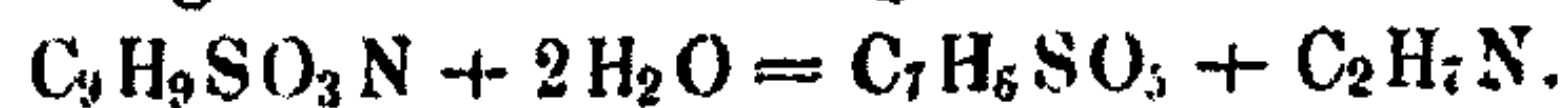
0.2642 g Aether gaben 15.2 ccm Stickstoff bei 11.5° C. und 772 mm Druck.

Während das Benzoësäuresulfonid sowie alle Salze desselben stark süss sind, ist der Aether vollständig geschmacklos.

Spaltung des Aethers durch Salzsäure.

Benzoësäuresulfonid liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr selbst schon beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure *o*-Sulfobenzoësäure und Ammoniak resp. Chlorammonium.

Ganz analog zerfällt der Aether mit Salzsäure in *o*-Sulfobenzoësäure und Aethylamin gemäss der Gleichung:



0.9 g Aether wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr wenige Stunden auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt mit Kalilauge übersättigt und überdestillirt. Das freigewordene Aethylamin wurde in Salzsäure

aufgefangen, die salzsaure Lösung eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und mit Platinechlorid gefällt. Es wurden erhalten 1.0245 g $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$ (theoretische Ausbeute gemäss obiger Gleichung 1.060 g).

0.3224 g Platinsalz gaben 0.1265 g Platin.

Ber. für $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$	Gefunden
Pt 39.1	39.1 pCt.

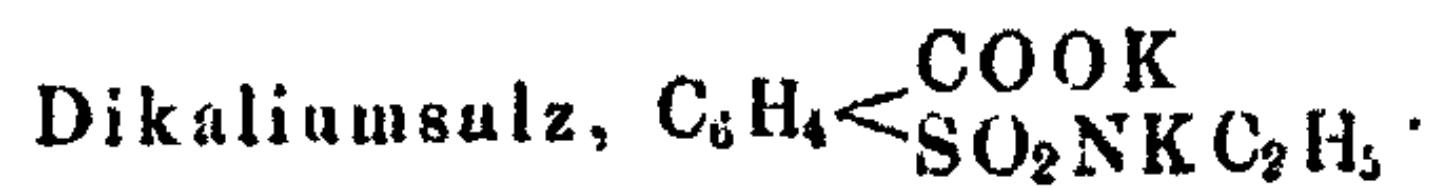
Die Entstehung von Aethylamin bei dieser Spaltung wurde weiterhin auch durch die Hofmann'sche Isonitril- und die Senföprobe constatirt.

Nach vorliegender Zersetzung erscheint für das Saccharin, seine Salze und Aether nur die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{NX}$ gerechtfertigt.

Ein Aether der Constitution $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{N}$ könnte unmög-

lich Aethylamin liefern, sondern müsste in Alkohol und *o*-Sulfobenzoësäure zerfallen. Die Bildung der *o*-Sulfobenzoësäure wurde durch die Isolirung des sauren Kalisalzes und Schmelzen des letzteren mit Kalihydrat, wobei sich Salicylsäure bildete, festgestellt.

Darstellung der *o*-Aethylamidossulfobenzoësäure.



Der Aethyläther des Benzoësäuresulfonids erweist sich gegenüber wässrigem Kali als sehr beständig. In siedender concentrirter Kalilauge löst er sich auf und scheidet sich beim Erkalten derselben wieder aus.

Anders verhält er sich gegen alkoholisches Kali. Erhitzt man den Aether (in alkoholischer Lösung) mit alkoholischem Kali kurze Zeit auf dem Wasserbad, so erstarrt die Flüssigkeit sehr bald zu einem krystallinischen Brei von perlmutterglänzenden Blättchen. Der gebildete Körper erwies sich als das Dikaliumsalz der *o*-Aethylamidossulfobenzoësäure.

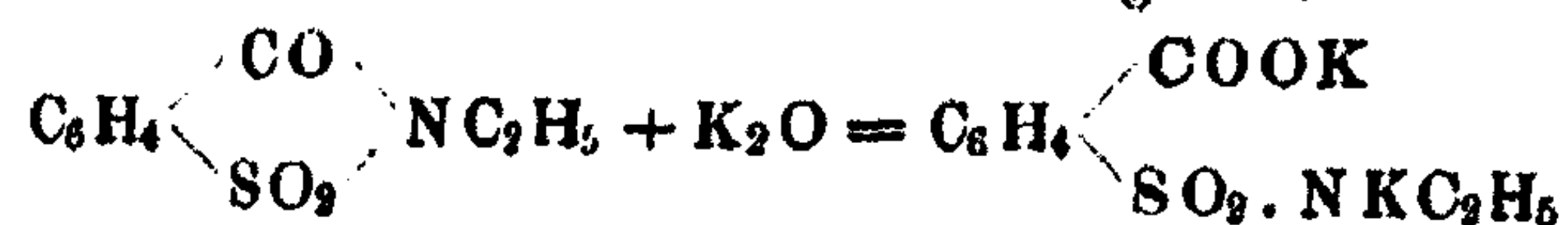
	Berechnet	
für $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{COOK} \\ \text{SO}_2\text{NK} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_2\text{H}_5$		Gefunden
K	25.6	25.5 pCt.
S	10.5	10.9

0.3425 g exsiccatorrocknes Salz gaben 0.195 g Kaliumsulfat.

0.2709 g exsiccatorrocknes Salz gaben 0.2142 g Baryumsulfat (Fahlberg und Hes Methode¹⁾).

¹⁾ Diese Methode (vergl. diese Berichte XI, 1187) wurde mit Ausnahme des eben erwähnten leicht flüchtigen Aethers des Benzoësäuresulfonids bei allen übrigen Körpern zur Schwefelbestimmung angewendet. Das Verfahren wurde insofern vereinfacht, als das Schmelzen mit Aetzkali nicht im Silber-, sondern im

Dieses Salz bildet sich aus dem Aether gemäss der Gleichung:



Das Dikaliumsalz reagirt stark alkalisch und ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser.

Entsprechend entsteht durch Erhitzen des Aethers mit Natriumalkoholat das Dinatriumsalz, welches in feinen, rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COONa} \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{NNaC}_2\text{H}_5$		
Na	16.85	16.75 pCt.

0.2926 g Natronsalz gaben 0.1512 g Natriumsulfat.

o-Aethylamidofobenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{NHC}_2\text{H}_5$

Diese Säure scheidet sich beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Kali- resp. Natronsalzes als Oel ab. Bei mehrtägigem Stehen beginnt letzteres in kleinen prismatischen Gebilden zu krystallisiren. Durch Rühren mit einem Glasstab erstarrt es dann rasch zu einem aus Nadeln bestehenden, festen Kuchen. In Wasser löst sich die neue Säure ziemlich leicht, sehr leicht in Alkohol und Aether, woraus sie in Nadeln krystallisirt.

Analyse:

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_2 \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array}$		
S	14.0	13.8 pCt.

0.1753 g Säure gaben 0.1761 g Baryumsulfat.

Die Säure besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 102° beginnt sie zu erweichen; erst bei 116° ist sie völlig geschmolzen.

Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_2 \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOAg} \end{array}$

Wird die Säure mit Ammoniak genau neutralisirt und Silbernitrat zugesetzt, so krystallisirt das Silbersalz in Gestalt sphärolithisch gruppirter Nadelchen allmählich aus. In Wasser ist es leicht löslich. Es ist ziemlich lichtempfindlich.

eisernen Tiegel vorgenommen wurde. Ebenso ist es zweckmässig, um die Verluste, die durch das kaum zu vermeidende Spritzen des Kalihydrates entstehen, zu vermeiden, die zu analysirende Substanz nicht gleich von vorn herein auf das geschmolzene Kali zu bringen, sondern vielmehr das Kali erst bis zum ruhigen, blasenfreien Schmelzen zu erhitzen und danach erst die Substanz einzutragen.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4 \begin{matrix} SO_2 \cdot NHC_2H_5 \\ \diagdown \\ COO Ag \end{matrix}$		
Ag	32.1	32.3 pCt.

0.1305 g Silbersalz gaben 0.0421 Silber.



Es bildet sich beim Zusatz von Kupfersulfat zur wässrigen Lösung des Ammonsalzes der Säure. Das Kupfersalz krystallisirt in dunkelgrünen, in kaltem Wasser schwerlöslichen Prismen. Sein Krystallwassergehalt ist nicht bestimmbar. Beim Erhitzen wird es blaugrün, indem es unter langsamer Zersetzung stetig an Gewicht abnimmt.

Berechnet		Gefunden
für $(C_6H_4 \begin{matrix} SO_2 \cdot NHC_2H_5 \\ \diagdown \\ COO \end{matrix})_2 Cu + 2H_2O$		
C	38.9	39.2 pCt.
H	4.3	4.3 "
Cu	11.4	11.7 "

0.2262 g Kupfersalz gaben 0.3163 g Kohlensäure und 0.0859 g Wasser.

0.2262 g Kupfersalz gaben 0.0324 Kupferoxyd.

Aethyläther der *o*-Sulfaminbenzoësäure,



Diese mit der *o*-Aethylamidofobenzoësäure isomere Verbindung lässt sich erhalten, indem man in eine Lösung von Benzoësäuresulfinid in absolutem Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung leitet. Beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisirt dann der neue Aether allmählich in langen, weissen Nadeln aus.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4 \begin{matrix} SO_2 NH_2 \\ \diagdown \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$		
S	14.0	13.8 pCt.

0.2065 g Substanz gaben 0.2065 Baryumsulfat.

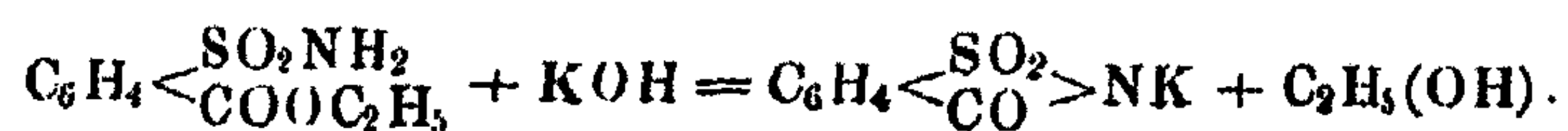
Der Aether der *o*-Sulfaminbenzoësäure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether. Er schmilzt bei 83° C. (uncorr.), und geht dabei unter Alkoholabspaltung in Benzoësäuresulfinid über. Während die *o*-Sulfaminbenzoësäure die Eigenthümlichkeit zeigt¹⁾, dass sie, nachdem sie bei 153° geschmolzen, alsbald wieder fest wird und nun erst bei 210° schmilzt, bleibt der Aether, nachdem er einmal geschmolzen, auch in diesem Zustand.

Es lag die Vermuthung nahe, durch Verseifen des Aethers zur *o*-Sulfaminbenzoësäure selbst zu gelangen.

¹⁾ Americ. Chem. Journ. VIII, 179.

Spaltung des *o*-Sulfaminbenzoësäureäthers mit Kali.

Der Versuch ergab, dass beim Verseifen des Aethers mit Kali nicht die *o*-Sulfaminbenzoësäure, sondern unter Abspaltung von Alkohol Benzoësäuresulfinid resp. das Kalisalz desselben entsteht, gemäss der Gleichung:



Versetzt man den in Wasser suspendirten Aether der *o*-Sulfaminbenzoësäure mit äquivalenten Mengen Kali, so löst er sich rasch darin schon in der Kälte auf. Die Lösung reagirt neutral und schmeckt intensiv süss. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt Benzoësäuresulfinid aus. Die Abspaltung von Alkohol wurde durch die Jodoformreaction festgestellt.

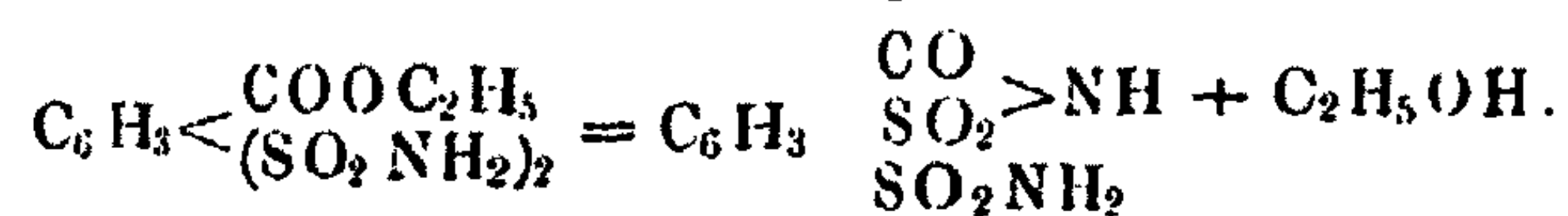
Auch mit Natron und Ammoniak erfährt der Aether diese Spaltung; selbst schwache Basen wie Kalk, Baryt, ja sogar kohlensaures Natron wirken schon in der Kälte ein unter der Bildung der entsprechenden Salze des Benzoësäuresulfinids und Alkohol.

Auch gegen Säuren zeigt sich der Aether höchst unbeständig. Wie er schon beim anhaltenden Kochen in wässriger Lösung nach und nach in Benzoësäuresulfinid und Alkohol zerfällt, so wird er durch verdünnte Säuren rasch, durch concentrirte sofort in seine beiden Componenten zerlegt.

Eine dem *o*-Sulfaminbenzoësäureäther analog constituirte Verbindung ist von dem Einen von uns ¹⁾ aus dem Sulfaminbenzoësäuresulfinid auf ganz ähnliche Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung desselben dargestellt worden: Es ist dies der



Auch dieser Aether spaltet sich beim Erhitzen für sich oder schon in der Kälte mit wässrigem Kali, wie ein Versuch ergab, unter Alkoholabgabe im Sinne der Gleichung:

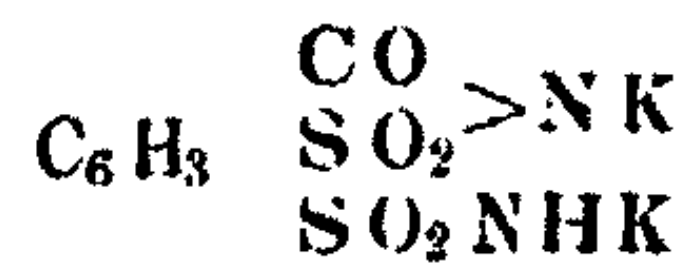


Mit alkoholischem Kali bildete sich zunächst ein Dikaliumsalz der Formel: $\text{C}_7\text{H}_4\text{K}_2\text{S}_2 \cdot \text{SO}_5\text{N}_2$.

	Berechnet	Gefunden
K	23.1	23.1 pCt.

0.2726 g exsiccatorrocknes Salz gaben 0.1397 Kaliumsulfat.

Dem Kalisalz kommt die Constitutionsformel:



¹⁾ Americ. Chem. Journ. II, 187.

zu. Es reagirt stark alkalisch. An der Luft ist es leicht zerfliesslich. Auf Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich das



in den bekannten rhombischen Tafeln aus.

Da es uns nicht gelang, die *o*-Sulfaminbenzoësäure aus dem Aether zu erhalten, so versuchten wir, von der *o*-Sulfaminbenzoësäure ausgehend, den Aether darzustellen.

Wir oxydirten genau nach den Angaben von Noyes¹⁾ *o*-Toluolsulfamid in stark alkalischer Lösung mit Ferricyankalium. Es wurden 21 pCt. der theoretisch möglichen Menge an *o*-Sulfaminbenzoësäure erhalten. Ein Theil des Amides lieferte unter Ammoniakentwicklung *o*-Sulfobenzoësäure, während der grösste Theil überhaupt nicht angegriffen war. Das unzersetzte *o*-Toluolsulfamid lässt sich von der gebildeten *o*-Sulfaminbenzoësäure leicht durch seine Unlöslichkeit in Natriumcarbonat trennen. Die erhaltene Säure zeigte dann die von Noyes angegebenen Eigenschaften. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt 154° geht sie in Benzoësäuresulfinid über.

Zur Darstellung des Aethers leiteten wir zunächst in die alkoholische Lösung der Säure trocknes Salzsäuregas.

Hierbei ergab sich, dass nach der Sättigung mit Salzsäure die alkoholische Lösung intensiv süss schmeckte. Es wirkt also bei der *o*-Sulfaminbenzoësäure die Salzsäure gerade entgegengesetzt wie bei dem Benzoësäuresulfinid, nämlich wasserabspaltend gemäss der Gleichung:



Es war daher selbstverständlich, dass beim Verdunsten der Lösung in der Kälte sich nunmehr wieder durch die Einwirkung des mit Salzsäuregas gesättigten Alkohols auf das entstandene Benzoësäuresulfinid der *o*-Sulfaminbenzoësäureäther bildete.

Wir versuchten daher auf anderem bekannten Wege den Aether darzustellen: aus dem Natronsalz der Säure mit Jodäthyl. In der That vermochten wir so den Aether zu isoliren. Er erwies sich als völlig identisch mit dem aus Saccharin erhaltenen.

o-Sulfaminbenzoësäure, Jodäthyl und Natriumalkoholat wurden in entsprechenden Mengen mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der Alkohol wurde abdestillirt. Es hinterblieb ein bald erstarrendes Oel, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser in lungen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 83° krystallisirte. Seine Identität mit dem aus Benzoësäuresulfinid erhaltenen

¹⁾ Americ. Chem. Journ. VIII, 178.

o-Sulfaminbenzoesäureäther wurde weiterhin auch durch jene charakteristische Spaltung in Benzoesäuresulfimid und Alkohol bestätigt.

Es sei uns schliesslich gestattet, die Ergebnisse unserer Untersuchungen zu folgenden allgemeinen Schlussfolgerungen zusammenzufassen:

1. Die Sulfinide der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind die Anhydride der entsprechenden *o*-Sulfamincarbonsäuren. Sowohl die ersteren, als auch die letzteren sind starke Säuren und bilden Salze und Aether, die von einander durchaus verschieden sind.

2. Die Salze der *o*-Sulfamincarbonsäuren gehen beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in die Salze der entsprechenden Sulfinide über; die Aether und die freien Säuren selbst liefern unter Alkohol- resp. Wasserabgabe die entsprechenden Sulfinide.

3. Erhitzt man die Alkalisalze der Sulfinide mit Halogenalkylen, so erhält man die Aether. In den Aethern der Sulfinide ist der Wasserstoff der Imidgruppe durch Alkyl ersetzt.

4. Die Aether geben mit alkoholischem Kali verseift alkylirte *o*-Sulfamincarbonsäuren, die mit den Aethern der *o*-Sulfamincarbonsäuren isomer sind.

5. Beim Erhitzen mit Salzsäure spalten sich die Aether der Sulfinide in Alkylamine und Sulfonsäuren aromatischer Carbonsäuren.

6. Die Sulfinide lassen sich leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung in die Aether der *o*-Sulfamincarbonsäuren überführen.

Wir beabsichtigen, obige Reactionen auch noch mit einigen anderen Sulfiniden auszuführen, um die Allgemeinheit unserer Folgerungen zu beweisen.

Wir werden nächstens über einige interessante Oxydationserscheinungen der Sulfinide berichten.

Salbke-Westerhüsen a. d. Elbe, im Mai 1887.

341. A. Claus und M. Kickelhayn: Zur Kenntniss der Cinchoninsäure.

(Mitgetheilt von A. d. Claus.)

(Eingegangen am 24. Mai.)

Im vierten Hefte des diesjährigen Jahrganges dieser Berichte S. 636 findet sich eine Mittheilung von W. Muthmann und J. U. Nef über die Krystallform der Cinchoninsäure. Dieselben haben Cinchoninsäure von verschiedenem Ursprung in Krystallen mit 2 Molekülen Krystallwasser erhalten, deren krystallographische Untersuchung eine von

den früheren Angaben Ditscheiner's¹⁾ gänzlich abweichende Krystallform ergeben hat. Muthmann und Nef ziehen aus ihrer Untersuchung den Schluss, dass Ditscheiner eine andere Substanz unter Händen gehabt haben müsste, und dass daher die von ihm herrührende Messung »aus der Literatur zu streichen sei«. Diese letztere Schlussfolgerung geht indessen zu weit, und wir freuen uns, in der Lage zu sein, die vollkommene Richtigkeit und Berechtigung der Ditscheiner'schen Messung constatiren zu können. Wie wir bei der Verarbeitung einer grösseren Menge Cinchoninsäure — aus im Ganzen 6 kg Cinchonin durch Oxydation mit Salpetersäure²⁾ dargestellt — zu wiederholten Malen zu beobachten Gelegenheit hatten, krystallisirt die Cinchoninsäure je nach den Umständen in drei verschiedenen Formen: Nämlich 1) in den feinen, coffeïn-ähnlichen Nadeln mit 1 Molekül Wasser, die von Allen, die sich mit dieser Säure beschäftigt haben, beobachtet sind. 2) in den asymmetrischen Prismen, die durch ihren Gehalt von 2 Molekülen Wasser charakterisirt sind, und welche der von Muthmann und Nef ausgeführten krystallographischen Bestimmung entsprechen, und 3) in monosymmetrischen Tafeln, welche ebenfalls 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und diejenige Krystallform repräsentiren, auf welche sich die Messung Ditscheiner's bezieht. In der Form 1) schießt die Cinchoninsäure immer an, wenn ihre heisse concentrirte Lösung durch Erkalten zum Krystallisiren kommt. Die Form 3) liefert die reine Säure beim langsamen Verdunsten ihrer verdünnten wässrigen Lösung; die Form 2) endlich scheint nach unsern Erfahrungen nur, oder wenigstens namentlich dann aufzutreten, wenn die Cinchoninsäure noch nicht ganz rein ist, so besonders, wenn sie aus mineralsäurehaltigen verdünnten Lösungen langsam auskrystallisirt. Man kann dann oft die Form 2) und 3) nebeneinander beobachten (wie es auch der von Skraup gegebenen Beschreibung entspricht). Wir erhielten die Form 2) stets beim Umkrystallisiren der direct gewonnenen, noch unreinen Säure aus den Mutterlaugen, wenn diese nach dem Abfiltriren der beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln sich selbst überlassen blieben. Waren aber die Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Abpressen gereinigt, dann lieferten sie beim Krystallisiren aus verdünnter wässriger Lösung nicht mehr die Form 2), sondern die Form 3). Doch wollen wir damit nicht behauptet haben, dass es absolut unmöglich wäre, auch die reine Säure unter bestimmten Umständen in der Form 2) zu erhalten; uns ist es trotz verschiedener Versuche nicht gelungen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 84.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 362.

Von den monosymmetrischen Tafeln, die schwach gelb gefärbt sind und leicht 4—5 mm gross erhalten werden, hat Hr. Kinkelhayn eine Krystallwasserbestimmung ausgeführt.

Ber. für $C_{10}H_7NO_2 + 2 H_2O$	Gefunden
H_2O 17.22	17.26 pCt.

Die krystallographische Bestimmung, die Hr. Stahlmann auszuführen die Güte hatte, hat die folgenden, im Wesentlichen mit den Messungen Ditscheiner's stimmenden Resultate ergeben:

Krystallsystem : Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.2758 : 1 : 0.5328.$$

$$\beta = 98^\circ 3'.$$

Beobachtete Formen.

$$[010] \infty P \infty,$$

$$[110] \infty P,$$

$$[011] P \infty,$$

$$[013] \frac{1}{3} P \infty.$$

Gemessen		Berechnet	
$(110) : (010) = 74^\circ 44'$	$(74^\circ 50')^1$	—	—
$(010) : (011) = 62^\circ 11'$	$(62^\circ 3')$	—	—
$(110) : (011) = 75^\circ 59'$	$(76^\circ 16')$	—	—
$(\bar{1}\bar{1}0) : (011) = 90^\circ 13'$	$(90^\circ 20')$	$90^\circ 12'$	$(90^\circ 28')$
$(011) : (013) = 17^\circ 54'$	—	$17^\circ 45'$	—
$(\bar{0}13) : (110) = 79^\circ 38'$	—	$79^\circ 41'$	—
$(013) : (\bar{1}\bar{1}0) = 84^\circ 50'$	—	$85^\circ 1'$	—

Freiburg i. Br., im Mai 1887.

¹⁾ Die in Parenthese stehenden Zahlen sind die von Ditscheiner gefundenen.

342. Heinrich Goldschmidt und Julius Strauss: Ueber
Dinitrosoresorcin und Dinitrosoresorcin.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bildungsweise der Nitrosophenole aus Chinonen und salzsaurem Hydroxylamin hat den Einen von uns veranlasst, diese Körperklasse als Chinoderivate, Chinonoxime, zu betrachten. Während für die *o*-Nitrosophenole, wie sie in der Naphtalinreihe vorkommen, die Richtigkeit dieser Auffassung durch mehrfache Beweise festgestellt werden konnte, sprach für die Chinonoximnatur der *p*-Nitrosophenole bis vor Kurzem nur die Entstehung aus Chinonen. Zwar haben Liebermann und Ilinski¹⁾ den schwach basischen Charakter der Nitrosophenole zu Gunsten der neuen Formel geltend gemacht, und R. Möhlau²⁾ deutete die Beobachtung, dass Nitrosophenole wie die Oxime leicht Unterchlorigsäureester bilden, in derselben Weise; ein sicherer Beweis aber ist erst kürzlich von Nietzki und Kehrman³⁾ erbracht worden. Dass, wie dieselben gefunden haben, Nitrosophenol durch salzsaures Hydroxylamin in Chinondioxim, $C_6H_4(NO)_2$ verwandelt wird, ist nur unter Zugrundelegung der Chinonoximformel verständlich.

Während über die Constitution der Nitrosoderivate monovalenter Phenole verschiedene Untersuchungen ausgeführt worden sind, die schliesslich zu einem bestimmten Resultat geführt haben, hat man sich mit den nitrososubstituirten polyvalenten Phenolen hinsichtlich der Constitution nur wenig beschäftigt. Auch bei diesen Nitrosokörpern musste es fraglich erscheinen, ob sie die Nitroso- oder die Isonitroso-Gruppe enthalten. Um diese Frage zu entscheiden, hat der Eine von uns schon im Wintersemester 1885/1886 das Studium des Dinitrosoresorcins begonnen, und zwar zuerst gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. C. Hermann, dann mit Hrn. M. Hönig.

Für diese Verbindung sind je nachdem ob sie ein Nitroso- oder ein Isonitrosokörper ist, zwei Formeln möglich:



Kommt ihr die zweite Formel zu, so ist sie Dichinoyldioxim. Ein solcher Körper muss in seinem Verhalten Aehnlichkeit mit den *o*-Nitrosonaphtolen (β -Naphtochinonoximen) besitzen. Es war zu erwarten, dass er wie diese leicht Sauerstoff gegen die Oximidogruppe

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3198.

²⁾ Diese Berichte XIX, 280.

³⁾ Diese Berichte XX, 613.

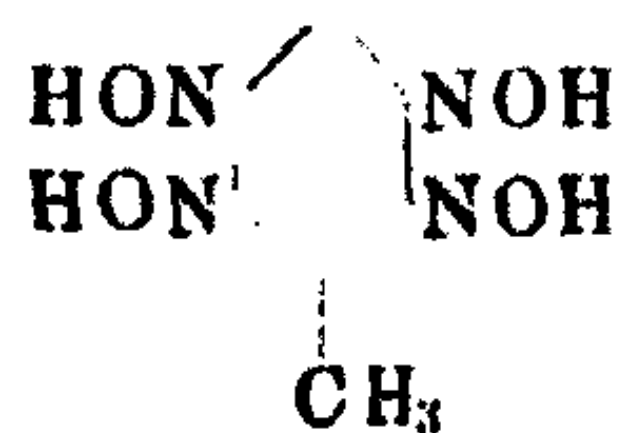
austauscht. Daher wurde die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Dinitrosoresorcin untersucht. Hierbei zeigte es sich in der That, dass eine sehr stickstoffreiche Verbindung entsteht. Da aber die Isolirung derselben Schwierigkeiten bereitete, so wurden die Versuche damals abgebrochen. Ueber die bis dahin erhaltenen Resultate wurde der Züricher chemischen Gesellschaft berichtet.

Wir haben nun ähnliche Versuche angestellt, haben aber an Stelle von Dinitrosoresorcin sein Homologes, das Dinitrosoorcine angewandt, dass wir uns nach der Methode von Stenhouse und Groves¹⁾ bereiteten 2 g Dinitrosoorcine wurde mit 15 ccm Alkohol, worin es sehr wenig löslich ist, übergossen, zu der Mischung wurden 2 g festes salzsaures Hydroxylamin gegeben, worauf auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Nach einiger Zeit trat vollständige Lösung ein. Wurde dann weiter erwärmt, so begann die Ausscheidung eines festen gelben Körpers, der sich im Aussehen vom Dinitrosoorcine nicht unterschied. Derselbe war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, Alkalien lösten ihn mit braungelber Farbe, Säuren fällten ihn aus einer solchen Lösung unverändert aus. Beim Erhitzen schwärzt und zersetzt er sich gegen 210°, ohne vorher zu schmelzen. Da bei der Schwerlöslichkeit der Verbindung eine Reinigung durch Umkrystallisiren nicht möglich war, so wurde das direct erhaltene Product nach Auswaschen mit Alkohol und Wasser der Analyse unterworfen.

0.0986 g geben 23.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₈ N ₄ O ₄
N	25.99	26.43 pCt.

Es hatte sich demnach die Verbindung CH₃.C₆H(NO₂)₄ gebildet. Diese wäre als Toludichinoyltetroxim zu bezeichnen. Die Stellung der Methyl- und der Oximidgruppen wird durch folgendes Schema gegeben:



Eine solche Verbindung muss ähnliche Reactionen zeigen wie das β -Naphtochinondioxim von H. Goldschmidt und H. Schmid²⁾. Es war daher zu erwarten, dass die zwei Paare Isonitrosogruppen, die sich in Orthostellung zu einander befinden, leicht Wasser abspalten würden, wie Naphtochinondioxim leicht in das Anhydrid C₁₀H₆ $\left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \right\} > \text{O}$ übergeht. Zu dem Zweck wurde das Toludichinoyltetroxim mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 353.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2066.

E
F
O
D
a
di
W

B

β .
ei

A

w
da

O

an
de
Li
ka
de
sc
be
ste

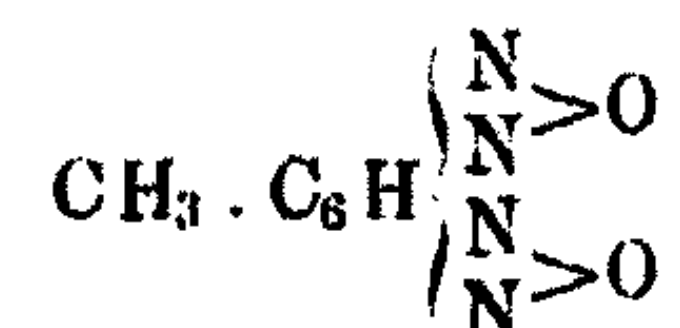
vo

Essigsäureanhydrid gekocht; hierbei trat Lösung ein. Die klare Flüssigkeit wurde in verdünnte Natronlauge gegossen, wobei sich ein Oel ausschied, das beim Schütteln zu einer festen Masse erstarrte. Diese wurde erst aus Benzol, worin sie sehr leicht löslich ist, dann aus Aether umkrystallisirt. So wurden flache, weisse Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 47° besaßen. Die Analyse zeigte, dass wirklich Wasserabspaltung eingetreten war.

0.099 g Substanz gaben 29.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 721 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_4N_2O_2$
N	31.91	31.82 pCt.

Die neue Verbindung besitzt demnach die Formel:



Wie Koreff¹⁾ und etwas später Hinski²⁾ gezeigt haben, geht β -Naphtochinondioxim bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung $C_{10}H_6N_2O_2$ über.

Auf Grund der Beobachtung, dass β -Diphenylglyoxim, $C_6H_5 \cdot CNOH$, welches dem Naphtochinondioxim analog constituirt ist, bei der Oxydation ebenfalls zwei Wasserstoffatome verliert, nahm Koreff für das

Oxydationsproduct des Naphtochinondioxims die Formel $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \cdot O \\ | N \cdot O \\ \diagdown N \cdot O \end{matrix}$

an. Eine ähnliche Verbindung musste das Toludichinoyltetroxim bei der Oxydation liefern. Der Versuch bestätigte dies. Als zu einer Lösung des Körpers in Kalilauge eine heisse Lösung von Ferridcyankalium zugefügt wurde, schied sich ein gelblicher Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurde. So wurden schwach gelblich gefärbte, durchsichtige, dünne Nadeln erhalten, die bei 103° schmolzen. Die Analyse zeigte, dass die erwartete wasserstoffärmere Verbindung entstanden war.

I. 0.0715 g gaben 18 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und einem Druck von 718 mm.

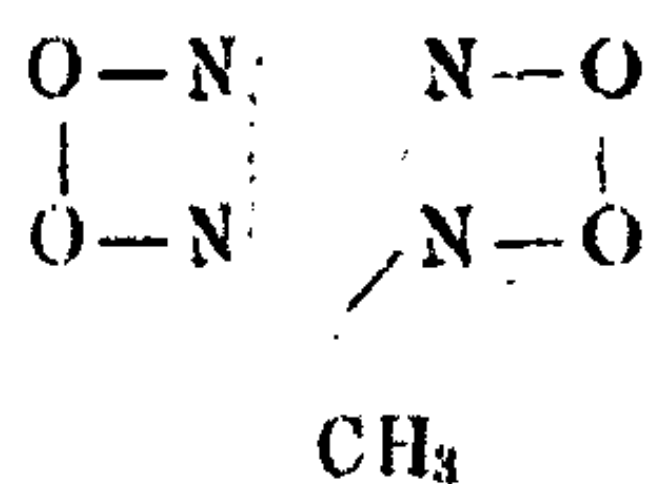
II. 0.0557 g gaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 719 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_4N_2O_4$
	I.	II.	
N	27.28	27.60	26.92 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 181.

²⁾ Diese Berichte XIX, 319.

Die Verbindung ist ziemlich zersetzlich. Wenn man sie in feuchtem Zustand an der Luft liegen lässt, färbt sie sich roth. Ihre Constitution wird wohl durch die Formel



ausgedrückt.

Ausser den hier beschriebenen Abkömmlingen des Dinitrosorescins, die noch eingehender untersucht werden sollen, haben wir auch die analogen Derivate des Dinitrosorescins zu studiren begonnen. Wie oben mitgetheilt, ist schon früher beobachtet worden, dass dieser Körper mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt in stickstoffreichere Verbindungen übergeht. Ein solches Product der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dinitrosorescin wurde mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Hierbei wurde ein Körper erhalten, der im Aussehen und Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Anhydrid des Toludichinoyltetroxims zeigte. Er bildete, durch Umkrystallisiren aus Benzol und Aether gereinigt, weisse Nadeln, die bei 61° schmolzen. Der Analyse zufolge besass er die Formel $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2$.

0.0852 g lieferten 27.3 ccm feuchten Stickstoff bei 717 mm Druck und 17°.

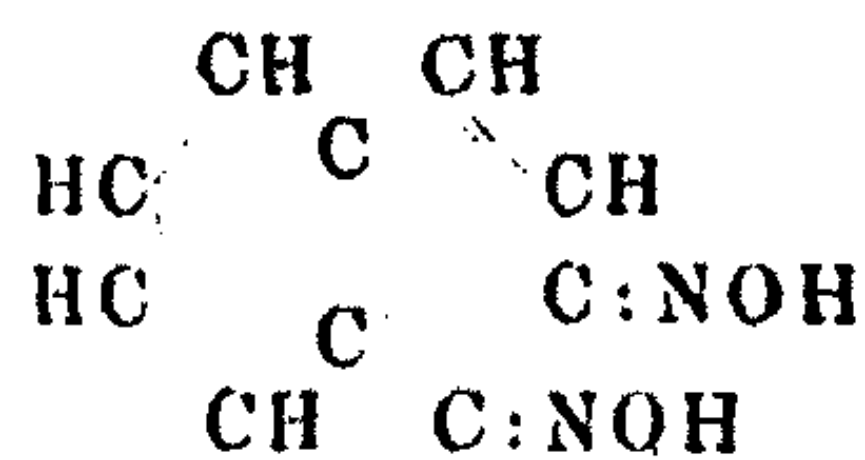
	Gefunden	Berechnet
N	34.76	34.57 pCt.

Es lag also das Anhydrid des Dichinoyltetroxims,



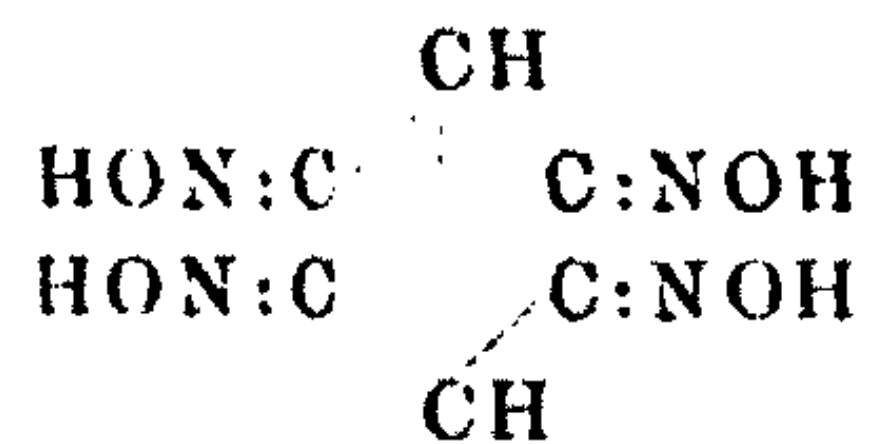
Dinitrosorescin ist demnach aber das Dichinoyltetroxim, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NOH})_4$. Dinitrosorescin ist also als Dichinoyldioxim aufzufassen, Dinitrosorescin als Toludichinoyldioxim.

Geht man noch näher auf die Constitution dieser Verbindungen ein, so wird auch hier die vollständige Analogie der Tetroxime mit dem β -Naphtochinondioxim Aufschluss geben. Diesem kommt als Abkömmling des β -Naphtochinons, das allgemein als Diketon betrachtet wird, die Formel

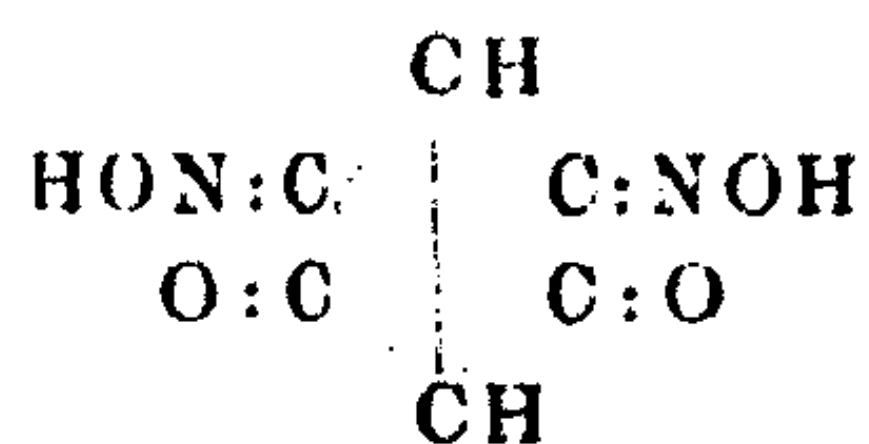


zu. Jede Isonitrosogruppe ist mit beiden Valenzen an ein Kohlen-

stoffatom gebunden. Man wird daher in den Tetroximen eine ähnliche Bindung der vier Isonitrosogruppen annehmen müssen. Dann ist die Formel des Dichinoyltetroxims in folgender Weise zu schreiben:



Das Dinitrosoresorcin besitzt die durch folgende Formel ausgedrückte Constitution:



Die Analogie, die zwischen diesen Dichinoylderivaten und den Derivaten eines Orthodiketons herrscht, steht nicht vereinzelt da. Vor Kurzem erst hat Nietzki¹⁾ hervorgehoben, dass die Rhodizonsäure, Dioxydichinoyl, sich den Orthodiketonen ähnlich verhält.

Wir gedenken zunächst auch das Trinitrosophloroglucin in den Bereich unserer Untersuchung zu ziehen, sowie auch die Mononitrosoverbindungen von Orcin und Resorcin zu studiren.

Zürich, chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

348. C. Matzudaira: Ueber das Dibenzylanilin und seine Derivate.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Dibenzylanilin und seine Derivate sind bis jetzt noch sehr wenig gekannt und hat mich dies veranlasst das Verhalten dieses Körpers einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Ich bin jetzt im Stande hierüber die folgende vorläufige Mitteilung zu machen.



Das Dibenzylanilin bildet farblose nadelförmige Krystalle, vom Schmelzpunkt 67°. Es ist in Aether und Benzol, auch in heissem Alkohol und Eisessig sehr löslich; dagegen in kaltem Alkohol und

¹⁾ Diese Berichte XX, 327.

Eisessig wenig und in Wasser gar nicht löslich. Mithin dient besonders Alkohol als ein vorzügliches Lösungsmittel zu seiner Krystallisation. Es siedet über 300° und zwar unter theilweiser Zersetzung.

Es stellt sich als eine schwache Base dar. Seine Salze werden alle von Wasser zersetzt, wobei die Base und die betreffende Säure regenerirt werden.

Ich stellte mir das Dibenzylanilin in folgender Weise dar. Man nimmt 150 Theile Benzylchlorid und 54 Theile Anilin und mischt diese mit 30 Theilen Natronhydrat. Die Mischung wurde auf's Dampfbad gesetzt, und unter zeitweiligem Schütteln ungefähr 3 Wochen lang erwärmt. Hin und wieder nimmt man eine Probe heraus und prüft mit überschüssiger Salzsäure und Natriumnitrit, bis die grüne Färbung von Nitrosodibenzylamin, welches von Aether ausgezogen werden kann, ganz verschwindet.

Nun lässt man die Mischung erkalten und presst den so erhaltenen Kuchen ab; er wird dann mit Wasserdampf behandelt, um noch zurückbleibendes Benzylchlorid auszutreiben, und endlich zwei- oder dreimal mit warmem Wasser gewaschen. Die braune Masse wird dann in heissem Alkohol gelöst und das Dibenzylanilin wird daraus durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten. Die Verbrennung ergab ein mit der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N$ übereinstimmendes Resultat:

	Ber. für $C_{20}H_{17}N$	Gefunden
Kohlenstoff	87.91	87.72 pCt.
Wasserstoff	6.96	7.04 »
Stickstoff	5.13	5.27 »

N.B. Später erhielt ich durch Prof. Lunge als Ausgangsmaterial Dibenzylanilin aus der Farbenfabrik vormals Fr. Bayer und Co. in Elberfeld, und nehme diese Gelegenheit, diesen Herren meinen besten Dank für die Freundlichkeit, mit welcher sie mir die Weiterführung meiner Versuche in grösserem Maassstabe ermöglichten, auszudrücken.

Das Salzsäuresalz bildet aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt glänzende prismatische Krystalle, deren Zusammensetzung der Formeln $C_{20}H_{17}N(C_7H_7)_2 HCl + H_2O$ entspricht:

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5.49	5.32 pCt.
Chlor	10.84	10.75 »

Dieses Salz verliert sein Krystallwasser bei 100° oder sogar bei längerem Aufbewahren im Exsiccator, wobei dasselbe in eine weisse amorphe Masse übergeht. Wie schon erwähnt, wird es zersetzt, wenn es mit Wasser in Berührung kommt, unter Bildung von freier Base und Säure.

Wenn man das Salzsäuredibenzylanilin mit alkoholischem Platinchlorid behandelt, so entsteht eine Doppelverbindung, welche sich aus Alkohol als dünne orangegelbe Schuppen ausscheidet. Der Formel $\text{PtCl}_4 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{HCl}$ nach verlangt sie 20.38 pCt Platin; die Analyse ergab davon 20.25 pCt.

Das Dibenzylanilin bildet auch mit Pikrinsäure eine Doppelverbindung. Zur Darstellung derselben wendet man etwas mehr Pikrinsäure an, als das moleculare Verhältniss verlangt. Die beiden Substanzen werden in alkoholischen Lösungen zusammengebracht, worauf die Doppelverbindung in langen, gelben Nadeln auskrystallisirt. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen, gut abgesaugt und auf einer Thonplatte getrocknet. Wenn man diese Verbindung zu lange wäscht, so fängt sie an, schon einen Theil ihres Pikrinsäuregehaltes zu verlieren. Die Stickstoffbestimmung liefert ein Resultat, welches der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	11.15	11.45 pCt.

Sie schmilzt bei 131–132° unter Zersetzung.

Nitrodibenzylanilin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{N} \begin{matrix} < \text{C}_7\text{H}_7 \\ < \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix}$

Salpetersäure wirkt auf die Base sehr heftig ein, man fügt daher ein Verdünnungsmittel hinzu, wozu sich Eisessig am besten eignet.

Man setzt zu Dibenzylanilin die 25–30 fache Menge Eisessig und lässt unter Abkühlung nach und nach in kleinen Quantitäten die theoretische Menge rauchender Salpetersäure einfließen. Einige Zeit nach Zusatz sämtlicher Säure krystallisiren grünlich gelbe, aber noch unreine Nadeln heraus. Es ist nicht rätlich, ihre Abscheidung durch Wasserzusatz zu befördern, weil dann zugleich immer grünliche harzige Nebenproducte mitgefällt werden, welche nachher die Reinigung erschweren.

Die Krystalle werden dann abfiltrirt und mit kaltem Alkohol gründlich gewaschen, worin das Nitrodibenzylanilin nur sehr wenig löslich ist, und dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ganz rein erhalten. Die so gewonnene Substanz stellt ein Mononitrodibenzylanilin dar.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
Kohlenstoff	75.46	75.24 pCt.
Wasserstoff	5.66	5.84 „
Stickstoff	8.80	8.70 „

Das Mononitrodibenzylanilin bildet gelbe Nadeln, welche bei 130° schmelzen. Es löst sich wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol

und Eisessig, sehr gut in Aether und Benzol. Es zeigt sich nicht mehr als Basis, d. h. es ist weder im Stande, einfache Salze noch eine Platindoppelverbindung zu bilden.

Beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge tritt keine Aenderung ein. Anfangs glaubte ich den Körper durch Kochen mit dem letzteren Reagens in Dibenzylamin und Nitrophenol zerlegen und dadurch seine Constitution erschliessen zu können, aber da keine Reaction erfolgte, so habe ich die Constitution erst durch Reduction zu dem entsprechenden Amidokörper und dann weitere Spaltung des letzteren constatiren können, was sich beides ziemlich leicht ausführen lässt.



Wenn man den Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure behandelt, so geht die Einwirkung sehr langsam vor sich. Man muss also schon von Anfang an mässig erwärmen, etwa bis auf 40—50°, und gut schütteln, bis Alles reducirt ist und dadurch die gelbe Farbe in die graue übergeht. Die ganze Masse wird dann in kaltes Wasser eingegossen, wobei das Salzsäuresalz des Amidodibenzylanilins, nicht sein Zinndoppelsalz, sich als glänzende, farblose Schuppen ausscheidet. Indessen färbt dasselbe sich schon an der Luft schwach roth. Beim Eindampfen geht die Oxydation so weit vor sich, dass man auf diesem Wege die Substanz aus der wässerigen Lösung nicht erhalten kann; daher kann man den Verlust des in Wasser gelöst bleibenden Theils nicht gut vermeiden. Destilliren im Vacuum wurde auch probirt, aber ohne Erfolg, denn das Amidodibenzylanilin zersetzt sich beim Erhitzen mit ziemlich concentrirter Salzsäure unter Abspaltung von Benzylchlorid.

Die auf obigem Wege gewonnenen schuppenartigen Krystalle werden mit Soda behandelt, die dadurch abgeschiedene Base wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein erhalten. Die Verbrennung lieferte mit der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$ stimmende Werthe:

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$	Gefunden
Kohlenstoff	83.33	82.94 pCt.
Wasserstoff	6.94	7.15 „
Stickstoff	9.72	9.50 „

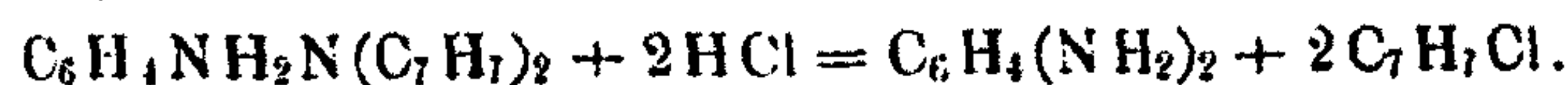
Die Basis bildet glänzende, farblose Nadeln, welche an der Luft bald braun werden. Sie ist in kaltem Alkohol wenig löslich, sehr gut aber in heissem, auch in Aether. Sie löst sich auch in verdünnter Salzsäure, aber nicht reichlich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 89—90°.

Durch schwache Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, und zwar schon in der Kälte, wird sie intensiv und prächtig roth gefärbt. Die

Färbung verschwindet allmählich, schneller beim Erwärmen, und geht in dunkelgelb über. Wenn man sie in Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit Eisenchlorid behandelt, so fällt ein blauer Niederschlag, welcher in Wasser ganz unlöslich ist.

Platinchlorid wirkt auf die Basis in ähnlicher Weise ein, und der Versuch, eine Doppelverbindung herzustellen, blieb erfolglos.

Wenn man das Amidodibenzylanilin mit Salzsäure erwärmt, so spaltet es sich in Benzylchlorid und Diamidobenzol nach der folgenden Gleichung:



Diese Abspaltung dient zum Beweis seiner Constitution.

Um die vollständige Spaltung hervorzubringen, wurde die Substanz mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohr auf 170–175° erhitzt. Die so entstandene dunkle Masse wurde mit Wasser versetzt und dann mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung liefert nach der Eindampfung eine dunkle, in Alkohol lösliche Flüssigkeit, welche nach der Reinigung sich als Benzylchlorid erwies. Die hinterbliebene wässerige Lösung wurde dann mit Natron schwach alkalisch gemacht und nach müssiger Eindampfung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde wieder verdunstet, wobei eine dunkel gefärbte Masse hinterblieb.

Diese löst sich in schwach angesäuertem Wasser, und durch Schwefelsäure entsteht in concentrirter Lösung ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich durch seinen Säuregehalt als das Schwefelsäuresalz des Diamidobenzols erweisen lässt.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	47.52	47.18 pCt.

Die dunkle Masse sublimirt zu weissen schönen Blättchen, welche bei 139° schmelzen. Durch Eisenchlorid oder Braunstein und verdünnte Schwefelsäure entwickelt sich daraus Chinon.

Mithin ist das so erhaltene Diamidobenzol die Paraverbindung, welche, wie bekannt, bei 140° schmilzt und leicht in Chinon übergeführt werden kann. Die Ueberführung des Nitrokörpers zuerst in einen Amidokörper, dann weiter in Paraphenyldiamin beweist, dass die beiden ersten Körper, das Nitro- und Amidodibenzylanilin, ebenfalls der Parareihe angehören müssen.

Das Amidodibenzylanilin verbindet sich direct mit Benzaldehyd, und zwar schon in der Kälte, unter Wärmeentwicklung. Es entsteht dadurch eine gelbe Masse, welche in Alkohol nicht, in Aether spärlich löslich ist. In heissem Benzol löst dieser Körper sich leicht und daraus scheidet sich eine gelbe fein krystallinische Masse aus, die fast amorph aussieht. Die Reinigung derselben geschieht durch Auflösen

in Benzol und Wiederausscheidung, bis ein constanter Schmelzpunkt erreicht wird, nämlich 130°.

	Ber. für $C_{27}H_{26}N_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	82.23	81.93 pCt.
Wasserstoff	6.60	7.15 »
Stickstoff	7.10	7.05 »

Dieser Körper ist also eine Doppelverbindung von Benzaldehyd und Amidodibenzylanilin von der Formel:



welche als dem Aldehydammoniak ganz analog constituirt ausgesehen werden kann. Diesem entspricht ferner die Thatsache, dass dieser Körper eine ganz lose Verbindung darstellt; in Gegenwart von verdünnter Salzsäure zersetzt er sich nämlich, analog dem Aldehydammoniak, sofort in Benzaldehyd und Amidodibenzylanilin.

Nitrosodibenzylanilin, $C_{20}H_{18}NO_2$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 50 Theile Dibenzylanilin mit 45 Theilen concentrirter Salzsäure gemischt und die Mischung in salzsäurehaltigem Alkohol (1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Alkohol) gelöst. Die Lösung wurde stark abgekühlt und dann 50 Theile Amylnitrit sehr langsam unter gutem Schütteln eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde der Inhalt in überschüssiges, kaltes Wasser eingegossen und mit Soda versetzt, bis zur schwach alkalischen Reaction. Dabei scheidet sich eine stahlblaue harzige Masse ab, welche mit Alkohol gewaschen und dann aus Schwefelkohlenstoff mehrmal umkrystallisirt wird.

Die Ausbeute ist sehr schlecht, wegen der spärlichen Löslichkeit des salzsauren Dibenzylanilins in Alkohol, und auch der Nebenbildung des harzigen Körpers, welcher stets entsteht und mit Schwierigkeit ganz entfernt werden kann; daher ist es mir noch nicht gelungen, eine grössere Menge der reinen Substanz darzustellen.

Die so erhaltene Substanz gab bei der Verbrennung folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{20}H_{18}NO_2$	Gefunden
Kohlenstoff	79.47	79.34 pCt.
Wasserstoff	5.96	6.43 »
Stickstoff	9.27	9.05 »

Sie bildet in ganz reinem Zustande dünne Plättchen, welche im reflectirten Licht stahlblau, im durchfallenden Licht, ebenfalls im Zustande von kleinen Krystallen, grün sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 91—92°. Im Alkohol löst sie sich nicht sehr stark, hingegen in

Aether und Schwefelkohlenstoff. Besonders aus dem letzteren kann man den Nitrosokörper ganz rein auskrystallisiren lassen.

In Salzsäure löst sich dieser Körper sehr wenig. Wenn man ihn mit Zinn und Salzsäure behandelt, so geht die Reaction schon in der Kälte energisch vor sich, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und das Endproduct ist Amidodibenzylanilin, welches in jeder Beziehung mit demjenigen welches durch Reduction des Nitrodibenzylanilins erhalten wurde, übereinstimmt. Dadurch ist es bewiesen, dass das Nitrosodibenzylanilin auch der Parareihe angehört.

Ich setzte meine Versuche weiter fort und hoffe bald darüber weiteres berichten zu können.

Zürich. Techn.-chem. Laboratorium des Hrn. Prof. Lunge.

344. W. Bott und D. S. Maonair: Berichtigung.

Auf Wunsch des Hrn. Professor Dr. V. Meyer in Göttingen theilen wir mit, dass unsere Arbeit über Dampfdichtebestimmung (Diese Berichte XX, 916), welche irrthümlich aus seinem Laboratorium datirt ist, nicht in demselben ausgeführt wurde. Der Eine von uns (W. Bott) war zur Zeit der Einsendung der Abhandlung im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Meyer mit einer anderen, noch nicht publicirten Arbeit beschäftigt, was zu dem erwähnten Versehen Anlass gab.

Owens College, Manchester.

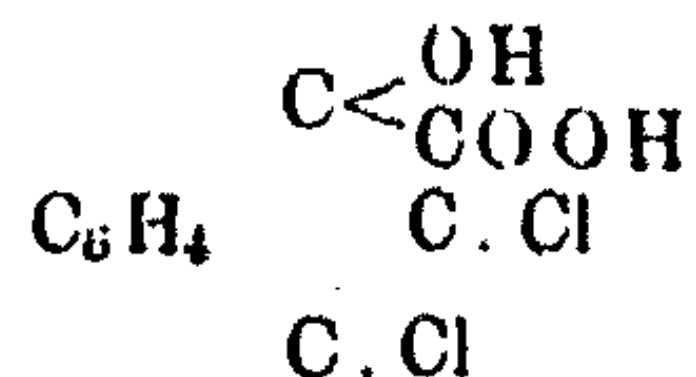
345. R. Nietzki: Ueber die Bildung der Krokonsäure aus Benzolderivaten.

(Eingegangen am 26. Mai.)

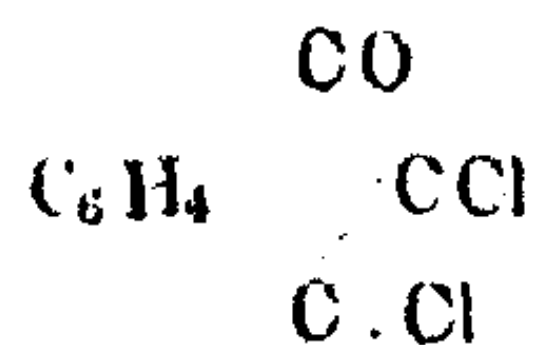
Im letzten Hefte dieser Berichte machten die HH. Th. Zincke und C. Fröhlich¹⁾ Mittheilung über eine interessante Umwandlung, welche das Dichlor- β -naphthochinon unter dem Einfluss von Alkalien erleidet.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1265.

Hierbei tritt zunächst die Bildung einer Oxycarbonsäure von der Formel

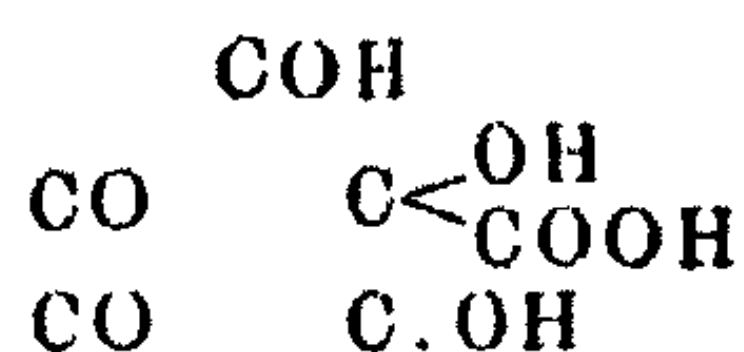


ein, welche bei der Oxydation unter Abspaltung von Kohlensäure in das Keton

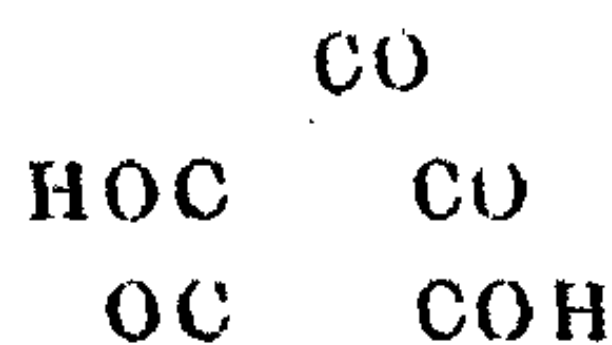


übergeht.

Hr. Zincke spricht schliesslich die Vermuthung aus, dass bei dem Uebergang der Rhodizonsäure $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$ in Krokonsäure $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$ als analoges Zwischenproduct eine Oxyssäure von der Constitution



auftrate, welche bei der Oxydation Kohlensäure und Wasserstoff abspaltet, und in die Krokonsäure



übergeht.

Diese einfache und mit obiger Reaction durchaus im Einklang stehende Erklärung des Processes veranlasste mich, eine schon früher gemachte Beobachtung etwas weiter zu verfolgen.

Versetzt man die wässrige Lösung eines rhodizonsauren Alkalisalzes mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, so schlägt die intensiv rothgelbe Farbe der Ersteren in eine blassgelbe um. Eine Neutralisation mit Säure stellt die ursprüngliche Farbe des Rhodizonats nicht wieder her. Säuert man die Flüssigkeit mit Essigsäure an und fügt Chlorbaryum hinzu, so fällt weder der rothe für die Rhodizonsäure, noch der gelbe für die Krokonsäure charakteristische Niederschlag aus. Erst bei tagelangem Stehen an der Luft scheidet die baryumhaltige Lösung das gelbe Krokonsäuresalz ab.

Wurde die alkalische, oder die mit Essigsäure angesäuerte Lösung verdampft, so krystallisirte krokonsaures Kali.

Es lag hier augenscheinlich ein intermediäres Product zwischen Rhodizonsäure und Krokonsäure vor. In anderer Richtung unternommene Arbeiten haben mich an dem eingehenderen Studium dieser

Reaction gehindert, bis die interessante Beobachtung des Hrn. Zincke dazu die Anregung gegeben hat.

Auf folgende Weise ist es denn auch gelungen das entstandene Zwischenproduct zu isoliren:

Rhodizonsaures Natrium wurde mit verdünnter Natronlauge bis zur Bildung einer hellgelben Lösung erwärmt, das Alkali mit Essigsäure übersättigt und Chlorbaryum hinzugefügt. Neutralisirt man die Flüssigkeit mit Ammoniak, so scheidet sich ein flockiges, orangegelbes Baryumsalz ab, welches zum Unterschied vom Baryumkrokonat in verdünnter Essig- oder Salzsäure leicht löslich ist. Ammoniak fällte es aus dieser Lösung wieder, doch war zur völligen Abscheidung ein jedesmaliger Zusatz von Chlorbaryum nöthig.

Dieses Verhalten, sowie das Aussehen der Verbindung erinnerte sehr an das Baryumsalz der zuerst von Lerch dargestellten Hydrokrokonsäure.

Es wurde letzterer Körper durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Krokonsäure erhalten und zuletzt von mir gemeinschaftlich mit Th. Benckiser untersucht.¹⁾

Zum Unterschied von der farblosen Hydrokrokonsäure, dem wenig beständigen Hydrochinon der Krokonsäure, haben wir denselben als Krokonsäurehydrür bezeichnet.

Nach den von Hrn. Benckiser und mir ausgeführten Analysen des Baryumsalzes war der Wasserstoffgehalt dieser Säure für die Formel $C_5H_4O_5$ stets zu niedrig, und wir schlossen daher auf das Vorhandensein einer pinakonartigen Verbindung von der Formel $C_{10}H_6O_{10}$. Die Analyse des Baryumsalzes ergab Zahlen, welche den für die Formel $C_{10}Ba_2H_2O_{10} + 4H_2O$ verlangten am nächsten kamen, während der Wasserstoffgehalt für die Formel $C_5BaH_2O_5 + 2H_2O$ um 0.2 bis 0.25 pCt. zu niedrig gefunden wurde.

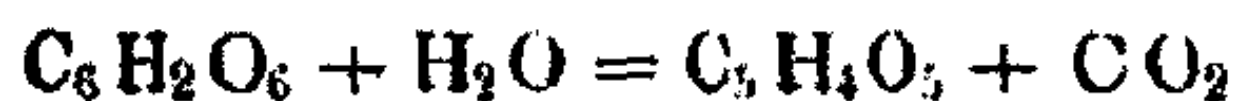
Die Analyse des auf obigem Wege aus der Rhodizonsäure erhaltenen Baryumsalzes hat Resultate ergeben, welche im Verein mit den ganz gleichen Eigenschaften zweifellos zeigten, dass hier dieselbe Verbindung vorlag, nur wurde der Wasserstoff diesmal etwas höher, der Formel $C_5BaH_2O_5 + 2H_2O$ näher kommend gefunden.²⁾

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{10}Ba_2H_{10}O_{11}$	für $C_5BaH_2O_5$	I.	II.
C	19.10	19.04	19.04	-- pCt.
H	1.59	1.90	2.01	-- „
Ba	43.63	43.49	--	43.79 „

¹⁾ Diese Berichte XIX, 298.

²⁾ Die Verbrennungen wurden in allen Fällen im Schiffchen mit Sauerstoff ausgeführt.

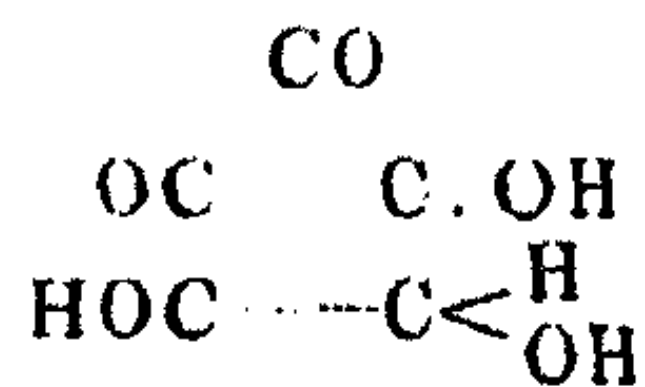
Die Bildung einer Säure $C_{10}H_6O_{10}$, welcher das Baryumsalz der ersten Formel entspräche, wäre aus der Rhodizonsäure nur bei Mithilfe des Luftsauerstoffs denkbar, während ein Körper $C_5H_4O_5$ nach der einfachen Gleichung:



entstehen könnte.

Der Versuch zeigte jedoch, dass die Bildung des erwähnten Baryumsalzes ebenso reichlich vor sich geht, wenn man obige Operation in einer Wasserstoffatmosphäre vornimmt, und so den Luftsauerstoff möglichst auszuschliessen sucht. Diese Thatsache spricht dafür, dass das Krokonsäurehydrür der Formel $C_5H_4O_5$ entsprechend zusammengesetzt ist, und dass der früher zu niedrig gefundene Wasserstoffgehalt in einer theilweisen Oxydation des analysirten Baryumsalzes seine Ursache hatte.

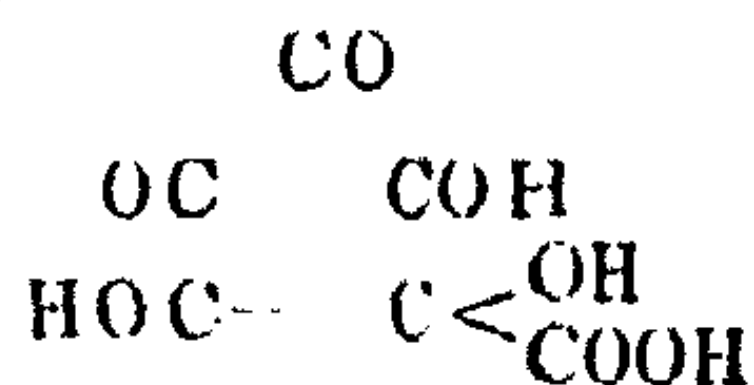
Da das Krokonsäurehydrür die Eigenschaften eines Chinons besitzt, so habe ich schon früher die Ansicht ausgesprochen, dass sich die Hydrürung auf die in der Krokonsäure vorhandene einzeln stehende Ketongruppe erstreckt, während die Chinongruppe intact bleibt. Mit der Bestätigung der wasserstoffreicheren Formel wird es wahrscheinlich, dass hier eine dem Anthranol und Benzhydrol analoge Verbindung von der Constitution:



vorliegt.

Wenn es nun auch nicht gelungen ist, aus der Rhodizonsäure, wie aus dem Dichlornaphtochinon, eine Oxycarbonsäure zu erhalten, so glaube ich doch in der mitgetheilten Thatsache eine Bestätigung der Ansicht des Hrn. Zincke sehen zu müssen.

Die Bildung eines Körpers von der obigen Constitution ist wohl am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass hier als labiles Zwischenproduct eine Oxysäure:



entsteht, welche nach Analogie der Chinoncarbonsäuren sofort in Krokonsäurehydrür und Kohlensäure zerfällt.

Basel. Universitäts-Laboratorium.

Ch
Sa
so
Di
Pl
pu
en
an
Di
Ar
Be
(2
un
w
(2
sä
m
ne
di
ar
au
di
(p
de
ve
ve
di
K
se

846. Ad. Claus und A. W. Bücher: Zur Kenntniss der
Chlorbenzoëssäuren.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

(Eingegangen am 24. Mai.)

Von den beiden Dichlorbenzoëssäuren, welche beim directen Chloriren der Benzoëssäure (mit Kaliumchlorat oder Chlorkalk und Salzsäure) entstehen, ist die zuerst von Beilstein¹⁾ beobachtete, sogenannte α -Säure (Schmelzpunkt 201° C.) unzweifelhaft als (3.4)-Dichlorbenzoëssäure²⁾ bestimmt, während für die zuerst von mir und Pfeiffer³⁾ dargestellte, sogenannte β -Dichlorbenzoëssäure (Schmelzpunkt 156° C.) diestellungsfrage bis jetzt nicht mit Bestimmtheit entschieden ist. — Beilstein hatte dieselbe, nachdem er sie auch aus *o*-Chlorbenzoëssäure⁴⁾ erhalten zu haben glaubte, zuerst als (2.3)-Dichlorbenzoëssäure⁵⁾ angesprochen, später aber scheint er von dieser Ansicht abgekommen zu sein, denn in seinem Lehrbuch (I. Auflage, Bd. 2, pag. 1110) führt er sie, allerdings mit Zusatz eines (?), als (2.4)-Dichlorbenzoëssäure an. — Neuerdings sind nun von Lellmann und Klotz⁶⁾ zwei weitere Dichlorbenzoëssäuren beschrieben, die wohl einwandfrei — die eine vom Schmelzpunkt 158° C. als (2.5), die andere vom Schmelzpunkt 153° C. als (2.4)-Dichlorbenzoëssäure — definiert sind; und demgegenüber könnte man zu der Vermuthung kommen, dass die bisher als β -Dichlorbenzoëssäure bezeichnete Säure vom Schmelzpunkt 156° C. mit der einen oder der andern dieser letzteren identisch sein möchte. In der That ist eine derartige Vermuthung von Lellmann und Klotz (loc. cit. pag. 320) ausgesprochen worden, und Fittig hat es sogar ohne weiteres in die neueste Auflage von Wöhler's Grundriss der organischen Chemie (pag. 643) als Thatsache aufgenommen, dass beim directen Chloriren der Benzoëssäure die (2.5)-Dichlorbenzoëssäure entstehe, dass also die von uns mit dem Schmelzpunkt 156° C. angegebene Säure mit der vom Schmelzpunkt 153° C. identisch wäre. — Diese Annahme ist durchaus ungerechtfertigt, wie die folgenden Angaben zeigen.

Wir hatten, als die oben citirte Abhandlung von Lellmann und Klotz⁶⁾ erschien, die Untersuchung der β -Dichlorbenzoëssäure schon seit einiger Zeit wieder aufgenommen und nach der früher beschriebe-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 232.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 283.

³⁾ Diese Berichte V, 658; VI, 721.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 285.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 293.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 314.

nen Methode durch Chloriren mit Kaliumchlorat und Salzsäure eine grössere Menge dieser Säure dargestellt, so dass wir uns, nachdem uns durch die gütige Vermittlung des Hrn. Lellmann Proben der (2.4) und (2.5)-Dichlorbenzoësäure zugestellt waren, in der Lage befanden, einen directen Vergleich der Säuren anzustellen. Zeigten dabei nun die drei Säuren, die in ihrer Krystallform, in ihrer Löslichkeit u. s. w. sich allerdings sehr ähnlich sind, schon einen ganz charakteristischen Unterschied in den Schmelzpunkten, die mit demselben Thermometer neben einander gemessen sich scharf als 158° — 156° ¹⁾ — 153° C. stellten, und auch nach fractionirter Krystallisation und Sublimation für die einzelnen Fractionen derselben Säure constant dieselben blieben, — so tritt der Unterschied noch deutlicher und unabweislicher in den Barytsalzen hervor: denn während die Barytsalze der beiden von Lellmann und Klotz dargestellten Säuren, genau so wie es diese Forscher beschrieben haben, aus der wässrigen Lösung in schönen, glänzenden, einzeln ausgebildeten Nadeln, die $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten, anschliessen, erhält man unter gleichen Umständen das Barytsalz der β -Dichlorbenzoësäure immer nur in den schon früher beschriebenen warzenförmigen Aggregaten, welche scharf 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. — Entscheidend aber dafür, dass die β -Dichlorbenzoësäure nicht mit der (2.5)-Säure (Schmelzpunkt 153° C.) identisch ist, ist ihr Verhalten gegen Schwefelsäure: Während nämlich die (2.5)-Dichlorbenzoësäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (2 Volumen Wasser auf 3 Volume englische Schwefelsäure) im geschlossenen Rohr schon bei 220° C. in Paradichlorbenzol und Kohlensäure gespalten wird, erleidet nach den Versuchen des Hrn. Bücher unsere β -Dichlorbenzoësäure eine derartige Zersetzung unter den gleichen Umständen nicht, ja sie kann sogar mit unverdünntem Schwefelsäurehydrat im geschlossenen Rohr bis auf 300° C. erhitzt werden, ohne einer Spaltung anheimzufallen. Bei der Destillation des Röhreninhaltes wurde nur wieder Dichlorbenzoësäure mit dem unveränderten Schmelzpunkt 156° C. zurückerhalten.

Um Aufschluss über die Stellung der beiden Chloratome zu erhalten, haben wir die β -Dichlorbenzoësäure der Destillation mit Kalk unterworfen. Die dabei erzielten Ausbeuten sind allerdings äusserst gering, doch erhielten wir bei Verarbeitung der nöthigen Menge Säure immerhin eine genügende Menge von, den charakteristischen Geruch der Dichlorbenzole zeigendem Oel, um aus dem Nitrirungs-

¹⁾ Diesen Schmelzpunkt der reinen Säure erhält man erst nach vielfachem Umkrystallisiren des Baryumsalzes: vergl. Schultz, Ann. Chem. Pharm. 187, 268.

product desselben das feste Nitroderivat des *o*-Dichlorbenzols vom Schmelzpunkt 43° C. (uncorr.) in zur Definition ausreichender Menge isoliren zu können.

Aus diesen Untersuchungen geht also unzweifelhaft hervor, dass die beim Chloriren der Benzoesäure neben der (3.4)-Dichlorbenzoësäure entstehende Isomere die (2.3)-Dichlorbenzoësäure ist. Dass diese letztere in der That durch weitere Chlorirung von primär entstandener *o*-Chlorbenzoësäure gebildet wird, wie das Beilstein schon früher einmal vermuthungsweise angedeutet hat, scheint uns noch nicht bewiesen, obgleich es uns gelungen ist, unter den Producten der Chlorirung direct *o*-Chlorbenzoësäure aufzufinden. — Wenn man nämlich die Reactionsmasse des Chlorirungsprocesses nach dem Neutralisiren der freien Säure bis zur beginnenden Krystallisation eindampft, die dann wieder angesäuerte, concentrirte Lösung mit Chloroform ausschüttelt und die im Chloroform gelösten Säuren aus kochendem Wasser umkrystallisirt, dann liefern die letzten wässrigen Mutterlaugen *o*-Chlorbenzoësäure, die schon nach zweimaligem Umkrystallisiren rein ist und den Schmelzpunkt 137° C. zeigt. Allerdings ist dabei hervorzuheben, dass die Menge der so erhältlichen *o*-Chlorbenzoësäure nicht immer die gleiche ist, sondern dass die Ausbeute an ihr, ebenso wie an (2.3)-Dichlorbenzoësäure unter Umständen eine äusserst geringe werden kann. Die besten Ausbeuten an letzterer Säure erhält man nach unserer Erfahrung, wenn in verdünnter Lösung langsam chlorirt wird: 1½ Theile Benzoesäure werden in 60 Theilen Wasser und 10 Theilen concentrirter Salzsäure gelöst, und in die erwärmte Lösung wird eine gesättigte Lösung von 4 Theilen Kaliumchlorat in kleinen Portionen so eingetragen, dass die Operation etwa 36—40 Stunden in Anspruch nimmt. — Diese Thatsache, dass nur unter Umständen die Chlorirung an der Orthostellung eintritt, scheint uns für die theoretische Auffassung des ganzen Vorganges von Bedeutung; denn nach den gewöhnlichen Substitutionsregelmässigkeiten sollte man aus der *o*-Chlorbenzoësäure bei weiterer Chlorirung die (2.5)-Dichlorbenzoësäure erwarten, und nach den Erfahrungen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Reh über die Bromirung der *o*-Brombenzoësäure gemacht habe, glaube ich auch, dass die von Beilstein durch Chloriren der *o*-Chlorbenzoësäure erhaltene Säure, für die er den Schmelzpunkt 150° C. angiebt, nicht die (2.3)-Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 156° C.), sondern die (2.5)-Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 153° C.) ist; darauf bezügliche eingehende Untersuchungen habe ich in Angriff genommen.

Nach den früheren Untersuchungen, die von Beilstein & Kuhlberg mit der (3.4), von mir und Lotz mit der (2.3)-Dichlorbenzoesäure angestellt sind, gelingt es nicht, diese Säuren direct zu nitriren, vielmehr wurden bei den darauf gerichteten Versuchen Monochlornitrobenzoesäuren erhalten. Bei Wiederholung der Versuche fanden wir zunächst diese Angaben bestätigt: Beide Säuren werden durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure kaum — in Eisessiglösung gar nicht — angegriffen, dagegen setzen sie sich beim Erhitzen mit Salpeter-Schwefelsäure unter Entwicklung Chlor-haltiger Dämpfe leicht um. In beiden Säuren bleibt das in Metastellung zur Carb. oxygruppe situirte Chloratom unangegriffen, während je das andere Chloratom durch die Nitrogruppe verdrängt wird. Wir erhielten aus der (3.4)-Säure die (3)-Chlor-(4)-nitrobenzoesäure (Smp. 137° C.), aus der (2.3)-Dichlorbenzoesäure die (3)-Chlor-(2)-nitrobenzoesäure (Smp. 136° C.). Später ist es uns jedoch auch gelungen, beide Dichlorbenzoesäuren zu nitriren und zwar dadurch, dass wir nicht gleich das Nitirungsgemisch zur Einwirkung brachten, sondern die Säuren zuerst in nichtrauchender Salpetersäure durch Kochen auflösten und dann nach und nach Schwefelsäurehydrat (etwa 1 Theil auf 3—4 Theile Salpetersäure) unter fortgesetztem Erwärmen zugaben. So erhielten wir aus der (3.4)-Dichlorbenzoesäure eine Dichlornitrobenzoesäure, welche nach dem Reinigen in Wasser ziemlich leicht lösliche, farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 160° C. (uncorr.) bildet.

	Berechnet	Gefunden
Cl	30.0	29.66 pCt.
N	5.93	6.02 „

Die Dichlornitrobenzoesäure aus der (2.3)-Dichlorbenzoesäure bildet dagegen in Wasser, auch in kochendem, ziemlich schwer lösliche Krystallblättchen, die namentlich bei der Sublimation schön mit ausgesprochenem Glasglanz erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 214—215° C. (uncorr.) bestimmt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	30.0	29.81 pCt.
N	5.93	6.15 „

Das Barytsalz krystallisirt in charakteristischen, aus kleinen Nadeln bestehenden, abgeplatteten, linsenförmigen Warzen, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten:

	Berechnet	Gefunden	
für Ba. (C ₇ H ₂ Cl ₂ (NO ₂) ₂) ₂ + 4H ₂ O		I.	II.
H ₂ O	10.60	10.45	— pCt.
Ba	22.57	22.26	22.44 „

Beide Nitrodichlorbenzoesäuren werden weiter untersucht; voraussichtlich hat in beiden die eingetretene Nitrogruppe die Stelle (5) eingenommen.

Was die höher gechlorten Derivate, welche sich bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Benzoesäure bilden, anbeht, so ist deren Reindarstellung aus den bei der Reaction entstehenden Gemischen mit Schwierigkeiten verknüpft, die uns noch zu keinem Abschluss der unternommenen Versuche haben gelangen lassen. Nach Beilstein¹⁾ soll aus der bei 201° C. schmelzenden Dichlorbenzoesäure beim weiteren Chloriren mit Chlorkalk eine Trichlorbenzoesäure vom Schmelzpunkt 163° C. entstehen, welcher Beilstein (Handbuch der organ. Chemie: 1. Auflage, pag. 1111) die Constitution (2.4.6) für die drei Chloratome zuschreibt. Diese Annahme beruht wohl auf einem Versehen, da aus der (3.4)-Dichlorbenzoesäure die (2.4.6)-Trichlorbenzoesäure nicht wohl abgeleitet werden kann. Als weiteres Chlorirungsproduct der ersteren Säure ist vielmehr nach den gewöhnlichen Substitutionsregelmässigkeiten die (3.4.5)-Trichlorbenzoesäure zu erwarten. Für diese ist freilich der Schmelzpunkt zu 203° C. festgestellt, doch dürfte sich der von Beilstein zu niedrig (163° C.) gefundene Schmelzpunkt leicht auf eine geringe Verunreinigung (gefunden: 46.7 pCt. Chlor statt 47.2 pCt.) zurückführen. Wir haben aus den mittelst Chlorkalk oder Kaliumchlorat und Salzsäure erhaltenen Chlorirungsproducten eine Trichlorbenzoesäure vom Schmelzpunkt 163° C. nicht erhalten können; dagegen erhielten wir aus der (3.4)-Dichlorbenzoesäure durch Chloriren mit der berechneten Menge Braunstein und Salzsäure im geschlossenen Rohr durch 2 $\frac{1}{2}$ tägliches Erhitzen auf 180° C. eine Trichlorbenzoesäure, welche zunächst den Schmelzpunkt 170° C. zeigte, deren Schmelzpunkt aber bei weiterer Reinigung stieg, und die sich, wie ich glaube, wohl als die vermuthete (3.4.5)-Trichlorbenzoesäure — ich lasse sie eben in grösserer Menge darstellen — mit dem Schmelzpunkt 203° C. herausstellen wird. — Diese (3.4.5)-Trichlorbenzoesäure, die bis jetzt nur aus der Chrysanissäure²⁾ dargestellt worden ist, lässt sich verhältnissmässig leicht und in guter Ausbeute aus dem Trichlorbenzotrichlorid³⁾ gewinnen, welches beim Chloriren von Benzotrichlorid entsteht. Dadurch, dass wir in mit 5 pCt. Jod versetztes

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 234.

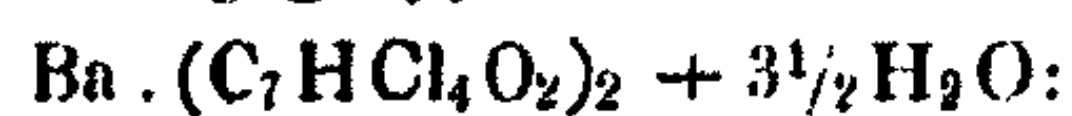
²⁾ Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 163, 28.

³⁾ Das von Beilstein zur Darstellung der (2.4.6)-Trichlorbenzoesäure angewandte Trichlorbenzotrichlorid war durch Chloriren von Trichlortoluol dargestellt. Ann. Chem. Pharm. 150, pag. 305.

Benzotrichlorid unter mässigem Erwärmen während 72 Stunden einen lebhaften Strom von trockenem Chlorgas leiteten, haben wir ein Gemenge von zweifach und dreifach gechlortem Benzotrichlorid erhalten, das wir allerdings bis jetzt nicht in seine Componenten zerlegt haben. Wir haben dasselbe vielmehr mit Natronlauge direct verseift und dabei nur die (3. 4)-Dichlorbenzoëssäure (Smp. 201° C.) und die (3. 4. 5)-Trichlorbenzoëssäure (Smp. 203° C.) erhalten. Beide Säuren lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Barytsalze — das der Dichlorbenzoëssäure krystallisirt zuerst aus — leicht von einander trennen. Und für beide Säuren dürfte diese Darstellungsweise wohl die einfachste und ausgiebigste sein. — Dass bei der Chlorirung des Benzotrichlorids ausschliesslich oder wenigstens fast ausschliesslich das (3. 4)-Dichlorproduct gebildet wird, dürfte bemerkenswerth sein. Der (CCl_3) -rest des Benzotrichlorids orientirt offenbar das zuerst eintretende Chloratom in die Metastellung (3); für den Eintritt des zweiten Chloratoms ist aber die Orientirung durch die (CCl_3) -gruppe nicht mehr allein massgebend, sondern dabei kommt auch das zuerst eingetretene Chloratom in Betracht, und in Folge dessen tritt das zweite Chloratom nicht in die von der (CCl_3) -gruppe bevorzugte zweite Metastellung (5), welcher die Orientirung des (3)-Chloratoms widerstrebt, sondern in die Stelle (4), die als Parastellung zu (CCl_3) und als Orthostellung zu dem (3)-Chlor den orientirenden Neigungen dieser beiden Substituenten nicht widerspricht. Bei der Substitution eines dritten Wasserstoffatoms durch Chlor dirigiren die in (1) stehende (CCl_3) -gruppe sowohl, wie das (4)-Chloratom das eintretende Chloratom in die Stelle (5) und dominiren also über das (3)-Chloratom, das dieser Metastellung widerstrebt.

Die Trichlorbenzoëssäure, welche aus der (2. 3)-Dichlorbenzoëssäure durch weitergehendes Chloriren entsteht, haben wir ebenfalls noch nicht sicher in vollständig reinem Zustand isolirt. Sie wird unzweifelhaft der Stellung (2. 3. 5) für die 3 Chloratome entsprechen, sie ist aber nicht leicht darzustellen, da auch bei der Anwendung von nur solchen Mengen Braunstein und Salzsäure, die gerade zur einfachen Weiterchlorirung der Dichlorbenzoëssäure genügen, doch immer höher gechlorte Producte entstehen, während ein entsprechender Theil der zweifach gechlorten Säure natürlich unverändert bleibt. Leichter entstehen Tetrachlor- und Pentachlorbenzoëssäure, wenn man mit den nöthigen Mengen Braunstein und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr mehrere Tage auf 180 bis 200° erhitzt. Und zwar erhält man aus der (3. 4)-Dichlorbenzoëssäure und der (2. 3)-Dichlorbenzoëssäure dieselbe Tetrachlorbenzoëssäure, der also die Stellung (2. 3. 4. 5) für die vier Chloratome zukommt.

Diese Tetrachlorbenzoësäure wird von der immer neben ihr entstehenden Pentachlorverbindung am besten durch fractionirtes Kry- stallisiren aus Wasser, in welchem sie wesentlich schwerer löslich ist, als die letztere, getrennt. Aus solchen Gemengen, welche den Schmelzpunkt 179—180° C zeigten, wurde die Tetrachlorsäure mit dem Schmelzpunkt 165° C (uncorr.), die Pentachlorbenzoësäure mit dem Schmelzpunkt 199—200° C (uncorr.) erhalten; doch möchten wir für diese Schmelzpunktsangaben noch einen gewissen Vorbehalt machen, bis wir sie nach Darstellung grösserer Mengen noch einmal controlirt haben. — Von den Baryumsalzen ist das der Tetrachlorbenzoësäure etwas schwerer löslich, als das der Pentachlorsäure, doch muss man das Gemisch beider Salze viele Male fractionirt umkrystallisiren, ehe man sie isolirt erhält. Sie schieszen beide in prächtigen, regelmässig sternförmig gruppirtten Nadeln an, die an der Luft bald verwittern.



	Berechnet	Gefunden	
H ₂ O	8.77	9.05	— pCt.
Ba	20.91	20.62	21.01 > 1)



	Berechnet	Gefunden	
H ₂ O	9.04	8.69 pCt.	
Ba	18.92	19.05 > 1)	

Vermittelst der Sandmeyer'schen Reaction wird man in der Lage sein, von den gechlorten Anilinen aus zu den gechlorten Benzoë- säuren zu gelangen, und wenn diese Reaction wohl auch nicht grade verspricht, eine bequeme und praktische Darstellungsmethode für die letzteren zu gewähren, so wird sie doch immer gestatten, einen sicheren Rückschluss auf die Constitution der aus den ge- chlorten Anilinen gewonnenen Chlorbenzoësäuren zu ziehen. Ich habe daher eine grössere Reihe von Versuchen in Angriff nehmen lassen, um alle bis jetzt bekannten Chlor- und Brom-Derivate des Anilins in die entsprechenden Benzoësäuren überzuführen, und ich beabsichtige, wenn sich keine unvorhergesehenen Schwierigkeiten der Ausführung dieser Untersuchungen entgegenstellen, dieselben auch auf die Derivate der Toluidine zur Darstellung der substituirtten Toluylsäuren, von denen im Ganzen noch sehr wenig Sicheres bekannt ist, auszu- dehnen.

Freiburg i. Br., im Mai 1887.

1) Für die entwässerte Substanz.

347. W. Müller-Erzbach: Die wasserhaltigen Verbindungen des Baryts und des Strontians.

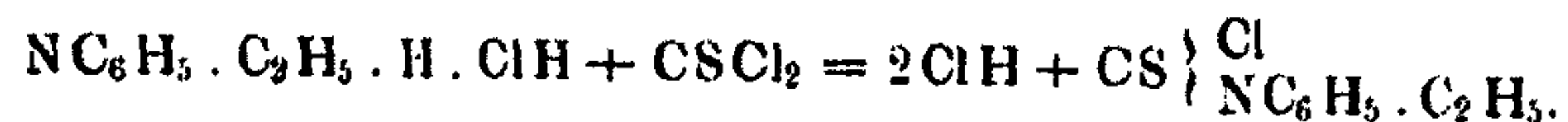
(Eingegangen am 26. Mai.)

Die wiederholten Erörterungen vom letzten Jahre über die Verbindungen des Baryts und des Strontians mit Wasser veranlassten mich zu einer neuen Bestimmung des Dampfdrucks der auf verschiedene Art dargestellten Verbindungen. Ich habe dabei den Dampfdruck bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur gemessen, aber stets fand ich für Baryumhydroxyd die schon früher angegebenen vier Verbindungen mit einem, zwei, sieben und acht Molekülen Wasser, für Strontiumhydroxyd dagegen drei mit einem, sieben und acht Molekülen ausschliesslich wieder angezeigt. Bei 15° beträgt die Dampfspannung der Verbindung $\text{BaH}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 11.4 mm, von $\text{BaH}_2\text{O}_2 + 3$ bis $7\text{H}_2\text{O}$ 2.46 mm, von $\text{BaH}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 1.3 (anfängs 1.5) mm, von $\text{BaH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 0 mm, von $\text{SrH}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 9.4 mm, von $\text{SrH}_2\text{O}_2 + 2$ bis $7\text{H}_2\text{O}$ 3.2 mm und von $\text{SrH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 0 mm. Als aus beiden Hydroxyden das Wasser bis auf ein Molekül verdampft war, wurden sie an feuchte Luft gebracht, bis sie zwei weitere Moleküle Wasser aufgenommen hatten. Die so aus Wasserdampf gebildeten Verbindungen zeigten genau das Verhalten der gewöhnlichen, die des Strontiums verlor alles aufgenommene Wasser mit constanter Spannung, während beim Baryum an der Grenze der Verbindung $\text{BaH}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ der Dampfdruck sprungweise von 2.5 mm herabging und dann wieder andauernd auf 1.3 mm stehen blieb. In gleicher Weise liessen die Versuche in höherer Temperatur, die bis zu 70° ausgeführt wurden, den Unterschied zwischen den bezeichneten Verbindungen mit aller Deutlichkeit hervortreten. Daher erweisen sich beim Baryumhydroxyd die erwähnten vier und beim Strontiumhydroxyd drei Verbindungen mit Wasser als durch grosse Stabilität ausgezeichnet. Alles Wasser, welches wie bei der Strontiumverbindung das zweite bis siebente Molekül mit derselben Spannung verdunstet, muss aber unzweifelhaft als gleich fest und aller Wahrscheinlichkeit nach als gleichartig gebunden angesehen werden. Die Unveränderlichkeit im Dampfdruck während der Dissociation charakterisirt hier den Umfang der einzelnen zusammengesetzten oder einfacheren Moleküle, und da nun ausser den genannten andere Spannungsabstufungen bei den Hydroxyden nicht vorhanden sind, so giebt es auch darüber hinaus zwischen jenen Componenten keine eigentlichen chemischen Verbindungen mehr.

348. O. Billeter: Ueber die Einwirkung von Thiocarbonylchlorid auf secundäre Amine.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Thiocarbonylchlorid wirkt auf Methyl- und Aethylanilin analog dem Chlorkohlenoxyd unter Bildung von substituirten Thiocarbaminchloriden. Es genügt die wässrige Lösung der Base, 1 Molekül, mit 1 Molekül von in Chloroform gelöstem Thiocarbonylchlorid zu schütteln, um beinahe vollständige Umsetzung herbeizuführen. Durch Neutralisiren der frei gewordenen Säure und erneutes Schütteln wird die Reaction zu Ende geführt. Man hat also z. B. mit Aethylanilin:

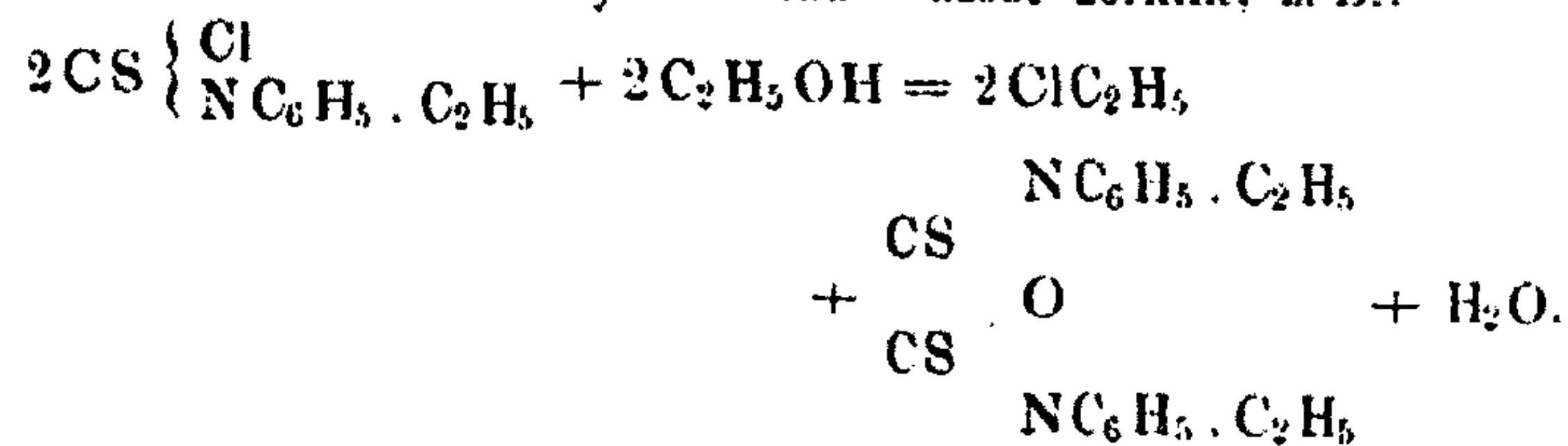


Die nach dem Abdestilliren des Chloroforms bald zur bräunlichen Krystallmasse erstarrenden Chloride sind leicht durch Umkrystallisiren aus Ligroin zu reinigen.

Zur Darstellung der Thiocarbaminchloride können direct die bei der Alkylierung von Anilin erhaltenen Gemische der secundären und tertiären Basen verwandt werden, da die letzteren unter den angegebenen Bedingungen von Thiocarbonylchlorid nicht oder doch nur langsam und erst in zweiter Linie angegriffen werden.

Die so gewonnenen Verbindungen sind äusserst leicht in Chloroform, leicht in Ligroin löslich; auch Aether nimmt sie unverändert auf. An feuchter Luft zersetzen sie sich allmählig unter Entwicklung von Chlorwasserstoff.

Alkohol löst die disubstituirten Thiocarbaminchloride ebenfalls zunächst unverändert. Nach einiger Zeit, rasch beim Erwärmen, hat eine complexe Umsetzung statt, welche theilweise in dem Sinne verläuft, dass unter Bildung von Chloralkyl das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, wobei das gebildete Hydrat sofort weiter in Anhydrid — Thiocarbaminoxyd — und Wasser zerfällt; z. B.:



Ein anderer Theil des Chlorids erleidet eine tiefer greifende Zersetzung; es entsteht unter Abscheidung von Alkylanilinchlorhydrat eine nicht unverändert destillirende ölige Flüssigkeit, welche noch nicht eingehender studirt wurde. Offenbar wird dabei auch der Schwefel in Mitleidenschaft gezogen, denn bei der Destillation wird zunächst Mercaptan abgespalten.

Ueber die Einwirkung von Essigsäure und Alkalien wird später berichtet werden.

Mit Salzsäure im Rohr erhitzt zerfallen die Chloride glatt in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethyl- resp. Methylanilin.

Aethylphenylthiocarbaminchlorid, $\text{CSClNC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Die erste Krystallisation aus Ligroin liefert den Körper in gut ausgebildeten, 4—6 mm dicken, mehrere Centimeter langen Prismen, welche den richtigen Schmelzpunkt besitzen, jedoch noch honiggelb gefärbt sind. Durch Umkrystallisiren gereinigt konnte der Körper nur mehr in etwa 1 mm dicken, aber beinahe farblosen Nadeln erhalten werden. Schmelzpunkt $56.5\text{--}57^\circ$.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

I. Angewandt: 0.200 g. Gefunden: Baryumsulfat 0.2295 g, Chlorsilber 0.1397 g.

II. Angewandt: 0.200 g. Gefunden: Baryumsulfat 0.2290 g, Chlorsilber 0.1365 g.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NSCl}$	Gefunden	
		I.	II.
S	16.05	15.8	15.75 pCr.
Cl	17.77	17.3	16.9

Aethylphenylthiocarbaminoxyd, $(\text{CS} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Wird das Chlorid mit etwa dem doppelten Gewicht Alkohol kurze Zeit erwärmt, so scheidet sich der neue Körper beim Erkalten in Form von derben citronengelben Nadeln oder Prismen ab, die sofort rein genug sind, jedoch leicht aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden können. Schmelzpunkt $143\text{--}143.5^\circ$. 100 Theile Alkohol lösen bei 15° 0.7 Theile der Verbindung; sie ist leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in Aether und Ligroin.

Aus 5 g Chlorid wurden etwas mehr als 2 g Oxyd erhalten. Wird das Chlorid mit etwa der theoretischen Menge Alkohol ($\frac{1}{4}$ seines Gewichtes) über den Schmelzpunkt erhitzt, so tritt stürmische Gasentwicklung auf.

Das entweichende Gas besteht aus Aethylchlorid mit wenig Chlorwasserstoff. Der fest gewordene Rückstand, mit Alkohol gewaschen, liefert das reine Carbaminoxyd.

Analyse des Aethylphenylcarbaminoxyds:

I. Angewandt: 0.2008 g. Gefunden: Baryumsulfat 0.2729 g.

II. Angewandt: 0.2489 g. Gefunden: 19.2 cem feuchten Stickstoff bei $b = 725$ mm, $t = 14.5^\circ$.

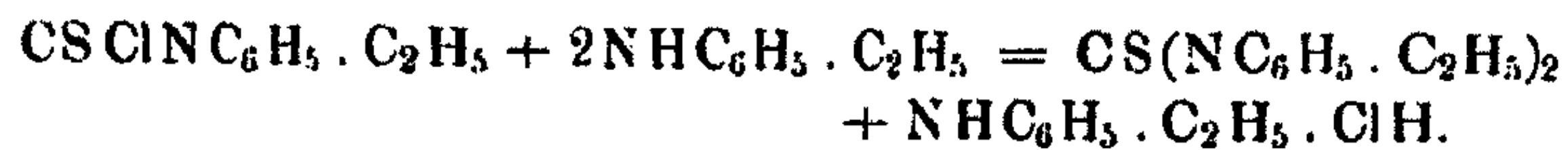
III. Angewandt: 0.2556 g. Gefunden: 20.1 cem feuchten Stickstoff bei $b = 727$ mm, $t = 14^\circ$.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2S_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
S	18.60	18.7	—	— pCt.
N	8.14	—	8.6	8.9 »

Methylphenylthiocarbaminchlorid, $CSCl \cdot NC_6H_5 \cdot CH_3$, scheidet sich aus seinen Lösungen in der Regel als Oel ab. Gut ausgebildete, schwach gelbliche Krystalle werden erhalten, wenn die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Ligroïnlösung durch ein Kältegemisch abgekühlt wird. Schmelzpunkt $34.5 - 35^\circ$.

Methylphenylthiocarbaminoxyd, $(CSNC_6H_5 \cdot CH_3)_2O$. Wird wie die Aethylverbindung gewonnen, doch in noch kleinerer Ausbeute. Schwefelgelbe Krystalle, dem Aethylderivat völlig ähnlich, doch viel leichter in Alkohol löslich. Schmelzpunkt 116.5° .

Mit Aethyl- oder Methylanilin (2 Moleküle) auf dem Wasserbade erwärmt, setzen sich die beschriebenen Thiocarbaminchloride unter plötzlich auftretender starker Wärmeentbindung um, es entstehen tetra-substituirte Thioharnstoffe neben dem Chlorhydrat der angewandten Base; z. B.:



Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn und Alkohol gereinigt stellen diese Verbindungen vollkommen farblose, wohl ausgebildete Krystalle dar; sie sind, zum Unterschied von den mono- und disubstituirten Thioharnstoffen und entsprechend der Abwesenheit von an Stickstoff gebundenem Wasserstoff, in Alkalien vollkommen unlöslich.

Hr. A. Strohl, welcher mich bei dieser Arbeit in dankenswerther Weise unterstützt hat, hat bisher die folgenden Repräsentanten dargestellt:

Diäthylidiphenylthiocarbamid, $CS(NC_6H_5 \cdot C_2H_5)_2$. Krystallisirt aus Ligroïn in weissen Tafeln, aus Alkohol beim Abkühlen in langen, farblosen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten der kalt gesättigten Lösung in Prismen. Schmelzpunkt 75.5° .

Analyse:

Substanz 0.2045 g. Baryumsulfat 0.1684 g. Schwefel gefunden 11.3 pCt. Theorie 11.27 pCt.

Dimethyldiphenylthiocarbamid, $CS(NC_6H_5 \cdot CH_3)_2$, wurde aus Ligroïn in, denen des gewöhnlichen Harnstoffs ähnlichen, gestreiften Prismen erhalten, aus Alkohol in sehr gut ausgebildeten monoklinen Krystallen. Schmelzpunkt 72.5° .

Analyse:

Substanz 0.2212 g. Baryumsulfat 0.2006 g. Schwefel gefunden 12.44 pCt. Theorie 12.5 pCt.

Methyläthyl-diphenylthiocarbamid, $\text{CS} \begin{matrix} \text{N C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C H}_3 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

Krystallisirt aus Ligroin und aus Alkohol in Formen, welche denjenigen völlig ähnlich sind, die aus der vorigen Verbindung beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhalten werden. Schmelzpunkt 49.5° .

Analyse:

Substanz 0.1959 g. Baryumsulfat 0.1706 g. Schwefel gefunden 11.94 pCt. Theorie 11.85 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Neuchâtel. Chemisches Laboratorium der Akademie.

349. Theodor Curtius: Ueber das Diamid (Hydrazin).

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Wenn man Diazoessigäther mit heisser concentrirter Kalilauge behandelt, entsteht das in grossen, gelben Prismen krystallisirende Kalisalz einer neuen Diazofettsäure. Dieses Salz zeichnet sich vor den früher beschriebenen fetten Diazoverbindungen dadurch aus, dass auf Zusatz von Mineralsäuren zu seiner Lösung die frei gewordene Diazosäure sich nicht mehr unter Stickstoffentwicklung zersetzt, sondern in goldgelben, glimmernden Täfelchen unverändert ausgeschieden wird.

Mit einer umfangreichen Untersuchung dieser schönen Körper, welche in naher Beziehung zu den früher von mir als »Pseudodiazoverbindungen« beschrieben¹⁾, aus Diazoessigäther und Ammoniak erhaltenen Substanzen stehn, bin ich mit Hrn. J. Lang im hiesigen Laboratorium zur Zeit noch beschäftigt. Ich möchte an dieser Stelle die Aufmerksamkeit nur auf einen sehr interessanten Vorgang lenken, welcher sich vollzieht, wenn man die erwähnte freie Diazofettsäure mit verdünnter heisser Schwefelsäure behandelt.

Digerirt man nämlich die goldgelbe, wässrige Lösung der Säure kurze Zeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so entfärbt sich dieselbe, ohne dass Stickstoffentwicklung eintritt, vollkommen, und nach dem

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1287: Diazoverbindungen der Fettreihe (München 1886), pag. 102.

Z
N
i
j
a
l
ü
e
s
t
u
l
S

Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein farbloser, prächtig krystallisirender Körper aus.

Diese Substanz ist das Sulfat des lange gesuchten Diamids oder Hydrazins $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$; es kann vermöge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser leicht vollkommen rein gewonnen werden.

Hydrazinsulfat, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$, krystallisirt wasserfrei in glasglänzenden, klinobasischen Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Unlöslich in Alkohol. Erleidet bei 250° noch keine Veränderung. Im Reagensrohr über der Flamme erhitzt schmilzt es unter explosionsartiger Gasentwicklung, wobei die Schwefelsäure zum Theil zu Schwefel reducirt wird.

Ber. für $\text{N}_2\text{H}_4\text{S}_4\text{O}_4\text{H}_2$		Gefunden	
N	21.5	22.1	— pCt.
H	4.6	5.1	— >
S	24.6	24.7	24.9 >

Die Schwefelbestimmungen ergaben auf nassem Wege wie nach Carius dieselben Resultate.

Hydrazinchlorhydrat $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HCl})_2$ wurde aus dem Sulfat durch Umsetzung mittelst Chlorbaryum dargestellt.

Grosse, reguläre Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Alkohol. Schmilzt gegen 200°C unter Gasentwicklung. Schmilzt und verzischt heftig auf dem Platinblech. Zersetzt sich mit Platinchlorid in concentrirter Lösung ohne ein Doppelsalz zu bilden unter lebhafter Gasentwicklung.

Ber. für $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HCl})_2$		Gefunden	
N	26.7	26.9	pCt.
H	5.7	6.2	>
Cl	67.6	67.2	>
	100.0	100.3	pCt.

Das freie Diamid wird durch Erwärmen seiner Salze mit Alkalilösung als vollkommen beständiges Gas ausgetrieben. In kleinen Mengen kann dasselbe nicht durch den Geruch wahrgenommen werden; in concentrirtem Zustande besitzt es aber einen sehr eigenthümlichen, jedoch kaum an Ammoniak erinnernden Geruch, welcher beim Einathmen Nase und Rachen stark angreift. Das Gas ist in Wasser überaus leicht löslich, bläut rothes Lakmuspapier sehr intensiv und erzeugt, wenn es nicht zu sehr durch Luft verdünnt ist, mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel.

0.2 g Hydrazinchlorhydrat wurden mit verdünnter Natronlauge unter Erneuerung des Wassers abgedampft. Länger als eine halbe Stunde destillirten kleine Mengen Hydrazin über. Dieselben konnten

durch Einleiten in Salzsäure resp. Schwefelsäure in Form der oben beschriebenen Salze wiedergewonnen werden. Erst als die Lauge durch Verdampfen des Wassers concentrirt und schliesslich das Aetznatron bis zum Schmelzen erhitzt wurde, destillirte die Hauptmenge der Base mit den Wasserdämpfen über, ohne dass gleichzeitig irgend welche Ammoniakbildung auftrat, ein Beweis für die grosse Beständigkeit des Diamids.

Das Hydrazin ist ein eminent reductionsfähiger Körper. Es entspricht in seinem ganzen chemischen Verhalten den bekannten Eigenschaften der substituirten Hydrazine vollkommen.

Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberflüssigkeit werden in der Kälte sofort reducirt; durch Erwärmen scheidet sich auch das Kupfer als Spiegel ab. Neutrales Kupfersulfat wird ebenfalls sofort unter Bildung eines dichten rothen Niederschlages zersetzt. Aus Aluminiumsalzen wird Thonerde, aus einer Quecksilberchloridlösung ein weisser Niederschlag gefällt. Mit aromatischen Aldehyden und Ketonen werden schwer lösliche, krystallinische Verbindungen erhalten. Die Lösungen der Hydrazinsalze zersetzen sich mit salpetrigsauren Salzen unter heftigem Aufschäumen.

Weitere Mittheilungen über das Diamid und seine Verbindungen hoffe ich recht bald machen zu können, da vorläufige Versuche anzeigen, dass dieser interessante Körper auf verschiedenen Wegen aus Diazoverbindungen hergestellt werden kann.

350. F. Urech: Eine Erörterung betreffend Reaktionsgeschwindigkeitsformeln.

(Eingegangen am 2. Mai.)

In seiner Abhandlung über die Geschwindigkeit der Verseifung¹⁾ hat Hr. L. Th. Reicher hervorgehoben, dass ich in einer Mittheilung²⁾ die Meinung geäußert habe, »dass bei Einwirkung zweier Körper A und B auf einander die Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Ueberschuss von A in anderer Weise beeinflusst werde, als durch einen äquivalenten Ueberschuss von B.« Genau lautet der Passus³⁾ folgendermassen: »Unbestreitbar kann die chemische Masse des einen oder

¹⁾ Liebig's Ann. Chem. Pharm. 238, 276.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 94.

³⁾ l. c. 100 unten.

a
g
z
G
A
b
H
G
z
w
le
be
in
gel
U
sp
be
In
ka
da

re
sch
ery
un
In
de
de

nic
St
in
sol
sch

die

das
wei
du
abl
in
Ver

andern Ingredienzen einen beschleunigenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, die Wirkung ist aber nur ausnahmsweise und zufällig (d. h. durch Compensation) eine so einfache, wie sie in der Gleichung von Guldberg und Waage und späteren Forschern zum Ausdrucke kommt, es ist deshalb auch nur in Ausnahmefällen einerlei betreffend des Effectes, welches der beiden in Wechselwirkung stehenden Ingredientien nach äquivalentem Verhältniss vermehrt wird. Die Gleichheit wurde in der That nur für einen oder wenige Fälle und zwar nicht einmal aus der Geschwindigkeit sondern aus dem Grenzwert der Umsetzung abgeleitet, so für die Essigäthylesterbildung. Ich schrieb dies vor zwei Jahren, gestützt auf meine Versuchsergebnisse, betreffend eine nicht gerade einfache Reaction. Hr. Reicher hat nun in seiner Abhandlung für einfachere Fälle der Saponificationsgeschwindigkeit experimentell gezeigt, dass für reactionsäquivalente Ueberschüsse des einen oder andern Ingredienzen der Einfluss auf die spezifische Geschwindigkeit K gleich gross ist, so dass man in der betreffenden Integralformel für das Symbol, welches das überschüssige Ingredienz bezeichnet, einmal Ester das andere Mal Alkali einführen kann, ohne dass sich, wenn die Ueberschüsse reactionsäquivalent sind, der numerische Werth von K ändert.

Der Effect ist also in der That derselbe, und dennoch wirken reactionsäquivalente Ueberschüsse der beiden Ingredienzen nach verschiedenen Potenzen, wie die Differentialgleichung $-\frac{dt}{dC} = \frac{1}{K_1(C \cdot C_1)^2}$ ergibt, die Hr. Reicher am Schlusse seiner Abhandlung erwähnt, und welcher als Differenzialgleichung¹⁾ (auf solche und nicht allein auf Integralgleichungen bezieht sich meine gefässerte Meinung) die Bedeutung eines wahren Ausdrucks für das Ursachegesetz zukommt. In derselben kann nämlich eine Vertauschung der Ingredienzüberschüsse nicht vorgenommen, d. h. es kann C nicht $\leq C_1$ gesetzt werden ohne Störung der Homogenität der Gleichung, weil das eine Ingrediens C in der ersten, das andere C_1 in der zweiten Potenz wirkend auftritt, so dass selbst reactionsäquivalenter Ueberschuss von C oder C_1 verschiedene Werte für K der Differentialgleichung hervorbringt.

Auch giebt deren Integration nicht die Integralformel, mit welcher die Versuchswerte Reicher's übereinstimmen. Es ist deshalb anders

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit kann ich die Bemerkung nicht unterdrücken, dass ich es für einen Missbrauch halte, dass in der chemischen Kinetik, so weit sie die chemische Reaktionsgeschwindigkeit betrifft, der Differentialquotient durchweg in reziproker Form aufgestellt, d. h. die mathematisch gesprochen abhängige Variable, hier die Zeitdauer in den Nenner und die andere Variable in den Zähler gesetzt wurde. Es erschwert dies im Anfang das Studium und Verständniss dieses Gegenstandes.

zu verfahren. Man kann den Ueberschuss des einen oder anderen Ingredienz über das reactionsäquivalente Verhältniss wie einen beschleunigend wirkenden Zusatz betrachten (in der That kann ja der Ueberschuss auch nicht bleibend chemisch einwirken, so wenig als z. B. Säuren bei der Inversion der Biozen) und daher, wenn er nicht in Folge einer relativen Zunahme inconstant wirkt, unter die Geschwindigkeitsconstanten verweisen, es wird dann aus

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{1}{C \cdot C_1^2} = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{C \cdot (C \cdot a)^2} = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot \frac{1}{C \cdot C^2} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{C^3}.$$

Wird dieser Ausdruck nun als zweiter Differentialquotient angesetzt, so erhält man durch vollständige Integration:

$$\begin{aligned} \iint \frac{d^2 t}{d C^2} &= \frac{1}{K_1} \iint \frac{1}{C^3} = -\frac{1}{K_1} \int \frac{1}{C^2} = \int \frac{d t}{d C} \\ &= \frac{1}{K_1} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{K_1} \left(\frac{C_0 - C}{C_0 C} \right) = t \\ \text{oder } K_1 &= \left(\frac{C_0 - C}{C_0 C} \right) \frac{1}{t}, \end{aligned}$$

es ist dies die Gleichung für reactionsäquivalente Mischungen von Ester und Alkalilösung.¹⁾ Wären aber die Potenzexponenten andere als gerade 1 und 2 (es sind dies, wie Reicher angiebt, die durch 18.5 dividirten molecularen Gefrierpunktserniedrigungen von Essigsäureäthylester und Natron und werden mit i bezeichnet), oder in Summa 3, so würde auch die zum zweiten Differentialquotient gehörige Integralgleichung nicht nur erste Potenzen, sondern echte oder unechte Brüche als Potenzexponenten enthalten.

Tübingen, Anfangs April 1887.

351. E. Holzmann: Ueber Thioderivate des Diäthyl- und Dimethylanilins.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen der HH. Hanemann und Hanhardt im hiesigen Universitätslaboratorium²⁾ wirkt der gewöhnliche Chlorschwefel (Disulfodichlorid) auf das Dimethylanilin leicht ein, unter Bildung eines Dithiodimethylanilins und von salzsaurem Diäthylanilin. Die ungemein heftige Reaction muss durch eine indifferente Flüssigkeit als Verdünnungsmittel und durch gute Kühlung gemildert werden.

¹⁾ Warder, diese Berichte XIV, 1363. — S. Arrhenius, Zeitschrift für phys. Chemie I, 112.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1570.

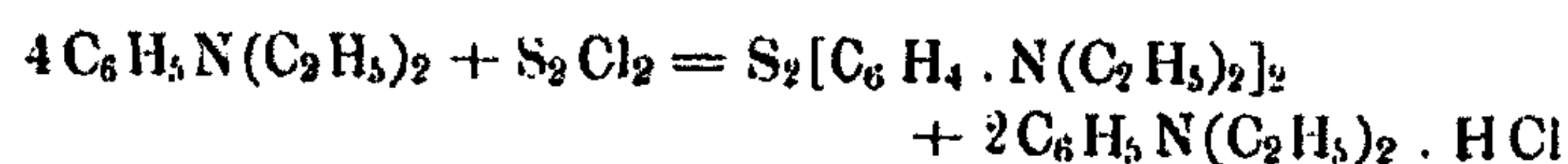
Ich habe, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, die Darstellung des Dithiodiäthylanilins übernommen und untersuche im Anschluss daran die Einwirkung auch des zweifach Chlorschwefels (Sulfodichlorid) auf aromatische Amine, in erster Linie auf das Dimethylanilin.

Mittheilungen von Tassinari¹⁾ über die Umwandlung von Phenolen speciell mittelst des zweifach Chlorschwefels in Thiophenole veranlassen mich, meine Resultate jetzt schon zu veröffentlichen.

Dithiodiäthylanilin.

Diäthylanilin und der einfach Chlorschwefel reagiren kaum weniger heftig als dieser und das Dimethylanilin. Daher sind beide Körper stark zu verdünnen.

Vorversuche ergaben als vortheilhaft, auf ein Molekül des Chlorschwefels nicht im Sinne der Gleichung



vier, sondern nur etwas mehr als zwei Moleküle Diäthylanilin anzuwenden.

Ich vermischte die Diäthylbase und ebenso den Chlorschwefel mit dem circa 9fachen Volumen Petroläther und setzte in solcher Lösung bei guter Kühlung zu 50 g der ersten Verbindung langsam, unter tüchtigem Schütteln, 20 g der zweiten. Immerhin fand nicht unerhebliche Temperaturerhöhung statt.

Beim Zusetzen der Chlorschwefellösung entstand sofort eine gelbliche, voluminöse, theilweise ölige Ausscheidung, welche auch nach dem Erkalten meistens nicht vollständig erstarrte.

Der Niederschlag enthielt ausser einem geschwefelten Körper auch salzsaures Diäthylanilin. Er wurde vom gelb gefärbten Petroläther, in dem unerquickliche Substanzen gelöst waren, mittelst Absaugens befreit, in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen (geringer Rückstand), mit überschüssiger Natronlauge versetzt und dann das Diäthylanilin durch Wasserdampf entfernt.

Zurück blieb eine in der Hitze flüssige, aber nach dem Erkalten erstarrte, gelb gefärbte Substanz. Sie ist durch Digeriren mit etwas kaltem Weingeist von schmierigen, intensiv gelben Theilen befreit, hierauf aus warmem Weingeist umkrystallisirt worden. Die Krystallisation bestand aus kurzen, sternförmig gruppirten, dabei gelben und lebhaft glänzenden Prismen, welche in Weingeist aufgenommen, mit

¹⁾ Chem. Centralblatt 58, 384.

Thierkohle anhaltend gekocht, dann wiederholt umkrystallisirt, so lichter gelb und vom constanten Schmelzpunkt 72° erhalten wurden. Möglicherweise ist der ganz normale Körper angefürt.

Beim Eindampfen der Mutterlauge von der ersten Krystallisation trat neben neuen Krystallen offenbar die gleiche Substanz auch amorph und weniger rein in gelben Flocken auf. Letztere liessen sich aus warmem Weingeist krystallisirt erhalten, aber ihre völlige Reinigung bot trotzdem grosse Schwierigkeiten und sie schmolzen selbst nach mehrfach erneuter Krystallisation noch immer nur wenig gleichmässig, bei 69—72°.

Die Analyse des Präparats vom genauen Schmelzpunkt stimmte, wie erwartet, auf ein Dithiodiäthylanilin $S_2[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	66.66	66.52 pCt.
Wasserstoff	7.78	7.91 »
Stickstoff	7.78	7.15 »
Schwefel	17.78	18.00 »

Der Krystallisationsverhältnisse und des Schmelzpunktes vom Dithiodiäthylanilin ist vorhin gedacht worden. Stark erhitzt, verbreitet dasselbe, wie die entsprechende Methylverbindung, einen penetranten Geruch und verkohlt dann vollständig.

Das Dithiodiäthylanilin löst sich auch in kochendem Wasser fast gar nicht, in warmem Aether nur wenig, leicht in Schwefelkohlenstoff, ferner reichlich in warmem Weingeist, Benzol und Petroläther, aber nur spärlich in den kalten Flüssigkeiten.

Von Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure wird die Dithiobase unschwer aufgenommen. Beim Eindunsten der Lösungen hinterbleiben syrupöse Körper, welche auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrten. Sogar aus der Lösung der Thiobase in wasserfreiem Benzol fällte trockener Chlorwasserstoff kein festes, sondern syrupöses Salz.

Durch überschüssiges Wasser werden die Säureverbindungen der Dithiobase unter Ausscheidung dieser Base zersetzt.

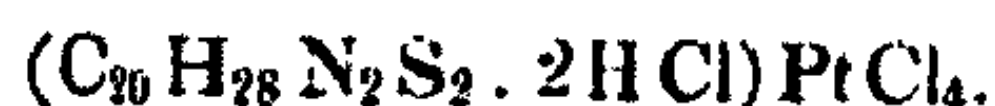
Verhältnissmässig beständig ist das

Platindoppelsalz.

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren weingeistigen Lösung des Dithiodiäthylanilins in gelben Flocken ab, welche mit Aetherweingeist ausgewaschen wurden und sich hierbei

und noch mehr über Schwefelsäure braun färbten, übrigens die so erlangte Nüance beim Erhitzen auf 100° nicht wieder änderten.¹⁾

Das an der Luft getrocknete Präparat entliess bei obiger Temperatur vier Moleküle Wasser und entsprach dann der Plattingehalt des Rückstandes demjenigen nach der Formel:



Berechnet für 4 Moleküle	Gefunden
Wasser 8.56	8.73 pCt.
Berechnet	Gefunden
Platin 25.28	25.29 pCt.

Pikrat.

Wird zu einer Lösung der Thiobase in Benzol und Alkohol ebensolche Pikrinsäurelösung gesetzt, so bildet sich sofort ein gelbes, pulveriges amorphes Pikrat, welches abgewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

Der Pikrinsäuregehalt der Verbindung stimmte auf die Formel:



Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure 38.88	38.91 pCt.

Das Pikrat wird von warmem Alkohol oder Benzol reichlich aufgenommen, scheidet sich aber aus diesen Lösungen beim Erkalten zum grossen Theil und wieder amorph aus.

Die Ausbeute an reinem Dithiodiäthylanilin betrug beim raschen Vermischen des Diäthylanilins mit Chlorschwefel und mangelhafter Kühlung nur wenige Procente, dagegen, wenn normal operirt wurde, gut 40 pCt. vom Gewicht des Diäthylanilins.

Mehr Diäthylanilin, aber namentlich mehr Chlorschwefel anzuwenden, als Eingangs mitgetheilt wurde, erwies sich als nachtheilig.

Zweifelsohne übrigens entstehen neben dem Dithiodiäthylanilin noch andere höher geschwefelte Körper, welche bei dessen Reinigung in den Mutterlaugen bleiben und deren Reindarstellung vermuthlich grosse Schwierigkeiten machen würde.

¹⁾ Ganz ähnliche Beschaffenheit hat das Platindoppelsalz des Dithiodimethylanilins. Der Metallgehalt von zwei verschiedenen, bei 110° getrockneten Präparaten wurde zu 27.67 und 27.54 pCt. befunden, während die Formel $S_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$ 27.26 pCt. Platin erheischt.

Dagegen stimmte der Plattingehalt eines früher dargestellten Präparats (s. l. c.) auf denjenigen eines blossen Additionsproducts von der Formel: $S_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2PtCl_4$.

Mein lufttrockenes Präparat enthielt 8.97 pCt. Wasser, berechnet für 4 Moleküle Wasser 9.16 pCt.

Dioxydiäthylanilin.

Durch Silbernitrat wird das Dithiodiäthylanilin sehr leicht entschwefelt. Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen dieser Körper tritt sofort schwarzes Schwefelsilber auf.

Ich nahm nicht mehr als die theoretisch verlangte Menge Silbersalz, operirte übrigens mit ammoniakhaltiger weingeistiger Lösung, schliesslich unter Erwärmen auf dem Wasserbad. Das dunkelgrüne Filtrat vom Schwefelsilber ist, nach zuvoriger genügender Concentration, mit überschüssigem Wasser versetzt, der erhaltene dunkle, flockige Niederschlag ausgewaschen und dann in verdünnter Salzsäure gelöst worden.

Die nun braunrothe Lösung entfärbte sich beim Digeriren mit überschüssiger Thierkohle auf dem Wasserbade zum grössten Theil, so dass auf Zusatz von Ammoniak zum Filtrat eine flockige, nur noch gelbliche bis gelbgrünliche Fällung entstand. Diese liess sich aus etwas warmem Weingeist in kurzen, gelblichen und dabei schwach aromatisch riechenden Nadeln bis Prismen krystallisirt erhalten. Doch muss man rasch und bei möglichstem Luftausschluss arbeiten, weil sonst sehr leicht Dunkelfärbung und totale Verschmierung des Präparats eintritt. Die Ausbeute an krystallisirter Substanz liess übrigens immer viel zu wünschen übrig.

Analysergebniss:

	Berechnet für $O_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$	Gefunden
Kohlenstoff	73.17	73.16 pCt.
Wasserstoff	8.54	8.33 »

Das Dioxydimethylanilin schmilzt bei 67° und zersetzt sich vollständig beim starken Erhitzen. Es löst sich auch in heissem Wasser nur wenig auf, dagegen leicht in Weingeist und Aether. Durch Säuren geht der Dioxykörper leicht in Lösung, aber krystallisirte Salze waren nicht zu erhalten.

Seiner Bildung aus dem Dithiodiäthylanilin liegt offenbar die folgende Reaction zu Grunde:



Thiodimethylanilin.

Noch heftiger als der gewöhnliche Chlorschwefel wirkt auf das Dimethylanilin der zweifach Chlorschwefel ein.

Ich leitete, behufs Gewinnung dieses Körpers, in abgekühlten einfach Chlorschwefel bis zum Ueberschuss trockenes Chlor und verdrängte den Ueberschuss mit trockenem Kohlendioxyd.

Direct vermischt, liefern zweifach Chlorschwefel und Dimethylanilin eine dunkle, zähflüssige, unerquickliche Masse. Daher sind die

bei der Darstellung des Dithiodiäthylanilins beobachteten Cautelen (Verdünnung mit Petroläther u. s. w.) auch hier einzuhalten.

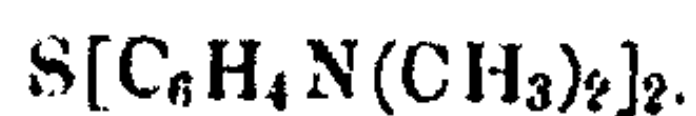
Ich nahm auf 10 g Chlorschwefel 30 g Dimethylanilin (circa 1 und $2\frac{1}{2}$ Molekül).

Bei Zusatz der Lösung des zweifach Chlorschwefels in Petroläther zur gleichartigen Lösung der Base entstand ein voluminöser, zunächst gelbgrüner, später aber intensiv grün werdender Niederschlag. Dieser Niederschlag, in der Hauptsache eine Mischung von Thiobase und salzsaurem Dimethylanilin, färbte sich an der Luft rasch dunkel und verschmierte. Er ist deshalb, sofort nach dem Abfiltriren, mit Salzsäure übergossen worden, in welcher er sich nahezu vollständig löste. Die filtrirte Lösung wurde mit überschüssiger Lauge versetzt und anhaltend gekocht, um alles Dimethylanilin zu entfernen.

Beim Erkalten erstarrte ein reichlich zurückgebliebener, öliger Körper zu einer gelben, festen Masse. Dieser anhaftende, schmierige Theile liessen sich ohne grossen Verlust an anderer Substanz mit etwas warmem Weingeist entfernen und sah dann der Rückstand viel heller aus.

Ich löste denselben in überschüssigem, kochendem Weingeist. Die erkaltende Lösung setzte neben Nadeln auch Flocken ab, aber bei wiederholtem Umkrystallisiren der Mischung aus kochendem Weingeist, unter Zusatz von Thierkohle, wurden zuletzt einheitlich nadlige und nur noch hellgelbe, sternförmig gruppirte Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 123.5° erhalten.

Ihre Analyse stimmte auf ein Monothiodimethylanilin:



	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	70.59	71.12	71.11 pCt.
Wasserstoff	7.35	7.77	7.81 „
Stickstoff	10.30	10.17	10.25 „
Schwefel	11.76	11.30	11.48 „

Die Thiodimethylanilin löst sich gar nicht in Wasser, spärlich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, reichlich in den warmen Flüssigkeiten.

Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Thiobase leicht aufgenommen, aber die Lösungen hinterlassen beim Abdunsten nicht festes, sondern syrupöses Salz.

Dagegen bilden das Chlorplatinat und das Pikrat wenigstens feste Körper.

Platindoppelsalz.

Zur Lösung des Thiodimethylanilins in Salzsäure wurde Platinchlorid gesetzt. Sofort schieden sich gelbe bis bräunliche Flocken ab, welche ich mit Alkohol und Aether abgewaschen habe.

Die lufttrockene Verbindung enthielt zwischen 3 und 4 Molekülen Wasser. Sie entliess es bei 100° und nahm zugleich eine dunklere Färbung an.

Gefunden 28.67 pCt. Platin, berechnet für die Formel

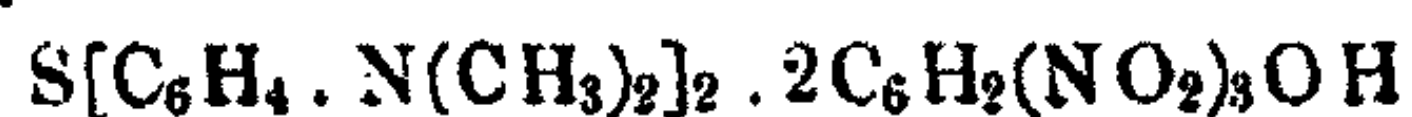


28.54 pCt.

Pikrat.

Dasselbe schied sich aus einer alkoholischen Lösung der Monothio- base mit Pikrinsäure als ein gelbes, anscheinend amorphes Pulver ab. Löslichkeit in Aether und Weingeist fast null. Bei circa 146° schmilzt das Pikrat unter Zersetzung.

Pikrinsäure gefunden (im Ammoniumpikrat) 62.81 pCt., berechnet für die Formel



62.74 pCt.

Die Ausbeute an reinem krystallisirten Monothiodimethylanilin betrug ungefähr 40 pCt. vom Gewicht des angewandten Dimethylanilins.

Noch sei erwähnt, dass das Thiodimethylanilin und Silbernitrat in warmer, ammoniakhaltiger, weingeistiger Lösung sofort Schwefel- silber abscheiden und die der Thiobase entsprechende, gut charakterisirte Monoxyverbindung entsteht.

Ueber diesen Körper sowie ein Monothio- und Monoxydiäthyl- anilin hoffe ich später berichten zu können. Ueberdies sollen auch secundäre und primäre aromatische Basen auf ihr Verhalten zu zwei- fach Chlorschwefel untersucht werden.

Zusammenfassung.

Diäthylanilin und einfach Chlorschwefel wirken auch in verdünnter petrolätherischer Lösung sofort auf einander ein, unter Bildung eines Dithiodiäthylanilins $S_2[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$.

Dieser Körper krystallisirt in kurzen, gelblichen, central gestellten Prismen vom Schmelzpunkt 72°. Er löst sich nur spärlich in Aether, reichlich in warmem Alkohol und Benzol, leicht in Mineralsäuren. Seine Salze liessen sich nicht krystallisiren. Durch überschüssiges Wasser werden sie rasch zersetzt.

Das Pikrat, $S_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2C_6H_2(NO_2)_3OH$, und Platin- doppelsalz, $S_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$, bilden wenig lösliche, gelbe, pulverige, amorphe Verbindungen.

Durch Silbernitrat in ammoniakhaltiger, alkoholischer Lösung wird das Dithiodiäthylanilin leicht entschwefelt bezw. in das Dioxy- diäthylanilin $O_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$ übergeführt.

oxy
bis
zu

anil
dim

gru
We
abe

S(C
sch

Silt
kry

Aet
wie
des
suc
her

frie
lich
suc
ver
lan
wei

For

Der im feuchten Zustande an der Luft nur wenig beständige Dioxykörper bildet kurze, gelbliche, schwach ätherisch riechende Nadeln bis Prismen. Säuren lösen ihn leicht, doch scheinen seine Salze nicht zu krystallisiren.

Ganz so wie der einfach Chlorschwefel reagirt mit dem Dimethylanilin auch der zweifach Chlorschwefel, also entsteht ein Monothiodimethylanilin $S[C_6H_4N(CH_3)_2]$.

Die Monothioverbindung krystallisirt in hellgelblichen, sternförmig gruppirten Nadeln. Schmelzpunkt 123.5° . Sie löst sich in warmem Weingeist, Aether und Benzol reichlich. Mit Säuren vereinigt sie sich, aber krystallisirte Salze waren nicht zu erhalten.

Das Chlorplatinat, $S[C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$, und Pikrat, $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, haben ganz ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen des Dithiodiäthylanilins.

Merkwürdiger Weise wird auch das Monothiodimethylanilin durch Silbernitrat un schwer entschweifelt und es geht hierbei in eine gut krystallisirende, aber noch nicht einlässlich untersuchte Monoxybase über.

Universität Zürich. Laboratorium des Prof. V. Merz.

352. A. Ladenburg: Ueber das Styrol der Pyridinreihe.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Bekanntlich bildet sich Styrol beim Durchleiten von Benzol und Aethylen durch glühende Röhren (Berthelot), und da meine nun wieder aufgenommenen Untersuchungen über Tropin die Kenntniss des Vinylpyridins wünschenswerth erscheinen liessen, so habe ich versucht, diese Verbindung in ähnlicher Weise aus Aethylen und Pyridin herzustellen.

Dies ist auch möglich, obgleich die Ausbente eine wenig zufriedenstellende ist. Neben unverändertem Pyridin werden beträchtliche Mengen hochsiedender Körper erhalten, mit deren Untersuchung ich mich nicht näher beschäftigt habe und es bilden sich nur verhältnissmässig kleine Mengen von Vinylpyridin, das erst durch langwierige Fraktionirungen in annähernd reinem Zustand gewonnen werden kann¹⁾.

¹⁾ Ich bin jetzt beschäftigt, grössere Mengen dieser Base aus Picolin und Formaldehyd darzustellen.

Das α -Vinylpyridin ist eine farblose, süßlich riechende Flüssigkeit, die etwa bei 160° siedet. Die Analyse zeigte, dass die Base nicht ganz rein war, auch reichte die davon erhaltene Menge zu einer vollständigen Reinigung nicht hin. Ich habe daher versucht, ihre chemische Natur durch Oxydation und Reduction festzustellen, und ich meine dies auch erreicht zu haben.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht fast nur Picolinsäure, wie aus den Eigenschaften des Kupfersalzes geschlossen werden konnte. Es bildet sich allerdings neben picolinsaurem Kupfer, das ja an seinen charakteristischen Eigenschaften ohne weiteres erkannt werden kann, ein amorphes, in heissem Wasser unlösliches grünliches Kupfersalz, doch war dessen Menge so gering, dass ich es unentschieden lasse, ob es wirklich, wie ich vermüthe, isonicotinsaures Kupfer war.

Die Reduction geschah nach der von mir angefundnen Methode mittelst Natrium und Alkohol. Da das Rohproduct ziemlich dunkel gefärbt war, so ward es zur Reinigung in Nitrosamin verwandelt und dieses wieder durch Salzsäure zerlegt. Die daraus abgeschiedene Base ist in Wasser schwer löslich und hat den Geruch der Piperidinbasen. Die Hauptmenge siedet bei 140—145°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Aethylpiperidins:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N$
C	74.20	74.33 pCt.
H	13.22	13.27 "

Danach ist also die Base identisch mit α -Aethylpiperidin, dessen Siedepunkt früher zu 142—145° angegeben wurde.

Um den Nachweis der Identität noch bestimmter zu führen, ward die Base in Platinsalz verwandelt, dessen Schmelz- resp. Zersetzungspunkt wie früher zu 178° gefunden wurde, auch die Platinbestimmung gab mit der Formel $(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$ übereinstimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Pt	30.59	30.59 pCt.

Danach kann kein Zweifel sein, dass das Hauptproduct der Einwirkung von Aethylen auf Pyridin bei höherer Temperatur α -Vinylpyridin ist. Ich bin jetzt gemeinschaftlich mit stud. Hinrichsen damit beschäftigt, die Einwirkung des Aethylens auf Chinolin zu studiren. Man darf erwarten, hier eine dem Acenaphten entsprechende Verbindung entstehen zu sehen.

353. A. Ladenburg: Ueber die Piperideinreihe.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Ich verstehe unter Piperideinverbindungen Körper, welche 2 Atome Wasserstoff weniger enthalten als das Piperidin und seine Homologen, dieselben können daher auch als Tetrahydropyridine angesehen werden.

Die erste hierhergehörige Substanz, das Dimethylpiperidein, wurde von mir vor einigen Jahren aus Dimethylpiperidin durch Behandlung mit Jod und Silberoxyd gewonnen.¹⁾ Eine zweite Base dieser Reihe wurde später von Hofmann aus dem Coniin dargestellt, indem dieses mit Brom und Natron behandelt wurde, wobei das γ -Conicein entsteht.²⁾

Die Körper dieser Reihe haben für mich ein besonderes Interesse dadurch gewonnen, dass ich der Meinung bin, es gehörten einige Abkömmlinge des Tropins hierher, und desshalb erschien es mir wichtig, die ersten Glieder dieser Reihe darzustellen und zu charakterisiren.

Zu ihrer Gewinnung benutzte ich das von Hofmann eingeschlagene Verfahren, das ich nur in einigen Punkten modificirte.

1. α -Pipecolein oder α -Methylpiperidein. Zu seiner Darstellung wurde aus α -Picolin durch Reduction gewonnenes α -Pipicolinchlorhydrat in 5—10 procentiger wässriger Lösung mit einem Ueberschuss (1.2 Molekül auf je 1 Molekül Chlorhydrat) von Brom versetzt, dann eine dem Brom entsprechende Menge von Natron in 5 procentiger Lösung allmählich zugegeben, und nun unter häufigem Umschütteln solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Die so erhaltene sauer reagirende Lösung wurde mit Natron übersättigt und destillirt. Das alkalische Destillat ward mit Salzsäure neutralisirt und durch Eindampfen stark concentrirt. Die braun gewordene Lösung ward durch Ferrocyankalium unter Vermeidung eines Ueberschusses gefällt, das abgeschiedene krystallinische Salz abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und daraus durch Destillation mit Kali die Base abgeschieden.

Aus den Mutterlauge des Ferrocyanats ward die ursprüngliche Base wiedergewonnen, in Chlorhydrat verwandelt und dieses wieder mit Brom und Natron und weiter wie oben behandelt.

Die aus dem schwer löslichen Ferrocyanat abgeschiedene Base ward nach dem Trocknen durch Fraktionirung vollständig gereinigt. Sie gab bei der Analyse nahezu die von der Theorie geforderten Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1347.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 111.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}N$
C	73.92	74.22 pCt.
H	11.72	11.34 >
N	14.7	14.44 >
	100.35	100.00 pCt.

Das α -Pipecolein ist eine von 125—127° siedende flüssige Base von starkem unangenehmen Geruch, deren spec. Gewicht bei 0° zu 0.8801 gefunden wurde. Von den Salzen sind ausser dem Ferrocyanat, das Pikrat, das Quecksilber- und das Golddoppelsalz schwer löslich. Auch Zinnchlorid giebt in sehr concentrirten Lösungen des Chlorhydrats einen krystallinischen Niederschlag.

Dass die Base secundär ist, wurde durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid nachzuweisen versucht. Es entsteht so eine bei etwa 230° siedende Acetylverbindung, die aber nicht rein erhalten wurde.

2. α -Aethylpiperidein $C_7H_{13}N$. Diese Base wurde in ähnlicher Weise aus α -Aethylpiperidin gewonnen, wie die eben beschriebene methylyrte Base aus α -Pipecolin. Da aber keine Salze gefunden wurden, die sich zur Trennung von unverändertem Aethylpiperidin eigneten, so wurde sie durch fractionirte Destillation gereinigt.

Das α -Aethylpiperidein ist eine nach Coniin und γ -Conicein riechende bei 149—151° siedende Flüssigkeit, die in Wasser vollständig löslich ist und deren Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{13}N$
C	75.32	75.68 pCt.
H	12.09	11.71 >

Durch Sublimatlösung entsteht in der Lösung des Chlorhydrats ein schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, das Goldsalz fällt ölig, erstarrt aber rasch krystallinisch, das Jodeadmiumsals ist ölig, das Platindoppelsalz ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt in schönen gelbrothen Nadeln, die bei 179—181° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse desselben ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{13}NHCl)_2PtCl_4$
C	26.61	26.63 pCt.
H	4.59	4.44 >
Pt	30.79	30.81 >

3. α -Isopropylpiperidein $C_8H_{15}N$ entsteht wie die vorigen aus Isopropylpiperidin durch Brom und Natron. Die Rohbase wurde in Chlorhydrat verwandelt und dieses in concentrirter Lösung durch eine concentrirte Lösung von Zinnchlorid gefällt, wobei jeder Ueberschuss zu vermeiden ist. Das abgeschiedene Zinndoppelsalz wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Aus den Mutterlaugen

wird die Base regenerirt und nach der Umwandlung in Chlorhydrat wieder der Einwirkung von Brom und Natron unterworfen u. s. w.

Aus dem Zinndoppelsalz wird die Base abgeschieden, die vollständig bei 163—165° siedet. Die bei 163.5° siedende Fraction gab bei der Analyse auf die Formel $C_8H_{15}N$ stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}N$
H	12.42	12.00 pCt.
C	76.43	76.80 „

Die Base ist eine sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 0° zu 0.8956 gefunden wurde. Das Platinsalz bildet grosse, gut ausgebildete Tafeln, die bei 189° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Analyse lieferte es gut stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$
C	28.97	29.13 pCt.
H	4.98	4.85 „
Pt	29.42	29.50 „

Das aus dem Platindoppelsalz wieder abgeschiedene Chlorhydrat gab beim Erwärmen mit salpetrigsaurem Natron ein öliges Nitrosamin. Das α -Isopropylpiperidein ist also auch ein secundäres Amin.

354. A. Ladenburg: Die Constitution des Tropins.

(Eingegangen am 25. Mai.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

Die Frage nach der chemischen Natur des Tropins, des basisch-alkoholischen Bestandtheils im Atropin, beschäftigt mich seit einer Reihe von Jahren, und ich habe darüber eine Anzahl Mittheilungen veröffentlicht, die ich schliesslich in der Ansicht abschloss, die Frage sei soweit geklärt, dass nun eine Synthese mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden könne.

Seit jener Zeit war ich bemüht, synthetische Methoden auszuarbeiten, die mir zur Erreichung dieses Ziels förderlich schienen. Nun, nachdem mir auch dies bis zu einem gewissen Grad geglückt war, habe ich doch wieder eingesehen, dass, ehe ich sie in dem mich interessirenden Fall verwerthen könne, noch einige Punkte hinsichtlich der Struktur des Tropins einer weiteren Klärung bedürften.

Aus meinen früheren Versuchen habe ich schliessen können, dass das Tropin als tetrahydirtes Pyridin aufzufassen ist, in dem ein an

Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch C_2H_4OH und ein an Stickstoff gebundener Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, so dass der Körper die Formel:



erhielt. Unbestimmt blieb die Stellung des C_2H_4OH und der chemische Ort der Lücke oder der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome.

Die Lösung der ersten Frage ist mir jetzt gelungen.

Versuche nach dieser Richtung habe ich schon vor längerer Zeit aber stets erfolglos gemacht. Mir schien dazu vor allem wichtig, das Tropin oder ein Derivat desselben zu entmethylieren, aber dies wollte mir durchaus nicht gelingen, obgleich ich dazu alle bekannten Methoden in Anwendung brachte.

Als aber Hofmann¹⁾ vor einigen Jahren die Beobachtung mittheilte, dass das Tropidin durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in eine methylärmere Base übergehe, die er mit Rücksicht auf meine Untersuchungen nicht weiter verfolgte, nahm ich sofort gemeinschaftlich mit stud. Liebrecht diese Versuche auf und wiederholte namentlich jenen Versuch unter den verschiedensten Bedingungen. Das Resultat dieser Untersuchungen war, dass entweder Hofmann's Beobachtung auf einem Irrthum beruht oder dass jene Zersetzung des Tropidins nur unter so eigenthümlichen Bedingungen vor sich geht, dass wir an der Auffindung derselben scheiterten.

Während dieser zahllosen negativen Versuche kam ich zur Ueberzeugung, dass bessere Resultate erhalten werden würden, wenn man statt vom Tropidin von einem wasserstoffreicheren Körper ausginge. Ein solche Verbindung habe ich schon vor einigen Jahren beschrieben: es ist das durch Reduction des Tropinjodürs entstehende Hydrotropidin $C_8H_{15}N$ ²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 590.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1408. Ich habe von damals noch die Messung des Hydrotropidinplatinosalzes nachzutragen, welche inzwischen von Hrn. D. Liweh ausgeführt wurde, wofür ich ihm hier noch bestens danke.

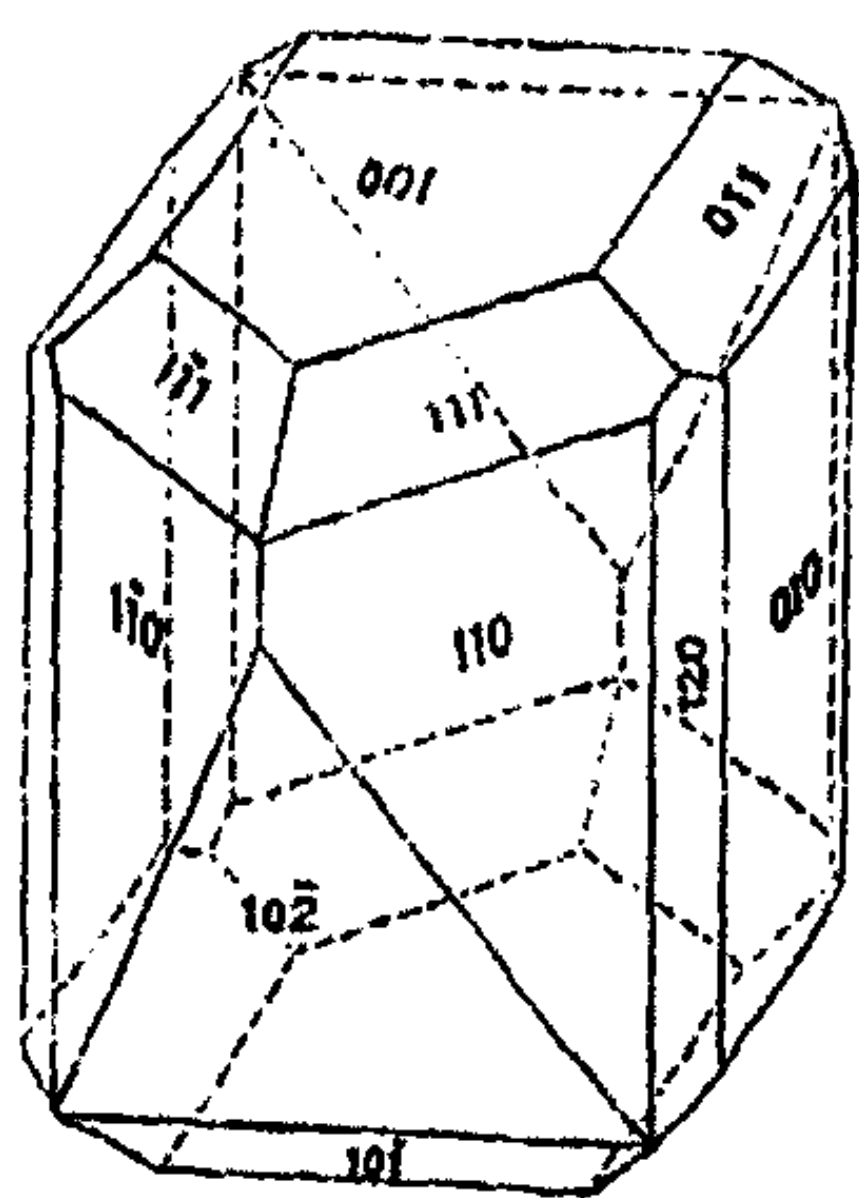
Die Krystalle sind monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.96365 : 1 : 0.92394$$

$$\beta = 111^{\circ}4'$$

Beobachtete Formen: $\alpha P (110)$, $\alpha P 2 (120)$, $\alpha P 0 (010)$, $0 P (001)$, $+ P x (10\bar{1})$, $2 P x (10\bar{2})$, $P x (011)$ und $- P (111)$.

Die Krystalle besitzen durch Vorwalten der Flächen in der Prismenzone sehr häufig einen prismatischen Habitus, nur selten sind sie tafelförmig ausgebildet durch Vorwalten der Basis.



Winkeltabelle.

	Gemessen	Berechnet
110 : 120	= 18° 56'	19° 0'
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	= 83° 20'	*)
110 : 111	= 31° 35'	31° 36'
001 : $10\bar{1}$	= 53° 58'	54° 13'
001 : $10\bar{2}$	= 80° 30'	80° 28'
001 : 110	= 74° 25'	*)
001 : 011	= 40° 46'	*)
001 : 111	= 42° 50'	42° 49'
111 : $\bar{1}\bar{1}1$	= 55° 56'	55° 58'

Dieses kann nach den früher angegebenen Methoden verhältnissmässig leicht dargestellt werden. Sein scharf getrocknetes Chlorhydrat, im Salzsäurestrom der Destillation unterworfen, spaltet reichlich Chlor-methyl ab und geht in eine neue Base, $C_7H_{13}N$, über, die ich Norhydrotropidin nenne.

Um diese zu reinigen und namentlich zur Trennung von unverändertem Hydrotropidin und von meist in kleinen Mengen vorhandenem Tropidin, wurde sie in Nitrosamin verwandelt. Zu diesem Zwecke ward das dunkel gefärbte Product der Destillation im Salzsäurestrom mit Kali destillirt, das Destillat mit Salzsäure angesäuert, von kleinen Mengen zurückbleibenden Kohlenwasserstoffs durch Schütteln mit Aether befreit und nach Concentration der Lösung mit Natriumnitrit erwärmt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich alsbald als Oel ab, das Erwärmen wird aber fortgesetzt bis die wässrige Flüssigkeit klar geworden. Nach dem Erkalten erstarrt meist das Ganze zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden durch wiederholtes Schütteln mit nicht zu wenig Aether entzogen und aus der ätherischen Lösung nach dem Trocknen der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt eine krystallisirte schwach gelb gefärbte Verbindung, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 116—117° schmilzt und deren Analyse genau auf die Formel $C_7H_{12}NO$ stimmende Zahlen ergab.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	60.05	—	60.00 pCt.
H	9.03	—	8.6 »
N	19.80	19.70	20.0 »

Diese Verbindung krystallisirt aus Aether in schönen, grossen, würfelförmigen Krystallen. Sie löst sich sehr leicht in Benzol, weniger leicht in Aether, ist auch in heissem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten. Sehr leicht löst sie sich in concentrirter Salzsäure. Beim Erwärmen dieser Lösung im Salzsäure-

strome wird das Nitrosonorhydrotropidin zerlegt und auf diese Weise in Norhydrotropidinchlorhydrat umgewandelt. Aus diesem wird durch Destillation mit Kali die Base gewonnen, die aus ihrer wässrigen Lösung durch Kali abgeschieden und dann durch Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird durch Kali getrocknet und dann der Aether vorsichtig abdestillirt. Das Norhydrotropidin hinterbleibt als eine weisse krystallinische Masse, welche die reine Base darstellt, wie folgende Analysen beweisen¹⁾:

	I.	Gefunden		Ber. für $C_7H_{13}N$
		II.	III.	
C	75.82	75.90	75.51	75.68 pCt.
H	11.98	12.14	11.91	11.71 »
N	12.50	—	—	12.61 »
	<u>100.30</u>			<u>100.00 pCt.</u>

Das Norhydrotropidin bildet eine durchsichtige, farblose krystallinische Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und einen an Tropidin und Aethylpiperidin (s. vorgehende Mittheilung) erinnernden Geruch besitzt. Der Siedepunkt ist in Folge des raschen Erstarrens der Dämpfe schwer zu bestimmen, er liegt etwa bei 161°. Auch die Schmelzpunktbestimmung macht Schwierigkeiten, da die Base durch Aufnahme von Kohlensäure in eine undurchsichtige, höher schmelzende Masse übergeht. Sie wurde deshalb im Capillarrohr längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt, dann das Röhrchen rasch zugeschmolzen und nach dem Erstarren der Schmelzpunkt bestimmt. Er lag dann bei etwa 60°, während er sonst viel höher, bei 90° gefunden wird.

Das Chlorhydrat der Base erstarrt schon beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbad zu einer weissen krystallinischen Masse. Es ist luftbeständig oder wenigstens nur wenig hygroskopisch, löst sich aber sehr leicht in Wasser und Alkohol. Bei 281° schmilzt es unter Zersetzung.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus der concentrirten Lösung in goldgelben glänzenden messbaren Prismen, die sich bis 225° ohne Veränderung erhitzen lassen, dann aber verkohlen ohne zu schmelzen. Die Analyse bewies die Reinheit der Verbindung:

¹⁾ Wenn man das Rohproduct direct auf Base verarbeitet, ohne vorher durch die Nitrosoverbindung gereinigt zu haben, so erhält man eine flüssige Base, die offenbar noch durch Hydrotropidin verunreinigt ist, aber einen constanten Siedepunkt besitzt und auch bei der Analyse mit der Formel $C_7H_{13}N$ übereinstimmende Zahlen giebt. Erst die Analyse des Platinsalzes ergiebt die Unreinheit der Substanz.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{13}NHCl)_2PtCl_4$
C	26.61	26.63 pCt.
H	4.54	4.44 >
Pt	30.65	30.81 >

Von weiteren Reactionen des Norhydrotropidins seien hier folgende angegeben: In der ziemlich concentrirten wässrigen Lösung des Chlorhydrats erzeugt Goldchlorid sofort einen gelben krystallinischen Niederschlag; Pikrinsäure bildet einen aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag, der im Ueberschuss des Chlorhydrats löslich ist; Quecksilberchlorid bildet ein aus sternförmig gruppirten Nadeln bestehendes Doppelsalz, während Ferrocyankalium keine schwer lösliche Verbindung erzeugt.

Das Norhydrotropidin hat mit dem in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen α -Aethylpiperidein dieselbe Zusammensetzung, ist aber jedenfalls damit nicht identisch.

Es wurde nun versucht, aus dem Norhydrotropidin durch Wasserstoffaddition eine Base der Piperidinreihe zu gewinnen, allein diese Versuche gaben nur negative Resultate. Sowohl beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor, als auch durch Behandlung mit Natrium und Alkohol oder Zinn und Salzsäure ward die Base nicht verändert. Es wurde deshalb versucht durch Wasserstoffabspaltung in die Pyridinreihe zu gelangen, indem nach Hofmann's Vorgang¹⁾ das Chlorhydrat der Base mit Zinkstaub der trocknen Destillation unterworfen ward. Dabei entsteht auch eine reichliche Wasserstoffentwicklung und es destillirt ein gelbes schwach grün fluoreszierendes Oel. Um grössere Mengen davon zu gewinnen, ward das scharf (bei 110°) getrocknete Norhydrotropidinchlorhydrat mit etwa der 5fachen Menge Zinkstaub innig gemengt, rasch in eine Verbrennungsröhre gefüllt, eine Schicht Zinkstaub vorgelegt und trocken destillirt. Das Oel enthält 3 verschiedene Körper: einen Kohlenwasserstoff, der nur in kleinen Mengen entsteht, unverändertes Norhydrotropidin und eine Pyridinbase. Zur Reinigung der letzteren wurden 2 verschiedene Wege eingeschlagen. Nach 1) wurde das Oel in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, der zurückbleibende Kohlenwasserstoff durch Schütteln mit Aether entzogen und die zurückbleibende saure Lösung nach Entfernung des gelösten Aethers mit salpetrigsaurem Natron in Nitrosamin verwandelt. Dieses wurde dann aus der starksauren Lösung durch Aether entzogen, der in der wässrigen Lösung bleibende Aether durch gelindes Erwärmen verdunstet und das zurückbleibende Chlorhydrat durch Destillation mit Kali zerlegt, wodurch die Pyridinbase abdestillirt. Oder 2) es wurde das Oel mit viel Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure gerade

¹⁾ Diese Berichte XVII, 825.

neutralisirt, so dass sie rothes Lakmus noch bläut, aber blaues deutlich röthet und dann der Destillation unterworfen.¹⁾ Dabei geht neben dem Kohlenwasserstoff die Pyridinbase über. Zur Entfernung des ersteren ward die starksaure Lösung mit Aether ausgeschüttelt und nach Entfernung des Aethers die Base durch Destillation mit Kali gewonnen.

Anfangs, wo mir nur sehr kleine Mengen der Pyridinbase zur Disposition standen, dachte ich diese durch ihre Salze zu charakterisiren. Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich und bildet gut ausgebildete Krystalle von octaëdrischen Typus. Es schmilzt unter Aufschäumen bei 163—165°. Die Analyse ergab Zahlen, die auf ein Lutidinplatinsalz stimmen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$
C	26.55	27.00 pCt.
H	3.34	3.21 "

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in stark glänzenden gelben Blättern, die bei 121° ohne Zersetzung schmelzen.

Diese Eigenschaften liessen eine Identität dieser Base mit dem von mir früher synthetisch gewonnenen α -Aethylpyridin wahrscheinlich erscheinen.²⁾ Wie ich damals angab, hatte ich das α -Aethylpyridin nicht ganz rein in Händen, sondern gemengt mit einigen Procenten des aus Pyridin und Jodäthyl gleichzeitig entstehenden γ -Aethylpyridins. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes war zu etwa 120° angegeben worden, der des Platindoppelsalzes zu 168—170°. Die von jener Zeit stammenden Präparate habe ich nun durch Krystallisation weiter zu reinigen versucht. Dies gelingt auch leicht bei dem Goldsalz. Schon nach einmaliger Krystallisation erhielt ich ein durchaus homogen aussehendes, dem obigen Goldsalz durchaus ähnliches Salz von dem Schmelzpunkt 120—121°. Anders bei dem Platinsalz. Dies erhöhte nach der Krystallisation seinen Schmelzpunkt bis auf 173° und darüber, auch krystallisirte es in unbestimmten blättrigen Krystallen, die von den oben beschriebenen ganz verschieden waren. Es wurde in ein Goldsalz übergeführt, wobei es sich als aus 2 Körpern bestehend herausstellte. Ich erhielt Blätter und lange Prismen, welche letztere offenbar dem γ -Aethylpyridin zugehören. Desshalb wurde nun aus dem oben erwähnten homogen aussehenden α -Aethylpyridingoldsalz vom Schmelzpunkt 120—121° das entsprechende Platinsalz hergestellt. Dieses krystallisirte wie das Platinsalz der durch Zinkstaub gewon-

¹⁾ Man darf hierbei keine Thierkohle zusetzen, weil sonst die Base theilweise zurückgehalten wird.

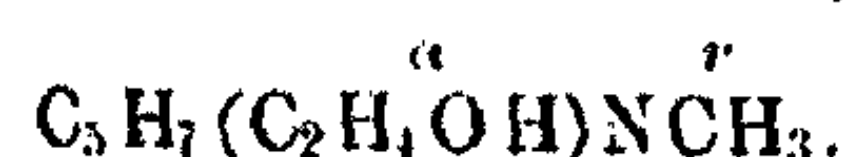
²⁾ Diese Berichte XVI, 2059 und XVIII, 2961.

nenen Base und zeigte auch einen damit übereinstimmenden Schmelzpunkt von 164°.

Somit war die Identität der Base aus Tropin mit α -Aethylpyridin fast sicher gestellt, doch konnten immer noch Zweifel bleiben, so lange die Basen nicht selbst verglichen waren. Bei der Wichtigkeit aber dieser Frage für die Constitution des Tropins habe ich geglaubt Zeit und Mühe nicht scheuen zu sollen, um jeden Zweifel zu beseitigen. Deshalb wurden grössere Mengen von Norhydrotropidinchlorhydrat mit Zinkstaub destillirt und die entstehende Pyridinbase isolirt. Der Siedepunkt lag bei 148.5° (corr.) bei 752 mm Druck, das specifische Gewicht wurde bei 0° zu 0.9498 gefunden.

Synthetisches α -Aethylpyridin vom Siedepunkt 148 — 152° wurde zur Reinigung in Goldsalz verwandelt und dieses mehrfach umkrySTALLISIRT und daraus dann wieder die Base isolirt. Diese siedete unter 752 mm Druck bei 148.5° (corr.) und hatte das specifische Gewicht 0.9495 bei 0°. Danach sind die früheren Angaben zu rectificiren.

Somit ist die Identität der aus Tropin dargestellten Pyridinbase mit α -Aethylpyridin vollständig erwiesen und es ist dadurch auch das Tropin als ein α -Oxäthylentetrahydro-*r*-Methylpyridin erkannt:



Es bleibt mir hier noch die von E. Fischer zuerst ¹⁾ betonte Möglichkeit zu besprechen, wonach die Hydroxylgruppe des Tropins ein Wasserstoffatom des Pyridinkerns vertrete. Man käme dann zur Formel:



für das Tropin, welche allerdings der Analogie mit dem Triacetonalkamin weit mehr Rechnung trägt, als die oben befürwortete Formel. Dagegen tritt hier viel weniger als in der letzteren die Analogie mit dem Neurin zu Tage, welche doch in der Bildung des Tropinjodürs eine thatsächliche Stütze findet. Ferner ist zu bedenken, dass Aethylgruppen in natürlich vorkommenden Verbindungen nur höchst selten angetroffen wurden und dass die Analogie mit dem Triacetonalkamin auch bei der letzteren Formel nicht durchgeführt werden kann, denn bei der Wasserabspaltung aus dem Alkamin, d. h. bei der Bildung des Triacetonins tritt mit der Hydroxylgruppe ein Wasserstoffatom des Kerns aus, während bei dem Tropin ein Wasserstoffatom der C_2H_5 -Gruppe entzogen werden müsste, damit dem Tropidin die durch die Zerlegung durch Brom angezeigte Formel:



gegeben werden könnte. Eine Formel $C_5H_5(C_2H_4)OHNCH_3$ für das Tropin anzunehmen ist aber deshalb nicht möglich, weil dann die in

¹⁾ Diese Ber. XVI, 1604 und Privatmittheilung.

dieser Mittheilung besprochene Bildung von Aethylpyridin kaum zu erklären wäre. Deshalb halte ich die früher und auch hier in erster Linie gebrauchte Formel für den wahrscheinlichsten Ausdruck der Constitution des Tropins.

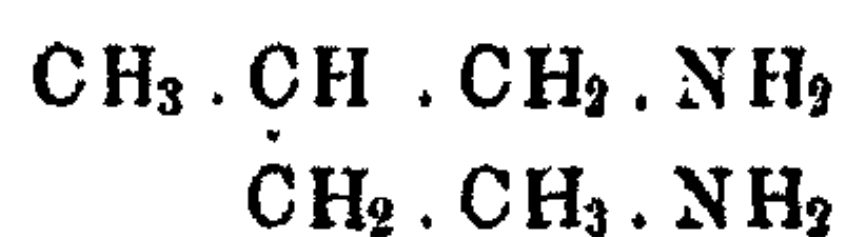
Bei den Versuchen, die hier und den 2 vorstehenden Mittheilungen beschrieben wurden, wurde ich durch meinen Assistenten stud. Elbel unterstützt, dem ich dafür meinen besten Dank ausspreche.

355. H. Oldach: Ueber das β -Methyltetramethylendiamin und das β -Methylpyrrolidin.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Aus dem Nitril der Brenzweinsäure habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg durch Reduction mittelst Natrium und Alkohol die Base $C_5H_{14}N_2$



dargestellt. Durch Ammoniak-Entziehung entsteht aus derselben das β -Methylpyrrolidin und gelang es, dieses zu gewinnen, durch rasches Erhitzen des Chlorhydrats in Glaskugeln, wobei dasselbe ziemlich glatt in Salmiak und das Chlorhydrat des β -Methylpyrrolidins zerfällt.

Darstellung des β -Methyltetramethylendiamins.

6 g Brenzweinsäurenitril, das auf bekannte Weise durch Erhitzen von Propylenbromid mit Cyankalium dargestellt war, wurden mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, und 30 g Natrium rasch eingetragen. Die Reaction erfolgt unter lebhaftem Sieden der Flüssigkeit, die sich oft gegen Ende der Operation dunkelroth färbt. Nachdem das gebildete Natriumalkoholat durch Wasserzusatz zerlegt war, wurde der Alkohol abdestillirt, wobei eine reichliche Menge gebildeten Ammoniaks mit übergeht. Die Entfernung des letzteren wird hierdurch behufs Reingewinnung der Base in genügender Weise erreicht.

Aus der rückständigen Flüssigkeit ward die Base mit überhitzten Wasserdämpfen abgetrieben, das Destillat mit Salzsäure möglichst genau neutralisirt und eingedampft. Das so erhaltene rohe Chlorhydrat, welches sehr dunkel gefärbt und äusserst zerfliesslich ist, lässt

sich durch Umkrystallisiren nicht reinigen; ebensowenig gelang es, ein reines Platinsalz daraus zu erhalten. Ich habe daher das rohe Salz mit concentrirter Natronlauge zerlegt und die zur vollständigen Abscheidung erforderliche Menge festen Kalihydrats hinzugefügt, alsdann die dunkel gefärbte rohe Base abgehoben, mit Kali getrocknet und destillirt, wobei sie farblos übergeht. Bei der nach nochmaligem Stehenlassen über Kalistangen erfolgten fractionirten Destillation gelang es leicht, die Hauptmenge in einer Fraction zu erhalten, welche constant zwischen 172° und 173° sott und gemäss der Analyse die reine Base ist.

	Gefunden			Ber. für $C_5H_{14}N_2$
	I.	II.	III.	
C	59.12	58.76	—	58.75 pCt.
H	13.81	13.69	—	13.74 „
N	—	—	27.79	27.51 „

Aus 30 g Cyanür wurden etwa 7 g reines Diamin erhalten.

Diese Ausbeute ist ziemlich unbefriedigend im Gegensatz zu der fast quantitativ erfolgenden Umwandlung in Monaminbase, der das Cyanäthyl, und wohl auch andre Monocyanüre, bei Anwendung desselben Reductionsverfahrens, unterliegen. Ich habe 5 g Propionitril mit der anderthalbfachen theoretischen Menge Natrium reducirt und dabei mit Leichtigkeit etwa 3 g richtig bei 49° siedendes normales Propylamin erhalten, ausser einer reichlichen Menge des schönen Platindoppelsalzes, das schon Mendius¹⁾ beschreibt.

Das β -Methyltetramethylendiamin ist eine, an der Luft stark rauchende, farblose Base, die begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. Ihr Siedepunkt liegt bei 172—173°, das specifische Gewicht beträgt 0.8836 bei 20° gegen Wasser von 4°. Die Dampfdichtebestimmung nach der Hofmann'schen Methode ergab 3.42, statt berechneter 3.53, gegen Luft.

Das Chlorhydrat ist zur Analyse nicht geeignet. Lässt man die wässrige Lösung desselben verdunsten, entweder im Vacuum oder unter Anwendung von Wärme, so bildet sie einen dicken Syrup, aus dem erst nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure das Salz sich in meist concentrisch angeordneten Krystallmassen auszuschneiden beginnt.

Aehnlich verhält sich das Sulfat.

Das Platindoppelsalz scheidet sich in feinen Blättchen ab, wenn man die ziemlich concentrirte Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, bildet aber nur sehr kleine Krystalle, die

¹⁾ Liebig's Annalen CXXI, 133.

sich beim Erhitzen auf etwa 220° schwärzen. Aether-Alkohol löst sie nicht. Bei der Analyse wurden gefunden:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{14}N_2, 2HCl, PtCl_4$
C	11.76	11.73 pCt.
H	3.32	3.13 „
Pt	38.42	38.07 „

Das Goldchlorid-Doppelsalz krystallisiert aus heissem Wasser in hübschen flachen klinischen Prismen. Es enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 100° entweicht; auch über Schwefelsäure und Calciumchlorid verwittern die Krystalle. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_5H_{14}N_2, (HCl, AuCl_3)_2 + 2H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	7.40	7.34 pCt.
H	2.16	1.96 „
Au	48.02	48.19 „
2 H ₂ O	4.33	4.40 „

Das wasserhaltige Salz schmilzt bei etwa 115° in seinem Krystallwasser, dagegen liegt der Schmelzpunkt des entwässerten Salzes bei 191°.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das salzsaure Salz der Base zu kleinen, scharfkantigen, zugespitzten Prismen, die sich in Wasser leichter als Sublimat, und auch leicht in Alkohol lösen. Die Analyse scheint auf die Formel $C_5H_{10}(NH_2, HCl)_2, 5HgCl_2$ zu deuten.

	Gefunden	Berechnet
C	3.64	3.92 pCt.
H	1.19	1.05 „
Hg	65.81	65.41 „

Ferner wurde noch das pikrinsaure Salz dargestellt, welches sich beim Versetzen einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumpikrat in hübschen Nadeln abscheidet, und durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein zu erhalten ist. Nachstehende Analysenresultate wurden erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}(NH_2)_2, 2OH, C_6H_2(NO_2)_3$
C	36.57	36.40 pCt.
H	3.76	3.58 „
N	20.33	20.05 „

Dieses Pikrat beginnt bei 150—160° sich zu zersetzen.

Die Lösung des salzsauren β -Methyltetramethyldiamins wird durch Kaliumwismuthjodid nicht gefällt, Jodkalium erzeugt ein sich ölig abscheidendes Perjodid, das beim Stehen krystallinisch wird.

Brieger hat in Fäulnisproducten ausser dem Cadaverin, dessen Identität mit Pentamethyldiamin von Ladenburg¹⁾ nachgewiesen worden ist, noch zwei andere Basen von der Formel $C_5H_{14}N_2$ gefunden, nämlich das Saprin²⁾ und das Neuridin³⁾, von denen sich die von mir dargestellte Base in manchen Eigenschaften unterscheidet.

Darstellung des β -Methylpyrrolidins.

Wird das möglichst getrocknete Chlorhydrat der Base $C_5H_{10}(NH_2)_2$ in Glaskugeln portionsweise rasch destillirt, so tritt keine sehr beträchtliche Verkohlung ein. Zur Gewinnung der neuen Base löst man den dunkelroth gefärbten Inhalt der Gefässe in Wasser, versetzt mit concentrirter Natronlauge, fügt zur besseren Abscheidung der Base noch etwas festes Kalihydrat hinzu, und destillirt, wobei die Base neben Ammoniak und etwas Wasser übergeht.

Da die Base niedrig siedet, wurde sie zur Trennung vom Ammoniak mittelst Natriumnitrit in die Nitrosoverbindung übergeführt, welche sich theils ölig abscheidet und abgehoben, theils mit Aether ausgeschüttelt ward. Das Nitrosamin siedet bei $223-224^\circ$, wurde aber, um Verlust an Material zu vermeiden, nicht analysenrein dargestellt, da es sich in hoher Temperatur leicht zersetzt.

Zur Wiedergewinnung der reinen Base wurde das Nitrosamin durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas zerlegt, aus der Lösung die Base durch Alkali abgeschieden, abdestillirt und mit festem Kali getrocknet.

Bei der Fractionirung ging fast der ganze Antheil zwischen 100 und 108° über.

Die daraus isolirte reine Base siedet bei $103-105^\circ$, raucht sehr stark an der Luft und erinnert im Geruch sehr an das isomere Piperidin. Das specifische Gewicht beträgt bei 0° 0.8654 gegen Wasser von 4° . Bei der Elementaranalyse wurden gefunden:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{11}N$
C	69.97	70.53 pCt.
H	13.08	12.96 "
N	16.71	16.51 "

Das Chlorhydrat ist ausserordentlich zerfliesslich, und wird auch bei langem Stehen über Schwefelsäure nicht völlig trocken. An die Luft gebracht, zerfliesst es bald wieder. Es bildet mit Platinchlorid ein in schönen, langen Prismen krystallisirendes Doppelsalz, das sich bei 194° zersetzt. Die Verbrennung ergab nachstehende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2585.

²⁾ Weitere Untersuchungen über Ptomaine, Berlin 1885.

³⁾ Ueber Ptomaine, 1885: Boecklich, diese Berichte XVIII, 87.

	Gefunden	Ber. f. $(C_3H_{11}N, HCl)_2, PtCl_4$
C	20.57	20.70 pCt.
H	4.19	4.15 »
N	4.89	4.85 »
Pt	33.79	33.60 »

Mit Goldchlorid giebt das salzsaure β -Methylpyrrolidin ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz. Aus der gesättigten heissen Lösung krystallisirt die Doppelverbindung beim Erkalten in mikroskopischen, vierseitigen Tafeln, welche zu federförmigen Krystallaggregaten zusammenlagern, wie sie ähnlich gern vom Salmiak gebildet werden. Die Analyse ergab die Formel: $C_3H_{11}N, HCl, \cdot AuCl_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	14.14	14.12 pCt.
H	2.84	2.83 »
Au	46.28	46.38 »

Der Schmelzpunkt liegt bei 170°.

Das Pikrat ist in Wasser leichter löslich als das pikrinsaure Ammoniak, und wurde dargestellt durch Versetzen der in Wasser suspendirten gepulverten Pikrinsäure mit der erforderlichen Menge Base. Es scheidet sich aus heissem Wasser beim Erkalten oft ölig ab, krystallisirt daher am schönsten beim langsamen Verdunsten der Lösung entweder im Vacuum oder bei Anwendung geringer Wärme. In Alkohol löst es sich sehr leicht.

Das Resultat der Analyse ist:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_{11}N, OH, C_6H_3(NO_2)_3$
C	42.14	42.01 pCt.
H	4.67	4.47 »
N	17.73	17.88 »

Das Pikrat schmilzt glatt bei 105°.

Die Doppelverbindung mit Sublimat ist in Wasser leicht löslich, wurde aber nur als Oel erhalten, welches nicht erstarrte.

Versetzt man eine verdünnte wässrige Lösung des salzsauren β -Methylpyrrolidins mit Kaliumwismuthjodid, so bildet sich zunächst eine orangefarbene Trübung, und es setzen sich beim Stehen glitzernde, schön rothe Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als hübsche Nadeln erscheinen. Sie wurden auf dem Filter gesammelt und durch Abpressen zwischen gewechselten Lagen Fliesspapier getrocknet, da sie sich beim Waschen mit Wasser verfärben. Die Analyse zeigte, dass ihre Zusammensetzung der des Jodwismuthdoppelsalzes des Pyrrolidins entsprechend $3 C_3H_{11}N, HJ, 2BiJ_3$ ist, was aus folgenden Zahlen hervorgeht:

	Gefunden	Berechnet
C	9.88	9.91 pCt.
H	2.25	1.98 >
Bi	23.18	22.89 >

Beim Versuche, die Verbindung aus Alkohol, worin sie sich leicht löst, umzukrystallisiren, zeigte es sich, dass dabei eine Zerlegung eintritt. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisiren braune, lange Nadeln neben granatrothen, körnigen Krystallen aus, deren weitere Untersuchung unterblieb.

Das β -Methylpyrrolidin ist mit der von Brieger in den Culturen des Tetanusbacillus aufgefundenen Base von der gleichen empirischen Formel $C_5H_{11}N$ ¹⁾ nicht identisch, wie sich aus der Vergleichung der Schmelzpunkte der Goldsalze, der Platinsalze und aus der Verschiedenheit der Eigenschaften der Chlorhydrate ergibt. Mit Phosphorwolframsäure giebt das β -Methylpyrrolidin, wie die Brieger'sche Base, eine weisse Fällung, die sich im Ueberschuss des Reagens löst, mit Phosphormolybdänsäure einen gelben flockigen Niederschlag. Mit Pikrinsäure bildet es monokline Tafeln.

In Bezug auf die Prüfung des β -Methylpyrrolidins auf Giftigkeit sind Untersuchungen im Gange. Hr. Prof. Falck an hiesiger Universität hat mit grosser Freundlichkeit übernommen, physiologische Versuche damit anzustellen.

Durch die Untersuchungen von J. Tafel ²⁾ ist vor einigen Monaten auch das α -Methylpyrrolidin, welches bei $96-97^\circ$ siedet, bekannt geworden. Es ist somit die Möglichkeit gegeben, die beiden Monomethylpyrrole, deren Trennung Ciamician vor einigen Jahren ausführte ³⁾, auf die Stellung der Methylgruppen zu untersuchen, indem man dieselbe in ähnlicher Weise wie das Pyrrol in Pyrrolidin durch Reduction in die betreffenden Methylpyrrolidine überführt. Wenn man auf eine analoge Beziehung zwischen den Siedepunkten schliessen darf, so würde aus dem bei $142-143^\circ$ siedenden Homopyrrol das α -Methylpyrrolidin mit dem Siedepunkt $96-97^\circ$ und aus dem Homopyrrol, welches bei $147-148^\circ$ siedet, das β -Methylpyrrolidin vom Siedepunkt $103-105^\circ$ entstehen müssen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3120.

²⁾ Diese Berichte XX, 249.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1057.

356. E. Dürkopf und M. Schlaugk: Zur Constitution des Aldehydcollidins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 25. Mai.)

Nachdem es dem Einen¹⁾ von uns gelungen war, eine ausgiebige Methode zur Darstellung des Aldehydcollidins zu finden, haben wir gemeinschaftlich die bereits begonnene Arbeit über die Constitution dieser Pyridinbase fortgesetzt.

Da die Eigenschaften der früher erhaltenen Oxydationsproducte, einer Methylpyridinmonocarbonsäure und einer Pyridindicarbonsäure, sich im Ganzen mit denen der Homonicotinsäure und der Cinchomeronsäure deckten, so war auf Grund dieser Beobachtungen die Ansicht ausgesprochen worden, dass das Aldehydcollidin vielleicht als α -Aethyl- γ -Methylpyridin aufzufassen sei.²⁾

Die weiter geführte Untersuchung hat jedoch gezeigt, dass diese Vermuthung über die Stellung der Alkylgruppen nicht zutreffend ist.

Da uns jetzt grössere Mengen dieser Base zur Verfügung standen, so wurde dieselbe in der früher angegebenen Weise durch gemässigte Oxydation in die Methylpyridincarbonsäure übergeführt und diese vermittelst des Kupfersalzes abgeschieden. Die freie Säure wurde alsdann in kleinen Portionen mit überschüssigem, gelöschtem Kalk erhitzt, und das Destillat nach dem Trocknen mit Kali fractionirt. Nach zweimaligem Destilliren ging die Base glatt bei 128° über, ein Beweis dafür, dass wir statt des erwarteten γ -Picolins α -Picolin in Händen hatten. Eine Elementaranalyse bestätigte die Reinheit dieser Base.

	Ber. für C ₅ H ₇ NCH ₃	Gefunden
C	77.36	77.13 pCt.
H	7.54	7.79 »

Das specifische Gewicht beträgt 0.96477 bezogen auf Wasser von +4°, während Lange³⁾ für reines α -Picolin 0.96559 gefunden hat.

Zur weiteren Identificirung wurde ein Theil der Base in das für α -Picolin charakteristische Quecksilber-Doppelsalz verwandelt; nach einmaligem Umkrystallisiren zeigte dieses denselben Schmelzpunkt, 154°, den Lange für dieses Salz angegeben hat.

¹⁾ Dürkopf, Diese Berichte XX, 444.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3435.

³⁾ Lange, Diese Berichte XVIII, 3437.

Eine Quecksilberbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

	Ber. für $C_6H_7NHCl, 2HgCl_2$	Gefunden
Hg	59.61	59.39 pCt.

Es bleibt nun noch übrig, die Dicarbonsäure mit einer der 6 Pyridindicarbonsäuren zu identificiren; und zwar können nach den Eigenschaften nur die α - γ - und die α - β '-Säure in Betracht kommen.

357. A. Ladenburg und F. Petersen: Ueber das Duboisin.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Wir haben die Untersuchung des Duboisin, das der Eine von uns früher als unreines Hyoscyamin erkannt hatte, in Folge einer Angabe von Harnack, wonach die Wirkung des Duboisins eine viel stärkere als die des Hyoscyamins ist, wieder aufgenommen.

Herr E. Merck war so gütig, uns einige Gramme des jetzt im Handel vorkommenden Alkaloids zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm hier unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

Die Base stellte eine gelbbraune syrupöse Masse dar, die in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt wurde. Das Goldsalz fiel erst harzig und erst nach viermaliger Krystallisation gelang es, ein constant schmelzendes Salz von durchaus homogenem Aussehen zu gewinnen.

Das Goldsalz zeigte dann alle Eigenschaften des Hyoscingolds, es hatte den Schmelzpunkt $197-198^\circ$ und auch das sonstige Aussehen desselben. Seine Analysen zeigten, dass es ganz rein war:

	Gefunden		Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3HClAuCl_2$
	I.	II.	
C	32.26	32.10	32.42 pCt.
H	—	3.81	4.00 >
Au	—	31.14	31.32 >

Aus den ersten Mutterlaugen dieses Goldsalzes konnte kein anderes Alkaloid abgeschieden werden, so dass vorläufig kein Hyoscyamin nachgewiesen werden konnte. Die Erklärung für die gegen früher veränderte chemische Natur des Duboisins liegt wohl in einer veränderten Herstellungsweise desselben, über die uns freilich nichts bekannt ist.

358. Hermann Wagner: Ueber Oxydation des Santonins.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die bis jetzt gewonnenen Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution des Santonins lassen weitere experimentelle Beiträge zur Kenntniss des letzteren nicht überflüssig erscheinen. Daher habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Naumann das Verhalten des Santonins nach verschiedenen Richtungen hin näher untersucht und theile im Folgenden zunächst meine Beobachtungen bezüglich der Oxydation mit.

Einwirkung von Salpetersäure. Heldt¹⁾ und Trommsdorff²⁾ haben bereits angegeben, dass beim Oxydiren des Santonins durch Salpetersäure Oxalsäure und eine harzige, in Alkohol leicht lösliche Masse gebildet wird. Ersterer erwähnt ferner noch das Auftreten der Bernsteinsäure und der Cyanwasserstoffsäure. Phipson³⁾ will ein in Wasser unlösliches, in Weingeist lösliches krystallinisches Santonin erhalten haben. Smith⁴⁾ beobachtete, dass sich Santonin in Salpetersäure mit gelbgrüner Farbe löst, hat jedoch keine näheren Mittheilungen über Einwirkungsproducte gemacht.

Die Oxydation mit Salpetersäure wurde unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt. Je verdünnter die Säure war, desto länger musste erwärmt werden, wenn überhaupt beträchtliche Oxydation eintreten und das Santonin nicht ganz oder grösstentheils unverändert bleiben sollte. Immer aber wurden nach genügend langer Einwirkung die gleichen verhältnissmässig einfach zusammengesetzten Oxydationsproducte erhalten, ohne dem Santonin näher stehende Zwischenproducte.

10 g Santonin wurden mit 200 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.123 versetzt und in einer geräumigen Retorte mit tubulirter Vorlage im Wasserbade erwärmt. Zur Absorption der entstehenden Kohlensäure schlossen sich zwei mit Barytwasser angefüllte U-förmige Röhren an. Die Reaction trat nach etwa einer halben Stunde unter reichlicher Entwicklung von Dämpfen der Untersalpetersäure ein und dauerte 4 Tage an, während welcher Zeit die Temperatur des Wasserbades auf 90—100° erhalten wurde. In der Vorlage befand sich dann eine grüne, saure, die Reactionen der Cyanwasserstoffsäure gebende Flüssigkeit, während in der Retorte ein dunkelgelbgefärbter, zäher

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1847, 63, 40.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1834, 11, 195.

³⁾ Kolbe, Lehrbuch d. Chemie, 3. Bd. 2. Abth., 230.

⁴⁾ Pharm. J. Trans. 1, 528.

Rückstand vorhanden war. Durch Verdampfen des Retorteninhalts und Auflösen der zurückbleibenden harzigen Masse in Alkohol wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine Anzahl weisser Krystalle erhalten, die mit Eisenchlorid die charakteristische Bernsteinsäure-*Reaction* gaben und beim Erhitzen erstickendo, widrige Dämpfe lieferten. Aus der Flüssigkeit in der Vorlage schieden sich nach dem Ausfällen der Cyanwasserstoffsäure durch salpetersaures Silber, Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Eindampfen neben einer harzigen Masse weisse biegsame Nadeln aus, die sich als essigsäures Silber erwiesen. Aus dem zurückbleibenden Harz konnte auch bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel kein anderer krystallisirbarer Körper erhalten werden. Oxalsäure war nach dieser viertägigen Oxydation des Santonins nicht nachzuweisen; wahrscheinlich war sie zu Kohlensäure weiter oxydirt worden. Dadurch lässt sich auch die grosse Menge des in dem durch die Kohlensäure gefällten Baryumcarbonat enthaltenen Kohlenstoffs erklären; eine quantitative Analyse ergab nämlich 38 pCt. des Gesamtkohlenstoffs des Santonins.

Lässt man die *Reaction* bei den obigen Mengenverhältnissen nur zwei Tage lang andauern, so befindet sich sowohl in der Vorlage als auch in der Retorte eine grüngelbe, saure, nur schwach auf Cyanwasserstoffsäure reagirende Flüssigkeit. Aus dem Retorteninhalt erhält man nach Abdampfen, Auflösen des Rückstands in verdünntem Alkohol und Umkrystallisiren aus diesem eine reichliche Ausbeute an Krystallen. Die Lösung der Krystalle in heissem Wasser gab mit Kalkmich gekocht einen Niederschlag, der mit sehr verdünnter Salpetersäure erwärmt wurde, um etwa gebildetes bernsteinsaures Calcium zu lösen. Der noch bleibende getrocknete Rückstand war reines Calciumoxalat. Die salpetersaure Lösung enthielt Bernsteinsäure, die durch die Analyse ihres Silbersalzes nachgewiesen wurde. Die Flüssigkeit in der Vorlage lieferte bei gleicher Behandlung nur Oxalsäure. Eine quantitative Bestimmung des im gefällten Baryumcarbonat enthaltenen Kohlenstoffs ergab diesmal nur 12 pCt. des Kohlenstoffgehalts des Santonins. Essigsäure konnte bei dieser Oxydation nicht gefunden werden, dagegen erheblichere Mengen Bernsteinsäure und Oxalsäure. Es sind demnach die Producte einer vollständigen Oxydation des Santonins: Kohlensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure und Cyanwasserstoffsäure; die Producte einer weniger tief eingreifenden, aber immerhin zu einer vollständigen Zerstörung des Santonins führenden Oxydation: Kohlensäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure.

Bezüglich der Einwirkung von Kaliumpermanganat hat Heldt¹⁾ bereits die grosse Widerstandsfähigkeit des Santonins gegen dieses

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1847, 63, 45.

Oxydationsmittel angegeben. Auch ich konnte trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen keine besonderen Producte erhalten. Eine stark saure Lösung von Kaliumpermanganat, im Ueberschuss angewandt, oxydirte in einigen Wochen nur sehr wenig Santonin zu Kohlensäure, eine neutrale oder alkalische Lösung zeigte in derselben Zeit gar keine Einwirkung. Durch Bleisuperoxyd wurde Santonin unter der schon von Heldt ¹⁾ angeführten Feuererscheinung bei ungefähr 60° angegriffen, als Reactionsproducte ergaben sich: Kohlensäure und Oxalsäure. Chromsäure wird von Santonin unter lebhafter Kohlensäureentwicklung reducirt, andere Oxydationsproducte konnten nicht gefunden werden. Verdünnte Chromsäurelösung wirkt nach Heldt (a. a. O.) nicht ein. Gegen Wasserstoffsuperoxyd verhält es sich vollständig indifferent; denn eine alkalische Lösung von Santonin und Wasserstoffsuperoxyd, welche längere Zeit an einem kühlen Ort sich selbst überlassen worden war, lieferte wieder die ursprüngliche Menge unveränderten Santonins.

Gegen andere Oxydationsmittel wie Braunstein und Schwefelsäure, Eisenchlorid und Ferricyankalium ist das Verhalten des Santonins ein ähnliches. Keiner dieser Körper übt irgendwelche Einwirkung auf Santonin aus. Von rauchender Schwefelsäure wird es mit dunkelrother, schnell in braun übergelbender Farbe gelöst; wird sofort Wasser zu der Lösung gebracht, so fällt Santonin theilweise unverändert aus. Beim Erhitzen tritt unter Entwicklung von schwefliger Säure eine tiefgreifende Zersetzung ein, doch konnten Kohlensäure nicht nachgewiesen und andere krystallisirbare Producte aus dem entstandenen Harz nicht abgeschieden werden. Durch Schwefelsäureanhydrid zerfließt das Santonin zu einem rothen Brei, aus dem auf Wasserzusatz neben unverändertem Santonin ein braunes Harz ausfällt. Doch gelang es nicht, aus dieser harzigen Masse krystallisirbare Körper zu erhalten.

Nach den angeführten Beobachtungen zeigt das Santonin das charakteristische Verhalten, energisch jeder Oxydation zu widerstehen; ist diese aber eingetreten, wofür Salpetersäure das geeignetste Mittel abgiebt, dann ist sie auch eine tiefgreifende, die immer mit der vollständigen Auflösung des Santoninmoleküls endigt. Zwischenproducte wie Phtalsäure u. a. waren nicht nachzuweisen. Ueberhaupt entspricht das Verhalten des Santonins bei der Oxydation demjenigen der Additionsproducte des Benzols, wie Cymol, Thymol, Campher u. a., welche bei genügend langer Einwirkung des Oxydationsmittels ebenfalls ein-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1847, 63, 46.

fach zusammengesetzte Producte liefern unter Zerstörung des Benzolkerns. Mithin findet die Behauptung Cannizzaro's¹⁾, dass das Santonin ein Additionsproduct des Naphtalins mit mehreren Seitenketten sei, eine weitere Stütze in seiner Unfähigkeit, vom Benzol oder Naphtalin sich ableitende Carbonsäuren zu bilden.

350. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Ueber das Aequivalent und Atomgewicht des Thoriums.*)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. April von Hrn. Gerhard Krüss.)

Die Ermittlung des Thoriumaequivalentes war vor einiger Zeit bei Untersuchung des Thorites von Arendal vorgenommen worden und hatte die Zahl 58.10 ergeben²⁾, während nach früheren Versuchen anderer Autoren, wie Berzelius, Chydenius, M. Delafontaine, Hermann, Cleve meist etwas höhere Werthe anzunehmen waren³⁾.

Das Atomgewicht des Thoriums nahm man, wenn auch noch keine Dampfdichtebestimmungen von Thoriumverbindungen vorlagen, wie bekannt allgemein als Vierfaches des Aequivalentes an. Für diese Ansicht hatte man verschiedene Gründe; vor Allem sprach hierfür die spezifische Wärme des Metalles. Man hatte für dieselbe einen solchen Werth gefunden, dass, wenn $\text{Th} = 232.4$ ist, dieselbe eine ganz normale Atomwärme = 6.4 für das Thorium lieferte⁴⁾. Vor zwei Jahren bestimmte indessen Troost⁵⁾ die Dampfdichte des Thoriumchlorides und erhielt dabei, ohne die Versuchsverbindungen näher anzugeben, Werthe, welche ihm die Zweiwertigkeit des Thoriums zu beweisen schienen. Einem bivalenten Elemente vom ungefähren Atomgewicht 116 kann jedoch im natürlichen Systeme der Elemente keine Stellung angewiesen werden; eine Wiederholung der Dampfdichtebestimmungen des Thoriumchlorides erschien deshalb sehr erwünscht.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2264.

²⁾ Oefvers. af k. Svenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1887, No. 5. Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm in der Sitzung vom 11. Mai 1887 mitgetheilt.

³⁾ L. F. Nilson: Diese Berichte XV, 2519 (wenn O = 8, S = 16).

⁴⁾ Eine kritische Besprechung dieser Bestimmungen findet sich in der oben citirten Abhandlung.

⁵⁾ Diese Berichte XVI, 162.

⁶⁾ Compt. rend. CI, 360 (1885. 3 Août).

Wie folgende Mittheilung zeigt, haben wir daher das Aequivalent des Thoriums von Neuem ermittelt, sowie durch eine Reihe von Dampf-dichtebestimmungen des Chlorides das Atomgewicht des Thoriums endgültig festgestellt.

1. Darstellung reiner Thorerde aus Thorit von Brevig.

Um bei unseren Versuchen in keiner Weise durch Mangel an Material beschränkt zu sein, wurden grössere Mengen von reinem Thoriumsulfat bereitet und zu diesem Zwecke ungefähr 2 Kilo des Thorites von Brevig, oder des gleichen Mineralen, in welchem das Thorium von Berzelius entdeckt wurde, in Arbeit genommen. Der Thorit von Arendal war zwar bei früherer Gelegenheit ¹⁾ schon in grösserer Menge verarbeitet worden; es erschien aber von Interesse, auch den Thorit von Brevig durch ähnliche Verarbeitung auf seine näheren Bestandtheile zu untersuchen. Auch in diesem Thorite konnten fast alle anderen seltenen Erden nachgewiesen werden, über deren Vorkommen im Brevigthorit ²⁾ man bisher nur eine sehr beschränkte Kenntniss hatte. Die Reinigung des Thoriumsulfates wurde nach einer Abänderung der früheren beim Verarbeiten des Arendalthorits angewandten Methode vorgenommen und dadurch ein Weg gefunden, auf welchem man noch bequemer und in noch kürzerer Zeit als früher grössere Mengen von Thorerde gewinnen kann, welche vollständig frei von anderen, dieselbe stets begleitenden seltenen Erden ist.

Das Mineralpulver wurde mit Wasser und Schwefelsäure im geringen Ueberschusse angerührt, die Masse eingetrocknet, fein pulverisirt und von dem Schwefelsäureüberschusse durch geeignetes Erhitzen in Platinschalen befreit. Der Rückstand wurde, um jeder Erwärmung bei der Lösung möglichst vorzubeugen, allmählig in 6—7 Theile gemischtes Eis und Wasser eingetragen. Es musste Eiswasser angewandt werden, denn bei Erwärmung geht das wasserfreie Thoriumsulfat in einen hydratistischen, sehr schwerlöslichen Zustand über. Der ungelöste Rückstand wurde erhitzt, um darin befindliches hydratistisches Sulfat wieder in wasserfreies Sulfat überzuführen und dann noch einmal mit Eiswasser behandelt, wonach die ungelöste Kieselsäure abfiltrirt und durch Pressen von jeder Mutterlauge befreit wurde.

Die stark gelb gefärbte Lösung der gemischten Sulfate wurde mit überschüssigem Ammoniak zum Kochen erhitzt, die gefällten Hydrate durch Decantation mit Wasser, bis die Waschwässer keinen Gehalt an Kalk mehr erkennen liessen, von Alkalien und alkalischen Erden

¹⁾ loco cit.

²⁾ Ueber die übrigen seltenen Erden im Brevigthorit siehe unsere Abhandlung: »Ueber die Componenten einiger seltener Erden« in dem nächsten Hefte der Berichte.

befreit, nachher in Salzsäure gelöst und aus der sauren Lösung mittelst Oxalsäure die Oxalate der seltenen Erden gefällt. Durch häufige Decantation mit kochendem Wasser wurde der Niederschlag ausgewaschen, bis in der überstehenden Flüssigkeit kein Eisen mehr nachweisbar war, hierauf abgesogen, getrocknet und bis zur vollständigen Zersetzung des Oxalates geglüht. Die auf diesem Wege aus 2 kg Thorit erhaltene Erde von schwach braungelber Farbe wog 857 g. Dieselbe wurde wiederum durch Anreiben mit Wasser und überschüssiger Schwefelsäure zu einem schwerflüssigen Brei, Trocknen der Masse und Abtreiben des Schwefelsäureüberschusses in Sulfat übergeführt, welches 1486 g wog. Dieses Sulfat der rohen Thorerde war schwach schwefelgelb gefärbt und enthielt ausser Thoriumsulfat Salze von Ceritoxiden und Yttererden, deren Anwesenheit im Thorit von Brewig schon zum Theil im Absorptionsspectrum der Lösung des Rohsulfates zu erkennen war. Ausserdem fanden sich im rohen Thoriumsulfat noch geringe Mengen von Mangan, dessen Oxalat trotz seiner Löslichkeit in Salzsäure bei Fällung der seltenen Erden mittelst Oxalsäure aus saurer Lösung stets in kleinen Quantitäten mit niedergeschlagen wird ¹⁾).

Um aus diesem Gemisch von Sulfaten nun ein reines Thoriumsulfat darzustellen, haben wir in der Hauptsache dasselbe Verfahren angewandt, das beim Verarbeiten des Arendalthorites schon benutzt wurde und welches sich darauf gründet, dass die wasserfreien Sulfate der Erden, die sich in Eiswasser leicht lösen, bei Zimmertemperatur aus der Lösung Wasser aufnehmen. Da die wasserhaltigen Thoriumsulfate $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 8$ oder $9\text{H}_2\text{O}$ in Wasser verhältnissmässig weit schwerer löslich sind als die entsprechenden Salze der Ceritoxide und Yttererden, so scheiden sie sich beim Erwärmen der Lösungen auf Zimmertemperatur grösstentheils ab, während die Cerit- und Yttererden-Sulfate in den Mutterlaugen gelöst bleiben. Da ferner eine Filtration grösserer Quantitäten von Sulfatlösungen bei 0° sehr zeitraubend, umständlich ²⁾ und gar nicht nöthig erschien, so vereinfachten wir das früher angewandte Verfahren wesentlich dadurch, dass wir die Filtration der Lösung ganz umgingen. Es hatte sich nämlich beim Verarbeiten des Arendalthorites gezeigt, dass der geringe ungelöste Rückstand von Erde, welchen man beim Auflösen selbst reinsten Thoriumsulfates in Eiswasser erhält, nichts anderes als wasserhaltiges, ebenfalls reines Thoriumsulfat ist, weshalb wir die Ausfüllung der Gesamt-

¹⁾ Siehe auch oben citirte Abhandlung: diese Berichte XV, 2522.

²⁾ Sehr oft wurden bei Filtration solcher Lösungen die Filterporen durch Aukrystallisation wasserhaltigen Sulfates verstopft, was Material- oder Zeitverlust verursacht.

menge von Thoriumsulfat aus den Rohsulfat-Lösungen in folgender Weise vornahmen.

Das gewonnene Rohsulfat von 1486 g wurde in 6 Liter Eis und Eiswasser in einer grossen Porzellanschale allmählig eingetragen und durch lebhaftes Umrühren fortwährend gut aufgeschlämmt in der stets auf 0° bleibenden Flüssigkeit gehalten.

In ungefähr einer halben Stunde war fast alles Sulfat in Lösung gegangen, nur eine ziemlich unbedeutende Salzquantität, welche in hydratischen, schwerlöslichen Zustand übergegangen war, blieb ungelöst. Die Flüssigkeit wurde nicht filtrirt, sondern in den Schalen einige Stunden sich selbst überlassen, um die Zimmertemperatur allmählig annehmen zu können. Ungefähr zwei Drittel des in Lösung befindlichen wasserfreien Sulfates schied sich hierbei hauptsächlich als $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ am Boden der Gefässe ab, während der kleinere Theil des Thoriumsulfates, sowie fast die Gesamtmenge aller Sulfate der Ceritoxyde und Yttererden in Lösung blieb. Letztere wurde abgossen, der Niederschlag auf dem Conus abgesogen, mit vielem Wasser gewaschen, die Filtrate mit der Mutterlauge vereinigt und in Platinschalen eingedampft. Das ausgefallene Thoriumsulfat wurde durch vorsichtiges Erhitzen entwässert und gab 1148 g wasserfreies Sulfat, welche in gleicher Weise mit 5 Liter Eiswasser behandelt, 957 g wasserfreies Thoriumsulfat ergaben. In der ersten Mutterlauge blieben also 56.3, in der zweiten nur mehr 38.2 g Sulfat per Liter gelöst. Erstere hatte auch noch 18 Absorptionstreifen bei Anwendung einer 12 cm dicken Flüssigkeitsschicht im Spectrum erkennen lassen, während Letztere bei gleicher Schichtendicke nur den stärksten Streifen des alten Didyms bei D in einer Breite von 1—2 Wellenlängen erkennen liess.

Die in den Mutterlauge enthaltenen Sulfate wurden nach dem Eindampfen und Entwässern in gleicher Weise wie das Rohsulfat wiederholt mit Eiswasser behandelt, bis die Mutterlauge des ausfallenden Thoriumsulfates nur mehr die D-Linie des Didyms in oben erwähnter Intensität aufweisen. So wurden schliesslich 1317 g wasserfreies Sulfat gewonnen, welches abermals mit 6 Liter Eiswasser behandelt, eine Mutterlauge lieferte, die selbst die D-Linie des Didyms bei 13 cm dicker Flüssigkeitsschicht kaum mehr erkennen liess.

Ein Theil des dabei ausgefallenen Sulfates wurde in unten mitgetheilte Weise zur Aequivalentbestimmung gereinigt und ergab ein Aequivalent von 57.49 und 57.43 für Thorium, während früher der Werth 58.10 gefunden worden war; das Material war also schon fast rein. Da jedoch die weitere vollständige Reinigung derselben von mehreren Aequivalentbestimmungen der Erde begleitet wurde, so verweisen wir bezüglich derselben auf den folgenden Abschnitt.

N
f
I
d
v
d
h
k
e
C
E
in
T
W

u
st
w
A
w
lie
we
lie
wa
mu

Ei
zu
Th
od
der
kor
aus
aus
sirt

2. Bestimmung des Thoriumäquivalentes.

Das wasserfreie Thoriumsulfat wurde zum vierten Male mit Eiswasser behandelt und ein Theil des ausfallenden wasserhaltigen Sulfates zur Aequivalentbestimmung gereinigt, indem aus einer klaren Lösung des entwässerten Sulfates in Eiswasser alles Thoriumhydroxyd durch überschüssiges Ammoniak gefällt und dasselbe mit Ueberschuss von Ammoniak einige Zeit gekocht wurde. Das Hydrat wurde nach dem Waschen in Salzsäure gelöst und nochmals der gleichen Behandlung unterworfen. Die schliesslich erhaltene saure Thoriumchloridlösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat des erhaltenen kleinen Niederschlages mit einer Lösung von sublimirter Oxalsäure gefällt, das Oxalat getrocknet, geglüht und die erhaltene Erde durch Behandlung mit Wasser und völlig reiner Schwefelsäure in Sulfat übergeführt, welches zur Herstellung von Lösungen reinsten Thoriumsulfates in völlig reinem, zu diesem Zwecke besonders gereinigtem Wasser diente.

Mehrfach wurde versucht durch Eindampfen derartiger Lösungen und vorsichtiges Entwässern des Rückstandes ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten, jedoch immer erfolglos, selbst wenn in einigen Fällen vor dem letzten Auflösen des Sulfates beim Abtreiben der überschüssigen Schwefelsäure die Hitze höher als nothwendig gesteigert worden war. Derartige nicht krystallisirte Sulfate liefern bei Aequivalentbestimmungen keine zuverlässigen Resultate, weshalb wieder, wie dieses auch früher geschehen, eines der krystallisirten Thoriumsulfate als Ausgangsmaterial für die Darstellung des wasserfreien Sulfates bei den Aequivalentbestimmungen gewählt werden musste.

Es sollte nun versucht werden, aus der Lösung des viermal mit Eiswasser behandelten Thoriumsulfates das Salz $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$ zu erhalten; dieses gelang jedoch nie, sondern es krystallisirte immer $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ aus, gleichgültig, ob die Lösungen neutral, schwach oder stärker sauer waren, ob sie bei $6-8^\circ$, bei 12° oder bei $15-18^\circ$ der Krystallisation überlassen wurden. Das Salz $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$ konnte bei dieser Untersuchung in keinem Falle erhalten werden, was aus folgenden Wasserbestimmungen der verschiedenen Präparate, welche aus Thoriumsulfatlösungen für die Aequivalentbestimmungen krystallisirt wurden, hervorgeht:

Ver- such	Angewandte Gramm wasserhal- tiges Salz	Gehalt an H ₂ O in		Temperatur während der Kry- stallisation	Bemerkungen
		Grammen	Procenten		
I.	2.84795	0.7279	25.57	8°	Lösung neutral
II.	3.2582	0.8326	25.55	16°	» »
III.	0.3876	0.09885	25.50	6°	» »
IV.	1.5910	0.4049	25.45	6°	Lösung mit wenigen Tropfen H ₂ SO ₄ versetzt
V.	1.7889	0.4551	25.44	12°	Die Menge der freien Säure in den Lösungen, aus wel- chen Präparate IV bis IX erhalten wurden, nahm von IV bis IX zu.
VI.	1.5609	0.3979	25.49	6°	
VII.	1.1551	0.2944	25.49	18°	
VIII.	2.0698	0.5281	25.51	7°	
IX.	2.0419	0.5202	25.47	7°	

Mittel = 25.497

Für die Formel Th(SO₄)₂ + 8 H₂O berechnet sich ein Wasser-
gehalt von 25.33 pCt., während das Salz Th(SO₄)₂ + 9 H₂O 27.38 pCt.
Wasser enthält. Die Analysen zeigen, dass immer das Sulfat mit
8 Molekeln Wasser vorlag (es wurde immer 0.1 bis 0.2 pCt. Wasser
wegen der Hygroskopicität des Salzes ganz wie früher mehr gefunden),
was auch schon äußerlich an der warzenförmigen Gestalt der Krystalle
zu erkennen war. Aus welchem Grunde das Salz Th(SO₄)₂ + 9 H₂O
nie erhalten wurde, konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden. Je-
doch auch das Thoriumsulfat mit 8 Molekeln Wasser lieferte bei vor-
sichtigem Erhitzen wasserfreies Sulfat von constanter Zusammensetzung,
und wurde deshalb als Ausgangsmaterial bei den Äquivalentbestim-
mungen verwendet. Dieselben ergaben bei der Analyse der 3-, 4-, 5-,
6mal durch Behandlung mit Eiswasser gereinigten Producte von Tho-
riumsulfat folgende Äquivalentzahlen:

Das Thoriumsulfat wurde durch Behand- lung mit Eiswasser gereinigt	Für Thorium gefundenes Äquivalent	Mittel
3mal	57.49	(57.46
»	57.43	
4mal	57.85	(57.855
»	57.86	
5mal	57.97	(57.975
»	57.98	
6mal	57.99	(57.975
»	57.96	

A
w
de
T
V
ba
Za
Ge
so
Ar
die
Th
ebi

vor
Re
des
eing
legt
57.9
das
wur
auf
jenig
so b
vale

z
1

dicht
anne
Wert
ande
ebeni
stellu
über

Nach fünfmaliger Behandlung des Sulfates mit Eiswasser war das Aequivalent des Thoriums constant und ebenso gross erhalten worden, wie das, welches bei der Analyse des früher aus dem Arendalsthorit dargestellten und nach einer etwas verschiedenen Methode gereinigten Thoriumsulfates gefunden wurde¹⁾. Da früher den Berechnungen das Verhältniss $O = 16$, in dieser Mittheilung wegen besserer Vergleichbarkeit mit den Meyer-Seubert'schen Atomgewichtszahlen für O die Zahl 15.96 zu Grunde gelegt, ferner die Reduction der scheinbaren Gewichte auf den luftleeren Raum bisher nicht vorgenommen wurde, so seien die vier analogen Aequivalentbestimmungen am Material von Arendal²⁾ in folgende Zusammenstellung aufgenommen, welche über die Einzelheiten der Aequivalentbestimmungen in Thoriumsulfat aus Thorit von Brevig berichtet. Die Bestimmungen selbst wurden ebenso wie die am Arendalsmaterial ausgeführt³⁾.

(Siehe Tabelle auf Seite 1672)

Aus der Zusammenstellung ersieht man, dass sehr wenig von einander abweichende Aequivalentwerthe erhalten werden, ob man der Rechnung das Verhältniss der gewonnenen Erde zum Gewichtsverluste des Thoriumsulfates beim Glühen — $ThO^2 : SO^3$ — oder jenes des eingewogenen Sulfates zur Thorerde — $Th(SO^4)^2 : ThO^2$ — zu Grunde legt. Die nahe Uebereinstimmung der beiden Werthe 57.977 und 57.997 zeugt für die Güte der angewandten Methode. Da ferner für das Thorium im Brevigsthorite fast genau dasselbe Aequivalent gefunden wurde, wie für jenes im Arendalsthorite, trotzdem das Brevigmaterial auf einem etwas modificirten Wege gereinigt worden war, wie dasjenige von Arendal, (gefundene Differenz der Aequivalente = 0.002), so kann hiernit wohl die Beantwortung der Frage nach dem Aequivalent des Thoriums als erledigt angesehen werden.

3. Dampfdichte des Thoriumchlorides.

Wie schon erwähnt, glaubte Troost in Folge von drei Dampfdichtebestimmungen des Thoriumchlorides⁴⁾ das Metall als zweiwerthig annehmen zu dürfen. Jedoch stimmen die von Troost erhaltenen Werthe 5.90, 7.01, 7.49 für die Dampfdichte des Chlorides untereinander und mit dem berechneten Werth 6.464 nicht besonders überein, ebenso machte Troost leider keine nähere Mittheilung über die Darstellungsweise und Reinheit des von ihm angewandten Chlorides, sowie über verschiedene andere Versuchsbedingungen. Nachdem zwei Jahre

¹⁾ l. c. 2530.

²⁾ l. c.

³⁾ l. c. 2527.

⁴⁾ loc. cit.

Äquivalentbestimmung des Thoriums im wasserfreien Thiumsulfat.

Nummer des Versuchs	Reinigungsmethode	Das Thiumsulfat stammte aus	Angewandte Gramm wasserfreies Sulfat	Gefundener Gehalt an SO_3		Gefundener Gehalt an Thorerde		Äquivalent des Thoriums	
				Gramm	pCt.	Gramm	pCt.	$\text{R}_2\text{O} : \text{SO}_3$	$\text{R}_2\text{SO}_4 : \text{R}_2\text{O}$
I.	5 Mal mit Eiswasser behandelt	Thorit von Brevig	1.1630	0.4385	37.704	0.7245	62.296	57.973	57.993
II.	"	"	0.8607	0.3245	37.702	0.5362	62.293	57.980	Mittel 58.000
III.	6 Mal mit Eiswasser behandelt	"	1.5417	0.5812	37.699	0.9605	62.301	57.989	Mittel 58.009 = 57.996
IV.	"	"	1.5217	0.5738	37.708	0.9479	62.292	57.963	57.983
V.	Durch 4 maliges Krystallisieren aus Eiswasser als $\text{Tb}(\text{SO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ gereinigt	Thorit von Arendal	1.4467	0.5454	37.700	0.9013	62.300	57.986	58.006
VI.	"	"	1.6970	0.6398	37.702	1.0572	62.298	57.980	Mittel 58.000 = 57.998
VII.	"	"	2.0896	0.7879	37.706	1.3017	62.294	57.969	57.989
VIII.	"	"	1.5710	0.5923	37.702	0.9787	62.298	57.979	57.999
Summa:			11.8914	4.4834	37.703	7.4080	62.297	57.977	57.997

nunmehr verflossen sind, ohne dass er seine Absicht, diese Bestimmungen noch einmal zu wiederholen, verfolgt hat, haben wir diese Arbeit aufgenommen und theilen hier in aller Kürze die gewonnenen Resultate mit, indem wir auf eine ausführlichere Mittheilung, die in der »Zeitschrift für phys. Chemie« erscheinen soll, hiermit verweisen.

Reines Thoriumchlorid stellten wir durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf metallisches Thorium dar, und zwar nach demselben Verfahren, nach welchem reines Berylliumchlorid aus Berylliummetall und Salzsäuregas zu demselben Zwecke früher erhalten worden war.¹⁾ Metallisches Thorium wurde aus dem für die oben mitgetheilten Aequivalentbestimmungen gereinigten Thoriummateriale in bekannter Weise dargestellt.²⁾ Das Metallpräparat enthielt ungefähr 92 pCt. reines Metall und 8 pCt. Thorerde, ausserdem nur äusserst geringe Spuren von Eisen. Das Thoriummetall wird unter Feuerphänomen von trockenem, luftfreiem Salzsäurestrom bei anfangender Rothgluth in Thoriumchlorid verwandelt, während die Mengen eingemischter Thorerde nicht angegriffen und Spuren von Eisen in Ferrochlorid übergeführt werden. Die dabei entwickelte Wasserstoffmenge liess, in einem Schiff'schen Apparate aufgefangen, aus ihrem Verhältniss zum eingewogenen Metall erkennen, dass in der That Thoriumchlorid und nicht etwa ein Oxychlorid oder Thoriumchloroform gebildet worden war. Da das Thoriumchlorid sehr schwerflüchtig ist, musste das äussere Schutzrohr von Glas, welches das dünne, das Chlorid enthaltende Platinröhrchen bei der Chlorirung umgab, nach vollendeter Reaction durch eine übergeschobene Schutzhülse aus Platinblech ersetzt und die Temperatur zur vollen Rothgluth gesteigert werden, wobei die geringen Mengen von Ferrochlorid im Salzsäurestrom aus dem Platinrohr in ein auf das Ende desselben aufgeschobenes Glasröhrchen weg sublimirten.

Bei fernerer Steigerung der Temperatur bis zur beginnenden Weissgluth schmolz das zurückgebliebene Thoriumchlorid und sublimirte dann in das vordere Ende des Platinröhrchens, wo es sich in schönen weissen Nadeln absetzte. Diese konnte man mehrere Stunden an der Luft liegen lassen, bevor sie durch die Feuchtigkeit der Luft zerflossen. Thoriumchlorid ist also bei Weitem nicht so hygroskopisch, wie es nach den bisherigen Angaben erscheinen mag.³⁾

Die Chlorbestimmung in einem auf diesem Wege bereiteten Chloride ergab einen Gehalt von 37.83 pCt. Chlor, während das Thoriumchlorid theoretisch 37.89 pCt. Chlor verlangt. Die Dampfdichtebestimmungen

¹⁾ L. F. Nilson und Otto Pettersson: Journ. f. prakt. Chem. (2) 33, 1.

²⁾ L. F. Nilson und Otto Pettersson: Diese Berichte XV, 2537 (1882).

³⁾ Gmelin - Kraut: 2. 690.

wurden in einem Erhitzungsgefäße aus Platin vorgenommen nach der Methode, welche vor Kurzem beschrieben wurde¹⁾, und ergab folgende Werthe:

In Thoriumchlorid wurde die Dampfdichte

Versuch	aus Material von	bei	gefunden gleich:
I	Brevigthorit	1400°	9.835
II	„	1270°	11.232
III	„	1140°	11.556
IV	Arendalsthorit	1102°	12.410
V	Brevigthorit	1057°	12.424

Die theoretische Dichte des Chlorides ThCl_4 ist 12.928.

Das Thorium ist also vierwerthig und es wurde die theoretische Dichte für das Chlorid fast erreicht, als man die Verdampfungstemperatur möglichst niedrig nahm. Jedoch ist aus obiger Tabelle ersichtlich, dass das Thoriumchlorid bei höherer Temperatur Dissociation erleidet, was man wohl als die wahrscheinliche Veranlassung zu den irrthümlichen Schlussfolgerungen des Herrn Troost ansehen könnte, sofern er nicht ausdrücklich sagte, dass er bei dem Siedepunkt des Zinks, also bei etwa 950° nach V. Meyer's Methode arbeitete, bei einem weit niederen Wärmegrad also, als das Chlorid sich in der That dissociert. Die fehlerhaften Resultate seiner Arbeit beruhen wohl wahrscheinlich auf der Anwendung eines unreinen Präparates, oder vielleicht auf einem Sauerstoffgehalt der angewandten Stickstoffatmosphäre, denn in diesem Falle wird ThCl_4 bei Glühhitze momentan in ThO_2 und Cl_4 verwandelt.

4. Atomgewicht des Thoriums.

Nachdem die Werthigkeit, sowie das Aequivalent des Thoriums genau ermittelt sind, sei im Folgenden die Berechnung des Atomgewichtes dieses Elementes, mit Einschluss der Reduction der bei den Bestimmungen gewogenen Mengen auf den luftleeren Raum, mitgetheilt.

Die Differenz zwischen den beiden aus den Summenwerthen erhaltenen Aequivalentzahlen 57.977 und 57.997 ist allerdings sehr gering, jedoch ist dem letzteren Werthe, welchem das Verhältniss des eingewogenen wasserfreien Sulfates zur gewogenen Erde zu Grunde liegt, entschieden der Vorzug zu geben, denn sollte bei der Constanzwägung

¹⁾ L. F. Nilson und Otto Pottersson: Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 1; Ann. de chim. et de phys. [6] 9, 554; Bihang till K. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar, Bd. 11, No. 6.

S
fi
g
fü
m
be
Ti
Th

der Thorerde ein Fehler von z. B. $\frac{1}{10}$ mg begangen worden sein, so kommt derselbe bei dieser Berechnung weniger zur Wirkung, als wenn man bei Berücksichtigung des Verhältnisses der Erde zum Gewichtsverluste des Sulfates beim Glühen diesen Fehler zu gleicher Zeit auch die Schwefelsäureanhydridmenge im entgegengesetzten Sinne beeinflussen lässt. Deshalb wurde in die folgende Berechnung das Gewicht des wasserfreien Sulfates eingeführt und unter Annahme der Vierwerthigkeit des Thoriums wurden folgende Werthe für das Atomgewicht desselben erhalten:

	Scheinbares Gewicht	Minimum	Maximum
Th(SO ₄) ₂ : ThO ₂ =	11.8914 : 7.4080		
	= 1.60521 : 1	1.60534	1.60510
Th : O =	14.53565 : 1	14.53215	14.53856
Th : H =	231.989 : 1	231.933	232.036

Um das wirkliche Atomgewicht des Thoriums durch Reduction der scheinbaren Gewichte auf den luftleeren Raum feststellen zu können, wurde das spezifische Gewicht des wasserfreien Thoriumsulfates nach der von Otto Pettersson¹⁾ mitgetheilten Methode ermittelt. Die Versuchstemperatur war genau + 17°, bei welcher Temperatur das zu den Bestimmungen benutzte Benzol eine Dichte von 0.8732 besass.

Spezifische Gewichtsbestimmung des wasserfreien Thoriumsulfates.

Eingewogenes Thoriumsulfat	2.4344 g
Gewicht des Glasgefäßchens in Benzol	1.1277 »
Gewicht des Glasgefäßchens-Thoriumsulfat in Benzol	3.0590 »

Spezifisches Gewicht des wasserfreien Sulfates = 4.2252.

Das spezifische Gewicht der reinen Thorerde war schon bei früherer Gelegenheit nach gleicher Methode ermittelt und gleich 10.220 gefunden worden²⁾. Unter Zugrundelegung dieser spezifischen Gewichte für Sulfat und Erde, sowie Berücksichtigung dessen der Gewichtsstücke mit 8.4 ergeben sich folgende wirklichen Werthe für die Summen der bei den Äquivalentbestimmungen gewogenen Mengen von wasserfreiem Thoriumsulfat und Thorerde:

	Wirkliches Gewicht	Minimum	Maximum
Th(SO ₄) ₂ : ThO ₂ =	11.8931 : 7.4078		
	= 1.60548 : 1		
Th : O =	14.52813 : 1		
Th : H =	231.869 : 1	231.813	231.916

¹⁾ Diese Berichte IX, 1559.

²⁾ l. c. diese Berichte XV, 2536.

Die Zahl 231.869 ist kleiner als das Minimum 231.933, welches bei Berechnung mit scheinbaren Gewichten erhalten wurde, und es ist deshalb die Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum als eine nothwendige Correction zu betrachten.

Hiernach ergibt sich für das Atomgewicht des Thoriums der Werth $\text{Th}^{\text{IV}} = 231.87$.

Stockholm, im April 1887.

360. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Ueber die Erden und die Niohsäure des Fergusonites *).

(Eingegangen am 27. Mai.)

Ueber die im Fergusonit vorkommenden seltenen Erden und Säuren besitzen wir nur wenige Angaben mehrerer Mineralanalytiker¹⁾. Da diese Autoren ihre Beobachtungen nur mit sehr unbedeutendem Materiale anstellen konnten, so ist auch unsere Kenntniss über die seltenen Elemente im Fergusonit bisher eine sehr beschränkte geblieben.

Um die Bestandtheile dieses Mineralen näher kennen zu lernen, nahmen wir deshalb eine Quantität von 3.5 kg in Arbeit, nämlich 2 kg Fergusonit aus Arendal in Norwegen und 1.5 kg aus Ytterby in Schweden, das Material von jedem Fundorte für sich behandelnd.

Das Mineralpulver wurde durch Schmelzen mit vier mal seines Gewichts Kaliumhydrosulfat in einer grossen Platinschaale aufgeschlossen, in welcher 400 gr Fergusonit auf einmal zersetzt werden konnten. Auf's feinste zerstoßen, wurde die Schmelze dann in grossen Glaseylindern mit kaltem Wasser ausgelaugt und decantirt, bis Ammoniak keinen Niederschlag im Waschwasser mehr gab. Der unlösliche Rückstand enthielt die Hauptquantität der im Minerale vorhandenen Metallsäuren. Die Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak gefällt, die entstandenen Hydrate auf Leinwandtüchern mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine merkbare alkalische Reaction zeigte. Dann löste man dieselben in Salpetersäure und kochte die gewonnene Lösung mehrere Tage in grossen

*) Oefvers. af k. Svenska Vetensk. Akad. Förhandl. 1887. No. 5. Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm in der Sitzung vom 11. Mai 1887 mitgetheilt.

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. II. 2, 61. (1876).

Porzellanschalen unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Dadurch entstand ein Niederschlag, der den grössten Theil der mit in Lösung gegangenen Metallsäuren enthielt. Man filtrirte denselben ab, wusch mit Wasser aus, vereinigte diese Säuren mit den zuerst gewonnenen Metallsäuren und hatte somit die basischen und die sauren Bestandtheile des Fergusonites, welche näher untersucht werden sollten, durch die erwähnten Operationen der Hauptsache nach von einander getrennt.

1. Die seltenen Erden des Fergusonits. Die klare, noch überschüssige Salpetersäure enthaltende Lösung der Erden wurde mit Oxalsäure vollständig gefällt, der Niederschlag, bis jede Spur von Eisen entfernt war, ausgewaschen, die Oxalate getrocknet, geglüht und das entstandene Gemisch der seltenen Erden mit Wasser ausgekocht, um es von Alkalicarbonaten zu befreien, welche aus den mit den Oxalaten niedergeschlagenen Alkalidoppelsalzen herrührten. Auf diese Weise erhielt man aus dem Arendalsminerale 575 und aus dem Fergusonit von Ytterby 315 gr Erden.

Für die folgende Untersuchung wurde nur die aus dem norwegischen Minerale gewonnene Erdquantität benutzt, die Erde des Ytterbyminerals untersuchten wir nur spectralanalytisch ¹⁾.

¶ Die genannte rohe Erde löst man in Salpetersäure und dampft die Lösung in einer grossen Platinschale ab, bis das Gewicht der Nitate gerade das Doppelte der Erde, oder 1150 gr betrug; in den letzten Stadien dieser Operation entwickelten sich reichliche nitröse Dämpfe. Nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand zu einer glasigen, durchsichtigen, röthlichen Masse, die mit kochendem Wasser theils eine klare Lösung und theils einen Niederschlag basischer Nitate ergab.

Der so entstandene Niederschlag kann überhaupt nur schwache und zwar die schwächsten Basen des Erdgemisches enthalten, deren Nitate schon durch ein so gelindes Abtreiben, wie das oben erwähnte, zersetzt werden, das heisst, hauptsächlich Ceroyd und Thorerde und ausserdem kleine Mengen von noch in der fraglichen Lösung vorkommenden Metallsäuren, ferner Eisen und Mangan, welche immer mit den Erdoxalaten spurenweise niedergedrungen werden.

§ Um über die Anwesenheit der beiden genannten Erden Anschluss zu erhalten, löst man die basischen Nitate in Chlorwasserstoffsäure, dampft die Lösung zur völligen Trockniss ein, zieht den Rückstand mit warmem Wasser aus und filtrirt die durch diese Operation abgetrennten Metallsäuren ab. Das Filtrat wurde mit Oxalsäure gefällt. Rein gewaschen, getrocknet und geglüht liefert das Oxalat eine Erde, deren Lösung in Salpetersäure intensiv gelb gefärbt war. Entfärbte man eine Probe derselben mit ein wenig schwefliger Säure und kochte

¹⁾ Siehe unsere Abhandlung »über die Componenten einiger seltenen Erden«.

dann die Flüssigkeit mit Bleisuperoxyd, so trat die gelbe Farbe wieder hervor. Die Anwesenheit des Cers war dadurch sicher erwiesen. Um nun das Cer grösstentheils aus der Lösung zu entfernen, verdünnte man dieselbe mit ziemlich viel Wasser, wobei basisches Cerinitrat sich als gelber Niederschlag ausschied, welches sich mit salpetersäurehaltigem Wasser gut auswaschen liess. Durch Abdampfen des Filtrats und nachheriges Abtreiben mit überschüssiger Schwefelsäure führte man die Erden dann in neutrale Sulfate über; dieselben lösten sich vollständig in Eiswasser. Diese Lösung wurde mit Natriumsulfat gesättigt, dadurch alles noch in Lösung befindliche Cer als Natriumdoppelsalz niedergeschlagen und abfiltrirt. Das von Cer somit völlig befreite Filtrat wurde nun durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak gefällt, das Hydrat mit heissem Wasser rein gewaschen, dann in Salpetersäure gelöst und die völlig neutrale Lösung mit Natriumhyposulfit gekocht. Es schied sich dabei ein Niederschlag ab, der zwar Schwefel, aber keine feuerfeste Substanz enthielt. Die Abwesenheit der Thorerde in dem untersuchten Fergusonit war hiermit erwiesen.

Was die nach dem oben erwähnten, gelinden Abtreiben der Erdnitrate gewonnene wässrige Lösung anbetrifft, so enthält dieselbe die Gesamtmenge der stärker basischen Erden und ist also auf alle anderen seltenen Erden, ausser auf Ceroxyd und Thorerde zu prüfen.

Betreffend des Vorkommens der Yttererde, so dürfte man aus einer Moleculargewichtsbestimmung des Erdgemisches zuerst hierüber Aufschluss erhalten können. Ein zu diesem Zwecke vorgenommener Versuch, wobei sorgfältig gereinigte Erde in Salpetersäure gelöst, durch Schwefelsäure in neutrales wasserfreies Sulfat überführt wurde, ergab $RO = 89.8$, ein Resultat, aus welchem man, da die Moleculargrösse aller übrigen bekannten Erden, ausser der Scandinerde, höher ist, als die gefundene Zahl, mit Sicherheit auf die Anwesenheit der Yttererde schliessen kann, sofern nämlich Scandium sich in dem Erdgemisch nicht vorfindet. Wie unten näher mitgetheilt werden soll, ist die Scandinerde wirklich im Fergusonit nicht vorhanden, und es ist durch diese Moleculargewichtsbestimmung also völlig constatirt, dass die Yttererde ein Hauptbestandtheil der Fergusoniterden ist.

Um die Anwesenheit der übrigen seltenen Erden zu entdecken, wurde die Nitratlösung mehrmals sehr stark abgetrieben, die jedesmal durch Auskochen mit Wasser erhaltenen basischen, unlöslichen Nitrate wieder in Salpetersäure gelöst und von Neuem derselben Behandlung unterworfen. Auf diese Weise wurden die Erden in 12 verschiedene, immer farbloser werdende Fractionen vertheilt. Die nähere Bestimmung der Wellenlänge für die Absorptionsstreifen, welche in den Spectren der Lösungen der einzelnen Fractionen zu beobachten waren, — eine Untersuchung, die wir zunächst in einer besonderen Abhand-

lung veröffentlichen wollen —, zeigte, dass der Fergusonit auch Erbium, Samarium, Thulium und die verschiedenen Componenten nicht nur von Didym, sondern auch von Soret's Erde X enthält.

Die letzte, oder zwölfte Fraction der betreffenden Nitratlösungen war beinahe farblos, zeigte nur sehr schwache Absorptionsstreifen und konnte, früher gewonnener Erfahrung gemäss, ausser Ytterbin auch die im Minerale möglicherweise vorkommende Scandinerde enthalten.

Um die Lösung auf einen Gehalt dieser beiden Erden zu prüfen, wurde sie abgedampft und durch Abtreiben mit Schwefelsäure in neutrales Sulfat übergeführt. Die Wasserlösung des Sulfats ergab mit Kalium-sulfat gesättigt keinen Niederschlag. Daraus geht die Abwesenheit des Scandiums deutlich hervor, denn Kaliumscandiumsulfat ist, wie früher angegeben wurde¹⁾, in gesättigter Kaliumsulfatlösung ganz unlöslich.

Nachdem die Lösung sich als scandiumfrei erwiesen hatte, blieb es noch übrig zu entscheiden, ob dieselbe Ytterbin enthielt. Zu diesem Zwecke wurde die mit Kaliumsulfat gesättigte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak siedend gefällt, das Hydrat ausgewaschen, nach Lösen in Salzsäure wieder mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgesüsst, dann als Chlorid mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat vom Schwefelmetall mit reiner Oxalsäure gefällt. Von der aus diesem Oxalate dargestellten, reinen Erde ergaben:

0.4368 g beim Auflösen in Salpetersäuren und Abtreiben mit Schwefelsäure 0.7014 g wasserfreies Sulfat.

Daraus berechnet sich das Atomgewicht für $\bar{R} = 171.9$, ein Werth der sehr nahe demjenigen des Ytterbins $\bar{Yb} = 173$ kommt. Da nun unter den bekannten seltenen Erden nur Ytterbin- und Thorerde hohen Atomgewichtszahlen entsprechen, Thorerde aber dem oben Angeführten zufolge im Fergusonit nicht anwesend ist, so dürfte damit erwiesen sein, dass die Ytterbinerde unter den Fergusoniterden vorkommt²⁾.

2. Die Metallsäuren des Fergusonits. Ebenso wenig wie über die Erden, liegen in grösserem Maassstabe ausgeführte Untersuchungen über die Säuren des Fergusonites vor, und es war deshalb von grossem Interesse, eine erheblichere Quantität dieser Säuren in Arbeit zu nehmen, um somit nach der von Marignac³⁾ angegebenen

¹⁾ L. F. Nilson, diese Berichte XIII, 1446 (1880).

²⁾ Hrn. K. A. Wallroth, der vor einigen Jahren im Universitätslaboratorium zu Upsala bei der Untersuchung der Fergusoniterden behülflich war, sage ich hier für seine werthvolle Hilfe meinen herzlichsten Dank. L. F. N.

³⁾ Arch. des sc. phys. et nat. 1865 et 1866.

Methode wirklich reine Producte gewinnen zu können. Für folgende Untersuchung ist daher ungefähr die Hälfte der auf oben angegebene Weise aus dem norwegischen Minerale gewonnenen Mineralsäuren benutzt. Um dieselben von noch anhaftenden basischen Bestandtheilen möglichst zu befreien, wurden sie mehrmals mit verdünnter Salzsäure gekocht, der Rücksand, zum Ausziehen von Zinn- und Wolframsäure, mit Ammoniak neutralisirt und mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelammonium auf dem Wasserbade bei gelinder Hitze längere Zeit digerirt und schliesslich ausgewaschen. Die rückständigen Säuren waren indessen von ausgeschiedenen Schwefelmetallen grau gefärbt und wurden deshalb noch einmal mit verdünnter Salzsäure erhitzt. Durch diese Behandlung wurden sie so fein zertheilt, dass es nicht mehr möglich war, dieselben durch Decantation mit Wasser zu waschen, ehe man das Ganze eingetrocknet hatte; hierauf liessen sich die Mineralsäuren auf dem Saugfilter vollständig mit Wasser auswaschen.

Auf diese Weise gereinigt, lösten die Säuren sich beinahe vollständig und sehr leicht in concentrirter Flussäure; es blieb nämlich nur ein ziemlich unbedeutender Rückstand, welcher aus den Fluoriden der den Säuren noch anhaftenden Erden bestand. Nachdem man diesen Rückstand abfiltrirt und die Lösung etwas erhitzt hatte, um darin möglicherweise anwesendes Fluorsilicium sicher zu entfernen, schied sich trotzdem beim Hinzufügen einer zur Sättigung der negativen Fluoride bei weitem nicht hinreichenden Menge sauren Fluorkaliums eine bedeutende Quantität Kieselfluorkalium aus. Die angewandte käufliche Flussäure erwies sich leider sehr reich an Kiesel-fluorwasserstoffsäure und wurde deshalb für die folgende Benutzung zuerst mit einer passenden Quantität sauren Fluorkaliums gefällt und dann destillirt.

Der aus der Fluoridlösung gewonnene Niederschlag enthielt ausser Kieselfluorkalium auch schwerlösliche Titan- und Tantal-doppelfluoride, während Niobfluorid in der Lösung zurück blieb. Nach längerem Waschen mit kaltem Wasser wurde der Niederschlag mit überschüssiger Schwefelsäure abgetrieben, bis der Rückstand bei Rothgluth eine klare, gelbe, leichtflüssige Schmelze gab; alles Siliciumfluorid war hierdurch wieder entfernt. Beim Auslaugen mit kaltem Wasser lieferte die Schmelze eine sehr unbedeutende Quantität einer unlöslichen Säure, während die Lösung eine mit Ammoniak fällbare Säure in bei weitem grösseren Maasse enthielt. Ausgewaschen und in Flussäure gelöst, gab die erstere beim Hinzufügen von ein wenig saurem Fluorkalium das in feinen, spitzen Nadeln charakteristisch krystallisirende Kaliumtantaldoppelfluorid ziemlich rein, die letztere dagegen das entsprechende ebenso charakteristische Titansalz, welches jedoch noch mit ziemlich viel Tantal-doppelfluorid gemengt war. Jedenfalls enthält der untersuchte Fergusonit nur eine sehr unbedeutende Quantität Tantal-

säure, da nach dem unten Mitgetheilten höchstens Spuren derselben in den weiter gewonnenen Doppelfluoridfractionen vorkamen. Weit grösser ist zwar der Gehalt des Mineralen an Titansäure, die Niobsäure ist jedoch unter den Säuren im Fergusonit ausserordentlich überwiegend, wie aus Folgendem ersichtlich ist.

Um sowohl Tantal, als auch alles Silicium möglichst vollständig aus der Fluoridlösung zu entfernen, fügte man derselben noch eine hinreichende Quantität saures Fluorkalium hinzu und überliess das Ganze sich selbst während einiger Tage. Die dann ausgeschiedene geringe Salzmenge wurde abfiltrirt und das klare Filtrat mit saurer Fluorkaliumlösung gesättigt, jedoch nicht auf einmal, sondern in mehreren kleineren Portionen. Wir gingen nämlich von der Voraussetzung aus, dass wenn verschiedene Säuren sich in der Fluoridlösung möglicherweise vorfinden, sich diejenigen, welche schwerer lösliche Kaliumdoppelfluoride geben, eher abscheiden müssten, als diejenigen, welche leichter lösliche Verbindungen bilden. Nach Hinzufügen von etwas saurem Fluorkalium wurde die Flüssigkeit bis zur in der Wärme an ihrer Oberfläche eintretenden Krystallisation eingedampft. Eine derartige Krystallfraction reinigten wir durch 2 bis 3 maliges Umkrystallisiren aus warmem Wasser und fügten die dabei gewonnenen mehr oder weniger sauren Mutterlaugen der rückständigen Fluoridlösung wieder hinzu.

Auf diese Weise wurden allmählich 13 verschiedene, unten näher zu erwähnende Krystallisationen gewonnen. Schon das Aussehen dieser verschiedenen Producte zeigte uns, dass das von Marignac beobachtete, sogenannte »normale« Kaliumnioboxyfluorid: $2KFl \cdot NbOF_3 + H_2O$, welches sich immer ausscheidet, sobald man die übrigen Fluoniobate aus reinem Wasser umkrystallisirt, sich in den Fractionen vorfand. Wir erhielten nämlich immer seidglänzende, dünne, unregelmässig vier- oder sechsseitige Tafeln, welche von 2 bis 3 Theilen kochendem Wasser aufgenommen wurden. Um indessen sicher entscheiden zu können, ob und in wie weit die verschiedenen Krystallisationen identisch waren und ob dieselben sämmtlich, oder theilweise ein reines Niobpräparat enthielten, so suchten wir das Atomgewicht des in den angeführten Producten vorkommenden Niobs nach demselben Verfahren, welches früher Marignac bei Analysen von Niobverbindungen anwandte, zu bestimmen.

Die Analyse des Kaliumdoppelfluorides führten wir folgendermassen aus. Das in einen Platintiegel eingetragene, in etwas Wasser gelöste Salz versetzten wir mit völlig reiner Schwefelsäure in hinreichendem Ueberschuss, dampften das Gemenge zuerst auf dem Wasserbade, dann auf einer Eisenplatte, unter der sich die volle Flamme eines Bunsen'schen Brenners befand, ab, bis Schwefelsäure nicht mehr bei aufgelegtem Tiegeldeckel entwich. Die Temperatur

darf nicht höher gesteigert werden; erhitzt man den Tiegel zum Glühen direct über freier Flamme, so treibt die Niobsäure mehr oder weniger Schwefelsäure aus dem Kaliumsulfat aus, es wird unlösliches Kaliumniobat gebildet, und man erhält jedenfalls unrichtige Resultate.

Man führt nun den Tiegelinhalt in eine Platinschaale über, erhitzt mit etwa 100 ccm Wasser eine Zeit lang, decantirt die Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht die Säure durch Decantiren mit kochendem Wasser in der Schaale und dann auf dem Filter aus; die Säure hält jedoch Schwefelsäure auf das Hartnäckigste zurück. In der That ist es aus niemals gelungen, ein Filtrat zu erhalten, welches keinen Niederschlag mit Chlorbaryum gab, ein um so bemerkenswertheres Ergebniss, als Marignac gefunden hat, dass Niobsäure sich leicht auswaschen lässt. Die Erfahrung lehrte uns, dass die Säure, zwanzig Mal auf dem Filter mit kochendem Wasser übergossen, nicht mehr kaliumhaltig ist. Sie wurde hierauf getrocknet, geglüht und gewogen.

Durch Verdampfen des Filtrates und Waschwassers erhält man das Kalium als Sulfat. Zum Ueberführen desselben in neutrales Salz glühen wir das saure Kaliumsulfat nicht in bisher üblicher Weise mit Ammoniumcarbonat, sondern in einem müssigen, mit Ammoniak beladenen Luftstrom, den wir mittelst eines Aspirators durch den Platintiegel treiben, indem wir den Tiegel mit einem perforirten Porzellandeckel und zugehörigen Rohre (bekannte Theile von Rose's Reductionstiegeln) bedecken. Dieses Verfahren können wir als weit zweckmässiger als die bisher benutzte Methode der Kaliumbestimmung empfehlen. Leitet man die Operation richtig, so ist die Ueberführung des sauren Salzes in neutrales in einer Viertelstunde sicher vollendet. Wendet man Glühen mit Ammoniumcarbonat an, so erfordert die Operation wenigstens eben so viel Zeit, man muss jedoch immer anwesend sein, um den Tiegel mehrmals erkalten zu lassen und das Carbonat hinzufügen, läuft ausserdem auch Gefahr theils durch Spritzen, theils durch Verunreinigungen des Ammoniumcarbonates unrichtige Resultate zu erhalten. Ungenauigkeiten, die bei unserem Verfahren ganz und gar ausgeschlossen sind. Einmal im Gange, leitet die Operation sich von selbst: man braucht sie gar nicht zu überüberwachen. Die Resultate fallen jedenfalls im Durchschnitt besser aus, als nach der bisher üblichen Kaliumbestimmungsmethode.

Wie sorgfältig man auch die Analyse des Doppelfluorides auf diese Weise ausführen mag, sie ist immer mit einem, wenn auch sehr kleinen Fehler behaftet. Niemals ist es uns nämlich gelungen, ein Kaliumsulfat zu erhalten, welches, mit Wasser behandelt, keinen unlöslichen Rückstand gab. Derselbe betrug jedoch höchstens nur 1 bis 2 mg, sodass die dadurch verursachte Ungenauigkeit im Analysenresultat bei Anwendung von wenigstens 1 g Substanz also sehr unbedeutend war. Wie oben schon erwähnt, giebt Kaliumsulfat

beim Glühen mit Niobsäure unlösliche Niobate von wechselnder Zusammensetzung unter Entweichen von Schwefelsäure; der unlösliche Rückstand im Kaliumsulfat besteht also aus solchen Verbindungen, und es ist deshalb leider nicht zulässig, für denselben ohne weiteres eine Correction anzubringen. Marignac, der nur sehr kurz das von ihm benutzte Verfahren zur Analyse der Fluornibate erwähnt, scheint nicht beobachtet zu haben, dass das Kaliumsulfat etwas Niobsäure enthielt.

Nach diesen Bemerkungen lassen wir die Resultate unserer Analysen der verschiedenen Krystallisationen und die aus denselben und dem Verhältniss $2K_2SO_4 : R_2O_5$ berechneten Atomgewichte von \bar{R} folgen:

Krystallisation		Gefundenes		Berechn. Atom- gewicht \bar{R} für R.	Bemerkungen
Nummer	Gewicht g	K_2SO_4	R_2O_5		
1.	103	0.6301	0.4682	89.3	Saures Fluorkalium wurde zur Lösung der gemischten Fluoride hinzugefügt; vor der 1, 3, 5, 9 und 11 Krystallisation; nach der 13. Fraction blieb etwa 30 g saures Fluorkalium in der Mutterlauge zurück.
2.	46	0.6514	0.4882	90.4	
3.	56	0.6385	0.4918	94.0	
4.	25	0.6274	0.4941	97.0	
5.	37	1.1412	0.9051	98.0	
6.	26	0.6112	0.5281	103.3	
7.	19	0.6346	0.5233	103.5	
8.	10	0.5849	0.5304	117.8	
9.	37	0.6431	0.4890	92.3	
10.	17	0.6489	0.4858	90.3	
11.	14	0.7525	0.4561	65.0	
12.	10	—	—	—	
13.	4	—	—	—	
Summa	404	—	—	—	

Aus den angeführten Bestimmungen ist ersichtlich, dass die benutzte Methode der fractionirten Krystallisation unter allmählichem Zusatz von Fluorkalium kein Product giebt, worin \bar{R} einen constanten Werth annimmt. Die aus den Analysen berechneten Atomgewichte \bar{R} nehmen allmählich zu, in den Krystallisationen 1 bis 7 von 89.3 bis 103.5, erreichen dann plötzlich in Krystallisation 8 ihren Höhepunkt 117.8, um dann noch plötzlicher bis auf dieselbe Zahl, welche die

ersten Fractionen ergeben hatten, wieder zu sinken und dann in den allerletzten Fractionen ausserordentlich klein auszufallen.

Derartige Ergebnisse führen ungezwungen zu dem Schluss, dass Niobium in den gewonnenen Doppelfluoriden mit zwei Stoffen gemengt vorkommt, von welchen der eine ein niedrigeres, der andere dagegen ein grösseres Atomgewicht als $\overset{v}{\text{Nb}} = 94$ besitzt. Es unterliegt nun keinem Zweifel, dass die Substanz mit niederem Atomgewicht identisch mit Titan ist. Durch die empfindliche Reaction der Titansäure gegen Wasserstoffsperoxyd haben wir uns wiederholt überzeugt, dass die aus den Fractionen, in welchen $\overset{v}{R} < 94$ war, dargestellte Niobsäure titanhaltig ist. Obwohl die Löslichkeiten des Titanfluorkaliums und Kaliumfluoxyniobates in Wasser so sehr verschieden sind, dass das erstere Salz 7 Mal soviel Lösungsmittel von 18° braucht, wie das letztere, so scheidet sich die Titanverbindung doch nicht vollständig schon vor dem Niobdoppelfluorid aus, sondern verunreinigt die verschiedenen Krystallisationen bis auf die allerletzten. Dieses kann nur darauf beruhen, dass Titanfluorkalium in einer Lösung von Nioboxyfluoridkalium weit löslicher als in reinem Wasser ist; demzufolge wird es auch kaum möglich sein, aus einem derartigen Gemisch ein titanfreies Product zu erhalten, um so weniger, als diese beiden Salze isomorph sind. Während seiner Arbeit über Niobium hatte auch Marignac Gelegenheit, ähnliche Beobachtungen zu machen; er fand ebenfalls bei fractionirter Krystallisation von Nioboxyfluorkalium verschiedene Werthe für $\overset{v}{R}$, aber nur in abnehmender, niemals wie wir in zunehmender Richtung, und es gelang ihm schliesslich nachzuweisen, dass die Gegenwart von Titansäure Veranlassung hierzu gab.

Was nun weiter die Substanz anbetrifft, welche die gefundenen Atomgewichtszahlen für Niob über 94 bis auf 117.8 erhöhte, so schweben wir über die Natur derselben gegenwärtig noch in Ungewissheit. Es schien uns zwar ebenso natürlich anzunehmen, dass die Steigerung im Atomgewicht von Tantal herrühre, ebenso wie die Gegenwart von Titan das Gegentheil verursacht hatte, und anzunehmen, dass die Löslichkeit des Tantalsalzes in Kaliumnioboxyfluorid eine ganz andere als in reinem Wasser wäre. Bei der grossen Aehnlichkeit dieser beiden Grundstoffe in chemischen Eigenschaften war es uns jedoch bisher nicht möglich, die Richtigkeit einer solchen Annahme durch chemische Reactionen nachzuweisen. Nach Marignac soll man zwar auch die geringsten Quantitäten Tantal in dem Fluorniobate durch die Trübung entdecken können, welche in der Lösung des Kaliumfluorantales beim Kochen nämlich durch Bildung eines Tantaloxxyfluoridsalzes entsteht; da aber, wie unten gezeigt wird, auch die Lösung des Kaliumnioboxyfluorides unter denselben Umständen getrübt wird und

eine unlösliche Verbindung ausscheidet, so war es leider nicht möglich diese Reaction zur Entscheidung der Frage in Anspruch zu nehmen. Auch haben wir niemals in den betreffenden Fractionen Krystalle von der so charakteristischen Form des Tantalfluorkaliums entdecken können.

Es blieb uns also nur noch ein einziges Mittel übrig, um über die fragliche räthselhafte Erscheinung Auskunft zu erhalten, nämlich eine Untersuchung der Funkenspectren der betreffenden Präparate. Doch war die Aussicht auf guten Erfolg auch hier nicht besonders gross. Thalén hatte nämlich vor Jahren mit einem ihm von Bahr übergebenen Tantal- und Niobmateriale ein ganz negatives Resultat erhalten und entweder gar keine oder höchstens so schwache Spectrallinien gesehen, dass sie nicht messbar waren. Wir stellten indessen sowohl aus reinster, auf unten näher angegebenen Wege bereiteten Niobsäure, als auch aus der Säure von Krystallisation 8, die $\overset{v}{R} = 117.8$ enthielt, die betreffenden Chloride durch deren Vermischen mit Kohle und Glühen des Gemisches im Chlorgase dar. Mit diesem Materiale fand Prof. Thalén, welcher die Güte hatte, die Funkenspectra der Chloride durchzumustern, dass dem Niobium in der That mehrere glänzende Spectrallinien zukommen, von denen er etwa zwanzig vorläufig messen konnte; sie zeigen sich aber nur momentan, was darauf beruht, dass der Funke das auf dem Pole angebrachte feste Chlorid sofort wegschleudert. Wasserlösung des Chlorids ist natürlich gar nicht zu benutzen, denn das Chlorid wird durch Wasser in Salzsäure und feuerfeste Niobsäure zerlegt, ein Umstand, auf welchem vielleicht die früheren erfolglosen Versuche beruhen.

Die beiden Chloride $\overset{v}{R} = 94$ oder $\overset{v}{R} = 117.8$ gaben indessen Spectren, welche in keiner Hinsicht verschieden waren und in welchen genau dieselben leuchtenden Streifen in gleicher Anzahl entdeckt werden konnten. Prof. Blomstrand, dem wir grundlegende Untersuchungen über Tantal und Niob verdanken, hatte auf unser Verlangen die Freundlichkeit, einige sorgfältig gereinigte Präparate von Tantal- und Niobsäure uns zum Vergleich zu übersenden, die er bei seinen Analysen von Euxenit aus Alve in Norwegen, Samarskit aus Ural und Ytrotantalit aus Dillingsö in Norwegen erhalten hatte. Ein von der Tantalsäure des Ytrotantalites auf dem oben erwähnten Wege dargestelltes Chlorid gab jedoch Thalén keine auffassbare Spectrallinien. Stellt man nun dieses negative Resultat mit dem Ergebnisse der Spectraluntersuchung unseres Chlorides: $\overset{v}{R} = 117.8$ zusammen, dessen Spectrum vollkommen identisch mit demjenigen des reinen Niobchlorids war, so wird zwar die oben geäußerte Vermuthung, dass ein Tantalgehalt das Atomgewicht in der achten Fraction bis auf jene hohe Zahl

gesteigert hatte, dadurch eher bestätigt. Sichere Beweise hierfür haben wir jedoch nicht und müssen daher bis auf Weiteres unentschieden lassen, ob Tantal oder vielmehr ein anderer unbekannter Körper die genannte Steigerung verursacht hat. Ein Umstand, den wir im folgenden Abschnitte näher erwähnen werden, scheint uns entschieden gegen die Anwesenheit des Tantals im Präparate zu sprechen.

3. Darstellung reiner Niobsäure aus dem Fergusonitmaterial. Das bisher eingeschlagene Verfahren hatte also wenig Erfolg und gab uns kein reines Kaliumfluoroxyniobat. Eine Beobachtung, die wir während der schon angeführten Arbeiten öfters machten, leitete dagegen zur Ausarbeitung einer Methode, nach der wir jetzt im Stande sind, ganz reine Niobpräparate darzustellen.

Wir bemerkten nämlich, dass die Wasserlösung der verschiedenen Fractionen von Kaliumnioboxyfluorid immer trüb wurde, sobald man dieselbe eine Zeit lang erhitzt, und waren natürlich anfangs geneigt, diese Erscheinung durch Verunreinigung des Materiales mit Tantal zu erklären. Marignac hatte ja gefunden, dass die geringste Quantität von Tantal in dem Niobsalz beim Kochen der Lösung sich als das charakteristische Tantsalz $2(2\text{KFl} \cdot \text{TaFl}_5) + \text{Ta}_2\text{O}_5$ ausscheidet. Die Trübung zeigte sich jedoch nicht nur beim Umkrystallisiren der ersten, sondern auch bei demjenigen der folgenden Fractionen, ungeachtet, dass das Atomgewicht $R < 94$ war, und wir sahen uns daher veranlasst, diese Erscheinung näher zu verfolgen, und nahmen dabei die gemengten Krystallisationen 1 und 2 in Arbeit.

Beim andauernden Kochen einer verdünnten Wasserlösung der genannten Doppelfluoride unter Ersatz des verdampfenden Wassers schied sich allmählich ein mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der in der Flüssigkeit ganz unlöslich war, leicht am Boden der Platinschaale sich absetzte und einige Procent der angewandten Salzmenge betrug; mit Wasser liess die Verbindung sich waschen, ohne gelöst zu werden, doch lief das Waschwasser schliesslich etwas trüb oder richtiger nur opalisirend durch das Filter. Goss man die klare Flüssigkeit, nachdem man dieselbe etwa 12 Stunden im lebhaften Kochen gehalten hatte, vom Niederschlage ab und setzte die Erhitzung der Doppelfluoridlösung fort, so schied sich die unlösliche Verbindung nicht weiter ab. Dampfte man die Lösung dagegen bis zur Krystallisation ein, entfernte die Mutterlange und wusch das krystallisirte Fluoroxyniobat durch Decantation mit Wasser ein paar mal aus, und kochte dann die verdünnte Wasserlösung des so gereinigten Salzes wiederum, so erhielt man abermals eine gewisse Menge der unlöslichen Verbindung. Durch abwechselndes Kochen der verdünnten Lösung und erneuertes Umkrystallisiren, sowie Reinigen des Doppelfluorides

war man im Stande, kleine Quantitäten der betreffenden Verbindung immerfort darzustellen.

Um zu entscheiden, ob der Niederschlag aus Marignac's erwähntem Tantaloxyluoriddoppelsalz bestand, wurde die beim ersten Kochen erhaltene unlösliche Verbindung in ein wenig Flussäure gelöst, von welcher sie sehr leicht aufgenommen wurde, ein wenig saures Fluorkalium hinzugefügt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Aus dieser sauren Flüssigkeit krystallisirte während des Erkaltes ein Salz in ziemlich grossen, platten Prismen ganz vom Aussehen des Kaliumniobfluorides $2\text{KFl} \cdot \text{NbFl}_3$ aus, und nach dessen Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhielt man ein Salz mit allen das normale Kaliumnioboxyfluorid kennzeichnenden Eigenschaften, ohne dass es uns möglich war, darin einige Krystalle vom Kaliumtantalfluorid unter dem Mikroskope zu entdecken. Es war also schon hieraus ersichtlich, dass nicht nur die Lösung des Tantaldoppelfluorides, sondern auch diejenige des Kaliumnioboxyfluorides beim Kochen unter Abscheidung einer unlöslichen Verbindung zerlegt wird.

Die Analyse des aus der unlöslichen Verbindung dargestellten «normalen» Nioboxyfluoridsalzes bestätigt dies vollkommen, indem dieselbe aus folgende Werthe ergab.

0.6508 g bei 100° getrockneten Salzes lieferten nach der oben angeführten Methode 0.3969 g Kaliumsulfat, entsprechend 0.1785 g Kalium und 0.3050 g Niobsäure = 0.2141 g Niob.

Das getrocknete Salz ist also nach der Formel $2\text{KFl} \cdot \text{NbOFl}_3$ zusammengesetzt, welche erfordert:

		Berechnet	Gefunden
2K	78.2	27.61	27.42 pCt.
5Fl	95.0	33.55	— »
O	16.0	5.65	— »
Nb	94.0	33.19	32.90 »
	283.2	100.00 pCt.	

Auf Grund des gefundenen Verhältnisses $2\text{K}_2\text{SO}_4 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ berechnet sich das Atomgewicht des vorhandenen Niobs zu 93.8.

Wie bekannt, fand Marignac mit Anwendung des reinsten von ihm dargestellten, noch etwas titanhaltigen Präparates den Werth 93.7 und nahm $\overset{\vee}{\text{Nb}} = 94$ als den wahrscheinlichsten Ausdruck für das Atomgewicht des Niobiums an.

Aus den angewandten Krystallisationen 1 und 2 unseres Niobmaterials, in welchen $\overset{\vee}{\text{R}}$ etwa 90 war, hatte sich also durch Kochen der Wasserlösung eine Niobverbindung ausgeschieden, deren $\overset{\vee}{\text{Nb}} = 93.8$ war und wir hatten damit in der That einen bequemen Weg gefunden

zur Reinigung des Niobs von dem demselben so hartnäckig anhaftenden Titan. Es musste nun ferner entschieden werden, ob sich auch beim weiteren Auskochen auf die oben erwähnte Weise ein völlig constantes Product erhalten liesse. Nachdem etwa 20 g der unlöslichen Verbindung gesammelt worden war, wurde die ganze Quantität in Flusssäure gelöst, saures Fluorkalium zugefügt, aus der sauren Lösung Kaliumniobfluorid $2\text{KFl} \cdot \text{NbFl}_6$ in schönen Prismen krystallisiert, und durch einmaliges Umkrystallisiren aus ein wenig mit Flusssäure versetztem, heissem Wasser gereinigt.

Die Analyse dieses Salzes hat uns folgende Resultate ergeben:

1.0188 g zwischen Fliesspapier gepressten Salzes lieferten 0.5884 g Kaliumsulfat = 0.2642 g Kalium und 0.4530 g Niobsäure = 0.3178 g Niob.

In Procenten nach der Formel K_2NbFl_7 :

		Berechnet	Gefunden
2K	78.2	25.62	26.06 pCt.
7Fl	133.0	43.58	— „
Nb	94.0	30.80	31.34 „
	305.2	100.00.	

Aus dem Verhältnisse $2\text{K}_2\text{SO}_4 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ berechnet sich wieder das Atomgewicht $\text{Nb} = 93.96$.

Es war somit der Beweis geliefert, dass die immerfort in kleinen Mengen sich ausscheidende Niobverbindung ein Niobmetall von ganz constantem Atomgewicht enthält, welches dem von Marignac angenommenen Werthe 94 sehr nahe kommt. Schon die Unveränderlichkeit dieses Werthes zeugt dafür, dass die fragliche Verbindung ein ganz reines Niobsalz sein muss. Das oben erwähnte aus diesem Materiale dargestellte Chlorid zeigte sich auch bei der vorläufigen Prüfung seines Funkenspektrums als titaufrei.

Der hier angeführten Sachlage zufolge dürfte man wohl zu dem Schlusse berechtigt sein, dass in den angewandten Krystallisationen 1 und 2 kein Tantal sich vorfinden konnte. Falls die Doppelfluoride tantalhaltig gewesen wären, dann würde das daraus zuerst ausgeschiedene unlösliche Salz ohne Frage ein weit höheres Atomgewicht für R als 93.8 ergeben haben, denn theils scheidet sich nach Marignac Tantal beim Kochen seiner Doppelfluoridlösung einen beträchtlichen Theil als Oxyfluoriddoppelsalz aus, theils findet diese Zersetzung des Tantalsalzes weit leichter statt, als die entsprechende Zerlegung des Kaliumnioboxyfluorids, was man schon daraus schliessen kann, dass Marignac nur die erstere, aber gar nicht die letztere von uns nun beobachtete Umsetzung bemerkte.

Die beiden Krystallisationen 1 und 2 unseres Niobmaterialos haben sich demzufolge als völlig tantalfrei erwiesen, ein Ergebniss,

welches, wie wir schon oben erwähnten, sehr gegen die Annahme des Vorhandenseins von Tantal in den später ausgeschiedenen Fractionen 5—8 spricht, in denen R^V höher als 94 ist. Gegenwärtig sind wir jedoch noch nicht im Stande endgültig zu entscheiden, ob diese Steigerung des Atomgewichtes in der That von der Gegenwart eines anderen Elementes als Tantal herrührt.

Schliesslich haben wir noch die Zusammensetzung des durch Kochen der Nioboxyfluorkaliumlösung ausgeschiedenen Niobsalzes kennen gelernt. Getrocknet bildet dasselbe ein zartes weisses Pulver, das an der Luft auch bei 110° keine Veränderung erleidet. Unter dem Mikroskope zeigt es sich deutlich krystallinisch und aus sehr kleinen, zu Aggregaten vereinigten Krystallindividuen zusammengesetzt.

Analyse:

1) 0.6995 g bei 110° getrockneten Salzes ergaben auf die oben erwähnte Weise analysirt: 0.2133 g Kaliumsulfat = 0.0958 g Kalium und 0.5068 g Niobsäure = 0.3555 g Niob.

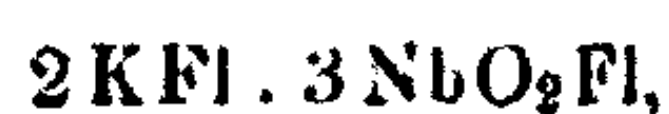
2) 0.5952 g des auf gleiche Weise behandelten Salzes lieferten 0.1845 g Kaliumsulfat, oder 0.0828 g Kalium und 0.4297 g Niobsäure = 0.3014 g Niob.

3) 0.5397 g bei 110° getrocknetes Salz wurden zur Fluorbestimmung nach dem neuen Oettel'schen Verfahren ¹⁾ verwendet. Luftdruck beim Versuche gleichförmig = 749.3 mm, Zimmertemperatur ebenfalls = 14.2, Druck der Schwefelsäure = 5.1 mm. Quecksilber. Beobachtetes Volumen des SiF_4 = 26.00 ccm, reducirtes Volumen = 24.20, corrigirtes Volumen = 25.60 ccm enthaltend 0.08796 g Fluor.

In Procenten entsprechen diese Werthe für:

	I.	II.	III.	
Kalium	13.70	13.91	—	pCt.
Fluor	—	—	16.29	»
Niob	50.82	50.65	—	»

und leiten zu folgender Formel:



welche erfordert

2K	78.2	14.19 pCt.
5Fl	95.0	17.23 »
6O	96.0	17.42 »
3Nb	282.0	51.16 »
	551.2	100.00.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 25, 505 (1886). Genau nach den Angaben des Autors erlaubt die neue Methode eine elegante Fluorbestimmung. Hrn. Prof. Hempel, der die Freundlichkeit hatte, mir einen Oettel'schen Fluorometer aus dem Vorrathe seines Laboratoriums im Polytechnikum zu Dresden zu schicken, bin ich dafür zum grössten Dank verpflichtet. L. F. N.

Das Salz enthält also ein bisher unbekanntes Niobdioxyfluorid. Zwar könnte man die Verbindung auch als $2\text{KFl} \cdot \text{NbOF}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ auffassen und darin demnach das früher schon bekannte Nioboxyfluoridkalium nebst Niobsäure annehmen. Wir geben aber der ersteren Formel aus dem Grunde den Vorzug, weil die Eigenschaften dieser interessanten Substanz dieselbe als eine wirkliche chemische Verbindung und nicht als ein Gemisch von Kaliumnioboxyfluorid mit Niobsäure charakterisiren.

Ihre Bildung aus dem normalen Nioboxydoppelfluorid wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Oben wurde schon bemerkt, dass die Dioxyfluoridverbindung bei einem gewissen Stadium des Kochens der Monoxydoppelfluoridlösung sich nicht weiter vermehrte. Aus der angeführten Gleichung dürfte erhellen, dass dieses mit dem Entstehen einer gewissen Menge freier und an Fluorkalium gebundener Flusssäure im Zusammenhang steht. Das Dioxyniobfluoridsalz ist nämlich in dieser Säure, wie erwähnt, leicht löslich, und wenn eine gewisse Quantität von Flusssäure in der Lösung durch Einwirkung des Wassers auf die normale Monoxyfluoridverbindung entstanden ist, so wirkt dieselbe natürlich jedem weiteren Entstehen des Dioxyfluoridsalzes entgegen; es herrscht ein gewisser Gleichgewichtszustand in der Flüssigkeit. Das Dioxyfluoridsalz kann sich nicht mehr ausscheiden, bevor nicht das saure Fluorkalium und die Flusssäure aus der Lösung durch Umkrystallisiren wieder entfernt worden sind.

Marignac fasst das von ihm beobachtete Kaliumtantaloxyfluorid als $2(2\text{KFl} \cdot \text{TaFl}_5) + \text{Ta}_2\text{O}_5$ auf. Nach den obigen Ausführungen kann es aber fraglich sein, ob man es nicht eher als ein homogenes Oxyfluorid:



betrachten kann, eine Formel, die in Procenten erfordert:

	Berechnet		Gefunden nach Marignac		Berechnet nach Marignac's Formel	
			I.	II.		
K	39.1	12.49	12.87	11.54	4K	156.4 12.71 pCt.
4Fl	76.0	24.27	—	—	14 Fl	266.0 21.62 >
O	16.0	5.11	—	—	5O	80.0 6.50 >
Ta	182.0	58.13	59.10	61.41	4 Ta	728.0 59.16 >
	313.1	100.00				1230.4 100.00.

Ob die von uns vorgeschlagene, weit einfachere Formel den Vorzug verdient, lässt sich durch eine Fluorbestimmung, welche bisher noch nicht vorliegt, sicher entscheiden.

Stockholm, im April 1887.

361. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Ueber das Product der Reduction von Niobfluorkalium mit Natrium.*)

(Eingegangen am 27. Mai.)

Nachdem Heinrich Rose 1844 das Niobium entdeckt hatte, suchte er während seinen vieljährigen Arbeiten über dessen Chemie auch das neue Element selbst zu isoliren¹⁾. Aber da es ihm, der emsigsten Forschungen ungeachtet, niemals gelang, das Verhältniss klar zu legen, in welchem das weisse »Unterniobchlorid« zu dem gelben Niobchlorid stand — das Erstere ist nach Blomstrand²⁾ Nioboxchlorid, das Letztere das eigentliche Niobchlorid — und da er zur Darstellung des Metalles theils dieses weisse Oxychlorid wählte, theils und vorzugsweise ein, wie Marignac³⁾ zeigte, sauerstoffhaltiges Doppelfluorid, nämlich Nioboxyfluorkalium, dazu verwendete, so gewann er in dem schwarzen Pulver, welches bei der Reduction mittelst Natrium im offenen Eisentiegel unter einer schützenden Decke von Chlorkalium entstand, in der That nichts anderes, als eine niedere Sauerstoffverbindung des Niobiums. Zwar löste sich sein Präparat in Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Wasserstoff; beim Verbrennen an der Luft oder in Sauerstoff ergab es ihm aber eine Gewichtszunahme von nur 20.61—22.16 pCt., während das wirkliche Niobmetall 42.5 pCt. Sauerstoff aufnehmen muss, um in Niobsäure überzugehen. Da nun Niobmonoxyd beim Verbrennen eine Gewichtszunahme von 21.82 pCt. zeigt, so ist daraus ersichtlich, dass in dem Rose'schen Niobmetall, das ausserdem beim Glühen in Chlorgas das weisse Oxychlorid ergab, nichts anderes vorlag, als eben Niobmonoxyd.

Marignac⁴⁾, welcher ebenfalls versuchte das Niobmetall darzustellen, benutzte zu seinen Experimenten dagegen das sauerstofffreie Niobfluorkalium. Nach der Beobachtung, dass die Reaction beim directen Erhitzen dieses Salzes mit Natrium viel zu heftig vor sich ging, suchte Marignac dieselbe durch vorhergehendes Zusammenschmelzen des Doppelfluorides mit saurem Fluorkalium zu mässigen und nahm die Reduction dieser Masse mittelst Natrium unter einer schützenden Chlornatriumschicht ebenfalls im offenen Eisentiegel vor. Nachdem die Reaction unter Feuerphänomen stattgefunden, blieb ein

*) Oefv. af k. Svenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1887, No. 5. Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm in der Sitzung vom 11. Mai 1887 mitgetheilt.

¹⁾ Pogg. Ann. 104, 312 (1858).

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 97, 37 (1866).

³⁾ Arch. des scienc. phys. et nat. 1866.

⁴⁾ Ibid. 1868.

geschmolzener Rückstand, welcher ihm nach Behandlung mit warmem Wasser unter schwacher, aber stetiger Wasserstoffentwicklung ein schweres, unlösliches Pulver ergab, das er schliesslich mit etwas fluorwasserstoffhaltigem Wasser wusch, um demselben dadurch einen Gehalt von Niobsäure zu entziehen. In concentrirter oder warmer verdünnter Fluorwasserstoffsäure löste es sich unter stürmischer Entwicklung von Wasserstoff. wurde dagegen von Salzsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen; concentrirte warme Schwefelsäure nahm es leicht auf, ebenso schmelzendes saures Kaliumsulfat. Beim Erhitzen an der Luft, oder im Sauerstoff verbrannte es mit intensiver Lichterscheinung schon vor der Rothglühhitze zu Niobsäure unter gleichzeitiger Bildung einer geringen Wassermenge und enthielt demzufolge ausser Niobium auch Wasserstoff. Der Wasserstoffgehalt betrug etwa 1 pCt., und der Verbrennungsrückstand 35—38.2 pCt. mehr an Gewicht als die eingewogene Substanz. Eine Verbindung von der Zusammensetzung HNb enthält 1.06 pCt. Wasserstoff und ergibt verbrannt 141.05 pCt. Niobsäure. Marignac's Präparat bestand demzufolge aus Niobwasserstoff mit einem geringen Gehalt von Niobsäure, welche ungeachtet der Behandlung mit Fluorsäure doch im Präparate geblieben war. Ein Niobwasserstoff konnte nur dadurch entstanden sein, dass bei der Reduction Niob sich mit Natrium verbunden hatte, und dass diese Legirung bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser sich in Natriumhydrat und Niobwasserstoff zerlegt hatte, ein Hydrür von ganz ungewöhnlichem Interesse wegen seiner grossen Beständigkeit; es lässt sich nämlich in einer Atmosphäre von Wasserstoff weissglühen, ohne dabei verändert zu werden.

Da wir mit Recht annehmen konnten, dass Marignac bei seinen Versuche überschüssiges Natrium angewandt hatte — eine Annahme die bestätigt wurde, sowohl durch die genannte Wasserstoffentwicklung beim Behandeln der Schmelze mit Wasser, als auch durch die Angabe, dass »une partie de sodium suffit pour deux de fluoniobate«, während in der That 1 Theil Natrium 2.65 Theile des Doppelfluorides zu reduciren vermag — und da wir der Meinung waren, dass das Entstehen von Marignac's Reductionsproduct eben durch diesen Natriumüberschuss bedingt sein könnte, so schien es uns von Interesse, diese Reductionsversuche wieder aufzunehmen, um dabei genau die theoretisch berechneten Gewichtsmengen von Niobfluorkalium und Natrium auf einander einwirken zu lassen.

Zu unserem Versuche benutzten wir einen mit übergreifendem Schraubendeckel verschliessbaren schmiedeeisernen Apparat der zum ersten Male bei Darstellung von Berylliummetall¹⁾ angewandt worden

¹⁾ L. F. Nilson und Otto Pettersson: Diese Berichte (1878).

w
d
C
d
P
w
v

b
w
tl
at
m
E
m
W
ei
ar
P
D
se
in
Tl
fol
m
er
die

we
ste
W
ge
Se
ab
Rü
ge
sic
für
Ni
sel
set
fre
tr
erl

war, nachher zum Reduciren mehrerer anderer seltener Metalle gedient hatte. Auf den Boden des Apparates wurde zuerst eine genügende Quantität reines wasserfreies, pulverförmiges Chlornatrium gelegt, dann 9.5 gr Natriummetall, das durch Zusammenschmelzen unter Petroleum in einem Glasrohr von ungefähr demselben Durchmesser wie derjenige des Hohlraums des Apparates, zu einem einzigen Stück vereinigt und vorher durch Fliesspapier von Naphta befreit worden war.

Das Natrium wurde sofort mit etwas Chlornatrium umgeben und bedeckt, dann 25.18 g Niobfluorkalium — dasselbe reine Präparat welches wir nach der im vorhergehenden Aufsätze mitgetheilten Methode aus dem Fergusonite gewonnen hatten — eingetragen und hierauf noch eine Quantität wasserfreies Kochsalz. Die Masse wurde nun durch kräftiges Hämmern auf einen dem Apparate anpassenden Eisenpiston sehr hart und fest zusammenstampft und die Luft dadurch möglichst aus der Masse entfernt. Nachdem der Apparat auf diese Weise mit so viel Chlornatrium gefüllt worden war, als sich darin eintragen liess, um den mittlerweile erhitzten Schraubendeckel noch aufschrauben zu können, wurde derselbe bis zum Rothglühen in einem Perrot'schen Ofen erhitzt, der schon glühend bereit gehalten wurde. Die Reaction hatte sich in 10 Minuten vollgezogen. Dass dieselbe sehr gewaltsam war, ist daraus ersichtlich, dass in dem Augenblicke, in welchem der glühende Apparat aus dem Ofen geholt wurde, ein Theil des Inhaltes aus demselben herausgepresst wurde, wobei mitfolgendes Natrium Feuer fing und verbrannte. Der Apparat, mehrmals benutzt, schloss nicht mehr vollkommen dicht; trotzdem liess er sich nach dem Erkalten nur mit Schwierigkeit wieder öffnen, denn die Schraubengänge waren mit geschmolzenem Chlornatrium gefüllt.

Der Inhalt des Apparates wurde versuchsweise zuerst mit ein wenig kaltem Wasser übergossen; da aber dadurch eine heftige Wasserstoffentwicklung verursacht wurde, so füllte man denselben statt mit Wasser, mit Alkohol, und erst nachdem der Letztere einige Zeit eingewirkt hatte, goss man warmes Wasser in den Apparat. Die Schmelze löste sich unter Wasserstoffentwicklung, die zwar schwach aber constant war, und es blieb dabei ein schwarzer pulverförmiger Rückstand ungelöst, von welchem die geschmolzene Masse ganz durchgesetzt war. Durch Schlemmen mit Wasser in Bechergläsern liessen sich die feinsten und leichtesten Theile dieses Rückstandes, welche längere Zeit in der Flüssigkeit aufgeschlemmt blieben und viel Niobsäure enthielten, von den gröberen und schwereren Theilen abcheiden, welche sich bald wieder auf dem Boden der Gefässe absetzten. Das letztere Präparat wusch man mit Wasser völlig chlorfrei, behandelte es dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether und trocknete zuletzt bei 100° im Luftbad, wobei es keine Veränderung erlitt.

Die Ausbeute von anwendbarem Materiale war nicht besonders gut und betrug bei Weitem nicht die Hälfte des theoretisch Berechneten. Das Reductionsproduct bestand aus einem feinen, für das unbewaffnete Auge schwarzem, mattem Pulver. Unter dem Mikroskope zeigte es sich zusammengesetzt aus kleinen, metallisch glänzenden, schlackenähnlichen, rauhen Massen von grauweisser bis silberweisser, bisweilen gelblicher Farbe; auch liessen sich einige isolirte, sehr glänzende Pünktchen (Krystalle?) in den Präparaten wahrnehmen. An der Luft nimmt die Substanz begierig Feuchtigkeit auf; sie enthielt nämlich nach der oben erwähnten Behandlung und nachdem sie einige Zeit an der Luft aufbewahrt war, etwa 1 pCt. hygroskopisches Wasser. Erhitzt man das Pulver in einem kleinen sehr engen Proberöhrchen über freier Flamme, so wurde diese Feuchtigkeit ausgetrieben und setzte sich in dem kalten Theile des Röhrchens tropfenförmig ab, ohne dass die Substanz übrigens sich veränderte; steigerte man die Hitze bis zum gelinden Glühen, so nahm die Substanz langsam Sauerstoff auf und bildete Niobsäure, ohne Feuer zu fangen. Auf dem Platinblech geglüht, verbrannte das Pulver momentan mit lebhaftem Glanze und wenn man dasselbe in die Flamme eines Gasbrenners einstreute oder einblies, so entstand durch unzählige kleine leuchtende Punkte ein schöner Feuerregen.

Von Salzsäure und Salpetersäure scheint die Substanz gar nicht angegriffen zu werden, weder in der Kälte, noch in der Hitze; ebenso wenig wird sie von Königswasser und verdünnter Schwefelsäure gelöst. Concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes saures Kaliumsulfat greifen dieselbe leicht an; concentrirte Flusssäure löst die Substanz unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Beim Erhitzen im Chlorgas verbrennt sie zu leichtflüchtigem gelben Chlorid und in Schwefeldämpfen unter schwacher Feuererscheinung zu schwarzem feuerfestem Schwefelnio. Salzsäure wirkt, wie schon erwähnt, auf dem nassen Wege nicht ein; erhitzt man aber das Präparat in trockenem Chlorwassergase, so verbrennt dasselbe schon vor dem Rothglühen und diese Reaction, welche in einem Glasrohre mit luftfreiem Chlorwasserstoff vorgenommen wurde, veranlasste die Entstehung von nicht weniger als vier verschiedenen Chloriden des Niobs. Unter diesen sind zwei im Chlorwasserstoff leicht flüchtig, die andern zwei sehr schwer flüchtig. Die beiden ersteren, das eine gelb und das zweite weiss, wurden sehr leicht in die vorderen Theile des Rohres verflüchtigt, die beiden letzteren setzten sich auch bei voller Gasflamme unmittelbar vor und über die Stelle, an welcher die Chloride gebildet waren, ab und bildeten das eine einen braunen Anflug auf dem Glasrohre, das andere dagegen ein sehr feines Gewebe von kleinen, glänzenden weissen Schuppen mitten im Rohre. Das Hauptproduct der genannten Reaction bestand augenscheinlich aus dem weissen

leichtflüchtigen Chloride, welches eine wollähnliche Masse bildete, und unmittelbar vor demselben setzte sich das gelbe Niobchlorid ab.

Als wie 0.2550 g des fraglichen, von hygroskopischer Feuchtigkeit vorher sorgfältig befreiten Reductionsproductes aus Niobfluorkalium und Natrium in ein Porzellanschiffchen eintrugen, um es mittelst trockenem Sauerstoff in einem Glasrohre zu verbrennen, beschlug sich zu unserer Ueberraschung das Rohr mit einer geringen Menge Wasser und ergab einen feuerfesten Verbrennungsrückstand von 0.3349 g. Die Gewichtszunahme oder 0.0799 g, entsprechend 31.33 pCt. der eingewogenen Substanz. Es war demnach einleuchtend, dass die Verbindung, der Hauptsache nach, analog mit Marignac's Reductionsproduct war, mit dessen Eigenschaften dieselbe auch, insofern jene von Marignac angegeben wurden, gut übereinstimmte.

Die nähere Zusammensetzung des Präparates wurde durch folgende Bestimmungen entschieden:

1) 0.2068 g sorgfältig getrocknete Substanz ergab beim Verbrennen in Sauerstoff 0.0146 g Wasser, das in einem mit porösem Chlorkalium gefüllten Röhrchen aufgenommen und gewogen wurde, und 0.00162 g oder 0.78 pCt. Wasserstoff enthält. Der Verbrennungsrückstand wog 0.2737 g, die Gewichtszunahme betrug demnach 0.0669 g oder 32.35 pCt. vom Gewicht der eingewogenen Substanz.

2) 0.2382 g trockne Substanz ergab 0.0177 g Wasser = 0.00197 g oder 0.83 pCt. Wasserstoff und einen Verbrennungsrückstand von 0.3139 g; Gewichtszunahme also = 0.0757 g oder 31.78 pCt.

3) 0.9170 g von dem in den vorigen Verfahren erhaltenen Verbrennungsrückstand wurde in einem Platintiegel mit 5—6mal so viel saurem Kaliumsulfat geschmolzen, wobei eine dunkelgelbe, klare, flüssige Schmelze sich bildete, die nach dem Erkalten zu einem schönen, gelbfarbigen, stark lichtbrechenden und durchscheinenden Glase erstarrte. Dasselbe wurde eine Zeit lang mit Wasser in einer Platinschaale gekocht, dabei ausgeschiedene Niobsäure abfiltrirt und gewaschen, das Filtrat mit Ammoniak gefüllt, der Niederschlag ausgesüsst, dann in Salzsäure gelöst, die Lösung wieder mit Ammoniak gefällt, das Ferrhydrat vollkommen chlorfrei gewaschen; dasselbe lieferte nach dem Glühen 0.0089 g oder 0.97 pCt. Eisenoxyd.

Nach diesen Bestimmungen bestand das von uns dargestellte Reductionsproduct aus:

Niobwasserstoff, HNb	77.50 pCt.
Niobsäure, Nb_2O_5	21.53 >
Eisenoxyd, Fe_2O_3	0.97 >
	100.00 pCt.

Man berechnet, dass das so zusammengesetzte Präparat 0.82 pCt. Wasserstoff enthält und in seinem feuerfesten Verbrennungsrückstand

31.81 pCt. Sauerstoff aufnehmen muss, während die analytischen Bestimmungen als Mittel ergaben 0.81 pCt. Wasserstoff und eine Gewichtszunahme von 31.79 pCt.

Dass dieses Reductionsproduct sich unter den bei unserem Versuche obwaltenden Umständen bilden konnte, ist sehr bemerkenswerth. Das Vereinigungsbestreben zwischen Niobium und Natrium muss sehr lebhaft sein, da Niobnatrium generirt wurde, obwohl nicht mehr Natrium vorhanden war, als genau die Quantität, welche nach der Gleichung:



berechnet war, um aus dem Niobfluorid metallisches Niob zu isoliren.

Es erübrigt noch zu erwähnen, dass wir die Molecularwärme nicht nur des Niobwasserstoffes, sondern auch der reinen Niobsäure ermittelt haben. Die Einzelheiten dieser Arbeit werden demnächst in »Zeitschrift für physikalische Chemie« veröffentlicht; wir beschränken uns hier darauf, nur das Hauptresultat dieser Untersuchung anzuführen:

	100-0°	210.5-0°	301.5-0°	440-0°
Molecularwärme des Niobwasserstoffes	9.3	8.8	8.3	7.9
» der Niobsäure	31.7	31.8	33.3	36.1.

Mit steigender Temperatur nimmt also dieser Werth für Niobwasserstoff merkwürdigerweise ab, derjenige für Niobsäure jedoch ganz regelmässig zu. Analoge Werthe für andere Wasserstoffverbindungen und Pentoxyde liegen bis jetzt nicht vor.

Stockholm, im Mai 1887.

362. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Ueber Kaliumgermanfluorid^{*)}.

(Eingegangen am 22. Mai.)

Da fast alle vierwerthigen Elemente wie Silicium, Titan, Zirkonium, Zinn, Blei, Thorium in der Natur zusammen mit Niob und Tantal vorkommen, so richteten wir bei der oben mitgetheilten Verarbeitung des Fergusonites von Arendal unser Augenmerk auch darauf, ob in dem Gemisch der aus dem Minerale erhaltenen Kaliumdoppelfluoride sich auch Kaliumgermanfluorid vorfand. Wenn die Anwesenheit des Letzteren

^{*)} Oefvers. af k. Svenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1887. No. 5. Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm in der Sitzung vom 11. Mai 1887 mitgetheilt.

im Fergusonitmaterialie bis jetzt auch nicht constatirt werden konnte, so seien im Folgenden doch einige Beobachtungen über Germanfluorid und das Doppelsalz desselben mit Fluorkalium mitgetheilt, welche wir machten, um uns so weit über die Eigenschaften dieser Verbindungen zu orientiren, als es zur vollständigen Untersuchung der Niobmaterialien nothwendig erschien. Zu diesem Zwecke benutzten wir ein Präparat von reinem Germaniumoxyd, welches Hr. Prof. Clemens Winkler dem Einen von uns gütigst für einige Zeit überliess, und welches früher zur Ermittlung der Molecularwärme dieser Verbindung benutzt worden war.

Germanfluorid erhält man leicht durch Auflösen von Germanoxyd in Flusssäure; wendet man ziemlich concentrirte Säure an, so ist die Reaction lebhaft und das Oxyd löst sich unter Zischen momentan in Flusssäure auf. Die Lösung des Germanfluorides, mit Schwefelsäure eingedampft und erhitzt, lässt nicht den Lösungen des Fluorsiliciums analog das freie Fluorid entweichen, sondern scheidet das Oxyd unter Entwicklung von Fluorwasserstoff wieder vollständig ab. Hierfür folgende Belege:

I. 0.1238 g frisch geglühtes Germanoxyd wurden im Platintiegel in Flusssäure gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, anfangs auf dem Wasserbade, dann auf einer Eisenplatte, schliesslich über freier Flamme bis zur Gewichtconstanz erhitzt. Das Gewicht des Germanoxydes nach dem Versuch betrug 0.1234 g.

II. 0.1243 g Germanoxyd wurden der gleichen Behandlung unterworfen und hinterliessen wiederum 0.1243 g Oxyd.

Kaliumgermanfluorid: Versetzt man eine Lösung von Fluorgermanium mit einer solchen von saurem Fluorkalium, so scheidet sich in verhältnissmässig grosser Menge Kaliumgermanfluorid zuerst als gallertartiger Niederschlag aus, welcher sich schnell zu Boden setzt und krystallinisch wird; abfiltrirt trocknet das Salz zu einem zarten, weissen, krystallinischen Pulver zusammen. Das Kaliumgermanfluorid gleicht sehr dem Kaliumsiliciumfluorid, jedoch zeigt es im frisch gefällten Zustande nicht jene Fluorescenz, welche das gallertartig ausgeschiedene Doppelfluorid des Siliciums in verschiedenen Farben erscheinen lässt. Kaliumgermanfluorid löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, wurde deshalb aus Wasser umkrystallisirt und in schönen Tafeln erhalten. Lässt man hingegen eine kalt gesättigte Lösung neben Schwefelsäure im Vacuum langsam verdunsten, so erhält man das Doppelfluorid in der Form mehrere Millimeter langer, zugespitzter Prismen.

Das Kaliumgermanfluorid ist nicht hygroskopisch: 1.0722 g bei 100° getrocknetes Doppelfluorid wurden zwei Tage an der Luft liegen gelassen und nahmen nicht an Gewicht zu. Dieselben wurden hierauf

im bedeckten Tiegel bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt und verloren etwas Verknisterungswasser; Gewicht der Substanz nach dem Versuch: 1.0676 g, gleich 99.57 pCt des angewandten Doppelfluorides.

Das entwässerte Salz wurde hierauf einige Zeit zur starken Rothgluth erhitzt, wobei es nicht wie das Kaliumsiliciumfluorid schmolz, sondern unverändert blieb und keine Gewichtsabnahme zeigte. Zwei Analysen dieses Doppelfluorides wurden in der Weise ausgeführt, dass das in einen Platintiegel eingewogene Salz in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas überschüssiger Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Es blieb eine in der Wärme streng flüssige Masse zurück, welche beim Erkalten in langen Nadeln erstarrte und vielleicht ein Doppelsalz von Kalium- und Germaniumsulfat enthielt. Dieselbe wurde durch vorsichtiges Erhitzen weiter zersetzt, schliesslich unter wiederholtem Hinzufügen von Ammoniumcarbonat bis zur Gewichtconstanz geglüht und als Gemisch von Germanoxyd und Kaliumsulfat gewogen.

	Angewandte Gramm Kaliumgerman- fluorid	Erhaltenes $\text{GeO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$		Für die Formel K_2GeF_6 berechnete Menge von $\text{GeO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ in Procenten des angewandten Doppelfluorides
		in Grammen	in Procenten des angewandten Doppelfluorides	
I.	0.61015	0.64185	105.20	105.18
II.	0.4574	0.4803	105.01	

Das Kaliumgermanfluorid besitzt also die dem Kaliumsiliciumfluorid entsprechende Zusammensetzung K_2GeF_6 . Von Interesse erschien es, ferner die Löslichkeit dieses Doppelfluorides in Wasser zu bestimmen:

I. 1.5600 g erforderten 60.36 g Wasser von 100° zur vollständigen Lösung.

II. 1.5600 g K_2GeF_6 lösten sich in 60.56 g kochendem Wasser.

III. 0.3578 g Doppelfluorid erforderten 66.054 g Wasser von 18° zur vollständigen Lösung.

Kommt das Kaliumgermanfluorid in den aus Niob- und Tantalmineralien erhaltenen Gemischen von Doppelfluoriden vor, so ist es also in den schwerer löslichen Antheilen derselben zu suchen. Dieses ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich, ebenso, dass das Kaliumgermanfluorid, wie es auch die Stellung des Germaniums im periodischen System erwarten lässt, in Bezug auf seine Löslichkeit in der Mitte zwischen dem Kaliumsilicium- und Kaliumzinnfluorid zu stehen kommt:

1 Gramm	löst sich in Grammen Wasser	von	nach
K_2SiF_6	104.8 (833.1)	100° 17.5°	Stolba
K_2SeF_6	38.8 184.6	100° 18°	
K_2SnF_6	2.3 15—16	100° 18°	nach Angaben von Marignac berechnet
K_2ZrF_6	4.0 61.7	100° 18°	
K_2TiF_6	83.3	18°	dito
K_2TaF_7	ca. 200	15°	Marignac
$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$	ca. 12.5	18°	dito

Ueber die krystallographischen Eigenschaften des aus warmer Wasserlösung ausgeschiedenen Kaliumgermanfluorides hat Hr. Professor Brögger die Freundlichkeit gehabt, uns folgende Mittheilung zu machen. Die Messungen rühren von Hrn. Gunnar Paykull her und sind von ihm unter Leitung des Hrn. Prof. Brögger im mineralogischen Institut der Stockholmer Högskola ausgeführt.

»Kaliumgermanfluorid: K_2GeF_6 .

Hexagonal: Isomorph dem Ammoniumsiliciumfluorid.

Axenverhältnisse: $a : c = 1 : 0.80389$.

Combination: $2P(20\bar{2}1)$; $oP(0001)$; $\pi P_2(11\bar{2}0)$.

Die Resultate der an drei verschiedenen Krystallen vorgenommenen Messungen sind in dem folgenden zusammengestellt:

	Berechnet	Mittel	Beobachtet Grenzwerte	Zahl der Messgn.
Polkantwinkel für $2P = 52^\circ 14'$		$52^\circ 14'$	$52^\circ 19'$ $52^\circ 4'$	20
Winkel für $2P : oP = 61^\circ 41' 27''$		$61^\circ 39'$	$62^\circ 17'$ $61^\circ 14'$	11

Tafelförmige Krystalle nach der Basis.

Optisch einaxig und negativ.

Eine ausführlichere Mittheilung wird nächstens über diese Untersuchung veröffentlicht, welche also die interessante Thatsache ergeben hat, dass das Germanfluoridkalium vollständig isomorph mit Ammoniumsiliciumfluorid ist.

Schliesslich dürfen wir nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, wie sehr die mitgetheilten Eigenschaften des Fluorgermaniums und Kalium-

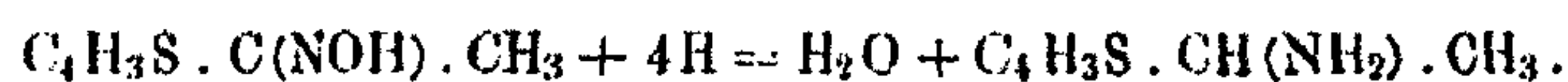
germaniumfluorides mit denen übereinstimmen, welche Mendelejeff bei Aufstellung seines periodischen Systemes den Fluorverbindungen des Ekasiliciums zuschrieb, indem er darauf hinwies, dass gerade diese Verbindungen für das Ekasilicium besonders charakteristisch sein würden. Mendelejeff sagt¹⁾: »Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Ekasilicium eine Reihe mit den entsprechenden Salzen von Silicium, Titan, Zirkon und Zinn isomorphen Fluordoppelsalzen: K_2EsFl_6 liefern wird; das Kaliumdoppelsalz wird grössere Löslichkeit als das entsprechende Siliciumsalz besitzen. Das Fluorekasilicium wird in Uebereinstimmung mit $TiFl_4$, $ZrFl_4$, $SnFl_4$ nicht gasförmig sein.«

Stockholm, im April 1887.

**363. Heinrich Goldschmidt und Walter Schulthess:
Ueber das Thienäthylamin.**

(Eingegangen am 27. Mai.)

Die von dem Einen von uns aufgefundenene Bildungsweise der Amine aus Oximen lässt sich, wie gefunden wurde, zur Darstellung von Aminen der Furfuranreihe anwenden. Um zu untersuchen, ob sie auch in der Reihe des Thiophens gute Resultate liefert, haben wir die Reduction des von Arnold Peter dargestellten Acetothienoxims in Angriff genommen. Diese Verbindung musste bei der Reduction in Thiänäthylamin, $C_4H_3S \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, übergehen nach der Gleichung:



Wir stellten uns nach der Vorschrift von Peter Acetothienon aus Thiophen, Acetylchlorid und Chloraluminium dar und verwandelten dieses durch Kochen mit einer Hydroxylaminlösung in das Oxim. Die Reduction nahmen wir zuerst bei circa 30° vor. Sie verlief sehr rasch, die Masse färbte sich dunkel und es entwickelten sich ziemliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Nichtsdestoweniger liess sich unter den Producten der Reaction neben viel braunen Schmiereten eine Base nachweisen.

Wir änderten nun das Verfahren in der Weise, dass wir die Reduction in einer Kältemischung bei -5° vornahmen. 11 g Oxim

¹⁾ Liebig's Ann. Suppl. VIII, 201.

wurden mit 20 ccm Alkohol übergossen, und nach und nach 260 g 2.5 procentiges Natriumamalgam und 20 g Eisessig eingetragen, so zwar, dass die Masse immer saure Reaction zeigte und die Temperatur den Nullpunkt nie überstieg. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff war hierbei nur in ganz geringem Maasse wahrnehmbar. Nach vollendeter Reduction wurde in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung hinterblieb ein Oel, das der Fractionirung unterworfen wurde. Die Hauptmenge ging bei 185—187° (uncorr.) über. Es war eine farblose Flüssigkeit von basischem Geruch, die beim Stehen an der Luft Kohlensäure anzog und zu einer wachsartigen Masse erstarrte. In Wasser ist der Körper löslich, Alkalien scheiden ihn aus der Lösung ab. Der Analyse zufolge lag Thiönäthylamin vor.

0.2077 g gaben 20.2 ccm Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C_6H_9SN
N	10.52	11.03 pCt.

Die neue Base zersetzte sich beim Eindampfen mit Salzsäure. Hingegen gelang es durch langsames Eindunsten der essigsauren Lösung, ein in farblosen langen Nadeln krystallisirendes Acetat zu erhalten. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich. Es besitzt die Zusammensetzung: C_6H_9SN , $C_2H_4O_2$.

0.0862 g gaben 0.1097 Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
S	17.46	17.11 pCt.

Die Benzoylverbindung des Thiönäthylamins wurde durch Eintragen der berechneten Menge Benzoylchlorid in die ätherische Lösung der Base erhalten. Von dem ausgeschiedenen öligen salzsauren Salz wurde abfiltrirt. Nach dem langsamen Verdunsten des Aethers hinterblieben weisse, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 95°. Die Benzoylverbindung zeigt die Indopheninreaction mit rothviolettem Farbenton.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

364. Eugen Bamberger: Zur Kenntniss aromatischer Nitrile.

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

(Eingegangen am 28. Mai.)

Gelegentlich von Versuchen, die von Wischnegradski zuerst angewendete, aber erst durch Ladenburg zu allgemeinerer Bedeutung gelangte Reductionsmethode mittelst Natrium und Alkohol zur Ueberführung des β -Naphtonitrils $C_{10}H_7 \cdot CN$ in Naphtobenzylamin $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ¹⁾ zu benutzen, beobachtete ich neben der Entstehung einer — vom Naphtobenzylamin wieder mein Erwarten verschiedenen — Base einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$, dessen Spaltung in Naphtalin und Wasserstoff ihn als Naphtalindihydriir charakterisirte und mit dessen Bildung diejenige von Cyanwasserstoffsäure Hand in Hand ging.

Vergleichende Untersuchungen, auf α -Naphtonitril, Benzotrilit und p -Tolunitril ausgedehnt, führten zu der Erkenntniss, dass die Nitrile der aromatischen Reihe unter der Reductionswirkung von Natrium und Alkohol allgemein in den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff einerseits und Blausäure andererseits spaltbar sind:



Die leicht hydriirbaren Kohlenwasserstoffe z. B. Naphtalin werden dabei aber nicht als solche, sondern in Form ihrer Hydroderivate erhalten, so dass Gleichung (1) für die zwei Naphtonitrile folgende specielle Form annimmt:



Neben den Kohlenwasserstoffen bilden sich stets die primären Aminbasen, wie für die aliphatische Reihe bereits von Ladenburg gezeigt wurde:



aber auch hier aus leicht hydriirbaren Ausgangskörpern nicht die Basen selbst, sondern ihre — einer bisher unbekanntten Körperklasse angehörenden — Wasserstoffadditionsproducte; aus den Naphtonitrilen z. B. entstehen statt der Naphtobenzylamine die Tetrahydroderivate derselben.

Beide Processe, Bildung von Kohlenwasserstoff und Blausäure sowohl wie die von Aminbase, spielen sich stets neben einander ab; es scheint von der Wahl der Experimentalbedingungen abhängig zu sein, welcher von ihnen in den Vordergrund tritt.

Neben der Reduction findet auch — durch die Wirkung des gebildeten Natriumalkoholats — Verseifung der Nitrile statt; bei den Naphtonitrilen nur in geringem, bei Benzo- und Tolunitril in erheblichem Maasse.

¹⁾ Bamberger und Bökmann, diese Berichte XX, 1119.

365. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber die Einwirkung von Natrium und Alkohol auf α -Naphtonitril, Benzotrill und Tolunitril.

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

(Eingegangen am 28. Mai.)

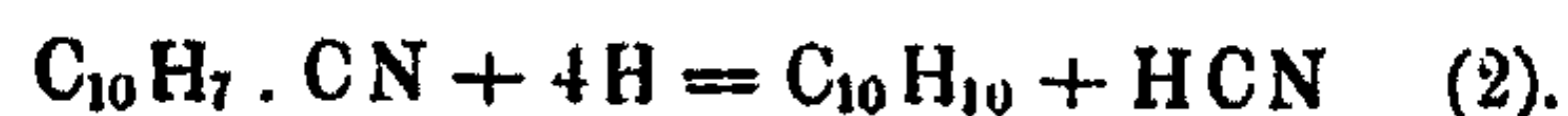
Die Einwirkung des Natriums auf α -Naphtonitril bei Gegenwart von Alkohol vollzieht sich in zwei unabhängig von einander verlaufenden Processen, deren quantitatives Verhältniss jedenfalls durch die specielle Art der experimentalen Anordnung bestimmt wird. Sowohl die Anzahl der durch Vermittlung des Natriums einwirkenden Wasserstoffatome als auch die Angriffspunkte, an denen sie in das Molekül des Naphtonitrils eingreifen, sind je nach dem Reactionsmechanismus verschieden.

Ein Theil des α -Naphtonitrils wird in Tetrahydronaph-tobenzylamin übergeführt:



Dass dies Reactionsproduct in der That ein hydrirter Abkömmling des von Hofmann vor längerer Zeit entdeckten Naph-tobenzylamins¹⁾ ist, geht — abgesehen von den äusserst prägnanten chemischen und physikalischen Eigenschaften — vor allem aus der Entstehung des nämlichen Körpers durch directe Wasserstoffzufuhr zur Hofmann'schen Base hervor.

Ein anderer Theil des α -Naphtonitrils wird in Blausäure und Naphtalin gespalten, letzteres geht aber in der Reductionsathmosphäre sofort in sein Dihydroderivat über:



Dass Naphtalin in der That unter den obwaltenden Bedingungen diese Reduction erfährt, davon überzeugten wir uns durch besondere Versuche, welche im Zusammenhang mit anderen, an einer Reihe verschiedener Kohlenwasserstoffe ausgeführten den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden sollen.

¹⁾ Ich bezeichne den Complex ($C_{10}H_7CH_2$) nicht mehr als Naph-tomethyl (Bamberger und Boekmann diese Berichte XX, 1119), sondern als »Naph-tobenzyl«, weil sonst Verwechslungen nicht ausgeschlossen sind. So könnte man z. B. hinter der Bezeichnung »Naph-tylmethylamin« die secundäre Base $C_{10}H_7 \begin{matrix} > \\ CH_2 \end{matrix} NH$ vermuthen, während der Name »Naph-tobenzylamin« wohl nur für die Base ($C_{10}H_7 - CH_2$). NH_2 anwendbar ist. Bamberger.

Neben den nebeneinander verlaufenden Redactionsprocessen (1) und (2) beobachtet man auch die Verseifung eines — freilich nur sehr geringen — Theils des α -Naphtonitrils.

Die experimentellen Details sind die folgenden:

18 g in dünne Scheiben geschnittenes und sorgfältig von Petroleum befreites Natrium werden in einen möglichst langhalsigen, mit sehr langem Kühler versehenen Kolben gebracht, in welchen man die kochende Lösung von 10 g α -Naphtonitril in 150 g abs. Alkohol durch einen Tropftrichter rasch einfließen lässt; die äusserst stürmische Reaction wird durch beständiges Erhitzen in ihrer anfänglichen Lebhaftigkeit erhalten bis zum Verschwinden der letzten Natriumpartikel; mit dem Wasserstoff entweicht das bei der partiellen Verseifung entstehende Ammoniak, das sich frei von Methylamin erwies.

Ein durch die Reactionsmasse getriebener Dampfstrom führt das Gemenge von Dihydronaphtalin und Tetrahydronaphtobenzylamin mit sich fort; beide werden durch Ausäthern des zuvor mit Natronlauge versetzten Dampfdestillats und Extraction der Aetherschicht mit verdünnter Salzsäure getrennt.¹⁾

Dihydronaphtalin $C_{10}H_{10}$.

Der Rückstand der Aetherlösung wurde über Natrium fractionirt und siedete constant bei 205.5° (uncorr.) unter einem Druck von 713 mm. Er stellt ein farbloses, nur schwach nach Naphtalin riechendes, stark lichtbrechendes zähflüssiges Oel dar, welches den corr. Siedepunkt 211° (713 mm) zeigt und bei Winterkälte zu grossen, glasglänzenden Tafeln erstarrt, die sich bei 15.5° verflüssigen. Es verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Die von Hrn. Wolfenstein ausgeführte Analyse ergab unter Berücksichtigung der gefundenen Dichte die Formel $C_{10}H_{10}$:

0.1972 g lieferten 0.6657 g Kohlensäure und 0.1441 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}$	Gefunden
C	92.3	92.06 pCt.
H	7.7	8.11 "

Dampfdichte nach v. Meyer.

	Ber. für $C_{10}H_{10}$	Gefunden
C	4.56	4.7 pCt.

¹⁾ Bei der Dampfdestillation geht zunächst der Alkohol über, welcher bereits einen nicht unbeträchtlichen Theil der Reactionsmasse mit sich führt; man dunstet ihn bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade ab und vereinigt das rückständige Oel mit dem nach dem Alkohol übergelassenen wässrigen Destillat zum Zweck des gemeinsamen Ausätherns.

d
F
N
J
d
r
d
E
d
e
n
h
n
u
ic
a
d

w
k
d
E

u
V
K
ti
s
r

Aus 50 g Naphtonitril wurden 22 g Kohlenwasserstoff erhalten die correlativ zu letzterem gebildete Blausäure lässt sich leicht im Rückstand der Dampfdestillation nachweisen.

Nach Berthelot¹⁾ bildet sich ein bei 200—210° siedendes Naphtalinbihydrür beim Erwärmen von Naphtalin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280°. Gräbe und Guye²⁾ vermuthen, dass dasselbe der Einwirkung freien Jods auf primär gebildete wasserstoffreichere Hydrüre seine Entstehung verdankt, da nach ihrer Beobachtung die Bildung desselben durch Zusatz von Phosphor verhindert wird. Das unter diesen Umständen statt des Dihydrürs erhaltene Tetrahydrür führten sie durch successive Behandlung mit Brom und Kali in ein bei 212° siedendes und bei circa 8—10° schmelzendes Dihydronaphtalin über, dessen Identität mit dem unsrigen wohl nicht zweifelhaft ist. Das Dihydrür von Berthelot sowie dasjenige von Pechmann's³⁾, dessen Siedepunkt bei 199°—201° angegeben wird, sind zu ungenau beschrieben, um für einen Vergleich verwerthbar zu sein.

Ein mit dem aus Naphtonitril gewonnenen in jeder Beziehung identisches Bihydrür erhielten wir durch Einwirkung von Natrium auf alkoholische Naphtalinlösung. Die Analyse des auf letzterem Wege dargestellten Productes ergab folgende Zahlen:

0.1830 g gaben 0.6175 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀	Gefunden
C	92.3	92.02 pCt.
H	7.7	7.98 »

Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. der Theorie.

Die Ueberführung des Dihydronaphtalins in Naphtalin konnten wir auf verschiedene Weise bewerkstelligen; einmal direct durch Zerlegung in Wasserstoff und Naphtalin, welche beim Durchleiten durch dunkelrothglühende Röhren — fast glatt — erfolgt, dann indirect durch Darstellung des

Dihydronaphtalindibromids C₁₀H₁₀Br₂

und nachherige Entziehung zweier Moleküle Bromwasserstoffsäure.

Zur Darstellung des Bromadditionsproductes verfahren wir in der Weise, dass 2.4 g in Chloroform gelöstes Dihydronaphtalin unter Eiskochsalzkühlung mit einer Lösung von 2.8 g Brom in Chloroform tropfenweise versetzt wurden. Die braune Farbe verschwindet anfangs sofort, später langsamer. Trotz sorgfältigster Ueberwachung ist geringe Bromwasserstoffentwicklung nicht zu verhindern. Der nach

¹⁾ Bull. de la soc. chem. 9. 288.

²⁾ Diese Berichte XVI, 3032.

³⁾ Diese Berichte XVI, 517.

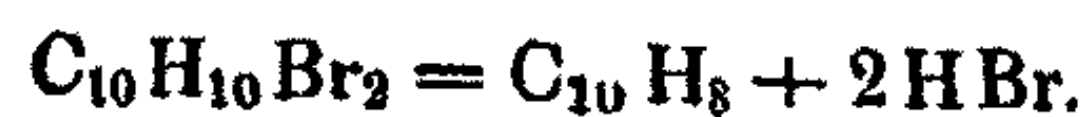
dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit zu glasglänzenden, farblosen, dicken Prismen, welche in einer geringen Menge schwach gelb gefärbten Oels eingebettet sind. Das letztere zeigt auch in einer Kältemischung keine Tendenz zum Festwerden und stellt vielleicht ein durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dihydronaphtalindibromid hervorgegangenes, secundäres Reactionsproduct (Hydrobromnaphtalin?) dar; wir haben es nicht untersucht.

Die aus dem Schmelzfluss erstarrten Krystalle zeigen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Chloroform den constanten Schmelzpunkt 73.5—74°. Die gebräuchlichen organischen Lösungsmittel nehmen sie leicht auf. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{10}Br_2$.

0.2123 g gaben — oxsiccator trocken — 0.2760 g Bromsilber entsprechend 0.11745 g Brom.

Ber. für $C_{10}H_{10}Br_2$	Gefunden
Br 55.17	55.32 pCt.

Bemerkenswerth ist die Tendenz des Dihydronaphtalindibromid zur Abspaltung von Bromwasserstoffsäure; dieselbe erfolgt äusserst leicht beim Erhitzen, beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure, bei gelindem Erwärmen mit alkoholischem Kali, ja selbst bei Digestion mit letzterem in der Kälte. Die Bromwasserstoffabspaltung vollzieht sich beim Erwärmen mit alkoholischem Kali — und zwar, wie wir auf Grund der Bestimmung des eliminirten Broms behaupten dürfen, quantitativ — entsprechend folgender Gleichung unter Bildung von Naphtalin:



Trotz mehrfacher Anläufe hat es uns nicht gelingen wollen, diesen Abspaltungsprocess schrittweise zu verfolgen und das in theoretischer Beziehung (s. die Anmerkung) äusserst wichtige Hydrobromnaphtalin, dessen Bildung die erste Reactionsphase darstellt, zu fixiren¹⁾.

¹⁾ Die Reihenfolge der oben beschriebenen Processe:

Naphtalin \rightarrow Dihydronaphtalin \rightarrow Dihydronaphtalindibromid \rightarrow Naphtalin stellt — wie man sieht — einen Kreisprocess dar, dessen Anfangs- und Endglied Naphtalin bildet. Die chemische und physikalische Identität beider Naphtaline ist eine Thatsache, welche sich meiner Ansicht nach im Widerspruch mit den herrschenden Ansichten über die Constitutionsformel des Benzols befindet und gerade deshalb neue Gesichtspunkte zur Erörterung dieser Frage darbietet. Da Hr. Professor v. Baeyer bei seinen noch unabgeschlossenen Untersuchungen über die Terophtalsäure zu ähnlichen Resultaten gelangt ist und er dieselben demnächst in diesen Berichten zu discutiren gedenkt, so gehe ich auf die theoretischen Consequenzen der oben mitgetheilten Reactionen nicht ein.

Bamberger.

Hr. Weinschenk hatte die Freundlichkeit, die Krystallform des Dihydronaphtalindibromids im mineralogischen Institut des Hrn. Prof. Groth zu bestimmen:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.7156 : 1 : 2.5855$$

$$\beta = 63^\circ 47'.$$

Combinationsen: (001) oP, (100) α P ∞ , ($\bar{1}01$) P ∞ , (110) α P, nach der Symmetrieaxe gestreckt:

$$(110) : (100) = 67^\circ 41'$$

$$(100) : (001) = 63^\circ 47'$$

$$(100) : (10\bar{1}) = 60^\circ 22'.$$

Tetrahydronaphtobenzylamin ($C_{10}H_{11} - CH_2$). NH_2 .

Dihydronaphtalin wurde — wie oben beschrieben — durch Ausschütteln mit Aether dem Dampfdestillat der ursprünglichen Reactionsmasse zusammen mit der gleichzeitig entstandenen Base entzogen und durch Extraction der Aetherschicht mittelst verdünnter Salzsäure von letzterer getrennt. Dampft man die wässrige Lösung hinreichend ein, so scheiden sich Krystalle eines chlorwasserstoffsäuren Salzes ab, aus welchem Natronlauge ein schwachgelbes Oel abscheidet, das schon durch seinen eigenartigen Geruch die Verschiedenheit von dem von uns erwarteten Naphtobenzylamin anzeigt. Nachdem es in ätherischer Lösung sorgfältig getrocknet ist, wird es über Baryumoxyd fractionirt; fast die gesammte Menge geht unter 722 mm Druck bei 262—263° (uncorr.) über.

Die Analyse führte zur Formel $C_{11}H_{15}N$, welche sich von derjenigen des Naphtobenzylamins durch den Mehrgehalt von 4 Wasserstoffatomen unterscheidet:

0.1844 g gaben 0.5554 CO_2 und 0.1555 H_2O ,

0.1624 g gaben 12.9 ccm N bei $t = 9.5^\circ$ und $b = 723$ mm.

	Ber. für $C_{11}H_{15}N$	Gefunden
C	81.99	82.14 pCt.
H	9.31	9.37 >
N	8.70	9.05 >

Tetrahydronaphtobenzylamin stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, viscoses Oel von eigenthümlich süsslich ammoniakalischem Geruch dar, der entfernt an Piperidin erinnert. Sein Siedepunkt liegt bei 269—270° (corr.) unter einem Druck von 722 mm. Es ist eine äusserst starke, einsäurige Base, welche so begierig Kohlensäure aufnimmt, dass man sie kaum umgiessen kann, ohne die Abscheidung von Kryställchen des Carbonats zu bemerken.

Das salzsaure Salz, in heissem Wasser sehr leicht löslich, krystallisiert in stark glänzenden, büschelförmig vereinigten, weissen Nadeln, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl$ auszudrücken ist.

0.2663 g (100° trocken) gaben 0.1933 AgCl entsprechend 0.047819 Cl.

Ber. für $C_{11}H_{10}NCl$	Gefunden
Cl 17.97	17.95 pCt.

Salzsäure fällt es aus der wässrigen Lösung in silberweissen Blättchen.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu seiner wässrigen Lösung scheidet sich das Chloroplatinat als chamoisgelber, krystallinischer Niederschlag aus, der — in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich — in glänzenden, rosettenförmig gruppirtten Nadelchen von der Zusammensetzung $(C_{11}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$ anschießt:

0.2447 g (bei 100° getrocknet) gaben 0.0646 Pt.

Ber. für $(C_{11}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.53	26.4 pCt.

Das Pikrat scheidet sich auf Zusatz von pikrinsaurem Ammoniak zur Lösung des salzsauren Salzes als gelbe Trübung ab, welche beim Schütteln momentan zu gelben, glänzenden, in heissem Wasser leicht löslichen Nadelchen erstarrt.

Die Entstehungsweise der Base, sowie ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften, lassen keinen Zweifel, dass das Ergebniss der Analyse in dem durch die Bezeichnung Tetrahydronaphtobenzylamin ausgedrückten Sinn zu interpretiren ist; gleichwohl haben wir noch den directen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung erbracht, indem wir Naphtobenzylamin, aus Naphtoëthiamid leicht zu erhalten, durch Natrium¹⁾ in alkoholischer Lösung zu einer Base reducirten, welche sich durch Geruch, Siedepunkt und Schmelzpunkt des salzsauren Salzes mit dem aus Naphtonitril gewonnenen durchaus identisch erwies.

Ausser Dihydronaphtalin und Tetrahydronaphtobenzylamin wurden als Producte der Reaction von Natrium auf alkoholisches Naphtonitril nachgewiesen: Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure, Naphtoësäure und bisweilen Naphtoësäureamid. Letztere drei finden sich im Rückstand der Dampfdestillation vor.

¹⁾ Natrium wirkt nicht nur wasserstoffzuführend, sondern zugleich spaltend auf das Naphtobenzylamin, wenn man die kochende, alkoholische Lösung des letzteren zu ersterem hinzulassen lässt. Durch Ausäthern der salzsauren Lösung des Reactionproductes wurde ein Kohlenwasserstoff vom Geruch des Dihydronaphtalins isolirt, der vielleicht im Sinne der Gleichung $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + 4H = C_{10}H_9 \cdot CH_3 + NH_3$ entstand. Er wurde nicht näher untersucht.

Unter den beschriebenen Operationsbedingungen wurden aus 50 g Naphtonitril erhalten: 22 g Dihydronaphtalin und 11 g Tetrahydronaphtobenzylamin; man sieht also, dass der Process der Spaltung in Kohlenwasserstoff und Blausäure gegen denjenigen der Basenbildung erheblich überwiegt.

Nicht wesentlich anders ist das Resultat, wenn das Natrium allmählich zu der heissen Alkohollösung des Nitrils gefügt wird.

Es wird vermuthlich in der Hand des Experimentators liegen, die eine oder die andere der beiden Reactionsrichtungen zur vorherrschenden zu machen.

Einwirkung von Natrium auf alkoholisches Benzonitril.

Man lässt die kochende Lösung von 10 g Benzonitril in 100 g Alkohol abs. rasch zu 14 g in Scheibchen zerschnittenes Natrium hinzufließen. Die anfangs erzeugte rosaroth gefärbte Lösung verschwindet allmählich. Nachdem alles Natrium aufgelöst ist, werden ähnlich wie beim Naphtonitril durch Dampfdestillation, Ausäthern und nachherige Behandlung mit Salzsäure Kohlenwasserstoff und Base getrennt. Bemerkenswerth ist, dass während der Operation ein äusserst intensiver Carbylamingeruch auftritt, der auf eine partielle Umlagerung des Benzonitrils hinzudeuten scheint.

Aus dem gebildeten Kohlenwasserstoff wurde durch Fractioniren mit Colonne reines Benzol isolirt, welches ausser durch Geruch und Siedepunkt durch successive Ueberführung in Nitrobenzol, Anilin und Fuchsin identificirt wurde. Die gleichzeitig damit entstandene Cyanwasserstoffsäure fand sich im Kolbenrückstand der Dampfdestillation vor.

Neben dem Benzol wurde Benzylamin nachgewiesen, dessen salzsaures Salz in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 245—246° erhalten wurde; Curtius und Lederer¹⁾ geben als Schmelzpunkt des salzsauren Benzylamins 246° an.

Ausserdem war in sehr geringer Menge eine zweite, in bräunlich gefärbten Flocken ausfallende Base gebildet, deren Untersuchung aus Materialmangel unterblieb und sich vielleicht als Tribenzylamin herausstellen dürfte.

Im Kolbenrückstand fanden sich sehr grosse Mengen Benzoësäure vor; hier — wie auch bei dem gleich zu beschreibenden Tolunitril — fällt der grösste Theil des angewandten Nitrils der Verseifung zum Opfer, so dass die Reductionsprocesse:

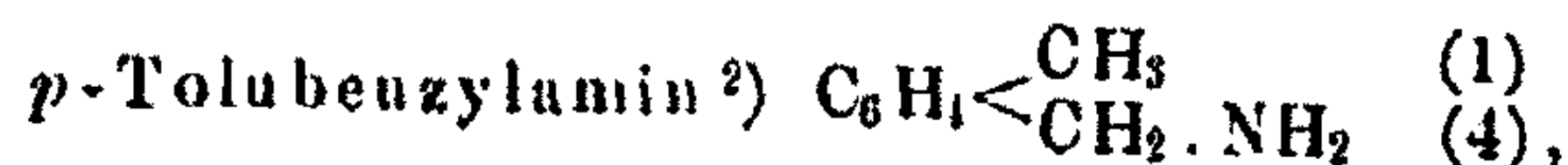


sich in weit untergeordnetem Maasse abspielen als bei den Naphtonitrilen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2463.

Einwirkung von Natrium auf alkoholisches *p*-Tolunitril.

Die Operation, in ähnlicher Weise wie beim Benzonitril ausgeführt, ergab analoge Resultate. Auch hier wird der grösste Theil verseift, und es entstehen in verhältnissmässig geringer Menge gleichzeitig mit Cyanwasserstoffsäure Toluol, das durch Ausfractioniren und successive Ueberführung in Nitrotoluol, Toluidin und Fuchsin identificirt wurde und gleichzeitig das Homologe¹⁾ des Benzylamins:



welches zwar bereits unter den Händen der Chemiker war, aber bezüglich seiner Eigenschaften unbekannt geblieben ist. Paternò und Spica³⁾ erhielten es aus dem Thiamid $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CS} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ in so geringer Menge, dass sie ihre Angaben auf Erwähnung des Krystallhabitus vom Chlorhydrat und Chloroplatinat und auf die Platinbestimmung beschränken mussten.

Die Base selbst stellt ein wasserhelles, farbloses, in Wasser schwer lösliches Oel dar, welches etwas nach Trimethylamin riecht und bei 195° (uncorr.) siedet. Es ist eine starke, einsäurige Base, welche wie Benzylamin mit Begierde Kohlensäure aufnimmt.

Das salzsaure Salz krystallisirt in atlasglänzenden, sternförmig gruppirten, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 234.5—235°, deren Zusammensetzung der Formel $\text{C}_8\text{H}_9 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{matrix} \cdot \text{HCl}$ entspricht.

0.1867 g — bei 120° getrocknet — gaben 0.4183 CO₂ und 0.1292 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₉ NCl	Gefunden
C	61.1	60.95 pCt.
H	7.61	7.68

Platinchlorid scheidet aus seiner wässrigen Lösung das Doppelsalz als orangegelben Niederschlag aus, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt in Form diamantglänzender, grosser, viereckiger Tafeln erhalten wird. Die Analyse ergab:

	Ber. für (C ₈ H ₉ NCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt	29.8	29.88 pCt.

¹⁾ Neben dieser auch hier eine feste in weissen Flocken ausfallende Base, jedoch nur in minimaler Menge. Vielleicht Di- oder Tritolubenzylamin? Sie wurde nicht untersucht.

²⁾ Bezüglich der Nomenclatur bemerke ich, dass ich für den Complex (R·CH₂) Bezeichnungen benutze, die dem Wort Benzyl nachgebildet sind: so für (C₁₀H₇·CH₂) »Naphthobenzyl«, für (C₇H₇·CH₂) »Tolubenzyl«.

Bamberger.

³⁾ Paternò und Spica, gazetta chim. italiana 1875, p. 25.

366. Eug. Bamberger und O. Boekmann: Ueber die Einwirkung von Natrium auf alkoholisches β -Naphtronitril.

(Aus dem chem. Laboratorium d. k. Akademie d. Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 28. Mai.)

Nachdem durch die in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Versuche der Reactionsverlauf bei Einwirkung von Natrium auf alkoholisches α -Naphtronitril festgestellt war, haben wir — da es uns um das Studium der bei der Reaction auf β -Naphtronitril zu erwartenden β -Tetrahydrobase zu thun war — den Process so geleitet, dass die Bildung der letzteren begünstigt wurde. Wir verfahren in folgender Weise:

In die heisse Lösung von 10 g β -Naphtronitril in 100 g Alkohol abs. wurden 10 g Natrium allmählich in bohngrossen Stücken eingetragen und der Gang der Reaction jedesmal, wenn er anfang träge zu werden, durch Erhitzen beschleunigt. Basische und neutrale Producte wurden in der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Weise getrennt.

Tetrahydro- β -naphthobenzylamin $C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2$

ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, deren Geruch demjenigen der α -Base¹⁾ sehr ähnlich ist. Sie siedet bei 270.2° (corr.) unter einem Barometerstand von 729 mm, also fast übereinstimmend mit der isomeren²⁾; wie diese zeigt auch sie in der Kältemischung keine Neigung zum Erstarren. In reinem Zustand fluorescirt sie nicht; bei Gegenwart von Spuren von Fremdkörpern, die den Siedepunkt nicht beeinflussten, nahm sie eine prachtvoll blaue Fluorescenz an.

Die Analyse, welche zur Formel $C_{11}H_{15}N$ führte, muss sehr sorgfältig ausgeführt werden; die Substanz ist schwerverbrennlich und zeigt — wenn sie mit Kupferoxyd gemischt verbrannt wird — häufig unter Glüherscheinung erfolgende Explosionen (vielleicht in Folge der Abspaltung freien Wasserstoffs).

I. 0.2687 g gaben 0.8033 Kohlensäure und 0.232 Wasser: 0.3119 g gaben 25.1 ccm Stickstoff bei $t = 9.5$ und $b = 723$ mm.

II. 0.464 g gaben 1.389 Kohlensäure und 0.3964 Wasser.

III. 0.166 g gaben 0.4984 Kohlensäure und 0.1432 Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{15}N$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	81.99	81.53	81.64	81.88 pCt.
H	9.31	9.59	9.49	9.59 »
N	8.70	9.17	—	— »

¹⁾ Siehe die vorhergehende Arbeit.

²⁾ So sieden auch α - und β -Methylnaphthalin fast gleich.

Tetrahydro- β -naphthobenzylamin ist eine starke einsäurige Base, die in flachen Schalen der Luft ausgesetzt, nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei des aus glänzenden, radial gestellten, weissen Nadelchen bestehenden kohle-sauren Salzes erstarrt.

Das Chlorhydrat, leicht löslich in Wasser und Alkohol, bildet glänzende, büschelförmig gruppierte Nadeln, welche nach Hrn. Boekmann's Bestimmung bei 228.5—229° schmelzen. Ihre Formel ist $C_{11}H_{15}N, HCl$.

0.1947 g gaben — bei 100° getrocknet — 0.1387 Chlorsilber entsprechend 0.03431 Chlor.

Ber. für $C_{11}H_{15}NCl$	Gefunden
Cl 17.97	17.62 pCt.

Das Platindoppelsalz fällt als eigelber Niederschlag aus, der in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich ist und durch Umkrystallisiren die Form glänzender, kleiner Nadeln annimmt:

0.151 g gaben — bei 100° getrocknet — 0.0403 Platin.

Ber. für $(C_{11}H_{15}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.57	26.68 pCt.

Durch besondere Krystallisationsfähigkeit ist das Sulfat ausgezeichnet; es krystallisirt aus Wasser, von dem es sehr leicht aufgenommen wird, in mehrere centimeterlangen glasglänzenden dünnen Prismen, welche bei 100° getrocknet — sie verwittern dabei — die Zusammensetzung $(C_{11}H_{15}N)_2H_2SO_4$ zeigen.

0.2547 g gaben 0.142 $BaSO_4$ entsprechend 0.0597 H_2SO_4 .

Ber. für $(C_{11}H_{15}N)_2, H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4 23.33	23.43 pCt.

Das Pikrat fällt erst ölig aus, erstarrt aber beim Schütteln sofort zu glänzenden, gelben, in kaltem Wasser schwerlöslichen Nadelchen.

Tetrahydro- β -naphthobenzylamin soll ebenso wie der isomere α -Körper — da beide die ersten Repräsentanten der Klasse hydrirter, aromatischer Basen sind — später einer specielleren Untersuchung unterzogen werden.

Neben ihm entsteht Dihydronaphthalin, vollkommen identisch mit dem aus α -Naphtonitril gewonnenen; es wurde durch Siedepunkt, Schmelzpunkt des daraus erhältlichen Dibromids und zum Ueberfluss auch durch Analyse identificirt.

Unter den eingehaltenen Bedingungen wurden aus 100 g β -Naphtonitril 70 g salzsaure Base und 10 g Dihydronaphthalin isolirt; neben ihnen sind leicht nachweisbar Ammoniak (frei von Methylamin), Cyanwasserstoffsäure, β -Naphtoösaure und öfters β -Naphtoöamid, welches in schief zugespitzten, flachen Prismen mit glasglänzenden, gut messbaren Flächen aus verdünntem Alkohol krystallisirte und bei 192° schmolz. (N ber. 8.18, gef. 8.4 pCt.)

367. A. Michaelis und Frz. Schmidt: Ueber das unsymmetrische Benzoylphenylhydrazin.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem organischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumphylhydrazin erhielten wir, wie in unserer ersten Mittheilung¹⁾ angegeben, neben anderen Producten eine Base von der Zusammensetzung $C_6H_5N_2(COC_6H_5)H_2$, deren Constitution damals noch nicht ganz sicher festgestellt werden konnte. Wir haben dieselbe jetzt eingehend untersucht und wollen gleich hier anführen, dass dieselbe unzweifelhaft als unsymmetrisches Benzoylphenylhydrazin $C_6H_5N(COC_6H_5) \cdot NH_2$ und nicht als Carbazin anzusprechen ist. Dieselbe verbindet sich leicht mit Bittermandelöl und mit Aceton unter Austritt von Wasser; es muss danach also ein Stickstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen verbunden sein oder der Verbindung die zuerst angegebene Constitution zukommen. Dementsprechend hat sich auch das aus dieser Verbindung durch Einwirkung von Benzoylchlorid entstehende Dibenzoylphenylhydrazin als identisch mit dem von Emil Fischer aus Monobenzoylphenylhydrazin oder phenylhydrazinsulfonsaurem Salz erhaltenen ergeben. Der einzige in unserer ersten Mittheilung angeführte Unterschied, dass die beiden Verbindungen ein ungleiches Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung zeigten, hat sich nicht als zutreffend erwiesen. Wie nämlich Emil Fischer dem Einen von uns brieflich mitgetheilt, beruht die Angabe desselben Ann. Chem. 190, S. 129, dass Dibenzoylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung eine ammoniakalische Silberlösung reduciren, auf einem Druckfehler; es muss statt alkoholischer heissen alkalischer. Unter diesen Bedingungen verhalten sich aber die beiden Dibenzoylphenylhydrazine gleich und sind mithin, da sie auch im Schmelzpunkt u. s. w. übereinstimmen, identisch.

Um die unsymmetrischen Derivate des Phenylhydrazins einfach bezeichnen zu können, schlagen wir vor, dieselben als α -Verbindungen von den symmetrischen oder β -Verbindungen zu unterscheiden. Bei den α -Derivaten des Phenylhydrazins ist also die NH-Gruppe, bei den β -Derivaten die NH_2 -Gruppe substituirt.

Darstellung des α -Benzoylphenylhydrazins.

Dieselbe wurde im allgemeinen wie früher angegeben ausgeführt, nur hat es sich als zweckmässig erwiesen, in den ätherischen Auszug des Einwirkungsproductes von Benzoylchlorid auf Natriumphyl-

¹⁾ Diese Berichte XX, 43.

hydrazin zunächst Kohlensäure einzuleiten, wodurch fast alles vorhandene Phenylhydrazin als phenylcarbaminsaures Phenylhydrazin in Form eines weissen krystallinischen Pulvers gefällt wird. Die nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene rohe Base haben wir dann statt in das Hydrochlorat in das Sulfat übergeführt, das, da es noch schwerer in kaltem Wasser löslich ist als jenes, durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. Das reine, feste Salz (welches Fehling's Lösung in der Kälte nicht reduciren darf) wird durch Erwärmen mit einer Lösung von reinem Natriumcarbonat in die freie Base übergeführt, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol in Form haarfeiner, langer Nadeln von lebhaftem Glanz rein erhalten wird.

Salze des α -Benzoylphenylhydrazins.

Das α -Benzoylphenylhydrazin ist nur eine schwache Base, so dass die meisten Salze desselben schon durch Wasser theilweise zersetzt werden, unter Abscheidung von freier Base. Werden dieselben in saurer Lösung längere Zeit gekocht oder mit überschüssiger Säure auf dem Wasserbade eingedampft, so entstehen stets Benzoësäure und Phenylhydrazin in nicht unbedeutenden Mengen. Dass auch umgekehrt das α -Benzoylphenylhydrazin mit starken Basen wie Natron Salze bildet, ist schon in unserer ersten Mittheilung angeführt.

Das salzsaure Salz, $C_6H_5N(CO C_6H_5)NH_2, HCl$, bildet farblose Nadeln, die bei 202° schmelzen und in Wasser, namentlich salzsäurehaltigem ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Eine Chlorbestimmung ergab¹⁾:

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.28	14.36 pCt.

Das analog zusammengesetzte bromwasserstoffsäure Salz schmilzt bei 191° .

Das schwefelsäure Salz, $[C_6H_5N(CO C_6H_5)NH_2]_2 H_2SO_4$, krystallisirt in feinen, meist filzartig zusammen geballten Nadeln, die bei 191° unter Zersetzung schmelzen und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leichter löslich. Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	6.13	6.12 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 45, Zeile 13 v. o. ist bei der Analyse dieser Verbindung durch einen Druckfehler N statt Cl angegeben.

Das salpetersaure Salz, $C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2, HNO_3$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der im Vacuum stark concentrirten Lösung in langen glänzenden Blättchen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 145° . Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	15.27	15.40 pCt.

Das Pierat krystallisirt aus der alkoholischen Lösung der Componenten und schmilzt bei 122° . Es lässt sich nicht unzersetzt umkrystallisiren.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Emil Fischer hat bekanntlich gezeigt, dass die aromatischen secundären Hydrazine durch Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosamine und Stickoxydul liefern, während die secundären Hydrazine der Fettreihe secundäre Amine und Stickoxydul ergaben. Das α -Benzoylphenylhydrazin verhält sich in stark saurer Lösung den letztgenannten Hydrazinen der salpetrigen Säure gegenüber analog, während es in neutraler Lösung eine ganz andere Umsetzung zeigt. Versetzt man eine stark saure Lösung der Base allmählich mit der berechneten Menge von Kaliumnitrit, so entsteht sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Stehen allmählich, beim Erwärmen rasch, unter Gasentwicklung jedoch ohne zu schmelzen zersetzt. Das Gas besteht aus reinem Stickoxydul, der rückständige feste Körper aus nicht ganz reinem Benzoylanilin. Letzterer gab frisch dargestellt die Liebermann'sche Reaction intensiv, nach einiger Zeit nur noch schwach. Der Stickstoffgehalt der frisch dargestellten Verbindung betrug (nach dem Abfiltriren und Trocknen) 8.02 bis 8.14 pCt., während Benzoylanilin 7.1, Nitrosobenzoylanilin¹⁾ 12.39 pCt. Stickstoff verlangen. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte sie den Schmelzpunkt des Benzoylanilins (158°) und gab bei der Analyse die dieser Verbindung entsprechenden Zahlen. Die Zersetzung verläuft also im Wesentlichen der Gleichung entsprechend:



Setzt man dagegen zu einer neutralen Lösung von salzsaurem Benzoylphenylhydrazin die berechnete Menge von Kaliumnitrit, so entsteht ein Niederschlag, der nach kurzer Zeit gelb wird und beim Erwärmen ohne Gasentwicklung zu einem Oel zerfließt. Dies zeigte den charakteristischen Geruch des Diazobenzolimids und ergab sich auch bei weiterer Untersuchung als solches. Aus der wässrigen Lösung liess sich ausserdem in reichlicher Menge Benzoesäure isoliren.

¹⁾ Eine solche Verbindung lässt sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzoylanilid nach O. Fischer nicht erhalten: Diese Berichte X, 959.

Die Reaction war also unter den genannten Bedingungen nach der Gleichung verlaufen:



Wir wollen noch bemerken, dass auch beim Arbeiten in stark saurer Lösung geringe Mengen von Benzoylphenylhydrazin dieser Gleichung entsprechend zerfallen, da stets in mehr oder weniger hohem Grade der Geruch nach Diazobenzolimid auftritt.

α -Benzoyl- β -acetylphenylhydrazin,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO C}_6\text{H}_5)\text{NH COCH}_3.$

Kocht man α -Benzoylphenylhydrazin einige Zeit mit Essigsäureanhydrid oder erhitzt man besser beide Substanzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180°, so scheidet sich beim Erkalten eine reichliche Menge farbloser Krystalle aus, die sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als α -Benzoyl- β -acetylphenylhydrazin ergaben.

	Berechnet	Gefunden
N	11.02	11.21 pCt.

Die Verbindung bildet lange Nadeln und schmilzt bei 152—153°. Mit derselben in allen Eigenschaften übereinstimmend ergab sich das Product der Einwirkung von Benzoylchlorid auf β -Acetylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$. Dasselbe wurde durch Erhitzen einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid mit der Acetylverbindung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und Umkrystallisiren des beim Verdunsten des Aethers hinterbleibenden, anfangs öligen Rückstandes aus verdünntem Alkohol erhalten. Dass auch die Producte der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das α - und β -Benzoylphenylhydrazin mit einander identisch sind, wurde schon oben angeführt.

Harnstoffabkömmlinge des α -Benzoylphenylhydrazins.

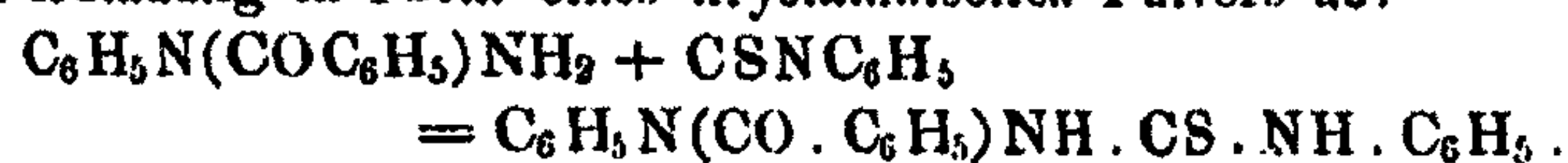
Benzoylphenylsemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO C}_6\text{H}_5)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung setzt man zu einer schwach sauren Lösung eines Salzes der Base cyansaures Kalium in geringem Ueberschuss, wobei der Harnstoff als farbloses Oel ausfällt, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Man löst dann in Alkohol und versetzt mit Benzol, worauf sich die Verbindung allmählich in krystallinischen Krusten ausscheidet. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	65.88	65.75 pCt.
H	5.09	5.29 »

Das Benzoylphenylsemicarbazid schmilzt bei 202—203° und ist in Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich.

Diphenylbenzoylsulfosemicarbazid,
 $C_6H_5N(COC_6H_5)NH$
 $CSNHC_6H_5$.

Bringt man in eine Lösung der Base in Alkohol die berechnete Menge von Phenylsenföl und erhitzt kurze Zeit, so scheidet sich die obige Verbindung in Form eines krystallinischen Pulvers ab:



In gut ausgebildeten Kryställchen erhält man die Verbindung, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit der berechneten Menge Phenylsenföl versetzt, im Vacuum verdunsten lässt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	69.16	69.21 pCt.
H	4.9	5.0 "
S	9.12	8.98 "

Der Sulfoharnstoff schmilzt bei 310° und ist schwerlöslich auch in heissem Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform. Fehling's Lösung wird von demselben in der Kälte grün, in der Hitze grünbraun gefärbt.

Keton- und Aldehydverbindungen des α -Benzoylphenylhydrazins.

Mit Aldehyden und Ketonen setzt sich das α -Benzoylphenylhydrazin unter Wasseraustritt leicht um, unter Bildung gut krystallisierender Verbindungen.

Benzylidenbenzoylphenylhydrazid, $C_6H_5 \cdot N(COC_6H_5)$
 $N = CHC_6H_5$.

Die Verbindung wird durch gelindes Erwärmen der berechneten Mengen der Base und Bittermandelöl in alkoholischer Lösung erhalten und scheidet sich beim Erkalten in äusserst dünnen, seideglänzenden Nadeln aus. Die durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol ganz rein erhaltene Substanz gab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	80.00	79.67	79.78 pCt.
H	5.33	5.42	5.45 "

Sie schmilzt bei 122° , ist fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und reducirt Fehling's Lösung erst bei längerem Kochen¹⁾.

¹⁾ Die entsprechende Acetylverbindung, $C_6H_5N(COCH_3)N = CH \cdot C_6H_5$, wird leicht durch Erhitzen von Benzylidenphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid auf 200° erhalten. Vielleicht kann man vermittle dieser Verbindung, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind, zu dem α -Acetylphenylhydrazin gelangen.

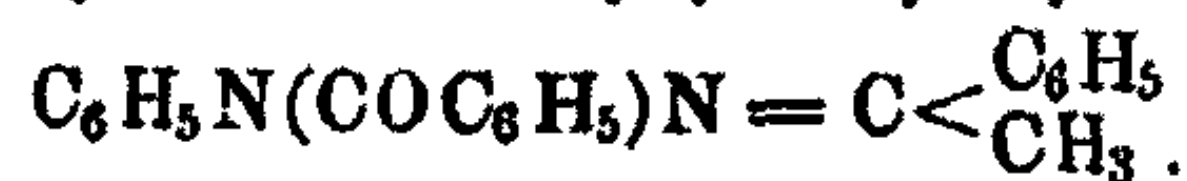
Acetonbenzoylphenylhydrazid, $C_6H_5N \cdot COC_6H_5$ 

Löst man die Base in warmem Aceton, verdünnt mit Wasser bis zur eintretenden Trübung und lässt eine Zeit lang stehen, so scheidet sich diese Verbindung in schönen prismatischen Krystallen von lebhaftem Glanz aus.

	Berechnet	Gefunden
N	11.11	11.41 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 115.5° , ist sehr leicht in Aceton und Alkohol, etwas schwerer in Aether, kaum in Wasser löslich.

Acetophenonbenzoylphenylhydrazid,



Acetophenon setzt sich mit α -Benzoylphenylhydrazin nicht mehr so leicht um wie Aceton. Lässt man eine alkoholische Lösung beider Verbindungen verdunsten, so krystallisirt unveränderte Base aus. Bei längerem Stehen der Lösung tritt jedoch Umsetzung ein und das Hydrazid scheidet sich in farblosen Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisirt gaben sie bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
N	8.91	9.00 pCt.

Sie schmelzen bei 124° und sind in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich.

Aachen, Mai 1887.

368. J. Weller: Ueber Xylylphosphorverbindungen und über Toluphosphinsäuren.

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

(Eingegangen am 28. Mai.)

Von den Homologen des Phosphenylchlorides ist bis jetzt nur das Tolylylphosphorchlorür näher untersucht worden. Ein Xylylphosphorchlorür wurde zwar von Michaelis und Paneck ¹⁾ erhalten, auch wurden einige Derivate desselben dargestellt, doch war das genannte Chlorür mit einem neben demselben gebildeten Kohlenwasserstoffe verunreinigt und unter Anwendung von Steinkohlentheerxylol, das bekanntlich alle drei isomeren Xylole enthält, dargestellt worden.

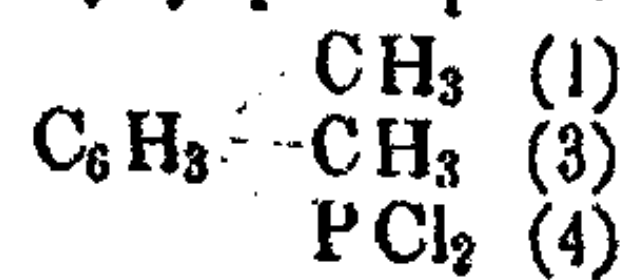
¹⁾ Ann. Chem. 212, 236.

er
Ar
wi
alu
Xy
zw
Au
Sel
trei
sch
ren
ten
ges
dan
aus
die
dati
säu
Ben
wer

1. 8
aus
und
erhi
Sch
fügt
Bro.
mit
koh
bis
wur
in C
12
verb
und
100-
schn
Nad

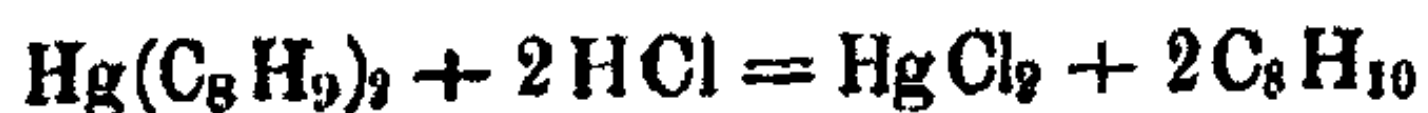
Ich habe daher auf Anregung von Hrn. Prof. Michaelis eine erneute Untersuchung dieser Verbindungen und zwar zunächst unter Anwendung des am leichtesten zu erhaltenden *m*-Xylols ausgeführt. Ich will gleich hier anführen, dass ich durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Phosphorchlorür und *m*-Xylol ein Xylylphosphorchlorür erhalten habe, das sich als ein Gemisch von zwei Isomeren erwies, die durch Destillation nicht zu isoliren sind. Aus diesem Chlorür erhielt ich zwei Phosphinsäuren, die durch ihren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeitsverhältnisse verschieden, sich leicht trennen lassen und die ich im Folgenden als α - und β -Säuren unterscheiden werde. Um die Stellung des Phosphinrestes in diesen Säuren festzustellen, habe ich unter Anwendung des früher noch nicht erhaltenen 1.3.4-Quecksilberdixylyls das entsprechende Phosphorchlorür dargestellt und dieses in die Phosphinsäure übergeführt. Es erwies sich dann die als α -Xylylphosphinsäure bezeichnete Verbindung mit der aus 1.3.4-Xylylphosphorchlorür erhaltenen identisch, wodurch für die β -Säure die Stellung 1.3.5 wahrscheinlich wird. — Durch Oxydation mittelst übermangansauren Kaliums habe ich die Xylylphosphinsäuren in Monocarbonsäuren übergeführt, die ich im Folgenden, der Benzophosphinsäure entsprechend, als Toluphosphinsäuren bezeichnen werde.

1.3.4-Xylylphosphorchlorür

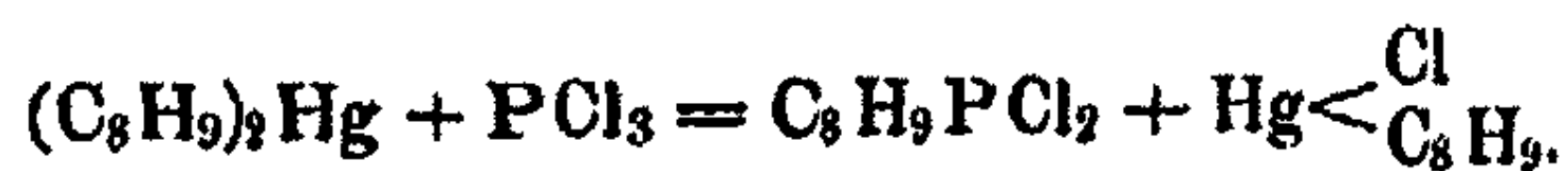


Zur Darstellung dieser Verbindung war die Beschaffung von 1.3.4-Quecksilberdixylyl nöthig. Dasselbe lässt sich ziemlich leicht aus 1.3.4-Bromxylol durch Natriumamalgam nach der von Dreher und Otto angegebenen Methode darstellen. Das genannte Bromxylol erhält man fast quantitativ, wenn man *m*-Xylol mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff mischt, eine verdünnte Eisenchloridlösung hinzufügt und dann unter häufigem Umschütteln die berechnete Menge von Brom einfließen lässt. Nach dem Waschen, erst mit Wasser, dann mit Natronlauge, Trocknen und Fractioniren, geht, sobald der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, fast der gesammte Rückstand constant bei 202 bis 203°, dem Siedepunkt des reinen *m*-Bromxylols, über. Letzteres wurde nun in Portionen von 150 g mit 2 procentigem Natriumamalgam in Quecksilberdixylyl übergeführt, wozu ein Erhitzen von mindestens 12 Stunden im Oelbad auf 140—150° nöthig ist. Die Quecksilberverbindung wird dem Reactionsproduct mit siedendem Benzol entzogen und aus solchem umkrystallisirt. Man erhält von 200 gr Metaxylol 100—110 g Quecksilberxylyl. Dasselbe ist vollkommen einheitlich, schmilzt bei 169—170° und krystallisirt in feinen filzartig vereinigten Nadeln. Es ist schwer löslich in Aether, Alkohol und kaltem, leicht

in heissem Benzol. Mit Salzsäure setzt es sich so leicht um, dass einige Minuten langes Kochen der Verbindung mit der concentrirten Säure genügt, um es in Quecksilberchlorid und Xylol überzuführen:



Mit Phosphorchlorür dagegen setzt es sich, obgleich es in dem warmen Chlorür leicht löslich ist, nur schwer um. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr auf 120, 150, 180° zeigte es sich unverändert. Erst bei einer Temperatur von 230—240° trat unter Schwärzung des Rohrinhaltes Umsetzung ein, doch auch hier unter Bildung von ziemlich viel Quecksilberxylylchlorid.



Das erhaltene *m*-Xylylphosphorchlorür ist noch mit gelösten Quecksilberverbindungen verunreinigt, von denen es nur durch wiederholtes Lösen in Petroleumäther, Filtriren und Destilliren befreit werden kann. 20 g der Quecksilberverbindung geben etwa 10 g des noch unreinen Chlorürs.

Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	34.29	34.00 pCt.

Das reine *m*-Xylylphosphorchlorür bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die bei 256—258° siedet und an der Luft schwach raucht. Von Wasser wird es unter Bildung von xylylphosphiniger Säure zersetzt, mit Chlor vereinigt es sich unter lebhafter Wärmeentwicklung zu einem, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssigen, gelben Tetrachlorid, das durch Wasser erst in Oxychlorid, dann in die bei 194° schmelzende Xylylphosphinsäure übergeht.

Xylylphosphorchlorür aus *m*-Xylol, Phosphorchlorür und Chloraluminium.

Bringt man nach der Vorschrift von Michaelis und Panček in ein Gemisch von 150 g *m*-Xylol und 200 g Phosphorchlorür 30 g sublimirtes Aluminiumchlorid, so beginnt beim Erhitzen sogleich eine lebhaft Salzsäureentwicklung, indem sich eine dicke ölige Flüssigkeit abscheidet. Nach 36 stündigem Kochen versetzt man mit (unter 100° siedendem) Petroleumäther, schüttelt wiederholt durch und trennt nachdem die obere dünne Flüssigkeit sich völlig geklärt hat, diese von der untern dickflüssigen, die sämtliches Aluminiumchlorid enthält. Durch fractionirte Destillation der ätherischen Lösung erhält man leicht das reine *m*-Xylylphosphorchlorür, als farblose an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit die constant bei 256° siedet. Das spec. Gew. desselben ist bei 18° 1.24. Höher siedende Kohlen-

wasserstoffe, die sich auch hier, wie bei Anwendung von Steinkohlentheerxylol, wenn auch in geringerer Menge bilden, lassen sich durch fractionirte Destillation leicht und vollständig entfernen. Die Analyse des Xylylphosphorchlorürs ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	34.29	34.54 pCt.

Die Verbindung ist, wie schon gesagt, ein Gemisch von 1.3.4-Xylylphosphorchlorür und einem Isomeren, wahrscheinlich von der Stellung 1.3.5, enthält aber ersteres Chlorür in überwiegender Menge. Sie absorbiert unter lebhafter Wärmeentwicklung Chlor unter Bildung der entsprechenden Tetrachloride, deren Gemisch eine mit Krystallen durchsetzte dickflüssige Masse bildet. Da das reine 1.3.4-Xylylphosphortetrachlorid flüssig ist, so müssen die Krystalle aus dem isomeren Tetrachlorid bestehen. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd wurden die Tetrachloride in Oxychloride übergeführt, die bei 280 bis 300° sieden und sich durch Destillation nicht trennen lassen. Die Ausbeute an Xylylphosphorchlorür ist eine gute; aus den oben genannten Mengen Xylol und Phosphorchlorür erhält man 50–60 g der reinen Verbindung und eine nicht unbedeutliche Menge Xylol zurück. Sie lässt sich also in grösseren Mengen bequem erhalten und ist der Ausgangspunkt der im Nachfolgenden beschriebenen Derivate gewesen.

m-Xylylphosphinsäuren.

Diese Verbindungen werden durch Zersetzung des aus dem oben beschriebenen Xylylphosphorchlorürs erhaltenen Tetrachlorids oder besser dem (reinen destillirten) Oxychlorid durch Zersetzung mit Wasser erhalten. Man muss viel Wasser anwenden und längere Zeit kochen um das ölige Oxychlorid ganz zu zersetzen und Alles in Lösung zu bringen. Die beim Erkalten resp. weiteren Eindampfen erhaltenen Krystalle werden dann wiederholt umkrystallisirt, wodurch man eine constant bei 161° und eine constant bei 194° schmelzende Säure erhält. Letztere, deren Stellung wie oben angegeben festgestellt, wollen wir als α - von der ersteren oder β -Säure unterscheiden. Die

α -*m*-Xylylphosphinsäure, C_6H_3 $\begin{matrix} CH_3 & (1) \\ CH_3 & (3) \\ PO(OH)_2 & (4) \end{matrix}$, bildet lange,

derbe, weisse Nadeln, die wie angegeben bei 194° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. 100 Theile Wasser von 20° lösen 1.5 Theile, von 100° 6.9 Theile der Säure. In Alkohol ist sie sehr leicht und etwas schwerer in Aether löslich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	51.61	51.57 pCt.
H	5.94	5.80 »
P	16.66	16.84 »

Beim Erhitzen mit Alkalien bilden sich *m*-Xylol- und Phosphorsäure, durch Zusatz von Brom zur wässrigen Lösung der Säure entsteht unter Abspaltung des Phosphors als Phosphorsäure ein Gemisch höher gebromter Xylole. Auch wenn man verdünntes Brom auf eine verdünnte Lösung der Säure einwirken lässt, erhält man nicht reines Monobromxylol, sondern stets neben diesem Dibromxylol. — Die von Michaelis und Paneck aus dem Xylylphosphorchlorür des Steinkohlentheerxylols erhaltene bei 186—187° schmelzende Säure ist wahrscheinlich diese, noch etwas niedriger schmelzende Säure enthaltende, α -Xylylphosphinsäure gewesen.

Baryumsalz, $C_8H_9PO_3Ba + H_2O$. Versetzt man eine Lösung der Säure mit Chlorbaryum so trübt sich dieselbe nur; erhitzt man jedoch zum Sieden, so scheidet sich das Baryumsalz in reichlicher Menge in glänzenden Blättchen aus.

Saures Cadmiumsalz, $(C_8H_9PO_3H)_2Cd + H_2O$, wird durch Behandeln einer kalten wässrigen Lösung der Säure mit Cadmiumcarbonat, und Erhitzen des Filtrats zum Sieden erhalten. Es bildet farblose Blättchen, die in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich sind.

Saures Nickelsalz, $(C_8H_9PO_3H)_2Ni + H_2O$, wird durch Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit Nickelcarbonat und Eindampfen des Filtrats in hellgrünen Krystallen erhalten.

Neutrales Silbersalz, $C_8H_9PO_3Ag_2$, entsteht als weisser Niederschlag durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Ammoniumsalzes und ist sowohl in Ammoniakflüssigkeit als auch in Salpetersäure löslich.

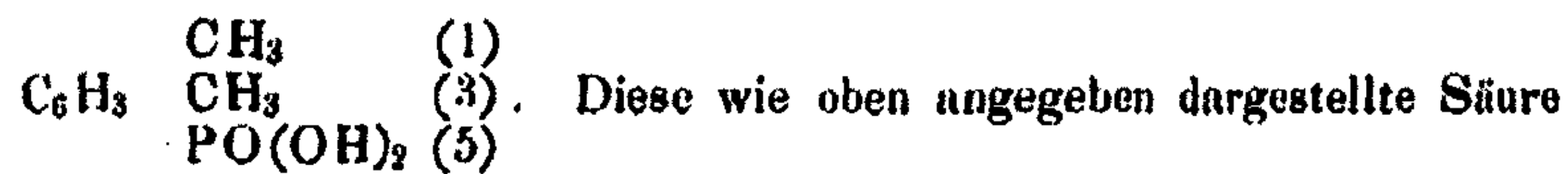
	Berechnet	Gefunden
Ag	53.89	53.97 pCt.

Nitroverbindungen. α -Xylylphosphinsäure löst sich leicht unter lebhafter Erwärmung in rauchender Salpetersäure. Es entstehen dabei zwei Nitrosäuren, $C_8H_9(NO_2)(CH_3)_2PO_3H_2$, von denen die eine schwer löslich ist und daher beim Eingiessen der Lösung des Reactionsproductes in Salpetersäure in Wasser beim Stehen in Nadeln auskrystallisirt, während die andere leicht lösliche, sich erst beim Eindampfen und zwar anfangs ölig ausscheidet. Die schwerlösliche Säure (1) schmilzt bei 182°, die leicht lösliche (2) bei 100°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gef. für Säure (1)	für Säure (2)
N	6.06	6.4	5.82

C
w
S
h
a
g
it
ie
N
se
es
d
li
ze
e
CP
u
S
P
d
ic
w
d
a
V
g
se
g

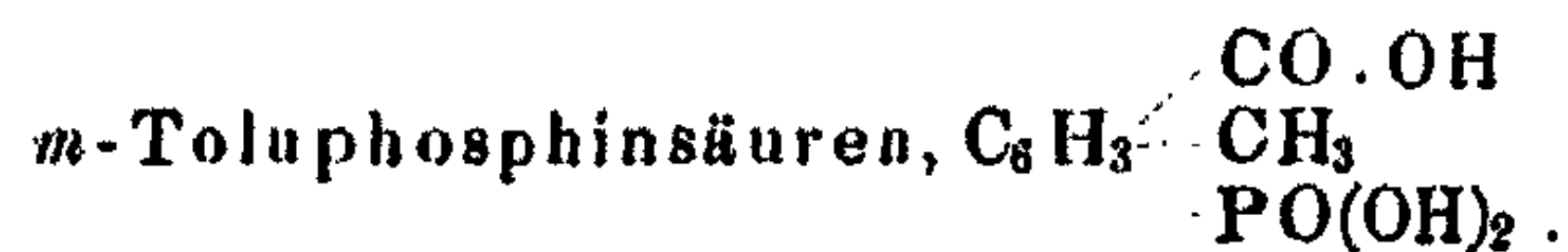
β -*m*-Xylylphosphinsäure, wahrscheinlich von der Stellung:



wird stets in viel geringerer Menge als die vorhergehende erhalten. Sie schmilzt bei 161° und krystallisirt in schmalen Blättchen die häufig wie Nadeln aussehen. In Wasser ist sie leichter löslich als die α -Säure; 100 Theile Wasser von 15° lösen 1.8 Theile, von 100° dagegen 117.3 Theile der Säure. In Alkohol ist sie sehr leicht und auch in Aether löslich. Durch Erhitzen mit Alkalien giebt sie wie die isomere Verbindung *m*-Xylol und Phosphorsäure, mit Brom gebromte Xylole und Phosphorsäure, aber stets daneben eine in Wasser sehr schwer lösliche Bromxylylphosphinsäure. Die Analyse der β -Säure ergab:

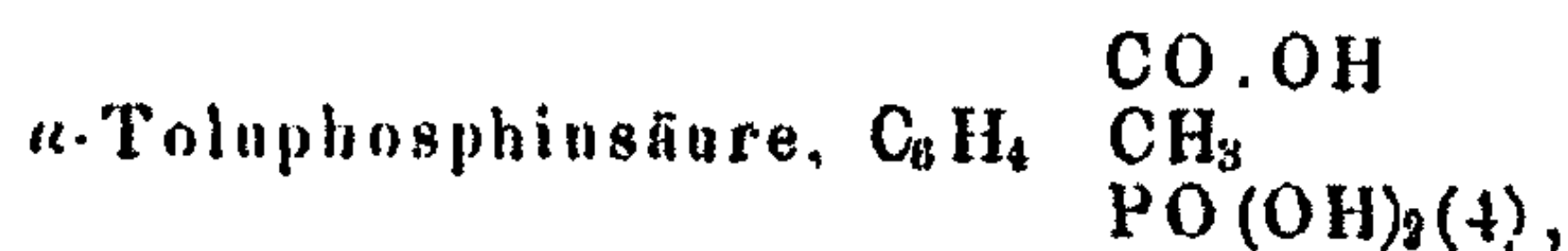
	Berechnet	Gefunden
C	51.61	51.60 pCt.
H	5.94	6.29 "

Die Salze dieser Säure sind im Allgemeinen der der α -Säure sehr ähnlich und die untersuchten (Ba, Cd, Ni und Ag Salz) wie die der genannten Säuren zusammengesetzt. Sie sind jedoch etwas leichter löslich als diese. Durch Salpetersäure wird die β -Xylylphosphinsäure zum Theil in die unten beschriebene Toluphosphinsäure zum Theil in eine bei 107° schmelzende, schwer rein zu erhaltende Nitrosäure, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{NO}_2)\text{PO}_3\text{H}_2$, übergeführt.



Michaelis und Paneck ¹⁾ erhielten durch Oxydation der Tolyphosphinsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{PO(OH)}_2 \end{array}$, in alkalischer Lösung durch übermangansaures Kalium eine sehr beständige und schön krystallisirende Säure von der Zusammensetzung, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO.OH} \\ \text{PO(OH)}_2 \end{array}$, die sie *p*-Benzophosphinsäure nannten. Ich habe in ähnlicher Weise durch Oxydation der beschriebenen *m*-Xylylphosphinsäuren zwei Säuren erhalten, die ich obiger Bezeichnung entsprechend als Toluphosphinsäuren bezeichnen will. Zur Darstellung derselben verfuhr ich im Allgemeinen nach der Vorschrift von Michaelis und Paneck, nur mussten die Säuren aus dem Reactionsproduct resp. aus ihren Kaliumsalzen in anderer Weise abgeschieden werden. Zu etwa 5 g der Säure, die in viel Wasser gelöst und mit Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt waren, wurde nach und nach die zur Oxydation einer Methylgruppe nöthige Menge von übermangansaurem Kalium hinzugefügt und

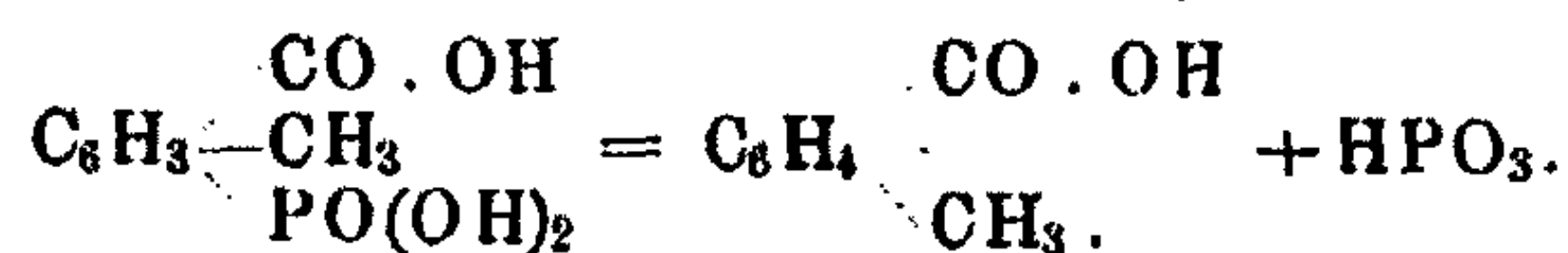
das Ganze auf einer Temperatur von 50 — 60° erhalten. Nach völliger Entfärbung der Lösung wurde vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit concentrirter Salzsäure zu einem Brei angerührt. Alsdann fügte ich erst absoluten Alkohol, dann Aether hinzu und filtrirte die Lösung der abgeschiedenen Säure von dem ungelösten Chlorkalium. Diese Lösung im Luftstrom verdunstet — beim Erhitzen auf dem Wasserbade tritt Esterification ein — liefert direct die fast reine Säure, die durch Abwaschen mit Aether und Unkrystallisiren aus wenig heissem Wasser ganz rein erhalten wird.



bildet farblose Prismen, die in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht, in Alkohol sehr leicht und in Aether schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 262° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	44.44	44.39 pCt.
H	4.17	4.37

Beim Erhitzen zerfällt dieselbe unter gleichzeitiger theilweiser Verkohlung in Metaphosphorsäure und *m*-Toluylsäure:



Sie ist eine starke dreibasische Säure, deren Salze sich schwer rein erhalten lassen, da sehr leicht ein Gemenge von neutralem und saurem Salz entsteht.



Bringt man 1 Molekül Toluphosphinsäure mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid zusammen, so erfolgt in der Kälte nur sehr langsam, beim Erhitzen rasch Reaction, indem die Masse sich unter Salzsäureentwicklung verflüssigt. Bei der nachfolgenden Destillation geht erst Phosphoroxychlorid, dann bei 310° das Chlorid der Toluphosphinsäure als dicke Flüssigkeit über, die an der Luft schwach raucht und durch Wasser sogleich wieder in die Säure übergeführt wird.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39.20	38.86 pCt.

Die Verbindung erstarrt auch beim Abkühlen nicht, ist also flüssig, während das Chlorid der Benzophosphinsäure fest ist.

β -Toluphosphinsäure. Diese wie die vorhergehende Säure dargestellte Verbindung gleicht derselben sehr und schmilzt bei 220°. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	44.44	44.55 pCt.
H	4.17	4.36 »

Beim Erhitzen zerfällt sie wie die α -Verbindung in Metaphosphorsäure und *m*-Toluylsäure. Sie unterscheidet sich von der α -Säure charakteristisch durch ihr Verhalten gegen Kupfersulfat. Versetzt man eine Lösung der α -Säure mit dem genannten Kupfersalz, so entsteht beim Erhitzen ein krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst; die β -Säure liefert dagegen in gleicher Weise weder in der Kälte noch in der Hitze einen Niederschlag.

Eine weitere Oxydation der Toluphosphinsäuren in Phtalophosphinsäuren ist mir noch nicht gelungen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Aachen, im Mai 1887.

369. Victor Meyer: Medicinisch-chemische Notizen.

(Eingegangen am 28. Mai.)

I. Versuche über die Haltbarkeit von Sublimatlösungen.

Vor einiger Zeit theilte mir mein hochverehrter College, Hr. Prof. König, eine Notiz von Prof. O. Angerer in München mit, zugleich mit dem Hinweise, dass der Inhalt derselben, wenn er sich in vollem Umfange bestätige, von einer aussergewöhnlichen Tragweite für die Kriegschirurgie sei. In der Abhandlung wird der Nachweis geführt, dass Lösungen von Sublimat in gewöhnlichem, nicht destillirtem Wasser für antiseptische Zwecke dauernd haltbar gemacht werden können, wenn dem Wasser ein dem Sublimat gleiches Gewicht an Kochsalz zugefügt wird. (Bekanntlich zersetzen sich Lösungen von Sublimat in gewöhnlichem Brunnenwasser nach einiger Zeit unter Abscheidung unlöslicher Oxychloride.) Um das sehr beschwerliche Mitführen grosser Flüssigkeitsmengen im Kriege zu vermeiden, könnte man sich hiernach darauf beschränken, festes Sublimat mitzunehmen und dasselbe an Ort und Stelle, nebst der nöthigen Menge Kochsalz, in Brunnenwasser aufzulösen. Zu diesem Zwecke hat Prof. Angerer Pastillen aus bestimmten Theilen Sublimat und Kochsalz bereiten

lassen, welche die Herstellung einer haltbaren, antiseptisch wirkenden Flüssigkeit überall, wo sich Brunnenwasser findet, auf die bequemste Weise zu ermöglichen bestimmt sind.

Bei der hervorragenden Wichtigkeit der Sache schlug mir Hr. Prof. König vor, über die gemachten Angaben einige Versuche anzustellen, welche ich, in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Dr. E. Schleicher, ausgeführt habe und im Folgenden kurz mittheile.

Ich operirte mit Lösungen, welche, gemäss den Angaben von Angerer, auf 1000 Theile Flüssigkeit 1 Theil Sublimat enthielten. Solche Lösungen wurden theils mit destillirtem, theils mit Leitungswasser hergestellt und sowohl mit, wie ohne Kochsalzzusatz offen, bedeckt oder gut verschlossen längere Zeit aufbewahrt.

A. Versuche mit Wasser aus der Göttinger städtischen Wasserleitung.

Die Lösungen wurden 38 Tage lang in Glaskolben stehen gelassen. In sämtlichen Gefässen fand sich alsdann ein weisser, theilweise amorpher, theilweise mikrokristallinischer Niederschlag. Die Lösungen wurden filtrirt und in je 200 ccm das Quecksilber als Schwefelquecksilber bestimmt.

a) Versuche ohne Kochsalzzusatz.

Je 0.5 g Sublimat waren in 500 ccm Leitungswasser gelöst.

1. Gefäss offen: Ausser dem weissen ein reichlicher, schwarzbrauner, krystallinischer Niederschlag.

200 ccm Lösung, welche anfangs 0.2 g HgCl_2 enthielten, gaben 0.0664 g HgS ; entsprechend 0.0776 g HgCl_2 .

Von 0.2 g Quecksilberchlorid waren also 0.0776 g in Lösung verblieben, und die ursprünglich 0.1procentige Lösung enthielt jetzt noch 0.0388 pCt. Quecksilberchlorid.

2. Gefäss mit Filtrirpapier verbunden: Ausser dem weissen ein reichlicher, schwarzbrauner Niederschlag.

200 ccm gaben 0.0694 g HgS ; entsprechend 0.0811 g und 0.0405 pCt. HgCl_2 .

3. Gefäss gut verkorkt: Weisser, aber kein brauner Niederschlag.

200 ccm gaben 0.1638 g HgS ; entsprechend 0.1913 g und 0.0957 pCt. HgCl_2 .

b) Versuche mit Kochsalzzusatz.

Je 0.5 g Sublimat und 0.5 g Kochsalz gelöst in 500 ccm Leitungswasser.

1. Gefäss offen: Brauner Niederschlag neben dem weissen mässig.

200 ccm gaben 0.1384 g HgS ; entsprechend 0.1617 g und 0.0808 pCt. HgCl_2 .

2. Gefäss mit Filtrirpapier verbunden: Brauner Niederschlag neben dem weissen gering.

200 ccm gaben 0.1644 g HgS; entsprechend 0.1920 g und 0.0960 pCt. HgCl₂.

3. Gefäss gut verkorkt: Kein brauner Niederschlag.

200 ccm gaben 0.1642 g HgS; entsprechend 0.1918 g und 0.0959 pCt. HgCl₂.

In diesen beiden letzten Versuchen war also von 0.2 g Sublimat 0.192 g in Lösung verblieben oder 0.008 g ausgefallen, während ohne Kochsalzzusatz im günstigsten Falle — bei gut verkorktem Gefäss — 0.0087 g, also nur wenig mehr, ausfiel. Viel grösser ist der Unterschied bei offenem oder mit Filtrirpapier verbundenem Gefäss, wo ein conservirender Einfluss des Kochsalzzusatzes sich unverkennbar zeigt.

B. Versuche mit destillirtem Wasser.

0.5 g Sublimat in 500 ccm destillirtem Wasser.

Befund nach 36tägigem Stehen der Lösungen: In allen Gefässen theils ein ganz geringer weisser Niederschlag, theils ein zartes Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit.

1. Gefäss offen.

200 ccm der filtrirten Lösung gaben 0.1798 g HgS; entsprechend 0.2100 g und 0.1050 pCt. HgCl₂.

(Das gefundene Plus an Sublimat erklärt sich durch Verdunstung von Wasser in dem offenen Gefäss.)

2. Gefäss mit Filtrirpapier locker verbunden.

200 ccm gaben 0.1780 g HgS; entsprechend 0.2079 g und 0.1039 pCt. HgCl₂.

3. Gefäss gut verkorkt.

200 ccm gaben 0.1718 g HgS; entsprechend 0.2007 g und 0.1003 pCt. HgCl₂.

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

1. Bei Anwendung von destillirtem Wasser wird, gleichviel ob die Lösungen in offenen, bedeckten oder gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, nach 36tägigem Stehen sehr annähernd die angewandte Sublimatmenge in der Lösung vorgefunden, obgleich die Lösungen einen minimalen weissen Niederschlag abgesondert haben, welcher vor der Bestimmung des Quecksilbers durch Filtration entfernt wurde. Das Gewicht dieses Niederschlages ist aber verschwindend und liegt innerhalb der Fehlergrenzen der analytischen Bestimmung; dies beweist Versuch 3, bei welchem Wasserverdunstung durch Verkorkung thunlichst vermieden war und statt 0.2000 g angewandten Sublimats 0.2007 g gefunden wurden.

2. Bei Anwendung von Göttinger Leitungswasser findet eine merkliche Ausscheidung von Quecksilber statt, welche bei verkorktem Gefässe mit oder ohne Kochsalzzusatz ziemlich gleich gross ausfällt, durch Zusatz der angegebenen Kochsalzmengung aber in sehr beträchtlichem Maasse verringert wird, wenn die Lösungen offen oder lose bedeckt sind. In keinem Falle aber wurde eine solche durch den Kochsalzzusatz ganz verhindert.

Das Göttinger Leitungswasser ist durch einen sehr hohen Härtegrad ausgezeichnet. Nach dem mitgetheilten Befunde erschien es daher nothwendig, Versuche mit noch grösseren Kochsalzzusätzen auszuführen.

Je 0.5 g Sublimat wurden in je 500 ccm Göttinger Leitungswasser aufgelöst und 6 so bereitete Lösungen (No. 1—6) mit folgenden Kochsalzzusätzen versehen:

No. 1	Kochsalzmengung	0.0 g
» 2	»	0.5 »
» 3	»	0.75 »
» 4	»	1.0 »
» 5	»	1.5 »
» 6	»	2.0 »

Die Lösungen blieben sodann 47 Tage in einem nach Norden gelegenen Zimmer in Kolben, deren Hälse mit Fliesspapier fest — mittelst Drahtligaturen — verschlossen waren, stehen. In sämmtlichen Lösungen waren Niederschläge entstanden, und zwar: in 1 und 2 reichliche, theils dunkelschwarzbraune Fällungen; in 3, 4 und 5 rein weisse, ziemlich beträchtliche Niederschläge, deren Menge dem Anscheine nach in der angeführten Reihenfolge abnahm; in 6 ebenfalls noch ein beträchtlicher weisser Niederschlag. Die Bestimmung des in Lösung verbliebenen Sublimats wurde nur in No. 6 — bei welcher der Kochsalzzusatz der grösste und die Ausscheidung demgemäss am geringsten war — vorgenommen. Dieselbe ergab: 200 ccm des filtrirten Wassers lieferten 0.1206 g Schwefelquecksilber; entsprechend 0.1409 g Sublimat. Im Ganzen waren daher von den 0.2 g Sublimat nur 0.1409 g in Lösung geblieben. Sonach fällt bei Anwendung von Göttinger Wasser in mit Filtrirpapier verbundenen Gefässen aus $\frac{1}{10}$ procentiger Sublimatlösung, selbst bei einem Kochsalzzusatze, der 2- und 3mal so gross ist als von Angerer empfohlen, noch unlösliches Quecksilbersalz in erheblicher Menge aus. Selbst bei der 4fachen Kochsalzmengung findet Ausscheidung noch in recht merklichem Maasse statt.

Ganz analoge Versuche stellte ich mit einem notorisch schlechten Brunnenwasser und mit filtrirtem Teichwasser an. Der Erfolg war, wie vorauszusehen, ein bei Weitem ungünstigerer, indem

selbst bei Anwendung der 4fachen Kochsalzmenge, in beiden Fällen sehr reichliche Ausscheidung von Niederschlägen stattfand.

Demnach ist es mir nicht gelungen, durch Zusatz von Kochsalzmengen, selbst wenn dieselben 4mal so gross gewählt wurden, als Angerer vorschreibt, die Ausscheidung von Quecksilber aus Lösungen von Sublimat in Göttinger Leitungswasser bei gut verbundenen Gefässen zu verhindern. Bei verkorktem Gefässe wirkte die von Angerer empfohlene Kochsalzmenge auf Lösungen in Göttinger Wasser nur wenig conservirend. Versuche in verkorktem Gefäss mit Göttinger Wasser und grösserem Kochsalzzusatz werde ich noch anstellen.

Dass das Kochsalz eine sehr bedeutende conservirende Wirkung auf die Lösungen in offenen oder lose verschlossenen Gefässen ausübt, ist durch diese Versuche zweifellos bestätigt.

II. Physiologische Wirkung der gechlorten Schwefeläthyle.

Vor einiger Zeit habe ich das asymmetrische Zweifachchlorachwefeläthyl (Thiodiglykolchlorid), $S \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl} \end{matrix}$, beschrieben und mitgetheilt, dass dasselbe äusserst giftige Wirkungen besitzt. Die Versuche sind seither noch erweitert worden, und es hat sich bei Anlass derselben unter Anderem herausgestellt, dass die geringsten Spuren dieses ganz indifferent erscheinenden Oels — das mit Wasser nicht mischbar ist und einen nicht starken, süsslichen Geruch besitzt — auch auf der menschlichen Haut sehr bedeutende und langwierige Entzündungen hervorbringen.

Es war damals mitgetheilt, dass Kaninchen nach kurzem Einathmen der Dämpfe des Chlorids regelmässig an Pneumonie zu Grunde gehen, und weiter, dass bei Aufpinselung einer Spur des Oels auf das Ohr heftige Entzündung der Ohren und Augen und enormes Aufschwellen der Ohren eintrat. Ich habe dem noch hinzuzufügen, dass die Versuchsthiere diesen Eingriff zunächst überstanden, dass aber, unter fortwährender profuser Eiterung, nach einigen Wochen die Ohren derselben nekrotisch vollständig abfielen.

Nachdem somit das Dichlorschwefeläthyl als ein heftig wirkendes Gift erkannt war, schien es mir von grossem Interesse, zu versuchen, wie sich das um ein Chloratom ärmere Chlorid, $S \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, das einfach gechlorte Schwefeläthyl, verhalten werde. Diesen Körper, welchen ich vor Kurzem dargestellt habe, hat Herr Dr. Bitter, Assistent am hygienischen Institute des Herrn Professor Flügge, auf

meine Veranlassung einer Prüfung unterworfen. Der Körper bildet ein mit Wasser nicht mischbares, nicht unangenehm süsslich riechendes Oel vom Siedepunkte 157°. Herr Dr. Bitter hatte die Güte, mir über die Wirkungsweise des Oels folgende Mittheilungen zu machen:

»Eine kleine Quantität, mit dem Glasstabe auf Kaninchenohren aufgestrichen, macht nach 24 Stunden Entzündung, jedoch nicht so intensiv wie bei Anwendung des Bichlorids. Nach 48 Stunden ist die Entzündung grösstentheils zurückgegangen. Abstossung der Epidermis mit nachfolgender tiefgreifender Entzündung fand nicht statt.

Zwei mittelgrosse Kaninchen wurden in einem grösseren ziemlich dicht schliessenden Kasten so befestigt, dass sich ungefähr 3 cm unterhalb der Schnauze ein mit 2 Tropfen des Monochlorids getränktes Stück Fliesspapier befand. Mit der Einathmungsluft traten also zugleich die giftigen Dämpfe in die Luftwege ein. Während des Versuches war an den Thieren besonderes nicht zu bemerken. Am Tage nach dem Versuch wurden die Conjunctiven geröthet und leicht entzündet gefunden. Am 2. Tage war die Verklebung der Augenlider vollkommen und bestand starke Eitersecretion von den Conjunctivis. Auch wurde an der Nase geringe Röthung und etwas Ausfluss bemerkt. Am Ende des 4. Tages gingen beide Kaninchen zu Grunde. Die Section ergab starke Lungenentzündung, Röthung und Schwellung der Tracheal- und Bronchialschleimhaut. Die Ohrlöffel waren nicht geschwollen, auch sonst war an der Haut der Thiere nichts Abnormes zu bemerken. Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass der Körper $\text{SC}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ähnliche, aber schwächere giftige Wirkungen auf die Versuchsthiere ausübt, als das Bichlorid.

Um nun die Reihe zu vervollständigen, war es wünschenswerth, auch die Wirkung der chlorfreien Muttersubstanz dieser Körper, nämlich des Schwefeläthyls selbst, kennen zu lernen.

Herr Professor Marmé, welcher die Freundlichkeit hatte, hierüber einige Versuche vorzunehmen, macht mir die folgenden Mittheilungen:

»Einem Kaninchen wurden auf die Innenseite der äusseren Ohren einige Tropfen Schwefeläthyl gebracht. Es zeigt sich an den Applicationsstellen nur eine ganz oberflächliche, unbedeutende Einwirkung. Ein anderes Thier, dem etwa 5 ccm derselben Flüssigkeit subcutan injicirt wurden, schreit während der Injection heftig, beruhigt sich aber bald wieder und zeigt weiterhin keine Vergiftungssymptome.«

Sonach ergibt sich, dass bei den drei analogen Substanzen:



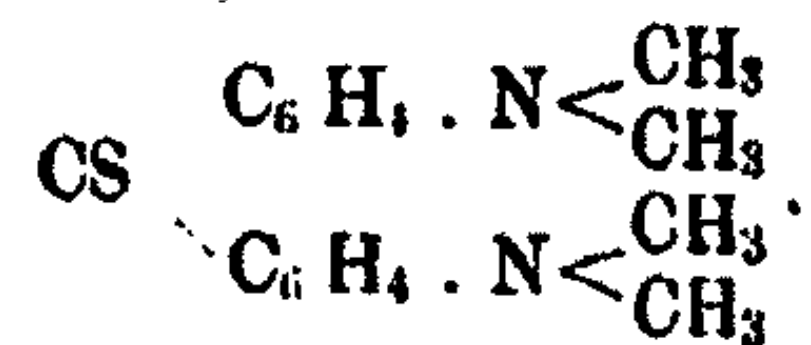
Schwefeläthyl, einfach gechlortes Schwefeläthyl, zweifach gechlortes Schwefeläthyl, die physiologische Wirkung direct und allein von dem Chlorgehalt abhängig ist: Während die chlorfreie Substanz ganz indifferent ist, besitzt die Bichlorverbindung die Eigenschaften eines sehr heftig wirkenden Giftes. Die Monochlorverbindung steht in physiologischer Hinsicht dem Bichloride nahe, aber ihre Wirkungen sind bedeutend weniger intensiv als bei diesem.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

370. Otto Baither: Ueber Tetramethyldiamido-Thiobenzophenon.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Hr. Dr. Alfred Kern, Mitinhaber der Firma Kern u. Sandoz in Basel, schickte Hrn. Prof. V. Meyer auf seine Bitte mit grosser Bereitwilligkeit eine Probe des von ihm fabrikmässig dargestellten Tetramethyldiamidothiobenzophenons:



eines Körpers, der bisher noch nicht beschrieben ist, und welcher das schwefelhaltige Analogon der von Michler 1876 in V. Meyer's Laboratorium entdeckten und jetzt im grossen Maassstabe fabricirten Carbonylverbindung ist. Der Körper ist in hohem Grade reactionsfähig und befähigt, mit Leichtigkeit in Anilinfarbstoffe überzugehen, weshalb er technische Verwerthung findet. Theoretisches Interesse erregt er besonders durch seine Natur als »Thioke-ton« — also als Vertreter einer Körperklasse, über die zur Zeit sehr wenig bekannt ist, und die bisher meist nur in Form polymerer »Duplo-Thioke-ton« zu bestehen schien. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer stellte ich über diesen interessanten Körper einige Untersuchungen an, deren Resultate hier mitgetheilt seien.

Das Fabrikproduct ist ein chemisch reiner Körper; ich erhielt es in zwei Sorten, die chemisch identisch und beide von gleicher Reinheit sind, aber äusserlich differiren: die erste ist grossblättrig, die zweite feinkörnig. No. 1 bildet schön rubinrothe Krystallblätter mit lebhaft blauem Glauze, welche im Aussehen täuschend dem Perjodid des Teträthylammoniumjodids, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}_3$, gleichen;

No. 2 ist ein glitzerndes, cantharidengrün schimmerndes Krystallpulver. Der Körper schmilzt bei 202°. Er wurde zunächst, um seine Reinheit zu prüfen, einer Schwefel- und Stickstoffbestimmung unterworfen.

I. 0.1993 g Substanz gaben 0.1685 g Baryumsulfat.

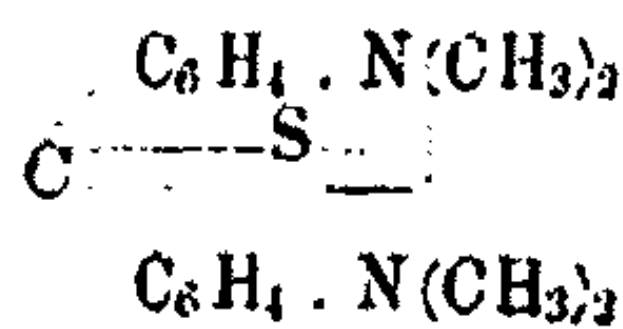
II. 0.1969 g Substanz gaben bei 12.5° und 759 mm Barometerstand 15.68 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
S	11.26	11.67 pCt.
N	9.84	9.41 »

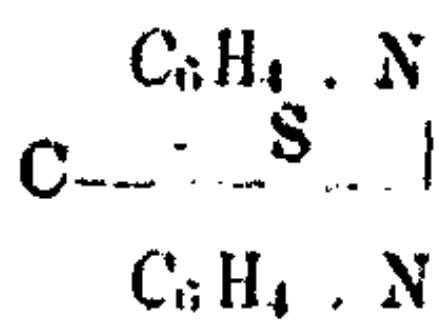
Das Thioketon löst sich leicht in Chloroform mit dunkelrother Farbe, und zwar lösen 100 Theile Chloroform 4.58 Theile Substanz bei 18° C. In Aether löst es sich wenig; die Löslichkeit beträgt 0.27 in 100 Theilen. Noch geringer ist die Löslichkeit in Alkohol, sie beträgt nur 0.072 bei 18°. In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es reichlich löslich; ebenso in Eisessig und zwar mit grüner Farbe. Die Schwefelkohlenstofflösung ist im reflectirten Lichte prachtvoll grasgrün, im durchfallenden dunkelroth; gesättigt enthält sie in 100 Theilen 1.15 Theile Keton (bei 17° C.). In concentrirter Salzsäure löst sich das Keton mit dunkler Farbe, die beim Verdünnen mit sehr viel Wasser eine schöne, tiefgrüne Lösung liefert. In Ligroin ist es unlöslich, ebenso in Wasser.

Die schöne Färbung ist dem Keton eigen und rührt nicht von fremden Beimengungen her, was daraus hervorgeht, dass eine alkoholische Lösung der Substanz mit Thierkohle und Zinkstaub gekocht, weder entfärbt wird noch an Intensität der Färbung verliert¹⁾.

¹⁾ Hiernach ist es kaum wahrscheinlich, dass der Körper ein einfaches Keton ist: da Michler's $\text{CO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ und auch Engler's $\text{CS} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ farblos sind, so ist die intensive Färbung der Substanz bei Annahme der Keton-Formel nicht verständlich. Vielmehr sind tautomere Formen (C. Laar —; P. Jakobson bezeichnet die Erscheinung der Tautomerie zutreffender als »Desmotropie«) wahrscheinlich. Man könnte an die Formel:



denken. Da, wo die Substanz als Keton reagirt (Verhalten gegen Hydroxylamin etc.), geht die Bindung:



ve
Di
ve
Gl
du
Kü
gel
mt

Ch
Al
Sal
sin
ha
ker
ver
wa
bis
Da
gut
sich
Blü
Sch
aus
—
zun

über
so i

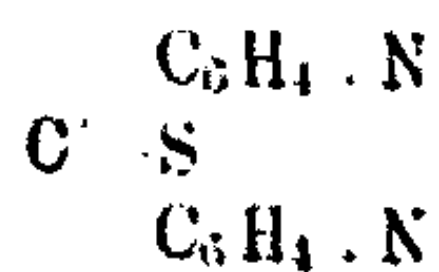
im
Lös

entl

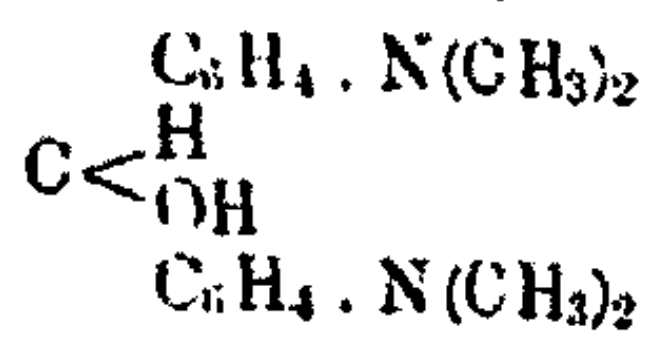
Das Thioketon lässt sich in der Eprouvette in kleinen Proben verflüchtigen. Daher wurde die Hoffnung gehegt, dass sich eine Dampfdichtebestimmung desselben werde ausführen lassen. Als Vorversuch hierfür wurde etwas Substanz in einem zugeschmolzenen Gläschen im Schwefeldampf erhitzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Substanz sich hierbei zersetzt hatte und in übelriechende Körper umgewandelt worden war. Auch bei niedriger Temperatur gelang eine normale und genügend rasche Vergasung nicht. Deswegen musste ich auf eine Dampfdichtebestimmung verzichten.

Zur Darstellung eines salzsauren Salzes wurde das Thioketon in Chloroform gelöst und unter guter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet. Alsbald schieden sich blaue Krystalle ab, die wohl das salzsaure Salz darstellen, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. Denn abgesaugt verwandelten sich die Krystalle in eine braune harzige Masse. Um das sich hierbei bildende Zersetzungsproduct kennen zu lernen, wurde eine Probe des Thioketons einige Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei das Entweichen von Schwefelwasserstoff bemerkt wurde. Das Erhitzen wurde solange fortgesetzt, bis die anfangs dunkel gefärbte Flüssigkeit hellgelb geworden war. Dann wurde abfiltrirt, um die Lösung von abgeschiedenen Verunreinigungen zu befreien und das Filtrat mit Natron versetzt. Es schied sich ein hellgelber Körper ab, der aus Alkohol in weissen glänzenden Blättchen krystallisirend erhalten wurde. Er erwies sich seinem Schmelzpunkt 178° nach mit dem von Michler und Dupertuis¹⁾ aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd dargestellten Tetramethyl-

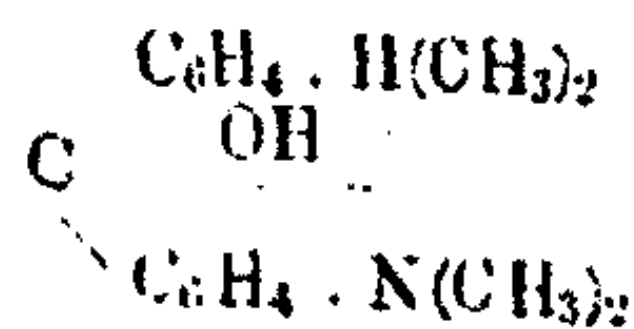
zunächst in die Ketonform:



über. Derartige Desmotropien scheinen in dieser Reihe öfter vorzukommen; so ist das von Michler dargestellte Benzhydrol:



im festen Zustande weiss, in Lösung aber tiefblau. Wahrscheinlich ist in der Lösung die Form:

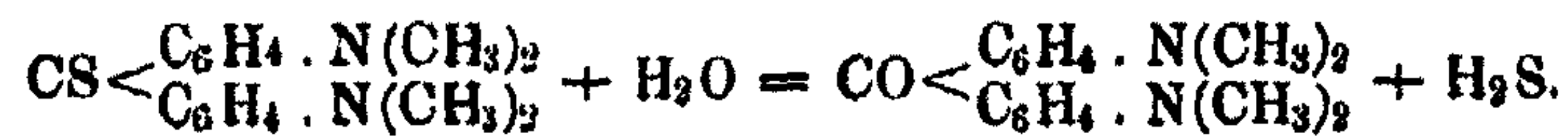


enthalten.

Victor Meyer.

¹⁾ Diese Berichte IX. 1900.

diamidobenzophenon als identisch. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:



Uebrigens ist das entweichende Schwefelwasserstoffgas nicht rein, sondern besitzt einen unerträglichen Geruch, der wohl von kleinen Mengen Schwefelmethyl herrührt.

Diese sind indessen äusserst gering, denn sie konnten selbst bei Anwendung grösserer Mengen und guter Condensation nicht sichtbar gemacht werden.

Obwohl das Thioketon von Salzsäure zersetzt wird, versuchte ich doch ein Platindoppelsalz desselben darzustellen. In der That erhielt ich eine Platinverbindung, in der jedoch kein Schwefel mehr enthalten ist. Ich löste das Thioketon in Chloroform und setzte hierzu eine alkoholische Lösung von salzsäurehaltigem Platinchlorid. Sofort entstand ein schwarzer Niederschlag; derselbe wurde mit Alkohol und nachher mit Chloroform gut ausgewaschen. Diese Platinverbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schönrother Farbe. Die Analyse ergab bei 3 Präparaten verschiedener Darstellung stets denselben Platiningehalt und lieferte folgende Zahlen:

- I. 0.1752 g Substanz gaben 0.0419 g Platin.
- II. 0.2176 g Substanz gaben 0.0517 g Platin.
- III. 0.1025 g Substanz gaben 0.0244 g Platin.
- IV. 0.1515 g Substanz gaben bei 9° und 742 mm Druck 8.55 cem Stickstoff.
- V. 0.1628 g Substanz gaben 0.1943 g Chlorsilber.

	Gefunden		
	I	II	III
Pt	23.91	23.76	23.81 pCt.
N	6.62	—	—
Cl	29.48	—	—

Diese Zahlen entsprechen einem Körper mit 1 Atom Platin, 4 Atomen Stickstoff und 7 Atomen Chlor. Eine Formel wage ich nicht aufzustellen, obwohl der Körper, gemäss seiner stets constant gefundenen Zusammensetzung, rein sein dürfte.

Wird das Thioketon allmählich in concentrirte Salpetersäure unter Umschütteln eingetragen, nachher einige Zeit gekocht und hierauf die Flüssigkeit in Wasser gegossen, so fällt ein gelber flockiger Körper nieder. Derselbe zeigt den Schmelzpunkt 201° und erwies sich diesem, als auch einer Stickstoffbestimmung nach als Trinitrodimethylanilin.

Stickstoffbestimmung:

0.1682 g Substanz gaben bei 10° und 732 mm 32.5 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_6H_7(NO_2)_3 \cdot N(CH_3)_2$	Gefunden
N 21.87	22.20 pCt.

Nach Versuchen, die Hr. C. Breithaupt im hiesigen Laboratorium schon vor obigem Experiment angestellt hat, giebt das Michler'sche Keton mit Salpetersäure ebenfalls Trinitrodimethylanilin.

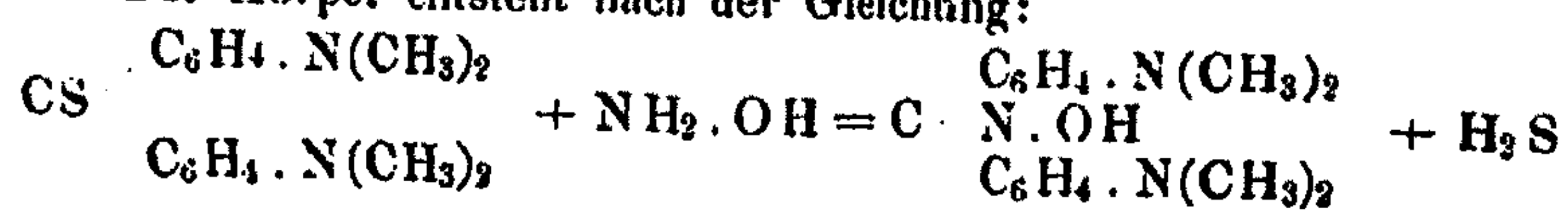
Werden 10 Theile des Ketons mit 4 Theilen in Alkohol gelöstem salzsaurem Hydroxylamin versetzt und hierzu 3 Theile in Wasser gelöstes Aetzkali gegeben, und auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt sofort Reaction ein, indem Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Das Ende der Einwirkung wird daran erkannt, dass die anfangs roth gefärbte Lösung des Gemisches farblos oder wenigstens hellgelb wird. Es wird dann das Gemenge mit Wasser verdünnt; es scheidet sich ein hellgelber Körper ab, der aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt erhalten wurde. Er zeigte sich seinem Schmelzpunkt und einer Analyse nach identisch mit dem von Münchmeyer aus Tetramethyldiamidobenzophenon und salzsaurem Hydroxylamin gewonnenen Körper.¹⁾ Ich muss bemerken, dass er den richtigen Schmelzpunkt erst nach sehr häufigem Umkrystallisiren zeigte.

0.1352 g Substanz gaben 0.3592 g Kohlensäure und 0.0922 g Wasser.

0.1319 g gaben bei 11° und 760 mm 16.5 ccm Stickstoff.

	Berechnet	
	$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	
für $C=N \cdot OH$	$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	Gefunden
	$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	
C	72.08	72.44 pCt.
H	7.42	7.57 »
N	14.84	14.91 »

Der Körper entsteht nach der Gleichung:



Es sei hierbei erwähnt, dass allein bei Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin ohne Zusatz von Kali, wie Münchmeyer sein Derivat aus der Carbonylverbindung erhielt, bei dem Thioketon keinerlei Einwirkung erfolgt.

Das Oxim lässt sich leicht durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das entsprechende Keton überführen. Auf diese Weise bewies ich zuerst (bevor sich die — weniger glatte — Zersetzung

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1852 und XX, 228.

durch Salzsäure aufgeklärt hatte) die Analogie des Thioketons mit dem von Michler und Dupertuis dargestellten Keton.

0.1176 g des aus dem Oxim vormittels Salzsäure erhaltenen, bei 178° schmelzenden Körpers gaben bei 14° und 761 mm 10.4 ccm Stickstoff.

	Berechnet		
	$C_6H_4.N(CH_3)_2$		
für $C \begin{array}{l} \text{---} O \\ \diagdown \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{array}$		Gefunden	
N	10.44		10.41 pCt.

Jodmethylat des Thioketons.

Das Thioketon wird mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt sofort eine tiefgrüne Färbung ein. Nach einiger Zeit wird das überschüssige Jodmethyl abdestillirt und der Rückstand gut getrocknet. Die Analyse ergab, dass ein Jodmethylmolekül an die Base angelagert ist.

I. 0.1450 g Substanz gaben 0.0752 g Jodsilber und 0.0027 g Silber.

II. 0.0474 g gaben 0.0754 g Jodsilber und 0.0031 g Silber.

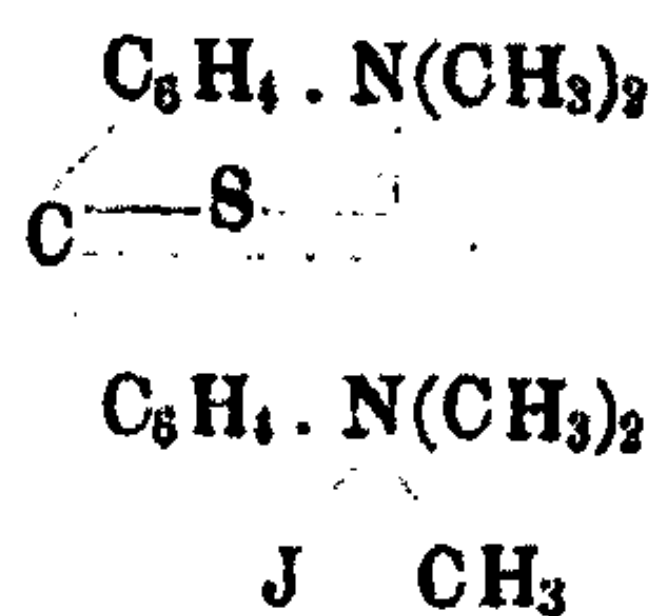
III. 0.1536 g gaben 0.0823 g Baryumsulfat.

IV. 0.1406 g gaben bei 10° und 767 mm Druck 7.28 ccm Stickstoff.

	Berechnet		
	$C_6H_4N(CH_3)_2$		
für $C \begin{array}{l} \text{---} S \\ \diagdown \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} . JCH_3$		Gefunden	
J	29.81	30.14	30.05 pCt.
S	7.52	7.34	— „
N	6.57	6.25	— „

Das Jodmethylat besitzt auffallenderweise ganz die Eigenschaften der Anilinfarbstoffe. Es bildet cantharidengrün glänzende Blättchen, die eingetrocknet oder zerrieben Kupferglanz zeigen. Bei 108° beginnt es sich zu zersetzen. In Wasser löst es sich mit tief blaugrüner Farbe, die im darauffallenden Licht roth schimmert, in Alkohol mit grüner Farbe. In Aether löst es sich wenig. Von Natron wird es in der Kälte nur wenig zersetzt. In einem Kölbchen wurde das Jodmethylat bei Zimmertemperatur einige Zeit mit Natron stehen gelassen und dann die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Es zeigte sich, dass ein grosser Theil des angewandten Methylats unangegriffen war. Die ätherische Lösung wurde zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein gelblich weisser Körper, der wohl die dem Jodid zu Grunde liegende freie Base darstellt. Auf Zusatz von wenig Jodwasserstoffsäure wurde der Körper vorübergehend grün, indem sich das Jodmethylat wieder gebildet haben mochte, aber von überschüssiger Jodwasserstoffsäure wieder zersetzt wurde. Das Jodmethylat färbt Seide grün. Da es sich ganz wie ein Farbstoff ver-

hält, so muss es wohl eine andere Constitution als die eines Keton-additionsproductes haben. Vermuthlich ist es:



Verhalten des Thioketons gegen Brom.

Lässt man das fein gepulverte Thioketon nebst einer etwas Brom enthaltenden Schale unter einer Glocke stehen, so beginnt es begierig Brom aufzusaugen, indem es seine rothe Farbe in eine braune umwandelt. Zugleich entwickeln sich Blasen und es entweicht Bromwasserstoff. Ein Bromsubstitutionsproduct mag sich auch auf einem anderen, von mir eingeschlagenen Wege gebildet haben. Zu einer Lösung der Base in Eisessig war in Eisessig gelöstes Brom zugegeben. Zuerst färbte sich die Lösung violett, dann grün und schliesslich war ein blauschwarzer Körper niedergeschlagen. Derselbe ward mit Wasser ausgefällt und abgesaugt, unter gutem Nachwaschen mit Wasser. Der Körper enthält keinen Schwefel mehr. Bei längerem Stehen mit Wasser löst er sich darin mit dunkelvioletter Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit prachtvoll rother, fuchsinähnlicher Farbe. Er zersetzt sich bei 93°. Eine Brombestimmung ergab für das Product 60.13 pCt. Brom. Eine Formel kann ich nicht aufstellen, da es unmöglich war, den Körper umzukrystallisiren, oder auf irgend welche Weise zu reinigen.

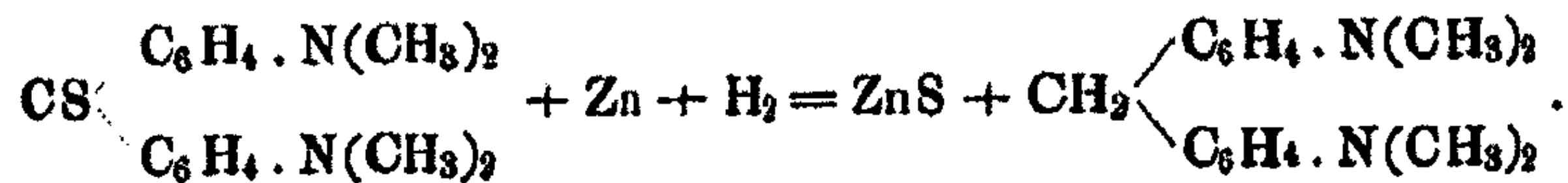
Mit Phenol und ebenso Resorcin zusammengeschnitten, giebt das Thioketon unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff dunkelbraune, harzige Körper, die sich in Alkalien mit rosa Farbe lösen und grüne Fluorescenz zeigen.

Destillation des Thioketons mit Zinkstaub.

Mit der dreissigfachen Gewichtsmenge Zinkstaub destillirt, giebt die Base ein Oel, welches sich durch Destillation mit Wasserdampf in einen festen, gelbbraunen Körper und eine Flüssigkeit theilt. Das Oel gab sich als Dimethylanilin und der feste Körper, vom Schmelzpunkt 91°, durch sein Verhalten gegen Chloranil, indem er damit die bekannte Blaufärbung¹⁾ zeigt, als Tetramethyldiamidodiphenyl-

¹⁾ Beilstein, Organ. Chem. II, pag. 1241.

methan zu erkennen, mit welchem es in allen Eigenschaften völlig übereinstimmte. Seine Entstehung entspricht der Gleichung:



Das Dimethylanilin wird durch weitergehende Spaltung erzeugt. Das Thioketon zeigt eine

Farbenreaction

von glänzender Schönheit, auf welche Hr. Prof. V. Meyer durch Hrn. Dr. Kern aufmerksam gemacht wurde. Versetzt man eine concentrirte Schwefelkohlenstofflösung desselben mit Thiophosgen CSCl_2 ¹⁾, so entsteht ein Farbstoff, welcher sich in metallisch goldgrünen Krusten abscheidet, in solcher Menge, dass das Versuchsgefäss nach wenigen Augenblicken wie vergoldet und zugleich grün schimmernd erscheint. Leider ist dieser Farbstoff von äusserst vergänglicher Natur. Frisch bereitet löst er sich mit prachtvoller, tiefblauer Farbe in Wasser auf, aber die Lösung verliert sehr rasch an Farbe. Um ihn zu isoliren, wurde er unmittelbar nach der Bereitung rasch hintereinander mit Schwefelkohlenstoff und dann oftmals mit Aether ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. So erhielt man den Körper als schwarzes Pulver, das sich zunächst noch mit der charakteristischen tiefblauen Farbe in Wasser auflöst. Da es sich schon nach wenigen Stunden verändert und in eine missfarbige, nur noch wenig färbende Masse verwandelt, so wurde es sofort analysirt. Ich fand:

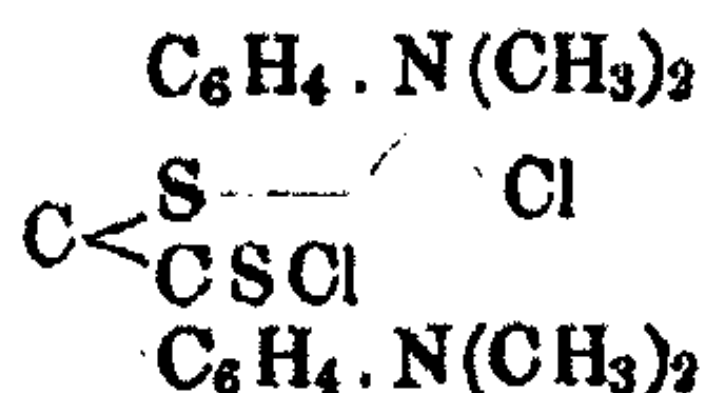
I. 0.1056 g gaben 0.0604 g Chlorsilber, 0.0040 g Silber und 0.0261 g Baryumsulfat.

II. 0.1024 g gaben 0.0581 g Chlorsilber, 0.0084 g Silber und 0.0257 g Baryumsulfat.

In Procenten:

	I	II
S	3.3	3.3 pCt.
Cl	15.3	16.7 »

Ohne Zweifel entsteht der blaue Farbstoff durch die directe Anlagerung der Componenten und dürfte vielleicht die Formel:



haben. Da sich der Körper aber rapide in der unten angegebenen

¹⁾ Diese Substanz, von welcher mir Hr. Dr. Kern grössere Mengen zur Verfügung gestellt hat, wird in meinem Laboratorium einer näheren Untersuchung unterworfen. V. Meyer.

Weise verändert, so wurde ein schon sehr schwefelarmes Zersetzungsproduct analysirt.

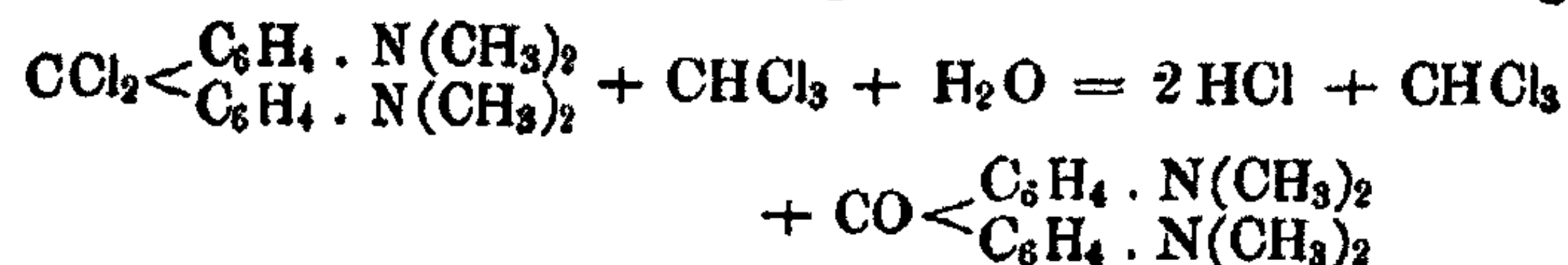
Beständiger als diese Substanz ist ein Zersetzungsproduct derselben. Stellt man den Farbstoff, anstatt in Schwefelkohlenstofflösung, in einer verdünnten Chloroformlösung dar, filtrirt und lässt das Filtrat einige Tage stehen, so verschwindet die Farbe der tiefblauen Flüssigkeit allmählich und es scheiden sich langsam dicke weisse Krystallkrusten aus. Durch Filtriren und Auswaschen mit Chloroform werden dieselben rein erhalten. Die Analyse ergab die Abwesenheit von Schwefel in dem Körper und die Formel:



- I. 0.2199 g Substanz ergaben 0.3590 g Chlorsilber und 0.0040 g Silber.
 II. 0.1544 g Substanz ergaben 0.2502 g Chlorsilber und 0.0036 g Silber.
 III. 0.3674 g Substanz ergaben bei 750 mm Barometerstand und 11° C. 18.7 ccm Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden
Cl	40.3	40.9	40.8 pCt.
N	6.3	6.0	—

Dass der Körper wirklich Chloroform enthält, lässt sich leicht nachweisen, wenn man ihn mit Wasser destillirt; hier wird Chloroform abgespalten, das an seinem Geruche sowie durch die Carbylaminreaction erkannt wurde. — Die Verbindung wird durch Wasser total zersetzt, sie liefert damit Chloroform, Salzsäure und das Michler'sche Keton. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung:



Dass die Umsetzung eine annähernd quantitative ist, beweist der Umstand, dass die Menge der durch Wasser abgespaltenen Salzsäure (als Chlor berechnet) 14 pCt. betrug, während nach obiger Gleichung 16 pCt. berechnet sind.

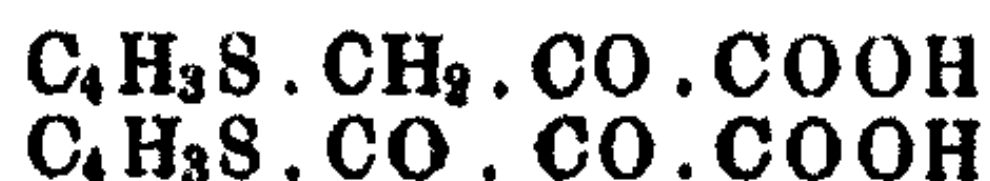
Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

871. Hans Ruffi: Ueber Abkömmlinge des Normalpropylthiophens und über einige Glyoxylsäuren der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Eine eingehende Untersuchung über das leicht und in guter Ausbeute zu erhaltende Normalpropylthiophen erschien aus folgendem Grunde von grossem theoretischem Interesse:

Bekanntlich lässt sich das Aethylbenzol durch Kaliumpermanganat, Chromsäure u. s. w. nicht in Phenylglyoxylsäure verwandeln, sondern liefert direct Benzoesäure. Ganz anders das Aethylthiophen, welches viel leichter und reichlicher Thiänylglyoxylsäure als Thiophensäure liefert. Es entstand nun die Frage, wie sich das Propylthiophen bei der Oxydation verhalten werde. Denn, ein analoges Verhalten der beiden Homologen vorausgesetzt, eröffnete sich die Aussicht auf Gewinnung von Säuren der Formel:



Um diese Verhältnisse genau untersuchen zu können, habe ich mir eine grössere Menge Propylthiophen bereitet, als bisher erhalten worden war. Ich habe die Oxydation auf alle möglichen Arten abgeändert, habe aber niemals eine andere charakteristische Substanz als reine α -Thiophensäure erhalten. Diese Thatsache ist für die Darstellung carboxylierter Thiophene von Wichtigkeit. Die bisherige Methode bestand darin, dass man die Thiophene äthylirte oder acetylirte und die erhaltenen Producte oxydirte. Hierbei werden stets erhebliche Mengen von Glyoxylsäuren erhalten. In Zukunft wird man die Carboxylgruppe in das Thiophen in der Weise einführen, dass man zunächst Propyl oder besser Propionyl eintreten lässt und das erhaltene Product oxydirt.

Die erhaltene α -Thiophensäure wurde als solche identificirt durch folgende Analyse:

0.1015 g Substanz gaben 0.1868 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0256 g Schwefel.

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{COOH}$	Gefunden
S 25.00	25.27 pCt.

Den Schmelzpunkt fand ich zuerst bei 86° , so dass ich anfangs glaubte, eine Ketonsäure erhalten zu haben; aber nach öfterem Umkrystallisiren und mehrtägigem Stehen unter dem Exsiccator schmolz die Säure in normaler Weise bei 126°C .

Das mir nach diesen zeitraubenden und mühevollen Versuchen noch zur Verfügung stehende Normalpropylthiophen benutzte ich nun, um dasselbe näher zu charakterisiren. Die Derivate dieses Körpers waren bisher noch gar nicht bekannt.

Monobrompropylthiophen.

Bekanntlich reagirt reines Brom sehr heftig auf Thiophen und seine Homologen, indem dabei sofort mehrere Wasserstoffatome des Kerns substituirt werden. Um zu einem Monobromproduct zu gelangen, musste ich entweder mit Bromdampf oder mit Bromwasser arbeiten. Ich schlug den letzteren Weg ein. Auf 1 Molekül Propylthiophen nahm ich 1 Molekül Brom, machte zunächst aus einem Theile des Broms gesättigtes Bromwasser und schüttelte damit das Propylthiophen bis zur völligen Entfärbung des Bromwassers. Die Absorption geht anfangs sehr leicht unter lebhafter Bromwasserstoffbildung vor sich. Das Wasser wurde von neuem mit dem Brom gesättigt und die ganze Operation so lange fortgesetzt, bis alles Brom aufgebraucht war. Das Rohproduct, ein braunes Oel, wurde mit alkoholischem Kali $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und dann mit Wasserdampf destillirt. Es resultirt ein farbloses Oel von aromatischem Geruch, welches bei 189° siedet.

Die Analyse ergab:

0.1333 g Substanz gaben 0.1230 g Bromsilber und 0.1524 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_4H_7)S \begin{matrix} C_3H_7 \\ Br \end{matrix}$		Gefunden
Br	39.0	39.2 pCt.
S	15.6	15.7 „

Bibrompropylthiophen.

Es wurde ganz analog dem vorigen erhalten. Auf 1 Molekül Propylthiophen verwandte ich etwas mehr als 2 Moleküle Brom. (Ein kleiner Ueberschuss von Brom ist empfehlenswerth. Auch dieses Derivat ist flüssig und bildet in reinem Zustande ein hellgelbes Oel von angenehmem Geruch. Schmelzpunkt 248° .

Die Analyse ergab:

0.1178 g Substanz gaben 0.1548 g Bromsilber und 0.0943 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_4HS) \begin{matrix} C_3H_7 \\ Br_2 \end{matrix}$		Gefunden
Br	56.3	55.9 pCt.
S	11.2	11.0 „

Bildung von Tetrabromthiophen aus gebromtem Propylthiophen.

In der Erwartung, ein festes Tribromderivat zu erhalten, behandelte ich das Bibrompropylthiophen, welches aus Bromwasser kein Brom mehr absorbirte, direct mit reinem Brom. Nach einiger Zeit trat eine heftige Reaction ein, unter stromweisem Entweichen von Bromwasserstoffsäure. Schliesslich erstarrte das Product zu einer krystalli-

nischen Masse, die ich zuerst mit Schwefligsäurelösung behandelte und dann auf Thonplatten absaugte, wodurch ich sie fast farblos erhielt. Aus Aetheralkohol krystallisirte dieselbe sofort in blendend weissen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 113°. Die Analyse zeigte, dass sich unter Abspaltung der Propylgruppe das bekannte Tetrabromthiophen gebildet hatte.

0.1210 g Substanz gaben 0.2280 g Bromsilber und 0.0720 g Baryumsulfat.

Ber. für C ₄ Br ₄ S		Gefunden
Br	80.00	80.16 pCt.
S	8.00	8.25 »

Als ich das Dibrompropylthiophen zur Reinigung mit Wasserdampf übertrieb, gingen zuletzt geringe Mengen eines gelbrothen Oeles über, die in der Vorlage oder auch schon im Kühlrohr erstarrten. Aus Alkohol umkrystallisirt, verwandelten sie sich in kurze, breite Spiesse, die wohl Tribrompropylthiophen sind; doch reichte die Menge zu einer Analyse nicht aus.

Dinitropropylthiophen.

Zur Nitrirung des Propylthiophens sog ich die Dämpfe des letzteren durch rauchende concentrirte Salpetersäure, genau in derselben Weise wie V. Meyer und O. Stadler zur Darstellung von Nitrothiophen verfahren. Die Salpetersäure färbt sich dabei tief blau und schliesslich ganz dunkel. Das Product wird in Wasser gegossen, das Oel mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser wiederholt gewaschen und so von Säure befreit. Durch Destillation mit Wasserdampf erhielt ich ein gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch. Dasselbe wurde aus dem wässrigen Destillat mittelst Aether extrahirt, die ätherische Lösung getrocknet, filtrirt und rasch in einem weiten Reagenzrohr der Aether vertrieben und das zurückbleibende Oel in einem Schälchen bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Es gelang mir nicht, das Oel zum Erstarren zu bringen, und doch ergab die Analyse, dass es sich hier um einen reinen Dinitrokörper handelt.

0.1616 g Substanz gaben bei 16.5° und 750.0 mm Barometerstand 18.0 cem feuchten Stickstoff.

Ber. für C ₄ H(NO ₂) ₂ .S.C ₃ H ₇		Gefunden
N	12.9	12.8 pCt.

Die alkoholische Lösung des Körpers giebt mit einer Spur Kali die charakteristische Farbenreaction der nitrirten Thiophene: eine glänzend schöne Blaufärbung, die durch mehr Kali zerstört wird. Mit Schwefelsäure färbt sich der Nitrokörper roth.

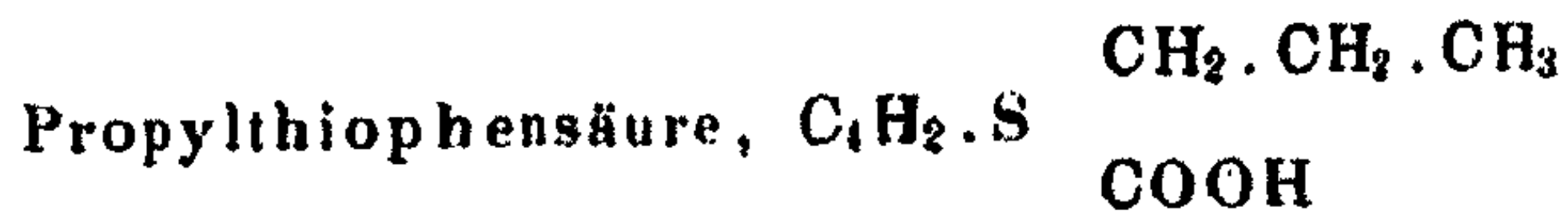
Monojodpropylthiophen.

Die Jodirung geschieht genau wie beim Thiophen. Das Product ist mit Wasserdämpfen flüchtig, lässt sich aber nicht für sich destilliren. Es bildet ein gelbes, bald roth werdendes Oel von angenehmem Geruch.

Eine Analyse ergab:

0.1110 g Substanz gaben 0.1034 g Jodsilber und 0.1023 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_7J.S.C_3H_7$	Gefunden
J 50.4	50.3 pCt.
S 12.69	12.66 »



Um aus der Monojodverbindung des Normalpropylthiophens nach der Wurtz'schen Synthese eine Thiophencuminsäure zu erhalten, setzte ich unter Befolgung der ausführlichen Vorschrift von Wurtz die Synthese an, und zwar kamen folgende Mengenverhältnisse zur Anwendung:

20 g Jodpropylthiophen,
 10 g Chlorkohlensäureester,
 500 g (1 pCt.) Natriumamalgam.

Das Gemisch wurde nun im Kochsalzbald so lange erhitzt, bis das Reactionsproduct ein trockenes, erdiges Aussehen hatte (was mehrere Tage dauerte). Das Quecksilber wurde vorsichtig abgegossen und der Rückstand ohne weiteres mit Wasserdämpfen destillirt. Der Ester der neuen Säure findet sich als Oel in dem wässerigen Destillat, der Rückstand enthält noch etwas Säure als Natriumsalz, welches ihm durch Extraction mit heissem Wasser entzogen wurde. Die Harze werden durch Ausäthern der alkalischen Lösung weggenommen und nun durch Ansäuern die Säure ausgeschieden.

Der Ester wurde mit alkoholischem Kali verseift, dann mit Wasser versetzt, wobei sich eine nicht geringe Menge eines rothen Oeles ausschied, das durch einmalige Destillation farblos und rein erhalten wurde und sich als zurückgebildetes Propylthiophen erwies. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Ansäuern und Ausäthern die Säure gewonnen; nach dem Verdunsten des Aethers bleibt sie als allmählich erstarrendes Oel zurück. Aus warmem Wasser krystallisirt sie in feinen Nadelchen. Aus verdünntem Alkohol erhält man sie in Lamellen vom Schmelzpunkt 57° (uncorrigirt). Sie gleicht also der 1,2 Normalpropylbenzoësäure, welche den Schmelzpunkt 58° hat.

0.1106 g Substanz ergaben 0.1520 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_4H_7S) \begin{cases} C_3H_7 \\ COOH \end{cases}$		Gefunden
S	18.82	17.87 pCt.

Acetopropylthiënon.

6 g Normalpropylthiophen werden gelöst in 60 g Ligroin, dem 4.5 g Acetylchlorid zugesetzt worden wird. Unter fortwährendem Umschütteln werden 10 g Aluminiumchlorid innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde eingetragen. Unter stromweisem Entweichen von Salzsäure geht die Acetylierung vor sich. Auf dem Wasserbade wurde nun gelinde erwärmt, bis alle Salzsäure entwichen war, dann der Petroläther abgegossen und die zurückbleibende Doppelverbindung von Keton und Aluminiumchlorid mit Eis zersetzt. Durch Uebertreiben mit Wasserdampf erhält man ein gelbes Oel, das nur noch getrocknet wird und den Siedepunkt 255° (uncorrigirt) zeigt. Wie die meisten Ketone besitzt es einen fruchtartigen Geruch.

Die Analyse ergab:

0.1392 g Substanz gaben 0.1921 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_7 \begin{cases} C_3H_7 \\ CO \cdot CH_3 \end{cases}$		Gefunden
S	19.04	18.95 pCt.

Phenylhydrazid des Acetopropylthiënon.

Erhitzt man 0.7 g Keton, 0.7 g salzsaures Phenylhydrazin, 0.5 g Natriumacetat mit ca. 3 ccm Wasser kurze Zeit im Wasserbade, so scheidet sich eine braune, weiche Masse ab, die einige Stunden nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und aus Aether umkrystallisirt, zeigt sie einen Schmelzpunkt von 60° .

0.2101 g Substanz ergaben bei 12° und 749.5 mm Barometerstand 19.2 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet		
für $(C_4H_7S)(C_3H_7)C \begin{cases} CH_3 \\ N_2H \cdot C_6H_5 \end{cases}$		Gefunden
N	10.8	10.7 pCt.

Hydroxylamin und Acetopropylthiënon.

Zur Darstellung des Acetoxims werden 0.7 g salzsaures Hydroxylamin, 0.4 g Natron, 0.7 g Keton in alkoholischer Lösung einen Tag am Rückflusskühler erhitzt und hierauf das Reactionsproduct in Wasser gegossen, wobei sich die neue Verbindung in feinen Nadelchen ausscheidet. Dieselben werden abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen,

um alles überschüssige Hydroxylamin zu entfernen, und zeigen dann, aus Aether umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 55°. Vorher tritt Erweichung ein.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1093 g Substanz ergaben bei 19° 749.0 mm 7.6 cem Stickstoff.

Berechnet			Gefunden
für $(C_4H_2S)(C_3H_7)C$		CH_3	
		$\cdot NOH$	
N	7.6		7.8 pCt.

Propylthiénylglyoxylsäure, $C_4H_2S \begin{matrix} C_3H_7 \\ \diagup \\ CO \cdot COOH \end{matrix}$.

Zur Oxydation des Acetopropylthiënons wurden folgende Mengenverhältnisse in Anwendung gebracht.

In eine Lösung von 15 g Kaliumpermanganat, 6 g Kali in 2 L Wasser wurden 8 g Keton eingetragen und das Gemisch so lange geschüttelt, bis die Lösung völlig entfärbt war, was in einigen Stunden ohne Wärmezufuhr geschah.

Die nach dem Abfiltriren des Mangandioxyds angesäuerte Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt die Säure, mit unangegriffenem Keton verunreinigt, zurück. Letzteres wird entfernt durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Extraction mit Aether. Aus der wässrigen Lösung wird durch Salzsäure die Glyoxylsäure freigemacht. Aus der ätherischen Lösung erhält man die Säure als allmählig erstarrendes Oel. Sie liefert ein gut krystallinisches, schwerlösliches Ammoniaksalz, das leicht gereinigt und ins Silbersalz umgewandelt wird. Eine Silberbestimmung zeigte, dass sich Propylthiénylglyoxylsäure gebildet hatte.

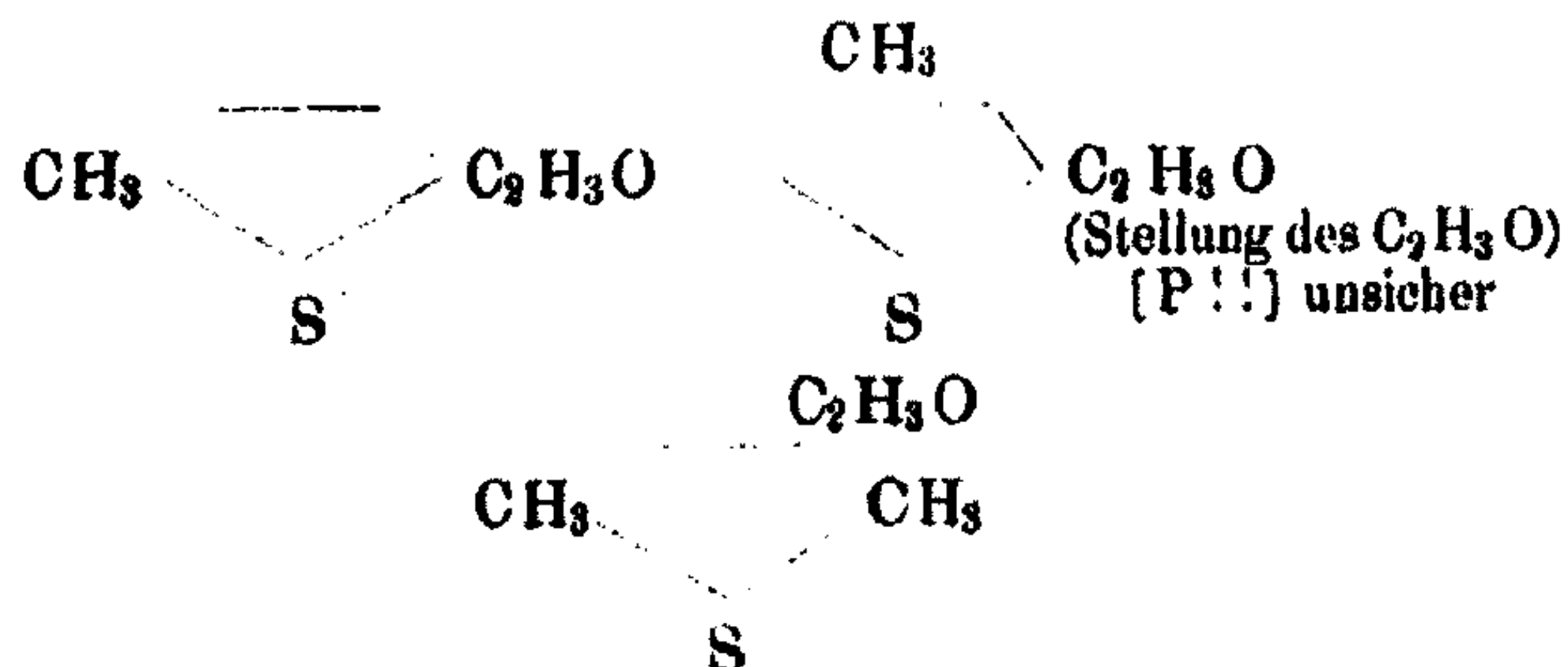
0.2029 g Substanz ergaben 0.0714 g Silber.

Ber. für $(C_4H_2S) \begin{matrix} C_3H_7 \\ \diagup \\ CO \cdot COOAg \end{matrix}$	Gefunden
Ag 35.4	35.2 pCt.

Ueber einige Glyoxylsäuren der Thiophenreihe.

Der letztgenannte Versuch zeigt, dass sich das propylirte Acetothienon durch Kaliumpermanganat mit derselben Leichtigkeit in eine Glyoxylsäure verwandeln lässt, wie Acetothienon selbst, während bekanntlich beim Acetophenon der entsprechende Versuch nicht gelingt. Nach gewissen, von Claus bei Anlass seiner Arbeiten über Oxydation substituirtter Acetophenone gemachten Beobachtungen schien es mir nicht ohne Interesse zu prüfen, ob alle substituirtten Acetothienone der Umwandlung in Glyoxylsäuren fähig seien, oder ob dazu

eine gewisse Stellung der substituirten Gruppen erforderlich ist. Um diese Frage zu prüfen, beschloss ich, die beiden isomeren Thiotolene und das 1.4 Thioxen zu acetyliren, und so Ketone von folgenden Formeln zu bereiten:



Nach den Claus'schen Beobachtungen wäre es nämlich denkbar, dass nur diejenigen Ketone, bei welchen die Acetylgruppe neben dem Schwefelatom steht, Glyoxylsäuren geben. Wäre das der Fall, so müssten die beiden ersten Ketone Glyoxylsäuren liefern, das dritte aber direct zu einer Dimethylthiophensäure umgewandelt werden. Der Versuch ergab, dass eine solche Verschiedenheit nicht besteht, sondern dass alle 3 Ketone Glyoxylsäuren geben, — ein Resultat, das mich übrigens jetzt nicht mehr überrascht, nachdem Hr. Dr. Buchka hieselbst soeben gezeigt hat, dass, wenigstens wenn man mit Ferricyankalium — anstatt mit Permanganat — oxydirt, die Claus'sche Regel auch für die aromatische Reihe keine durchgreifende Gültigkeit besitzt¹⁾.

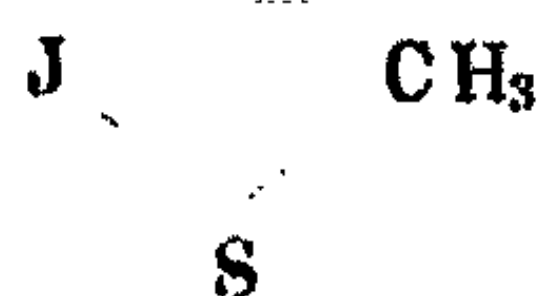
Die für die Versuche erforderlichen Thiotolene wurden auf die bekannte Weise erhalten. Eine grosse Schwierigkeit aber bot sich mir bei der

Beschaffung von 1.4 Thioxen.

Dieser Körper wurde bisher aus Theer erhalten und ist Hr. Prof. V. Meyer wiederholt durch die Güte chemischer Fabrikanten in grosser Menge zur Verfügung gestellt worden. Neuerdings aber ist diese Quelle versiegt, da jetzt — aus nicht bekannten Ursachen — an Stelle des früheren, an Thioxen sehr reichen Rohmaterials in der Fabrik immer nur ein ganz schwefelarmes Rohthioxen erhalten wird, welches bei äusserst mühsamer Aufbereitung im Laboratorium schliesslich nur winzige Mengen von reinem Thioxen liefert. Ich habe daher auf alle mögliche Weise versucht, 1.4 Thioxen künstlich darzustellen. Die Paul'sche Synthese aus Acetylaceton habe ich durchgeführt, aber zu mühsam befunden, um so grössere Mengen Thioxen zu erhalten. Auch andere Versuche führten nicht zum Ziele. Dasselbe

¹⁾ Chem. Jbr. 1887, pag. 306.

wurde endlich auf einem unerwarteten Wege erreicht. Bekanntlich gelingt die Fittig'sche Synthese in der Thiophenreihe mit Aethyl und seinen Homologen meist sehr gut, während beim Methyl die Reaction sehr lange auf sich warten lässt, oder garnicht eintritt. Bisher war es noch nicht gelungen, das 1.4 Jodthiolen:



nach Fittig zu methyliren. Trotzdem wiederholte ich den Versuch, fand aber, dass die Mischung des Jodids mit Aether, Jodmethyl und Natrium wochenlang unverändert blieb. Ich hatte die Hoffnung auf das Eintreten der Reaction schon ganz aufgegeben, als endlich zu meiner Ueberraschung nach ungefähr vierwochenlangem Stehen der Mischung eine lebhaft Reaction eintrat, die dann in wenigen Stunden zu Ende geführt wurde und mir das solange vergeblich gesucht Material, ein Quantum 1.4 Thioxen lieferte, das durch einige Fractionirungen leicht ganz rein erhalten wird.

α - α -Methyl-thienylglyoxylsäure.

α -Thiolen (aus Lävulinsäure erhalten) wurde in der üblichen Weise acetylirt und das Keton $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ oxydirt.

Zu einer Lösung von 15 g Kali, 31 g Kaliumpermanganat in 4 L Wasser wurden 14 g Keton gegeben.

Das Oxydationsproduct bildet ein allmählig erstarrendes Oel.

Die rohe Säure kann zweckmässig durch das schwerlösliche Ammoniaksalz gereinigt werden.

Zur Analyse verwandte ich das ausgefällte Silbersalz:

Ber. für $(\text{C}_4\text{H}_2\text{S}) \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{COOAg} \end{array}$	Gefunden
Ag 38.98	39.2 pCt.

Die α - α -Methylthienylglyoxylsäure schmilzt bei 80°.

Zur näheren Charakterisirung der Säure stellte ich das Kalk- und das Barytsalz dar, welche beide aus heissem Wasser in warzenförmigen Aggregaten von glänzenden Nadelchen krystallisiren.

Analyse des Kalksalzes.

Wasserbestimmung:

0.1664 g lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0.0139 g Wasser.

Berechnet auf 2 aq	Gefunden
H ₂ O 8.69	8.35 pCt.

Die Calciumbestimmung im entwässerten Salze ergab:
0.1625 g Substanz mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht gaben
0.0525 g Calciumsulfat.

Ber. für $(C_4H_7.S.CH_3.CO.CO O)_2Ca$	Gefunden
Ca 10.58	10.12 pCt.

Analyse des Barytsalzes.

Wasserbestimmung:

0.2897 g lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0.0026 g Wasser.

Berechnet für $\frac{1}{4}$ aq	Gefunden
H ₂ O 0.93	0.90 pCt.

Die Baryumbestimmung im entwässerten Salz ergab:

0.2871 g wasserfreies Salz mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht
gab 0.1897 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_4H_7.S.CH_3.CO.CO O)_2Ba$	Gefunden
Ba 28.89	28.61 pCt.

α - β -Methylthienylglyoxylsäure.

β -Thiotolen (aus Brenzweinsäure) wurde acetylirt und das
erhaltene Keton oxydirt.

Zu einer Lösung von 7 g Kali, 15.8 g Kaliumpermanganat in
2 L Wasser wurden 7 g Keton gegeben und nun das Gemisch bis
zur Entfärbung geschüttelt.

Die daraus erhaltene neue Säure wird aus der alkalischen Lösung
durch Salzsäure sofort fest ausgeschieden und bildet kein schwer-
lösliches Ammoniak Salz. Sie ist also von ganz anderem Habitus als
ihr Isomeres. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in langen Nadeln.
Sie schmilzt bei 142° und sublimirt schon bei gewöhnlicher Tempe-
ratur.

Zunächst wurde auch wieder das Silbersalz dargestellt und ana-
lysirt.

Ber. für $(C_4H_7S) \begin{matrix} <CH_3 \\ CO \end{matrix} .CO OAg$	Gefunden
Ag 38.98	38.80 pCt.

Eine Schwefelbestimmung der freien Säure ergab:

0.2162 g Substanz gaben 0.2999 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0411 g
Schwefel.

Ber. für $(C_4H_7S) \begin{matrix} <CH_3 \\ CO \end{matrix} .COOH$	Gefunden
S 18.82	19.05 pCt.

α - β -Methylthienylglyoxylsäure und Hydroxylamin.

Nach der Vorschrift von Bradley durch blosses Zusammengiessen
einer wässerigen Lösung der freien Säure mit salzsaurem Hydroxyl-

amin erhielt ich keine Reaction. Dagegen entsteht eine gut kristallisirte Nitrososäure auf folgendem Wege:

0.5 g Säure, 0.5 g Hydroxylamin werden mit 0.6 g Kalihydrat in alkoholischer Lösung einen Tag am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und angesäuert. Nun wird mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung getrocknet und rasch verdunstet.

Es hinterblieben farblose Nadeln vom Schmp. 104°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.2100 g Substanz ergaben bei 22 ccm und 752 mm, 14.8° feuchten Stickstoff.

Berechnet			Gefunden
für (C ₄ H ₇ S)(CH ₃).C		COOH	
		NOH	
N	7.56		7.89 pCt.

α-β-Methylthienylglyoxylsäure und Phenylhydrazin.

Wird eine kalt gesättigte, wässrige Lösung der Säure mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zusammengebracht, so findet nach kurzer Zeit reichliche Ausscheidung eines schönen, zeisiggelben Niederschlages statt, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen zwischen Filtrirpapier gut abgepresst und im Exsiccator getrocknet wird. Aus Alkohol umkristallisirt schmilzt der Körper bei 141°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1236 g Substanz ergaben bei 24° und 753 mm 12.0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet			Gefunden
für (C ₄ H ₇ S)(CH ₃).C		COOH	
		N—NH . C ₆ H ₅	
N	10.76		10.78 pCt.

Die äusseren Eigenschaften dieser α-β-Methylthienylglyoxylsäure sind so auffallend verschieden von denen der bis jetzt bekannten Glyoxylsäuren, dass ich anfangs im Zweifel war, ob ich es nicht vielleicht mit einer der Glyoxylsäure isomeren Acetylcarbonsäure,



zu thun habe. Die Frage wurde zunächst geprüft durch Untersuchung des Verhaltens der Säure gegen Brom. Brom reagirt sehr lebhaft substituierend auf die Acetylgruppe aller Körper vom Typus des Acetophenons. Meine Säure verhielt sich Brom gegenüber ganz indifferent. Ja sogar in der Hitze war keine Spur von Bromwasserstoffbildung wahrzunehmen, und ich konnte die Säure unverändert wiedergewinnen.

Was sicher für die Auffassung der Säure als Glyoxylsäure spricht, ist die Bildung von Thiophengrün beim Erwärmen der Säure mit Chlorzink und Dimethylanilin. Durch Auflösen der Schmelze in Alkohol entsteht jene prachtvoll grün gefärbte Lösung. Dies beruht auf der Abspaltung von Kohlensäure und Bildung eines Thiophenalddehyds; solcher kann sich aber nicht aus der Acetylcabonsäure bilden.

α-α-Dimethylthiénylglyoxylsäure.

Das aus 1, 4-Thioxen erhaltene Keton siedet bei 224°; es ist schon von Messinger aus dem Theerthioxen dargestellt.

Die Oxydation des Ketons verläuft sehr rasch. Die Permanganatlösung war in 1/2 Stunde entfärbt. Das Oxydationsproduct erwies sich als ein Gemisch von zwei Säuren, von denen die eine in feinen Nadelchen krystallisirt und bei 106° schmilzt, während die Hauptmenge ein äusserst langsam erstarrendes Oel bildet. Durch vorsichtiges, fractionirtes Ausfällen gelingt es, zuerst die feste Säure für sich auszuscheiden, worauf nach dem Abfiltriren aus dem Filtrat der Rest durch vollständiges Ansäuern als Oel ausfällt. Setzt man gleich anfangs viel Salzsäure zu, so erhält man keine feste Säure, indem die geringen Mengen im Oel gelöst bleiben.

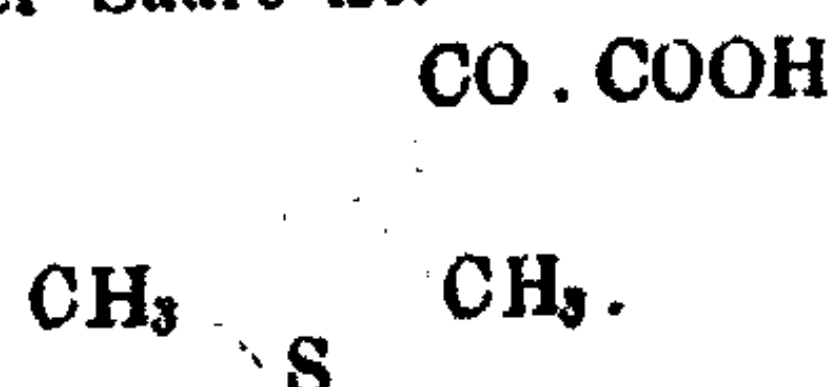
Vor Allem interessirte mich natürlich das Oel, dessen physikalische Eigenschaften unzweideutig auf eine Glyoxylsäure hinwiesen. Es erstarrt allmählich im Exsiccator und giebt mit Chlorzink und Dimethylanilin Thiophengrün.

Die Säure wurde mittelst des Kalksalzes gereinigt und dann in das Silbersalz übergeführt, dessen Analyse denn auch ergab, dass auch hier eine Glyoxylsäure entsteht, obwohl beide Plätze neben dem Schwefelatom besetzt sind.

0.3133g Substanz ergaben 0.1537g Chlorsilber; entsprechend 0.1157g Silber.

Ber. für C ₄ H ₂ S(CH ₃) ₂ .CO.CO ₂ Ag	Gefunden
Ag 37.11	36.92 pCt.

Die Constitution der Säure ist:



Sonach ist erwiesen, dass die acetylrten Thiophene, gleichgiltig, ob sich die Acetylgruppe neben dem Schwefel befindet oder nicht, bei der Oxydation zuerst Glyoxylsäuren liefern, die erst bei weiterer Sauerstoffzufuhr in Thiophencarbonsäuren übergehen.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

1
1
J
I
e
e
S
e
a
z
s
b
e
D
a

g
ä
N
8-
A
J
r
St

372. Franz Walder: Zur Kenntniss der Benzyl-derivate des Hydroxylamins. III.

(Eingegangen am 28. Mai.)

In meiner letzten Abhandlung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand habe ich die auffallende Thatsache constatirt, dass aus Dibenzylhydroxylamin, bei Einwirkung von Natriumäthylat und

Jodmethyl, anstatt des erwarteten $N-\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \\ O \cdot CH_3 \end{matrix}$ eine Base von der

Formel $N_2(C_6H_5 \cdot CH_2)_4 \cdot O$ erhalten wird, welche — nach ihrer

Entstehung aus Dibenzylhydroxylamin — wohl als $O \cdot \begin{matrix} N < CH_2 \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \\ N < CH_2 \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

formulirt werden muss. Uebrigens entstand diese Base nur in geringer Menge, bildet aber, da sie in Gestalt ihres sehr schwer löslichen Jodides erhalten wurde, das augenfälligste Product der Reaction.

Es war nun geboten, das Verhalten anderer Jodalkyle zu prüfen. Dies habe ich gethan. Keines derselben bildet die gleiche Base oder erzeugt irgend ein nach Analogieen zu erwartendes Reactionsproduct.

Auch habe ich die merkwürdige Base $N_2(CH_2 \cdot C_6H_5)_4 \cdot O$ noch etwas näher untersucht. — Eine Probe der Base mit stark verdünnter Salzsäure mehrere Stunden bei $220^\circ C.$ im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, ergab hauptsächlich Benzaldehyd, der sich in gelben Oeltropfen ansammelte und sich sogleich durch den charakteristischen Geruch zu erkennen gab. Aber auch durch die bekannte Fuchsin-schweflig-säurereaction und Ueberführung in die Phenylhydrazinverbindung, die bei $151^\circ C.$ schmolz, konnte dieser identificirt werden. Ausserdem entstehen harzige Substanzen und in geringer Menge Benzylamin. Die Spaltung verläuft ganz ähnlich derjenigen des Dibenzylhydroxylamins durch mit Eisessig gesättigte Salzsäure, die ich früher beschrieb.

Einwirkung von Jodäthyl und Natriumalkoholat auf Dibenzylhydroxylamin.

1.6 g Natrium wurden in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, dazu 15 g der fein gepulverten Base, gleich darauf 16.5 Jodäthyl zugegeben und am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht. Nachdem Neutralität eingetreten, was jeweilen oft erst nach etwa 8—10 stündigem Kochen erfolgte, erhielt ich nach Wegdampfen des Alkohols und weiterer Verarbeitung, die ich wie bei der Reaction mit Jodmethyl vornahm, aus der ätherischen Lösung eine stark aromatisch riechende, gelbbraune, zähe Flüssigkeit, deren qualitative Prüfung Stickstoffgehalt anzeigte. Behufs Reindarstellung wurde diese mit

Salzsäure ausgekocht, mit Kalilauge gefällt und in Aether gelöst. Nach Verdunsten des letztern restirt ein flüssiges Basengemisch, aus dem sich beim Stehen über Chlorcalcium würfelförmliche, kleine Krystalle ausschieden. Der bedeutendste Antheil blieb jedoch selbst bei tagelangem Aufbewahren flüssig. Dieser letztere Theil, einer Fractionirung unterworfen, ergab bei annähernd 300° C. ein schwach gelbliches Liquidum, das in Alkohol und Aether, auch in Säuren leicht löslich ist und den ausgesprochenen Charakter einer Base besitzt. Sowohl die Stickstoffbestimmung der freien Base, als auch die Analyse des Platindoppelsalzes zeigten das Vorliegen von Dibenzyläthylamin.

0.3062 g des Oeles gab bei 16° C. und 754 mm Barom. 17.0 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $N(C_6H_5 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$	Gefunden
N 6.23	6.42 pCt.

Das Platinchloriddoppelsalz erhält man durch Zusatz von Platinchloridlösung zu einer weingeistigen, salzsauren Lösung der Base erstlich in Form gelber Flocken, die sich durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder besser heissem salzsäurehaltigem Alkohol in feinen Blättchen ausschieden. Aeusserst schwer in Wasser und Alkohol löslich.

I. 0.1528 g Substanz (107° C. getrocknet) hinterliess nach dem Glühen 0.0348 g Platin.

II. 0.1526 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0346 g Platin.

Ber. für $(C_{16}H_{19}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden	
	I.	II.
Pt 22.64	22.74	22.67 pCt.

Wie oben mitgetheilt, entsteht ausser der eben beschriebenen Base noch ein krystallinischer Körper. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether. Zur Reinigung für die Analyse empfiehlt es sich, dieselben des öfteren durch Abpressen zwischen Fliesspapier von noch anhängendem Oele zu befreien und alsdann aus Ligroin zu krystallisiren. Man erhält feine, verfilzte Krystalle. Schmelzpunkt 83—84° C. (ohne Zersetzung). Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

I. 0.1215 g Substanz gab bei 21° C. und 754 mm Barom. 7.8 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0.1450 g Substanz gab bei 13.5° C. und 756 mm Barom. 8.6 ccm feuchten Stickstoff.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0.1395 g Substanz gab bei der Elementaranalyse 0.4185 g Kohlensäure und 0.1326 g Wasser.

II. 0.1882 g Substanz gab bei der Elementaranalyse 0.5632 g Kohlensäure und 0.1818 g Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $C_{13}H_{21}N$:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	7.32	7.24	7.04 pCt.
C	81.68	81.72	81.61 »
H	10.99	10.62	10.74 »

Merkwürdig ist, dass sich die Substanz bei raschem Erhitzen in einem trocknen Reagenzcyliner nach dem Schmelzen unter Verpuffung, bei grösseren Mengen sogar unter Feuererscheinung, zersetzt, indem sie einen eigenthümlichen stechenden Geruch verbreitet, der demjenigen gleicht, welcher beim Ueberhitzen von Tribenzylamin entsteht.

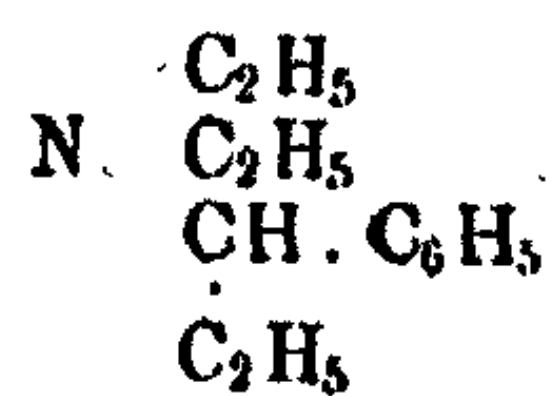
Das Platindoppelsalz fällt durch Zusatz von Platinchloridlösung zu einer salzsauren, weingeistigen Lösung der Base als feinkrystallinischer Niederschlag. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol scheiden sich beim Concentriren der Lösung glänzende Kryställchen ab. Wenn nicht mit möglichst concentrirten Lösungen und in der Kälte gearbeitet wird, entstehen leicht harzartige, schwierig zu reinigende Producte.

0.1699 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0424 g Platin.

	Ber. für $(C_{13}H_{21}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt	24.52	24.95 pCt.

In der wässrigen Lösung des Reactionproductes konnte einzig Jodnatrium nachgewiesen werden.

Diese Versuche zeigen, dass Jodäthyl durchaus anders wirkt, als Jodmethyl; dass ferner die erwartete Base — äthylirtes Dibenzylhydroxylamin — ebenfalls nicht entsteht; statt dessen unter Reduction Dibenzyläthylamin und eine merkwürdige Base $C_{13}H_{21}N$. Ueber die Constitution dieser letztern lassen sich kaum Vermuthungen äussern. Da es — nach ihrer Entstehung — zunächst liegt, anzunehmen, dass ihr Kohlenstoffgehalt aus Benzyl- und Aethylgruppen stammt, möchte man geneigt sein, an die Formel $NC_7H_6(C_2H_5)_3$ zu denken; eine solche liesse sich indessen kaum anders, als in



auflösen, und für diese Formel gelang es mir nicht, irgend welchen Anhalt zu finden. So habe ich z. B. diese Base nicht aus Benzyläthylamin erhalten können. Ich muss daher die Frage nach der Structur der Base unentschieden lassen.

Nach diesen in der Methyl- und Aethylreihe so ganz verschiedenen Resultaten habe ich noch Versuche mit

Propyl- und Cetyljodid

angestellt. — Nach Behandlung von Dibenzylhydroxylamin mit andert-halb Molekülen Normalpropyljodid und Natrium (letzteres in der 10fachen Menge Propylalkohol gelöst) erhielt ich aus dem Reactions-product auf Zusatz von Wasser, Lösen des gefällten Oeles in Aether und Destilliren, eine constant bei 86° C. übergehende, wasserhelle Flüssigkeit, die ähnlich wie Aether brennt und sich als Normalpropyläther erwies. Aus dem Rückstande erhielt ich nach Auskochen mit Salzsäure, Fällern mit Kalilauge und weiterer Reinigung Benzylamin. An der Luft verwandelte sich die Base bald in das Carbonat. Das Platinechloriddoppelsalz bildete aus Alkohol krystallisirt goldgelbe Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren.

0.1576 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0490 g Platin.

Ber. für $(C_7H_9.N.HCl)_2.PtCl_4$	Gefunden
Pt 31.19	31.11 pCt.

Ausser Propyläther und Benzylamin entstand bei der Reaction in geringer Menge ein indifferentes Oel, das sich nach geeigneter Reinigung als Benzoësäurebenzylester erwies. Derselbe besass dieselben Eigenschaften, wie in meiner ersten Abhandlung angegeben.

Ganz analoge Resultate erhielt ich bei Anwendung von Cetyljodid und Natriumalkoholat. Als Producte der Reaction isolirte ich Aethylcetyläther, salzsaures Benzylamin und geringe Mengen von Benzyläther in reinem Zustande.

Aethylcetyläther erhielt ich rein durch wiederholtes Abpressen in der Kälte zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren aus absolutem Aether. Feine, schneeweisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 20.5° C. Eine Elementaranalyse stimmte auf $C_{16}H_{33}.O.C_2H_5$.

0.1905 g Substanz lieferte 0.5602 g Kohlensäure und 0.2394 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.21 pCt.
H	14.07	13.96 "

Das salzsaure Benzylamin krystallisirte beim Erkalten der salzsauren, concentrirten Lösung und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in weissen, flachen Nadeln.

0.0819 g Substanz gaben 0.0821 g Chlorsilber, entsprechend 0.0203 g Chlor.

Ber. für $C_7H_9.N.HCl$	Gefunden
Cl 24.72	24.79 pCt.

Als das interessanteste Ergebniss meiner Untersuchungen über das Dibenzylhydroxylamin möchte ich die grosse Neigung desselben

hinstellen, bei zahlreichen Umsetzungen in benzylirte Amine und Bittermandelöl überzugehen. Der Sauerstoff des Hydroxylamins erweist sich hier, wie von Victor Meyer und ter Meer, E. von Meyer, Nietzky u. A. des öfters beobachtet wurde, als fähig oxydirend zu wirken, das Hydroxylamin also unter gewissen Bedingungen als ein kräftiges Oxydationsmittel, während es doch im Allgemeinen als eines der energischsten Reduktionsmittel wirkt — eine Doppelnatur, welche an die des Wasserstoffhyperoxyds erinnert.

Zu den schon in meinen ersten Abhandlungen beschriebenen charakteristischen Derivaten des Dibenzylhydroxylamins sei mir gestattet, noch einige weitere zuzufügen:

Das Quecksilberchloriddoppelsalz erhält man durch Schichten einer alkoholisch-salzsaurer Lösung der Base auf eine alkoholische Sublimatlösung; nach einiger Zeit scheiden sich weisse Krystallblätter aus, die in Wasser beinahe unlöslich, dagegen in warmem Alkohol leicht löslich sind.

0.2718 g Substanz gab 0.1226 g Schwefelquecksilber.

	Berechnet	Gefunden
für $N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH \cdot HCl \cdot HgCl_2$		
Hg	38.42	38.88 pCt.

Pikrinsaures Salz, $N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, dasselbe wird erhalten durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen, kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure. Es krystallisiert in Form stark glänzender, gelber, schiefer Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt $151^\circ C.$ (corr.).

Die Stickstoffbestimmung bestätigte obige Formel:

0.1778 g Substanz gab bei $19^\circ C.$ und 760 mm Barometer 19 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	12.67	12.68 pCt.

Reaction des Dibenzylhydroxylamins: Ich habe gefunden, dass feingepulvertes Dibenzylhydroxylamin in eine nach den Angaben von Landwehr (diese Berichte XIX, 2726) bereitete, also farblose Eisenchloridlösung eingetragen, diese nach längerem Stehen schwefelgelb färbt — dass also die Base die Landwehr'sche allgemeine Reaction der Hydroxylverbindungen ebenfalls giebt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

373. Victor Meyer und K. Neure: Ueber Nebenproducte der Thiophen-Fabrication.

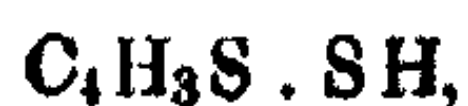
(Eingegangen am 28. Mai.)

Hr. Dr. Th. Schuchardt in Görlitz, in dessen chemischer Fabrik in den letzten Jahren grosse Mengen von Thiophen nach dem Volhard-Erdmann'schen Verfahren durch Destillation von Bernsteinsäure mit Phosphorsulfid dargestellt worden sind, hatte die Güte, dem Einen von uns ein oberhalb 220° siedendes Oel zu übersenden, welches in kleiner Menge als Nachlauf der Thiophenrectification erhalten wird. Wir haben dasselbe einer Untersuchung unterzogen, welche im Wesentlichen Folgendes ergab:

Der Winterkälte ausgesetzt, erstarrte dieses Oel zum grossen Theile zu Krystallen, welche aus dem von Weselsky beschriebenen Thiobernsteinsäureanhydrid (Sulfo-Succinyl) bestehen.

Ausser diesen Krystallen scheidet dieses Oel zuweilen bei der Rectification kleine Mengen von Bernsteinsäureanhydrid ab.

Destillirt man das Oel mit Wasserdampf, so geht ein in Wasser untersinkendes Oel über, das aus einem in Alkali löslichen und einem darin unlöslichen Theile besteht. Der in Alkali unlösliche Theil siedete nicht constant zwischen 230 und 252° und ist bis jetzt von uns in so kleiner Menge erhalten worden, dass eine Identification unmöglich war. Er riecht wie Schwefelphenyl und enthält wahrscheinlich neben anderen Producten das noch unbekanntes Thiénylsulfid. In einer Kältemischung erstarrt er, indessen nur zum Theile. Der in Alkali lösliche Theil, aus der Lösung mittelst Schwefelsäure wieder abgeschieden, erweist sich als das zuerst von A. Biedermann im hiesigen Laboratorium aus Thiophensulfosäure dargestellte Thiénylmercaptan



welches uns auf diesem Wege in etwas grösserer Menge zugänglich wurde. Die Eigenschaften fanden wir mit den Angaben Biedermann's übereinstimmend; nur das Kupfersalz erschien — etwas abweichend — als brauner Niederschlag.

Die Analyse ergab:

0.2064 g gaben 0.8322 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	55.17	55.44 pCt.

Wir haben die Gelegenheit benutzt, um den schwer zugänglichen Körper durch Darstellung einiger Derivate zu charakterisiren. Die folgenden Versuche sind deswegen von dem Einen von uns (Neure) ausgeführt worden.

Derivate des Thiénylmercaptans.

(Untersucht von K. Neure.)

Acetyläther, $C_4H_3S \cdot S \cdot C_2H_3O$.

Aus dem Mercaptan vermittelst Eintragen in Chloracetyl bereitet und in üblicher Weise gereinigt, siedet er (constant) bei 230—232°. Die Analyse des farblosen, sich an der Luft schwach gelblich färbenden Oeles ergab:

0.3228 g gaben 0.9475 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	40.51	40.33 pCt.

Thiényldisulfid, $C_4H_3S \cdot S >$
 $C_4H_3S \cdot S >$

Die Auflösung des Mercaptans in concentrirtem alkoholischem Ammoniak wurde der freiwilligen Verdunstung unter Zutritt der Luft ausgesetzt. Es resultirten gelbe, glänzende Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist constant zwischen 55—56° schmolzen und bei der Analyse ergaben:

0.0737 g gaben 0.2971 g Baryumsulfat, entsprechend 55.39 pCt. Schwefel.

	Berechnet	Gefunden
S	55.65	55.39 pCt.

Das Silbersalz, $C_4H_3S \cdot SAg$, wurde durch Fällen einer mit Ammoniak neutralisirten und filtrirten Lösung des Mercaptans mit Silbernitrat dargestellt und bildet einen gelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen analysirt wurde.

Es ergaben 0.4070 g des Salzes 0.1965 g metallisches Silber, entsprechend 48.28 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	48.43	48.28 pCt.

Der Methyläther, $C_4H_3S \cdot S \cdot CH_3$, aus dem Mercaptan mittelst Aetznatron und Jodmethyl durch Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhalten, mit Kali gewaschen und mit Wasserdampf destillirt, bildet ein farbloses Oel, welches bei 186° C. siedet. Seine Analyse ergab:

0.2050 g gaben 0.7373 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	49.23	49.42 pCt.

Schliesslich wollen wir noch eine auffallende Reaction des Thiénylmercaptans mittheilen, welche wir bei diesem Anlasse beobachtet haben. Versetzt man einige Tropfen desselben mit gepulverter Diazobenzolsulfosäure und fügt wenig Wasser hinzu, so geräth die

Flüssigkeit unter stürmischer Gasentwicklung ins Sieden und es bildet sich ein mit Aether extrahirbares Oel. Mangel an Material verhinderte uns bisher, diese Reaction, durch welche sich das Thiénylmercaptan sehr wesentlich von der entsprechenden Phenylverbindung unterscheidet, näher zu studiren.

Ausser Hrn. Dr. Schuchardt hat neuerdings auch die C. A. F. Kahlbaum'sche Fabrik in Berlin uns eine kleine Menge Thiophenachlauf übersendet, wofür wir derselben zu grossem Danke verpflichtet sind.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

374. Julius Thomsen: Ueber Verbrennungswärme organischer Körper.

(Eingegangen am 26. Mai.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung in den *Ann. Chim. Phys.* (VI, Vol. 10 p. 433) haben die Herren Berthelot und Vieille eine Reihe von Messungen der Verbrennungswärme organischer Körper mitgetheilt. Die Verbrennung derselben ist durch comprimirten Sauerstoff und bei constantem Volumen durchgeführt worden, indem die Körper in der calorimetrischen Bombe verbrannt wurden.

Die Untersuchung umfasst einige aromatische Kohlenwasserstoffe und einige der Gruppe der sogenannten Kohlenhydrate angehörenden Körper. Mehrere dieser Körper waren schon vorher von Herrn Stohmann untersucht, und zwar war die Verbrennungswärme derselben durch Verbrennung mit Kaliumchlorat bestimmt.

Eine Vergleichung der nach den beiden Methoden gewonnenen Resultate zeigt keine grosse Uebereinstimmung zwischen denselben, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

(Siehe Tabelle auf Seite 1759)

Der Unterschied der nach den beiden Methoden gemessenen Verbrennungswärme ist sehr beträchtlich. Nur für zwei Körper geht der Unterschied auf 1.6 pCt. herunter, liegt aber für die anderen Körper zwischen 2 bis 4.6 pCt. der von Hrn. Stohmann gemessenen Verbrennungswärme.

Die Tabelle zeigt aber gleichzeitig, dass hier nicht die Ursachen dieser Abweichungen den gewöhnlichen Beobachtungsfehlern entspringen

Name	Formel	Verbrennungswärme bei constantem Druck		Unterschied Cal.
		nach Berthelot und Vieille Cal.	nach Stohmann Cal.	
Naphtalin	$C_{10}H_8$	1 245 000	1 189 760	+55240
Anthracon	$C_{14}H_{10}$	1 707 600	1 646 000	+61600
Phenol, flüssig	C_6H_6O	739 400	1 722 010	+17390
			1 725 300	+14100
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	728 500	716 900	+11600
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	729 400	711 260	+18180
Lactose	$C_6H_{12}O_6$	679 900	658 620	+21280
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1 355 040	1 322 170	+32870
Cellulose	$C_6H_{10}O_5$	681 800	671 650	+10150
Stärkeohhl	$C_6H_{10}O_5$	684 900	667 930	+16970
Inulin	$C_6H_{10}O_5$	678 300	659 340	+18960

können; denn die Abweichungen fallen stets in derselben Richtung, so dass die Bestimmungen des Herrn Stohmann stets zu niedrig gegen die von den Herren Berthelot und Vieille durchgeführten sich herausstellen, und da der Unterschied von 1.6 bis 4.6 pCt. des ganzen Werthes ausmacht, muss die Ursache in der Verschiedenheit der benutzten Methoden zu suchen sein. In den Versuchen der Herren Berthelot und Vieille ist die Bestimmung eine directe, in denen des Herrn Stohmann aber eine indirecte; wahrscheinlich liegt darin die Ursache der beträchtlichen Abweichungen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, im Mai 1887.

375. C. Schall: Berichtigung zur letzten Abhandlung.

Die letzte Abänderung derselben vor dem Druck wurde durch verspätete Rücksendung des Correcturbogens gehindert. Die von mir S. 1435 mit II bezeichnete Endgleichung ist vollkommen richtig. In derselben wird die Glasausdehnung nicht vernachlässigt, da der Factor $\frac{B+h}{B}$ diese Grösse bereits enthält, welche dagegen in der Formel der l. c. genannten Autoren fehlt. Als Grundgleichung ist

nur die S. 1441 angegebene recht, da es einerlei, ob man für $1 + \alpha(T + t)$ den Ausdruck $1 + \alpha T + \frac{v d}{V}$ setzt. Entgegen der Angabe muss das Volumen des Dampfes bei dem Anfangsdruck B genommen werden, da jenes durch die Druckänderung dargestellt wird. Statt Gleichung I S. 1435 hat man nun die etwas veränderte:

$$D = \frac{s(1 + \alpha t)(B + h)(BV - h'v) \cdot 760}{V(V + v)B^2(h' - h) \cdot g}$$

Dehnt man das Volumen V entsprechend der Dampfentwicklung aus, so dass der Druck constant bleibt, so kommt man zu der fälschlich als Grundgleichung bezeichneten Formel (S. 1440), welche richtig lauten muss:

$$B + h \left\{ V \frac{1 + \beta T}{1 + \alpha T} + v \right\} = B + h \left\{ \frac{V(1 + \beta T) - v d}{1 + \alpha T} + v + \frac{v d}{1 + \alpha T} \right\}$$

da beide Gleichungstheile stets ein gleiches Luftgewicht vorstellen sollen. Die letzte Formel besagt übrigens, dass die Vermehrung von V durch Ausdehnung den Raum des Dampfes, auf Zimmertemperatur reducirt, vorstelle. Auf diesem, wie ich Grund habe anzunehmen, neuen Princip, lässt sich ein einfacher Apparat construiren, mit dem ich bereits einige, demnächst zu publicirende Bestimmungen ausgeführt habe.

Zürich, im Mai 1887. Physik. Laboratorium der Universität.

376. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung des Propionsäureanhydrids auf Pyrrol.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 2. Juni.)

Die Ueberführung des Pyrrols in zwei isomere Acetyl-derivate bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids macht es wahrscheinlich, dass auch andere Säureanhydride der Fettreihe in analoger Weise wirken, was thatsächlich durch die folgenden Versuche bestätigt wird. Dieselben sind zwar zum Zweck einer anderen Untersuchung unternommen worden, da wir bei derselben jedoch das gewünschte Ziel nicht erreichten, so wollen wir uns hier auf die kurze Beschreibung der erhaltenen Verbindungen beschränken.

34 g Pyrrol werden mit 200 g Propionsäureanhydrid unter Zusatz von 40 g frisch geschmolzenem propionsaurem Natrium während 6 Stun-

den am Rückflusskühler gekocht, das überschüssige Säureanhydrid bei etwa 120° aus dem Oelbade unter vermindertem Druck abgesotten und der halb feste Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt.

Aus dem Destillat gewinnt man durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether und sorgfältiges Fractioniren des Rückstandes das N-Propionylpyrrol. Dasselbe stellt frisch destillirt, ein schwer flüssiges gelbliches Oel dar, das sich am Licht und an der Luft dunkler färbt. Es besitzt einen dem N-Acetylpyrrol sehr ähnlichen Geruch, zeigt nach vielfachem Fractioniren den constanten Siedepunkt 192—194°. Durch Kochen mit Alkali wird es in Pyrrol und Propionsäure gespalten.

Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	68.29	68.37	—	
H	7.31	7.52	—	>
N	11.39	—	10.96	>

Aus dem bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückgebliebenen verharzten Rückstand, wird durch vielfaches Auskochen mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle, Ausziehen der erkalteten Filtrate mit Aether und Destillation des Aetherrückstandes das C-Propionylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)\text{NH}$, als krystallinische Masse erhalten, die sich durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht reinigen lässt. Sie besteht schon nach zweimaligem Umkrystallisiren aus völlig farblosen Krystallnadeln, die bei 52° schmelzen und bei 222—225° unzersetzt destilliren. Bei der Analyse wurde gefunden:

C	68.42 pCt.
H	7.59 >

Das C-Propionylpyrrol zeigt ein dem C-Acetylpyrrol genau analoges Verhalten. In kochendem Alkali löst es sich auf und fällt beim Erkalten unzersetzt wieder aus. Wird die heisse wässrige Lösung mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt, so fällt auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak eine weisse krystallinische Silberverbindung, deren Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)\text{NAg}$, durch die Silberbestimmung bestätigt wurde.

	Gefunden	Berechnet
Ag	46.95	46.95 pCt.

Endlich wird auch das Di-C-Propionylpyrrol in ganz analoger Weise wie das Di-C-Acetylpyrrol erhalten.

Man erhitzt zu dem Ende im geschlossenen Rohr 5 g Pyrrol mit 50 g Propionsäureanhydrid sechs Stunden auf 260°. Der stark verharzte Röhreninhalt wird mit heissem Wasser aufgenommen, die saure

Flüssigkeit mit Soda neutralisirt und nach dem Abfiltriren und Erkalten wiederholt mit Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand wird mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und endlich durch Umsublimiren in Form schön glänzender farbloser Krystallblättchen erhalten, sie schmelzen bei 116–117° und ergaben bei der Analyse:

		Ber. für $C_4H_2(CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2NH$
C	66.75	67.04 pCt.
H	7.52	7.26 »

Was die Ausbeuten bei der Darstellung der oben beschriebenen Körper anbetrifft, so sind dieselben wenig befriedigend; sie erreichen etwa die Hälfte derjenigen, welche man bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Pyrrol erhält.

377. K. Buchka und P. H. Irish: Ueber die Oxydation von Ketonen mittels Kaliumferriocyanid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 3. Juni.)

Im weiteren Verfolge unserer Untersuchung über die Einwirkung einer alkalischen Kaliumferricyanidlösung auf gemischte Ketone¹⁾ haben wir zunächst unser Augenmerk auf diejenigen Ketone gerichtet, welche nach den Untersuchungen von A. Claus und seinen Schülern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Ketonsäuren bilden. Von dem genannten Forscher ist bekanntlich die Regel aufgestellt worden²⁾, dass »die directe Oxydation von alkylirten Acetophenonen zu den entsprechenden α -Ketoncarbonsäuren dann möglich ist, wenn an dem Benzolkern ein Alkylrest eine bestimmte, nämlich die Orthostellung zur Ketonbindung einnimmt«. So werden z. B. das Methyl-*p*-Xylylketon, $C_6H_3 \cdot \overset{5}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$, (aus *p*-Xylol und Acetylchlorid nach der Friedel- und Craft'schen Reaction) und das Methyl-*m*-Xylylketon, $C_6H_3 \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{COCH_3}$ (aus *m*-Xylol), sowie ferner das Methyl-Cymylketon, $C_6H_3 \cdot \overset{6}{C_3H_7} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$ (aus Cymol), durch Kaliumpermanganat zu den entsprechenden α -Ketoncarbonsäuren oxydirt, während das *p*-Methyl-Tolylketon, $C_6H_4 \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$ (aus Toluol), und

¹⁾ Diese Berichte XX, 386.

²⁾ Diese Berichte XIX, 234 und 3182.

das Methyl-*o*-Xylylketon, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{5}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$ (aus Orthoxylol), keine Ketonsäuren, sondern sofort Terephthalsäure bez. Paraxylylsäure bilden.

Wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, kann indessen diese Regel nicht mehr aufrecht erhalten werden, da es bei Anwendung von Kaliumferricyanid als Oxydationsmittel gelingt, auch Homologe des Acetophenons, in welchen die Alkylreste sich in der Para- oder in der Metastellung zur Ketonbindung befinden, zu den entsprechenden α -Ketoncarbonsäuren zu oxydiren.

Die Oxydation der homologen Ketone mit Kaliumferricyanid verläuft insofern etwas anders wie diejenige des Acetophenons, als bei jenen die Bildung eines stickstoffhaltigen Condensationsproductes, wie wir dasselbe bei dem Acetophenon beobachteten, nur in ganz untergeordneter Menge einzutreten scheint, wenn auch die Entstehung kleiner Mengen desselben sich dadurch zu erkennen giebt, dass das Rohproduct der Oxydation wie beim Acetophenon sich in concentrirter Schwefelsäure mit charakteristischer, rother oder blaugrüner Farbe auflöst, ein Verhalten, das die reinen Ketonsäuren nicht zeigen. Dafür scheint aber die Oxydation der homologen Ketone zu den Ketonsäuren glatter als diejenige des Acetophenons zu verlaufen, und kann daher der nachstehend beschriebene Weg zur Darstellung der betreffenden Ketonsäuren dienen. Das einzige bisher bekannte einfachste Homologe des Acetophenons ist das *p*-Methyltolylketon, $C_6H_4 \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$, das von Claus und Riedel¹⁾ zuerst aus Toluol in der bekannten Weise dargestellt wurde, während die entsprechende Ortho- oder Metaverbindung zur Zeit noch nicht bekannt ist. Dieses Keton kann auf folgende Weise zur *p*-Tolylglyoxylsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCO}OH$ oxydirt werden.

Darstellung der *p*-Tolylglyoxylsäure.

Das *p*-Methyltolylketon wird unter den gleichen Bedingungen, wie wir sie früher für das Acetophenon angegeben haben, mit einer alkalischen Kaliumferricyanidlösung in der Kälte oxydirt, die Oxydation aber zweckmässig schon nach etwa 6 Stunden unterbrochen. Die alkalische Lösung wird sodann zur Wiedergewinnung noch unveränderten Ketons und zur Entfernung etwa entstandener neutraler Condensationsproducte mit Aether ausgeschüttelt, sodann die alkalische Lösung angesäuert und die freigemachten Säuren gleichfalls durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Das nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Säuregemisch wird sodann mit Wasserdampf

¹⁾ Diese Berichte XIX, 234.

destillirt, wobei eine farblose Säure sich verflüchtigt, die abgepresst und getrocknet bei 177° schmilzt und sublimirbar ist. Obwohl hierdurch schon die Säure sich als *p*-Toluylsäure zu erkennen gab (Schmelzpunkt 176—177° nach Beilstein und Yssel, 180° nach Fischli), wurde doch zur Controlle das Baryumsalz dargestellt und analysirt. Hinsichtlich dieses Salzes findet sich nur eine Angabe in der Literatur von Noad¹⁾, der die *p*-Toluylsäure zuerst durch Oxydation des Cymols darstellte. Derselbe konnte das *p*-toluylsaure Baryum nicht in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten, und für die Zusammensetzung dieses Salzes findet sich seit jener Zeit die Formel $(C_6H_4CH_3 \cdot COO)_2 \cdot Ba$ in den Lehrbüchern. Das von uns dargestellte Baryumsalz aber krystallisirt in schönen, feinen Nadelchen und besitzt, wie die Analyse zeigte, die Zusammensetzung $(C_6H_4CH_3COO)_2 \cdot Ba + 2H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	7.48	8.12 pCt.
Ba	30.97	30.92 »

Nachdem die *p*-Toluylsäure mit Wasserdampf abgetrieben ist, hinterbleibt eine nicht flüchtige Säure, die mit Aether ausgeschüttelt wird. Aus der eingeeengten ätherischen Lösung krystallisirt die Säure langsam aus und schmilzt abgepresst und getrocknet bei 95—97° (uncorr.).

Die so erhaltene *p*-Tolylglyoxylsäure wurde bisher nicht analysirt; aber die Analyse des Baryum- und des Kaliumsalzes zeigt, dass in der That die erwartete *p*-Tolylglyoxylsäure, $C_6H_4CH_3 \cdot COCOOH$, vorliegt.

p-Tolylglyoxylsaures Baryum, $(C_6H_4CH_3COCOO)_2Ba + 8H_2O$.

Kleine Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	23.72	24.00 pCt.
Ba	22.40	22.58 »

p-Tolylglyoxylsaures Kalium, $C_6H_4CH_3COCOOK$.

Perlmutterglänzende Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
K	19.11	19.38 pCt.

Ferner giebt die Säure mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung eine schön krystallisirende, bei 144° schmelzende Hydraziinverbindung; und beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Schwefelsäure und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 63, 289 f.

thiophenhaltigem Benzol entsteht ähnlich wie aus der Phenylglyoxylsäure ein nach dem Verdünnen mit Wasser in überschüssigem Benzol mit rother Farbe löslicher Farbstoff.

Durch die mitgetheilten Analysen und die beschriebenen Eigenschaften der Säure wird es wohl zur Genüge bewiesen, dass dieselbe in der That eine Ketonsäure ist, und dass das *p*-Methyltolylketon, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sofort zu Terephtalsäure umgewandelt wird, bei der Einwirkung der sehr viel gelinder wirkenden alkalischen Kaliumferricyanidlösung zum Theil *p*-Toluylsäure, zum Theil aber *p*-Tolylglyoxylsäure bildet. Quantitativ wurde die Reaction bisher noch nicht verfolgt; doch gestattet dieselbe, wie schon erwähnt, die gesuchte Ketonsäure in der beschriebenen Weise darzustellen.

Obwohl nun, wie von Claus und Riedel besonders hervorgehoben wird, bei der Acetylierung des Toluols neben einem bedeutend höher siedenden Producte nur das eine Keton, das *p*-Methyltolylketon (Siedepunkt 220°) entsteht; und obwohl durch die Bildung der Terephtalsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, sowie der *p*-Toluylsäure bei unseren Versuchen zur Genüge bewiesen wird, dass das vorliegende Keton, mithin auch die daraus erhaltene Ketonsäure eine Paraverbindung ist, hielten wir es dennoch für nöthig, die letztere Annahme durch einen directen Beweis zu stützen. Denn es hätte der Einwand gemacht werden können, dass das bei 220° siedende Keton nicht, wie bisher angenommen, eine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch isomerer Ketone sei, von denen die Paraverbindung zur *p*-Toluylsäure, die Orthoverbindung aber gemäss der Claus'schen Regel zur Ketonsäure oxydirt worden wäre. Zu dem Zwecke oxydirten wir reine *p*-Tolylglyoxylsäure unter Erwärmen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Nach eingetretener Entfärbung der Flüssigkeit wurde dieselbe filtrirt, angesäuert und die erhaltene Säure mit Aether ausgeschüttelt. Dieselbe hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers in Form eines weissen Pulvers, das in Wasser kaum löslich beim Erhitzen nicht schmolz, sondern sublimirte. War hierdurch schon die Anwesenheit der gewöhnlichen Phtalsäure unwahrscheinlich gemacht, so wurde ein directer Beweis für das Vorhandensein der Terephtalsäure durch eine Krystallwasserbestimmung des wenig löslichen Baryumsalzes erbracht; orthophtalsaures Baryum enthält kein Krystallwasser, isophtalsaures Baryum 3 Moleküle Wasser und terephtalsaures Baryum 4 Moleküle Wasser.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4(COO)_2Ba + 4H_2O$.
H ₂ O	18.23	19.30 pCt.

Die Differenz von 1 pCt. erklärt sich daraus, dass nur eine kleine Menge des Salzes zur Analyse zur Verfügung stand, aber sie schliesst die Annahme aus, dass orthophtalsaures Baryum vorgelegen hat.

Darstellung der *o*-Xylylglyoxylsäure.

Ebenso wie das *p*-Methyltolylketon lässt sich auch das Methyl-*o*-Xylylketon (aus Orthoxylol) zur entsprechenden α -Ketoncarbonsäure oxydiren. Ueber die Entstehung dieser Säure machte ich schon in einer Sitzung der hiesigen chemischen Gesellschaft am 7. März d. J. eine kurze Mittheilung¹⁾. Die freie Säure schmilzt bei 92° (uncorr.). Das Baryumsalz krystallisirt in feinen Nadeln.

o-Xylylglyoxylsaurer Baryum $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COO}]_2 \text{Ba}$.

	Gefunden	Berechnet
Ba	27.9	27.9 pCt.

Da das Methyl-*o*-Xylylketon, wie Claus und Claussen gezeigt haben²⁾, bei energischer Oxydation in Paraxylylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{OOH}$ übergeführt wird, so folgt daraus, dass auch in diesem Keton kein Alkylrest zur Ketonbindung in der Orthostellung steht.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich mithin, dass es bei Anwendung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung gelingt, auch solche Ketone durch Oxydation in die entsprechenden α -Ketoncarbonsäuren überzuführen, in welchen die Alkylreste sich in der Para- oder in der Metastellung zur Ketonbindung befinden. Es lässt sich darnach die Eingangs erwähnte, von Claus aufgestellte Regel nicht mehr aufrecht erhalten und muss daher auf Grund dieser Versuche, sowie nachdem von Peter³⁾ das Acetothiënon in die Thiënylglyoxylsäure, von Claus und Feist⁴⁾ aber das α -Naphthylmethylketon in die α -Naphthylglyoxylsäure übergeführt worden ist, angenommen werden, dass alle gemischten aromatischfetten Ketone wie die entsprechenden Verbindungen der Thiophenreihe bei der Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels in die entsprechenden α -Ketoncarbonsäuren überführbar sind.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir bei unseren noch nicht abgeschlossenen Versuchen auch das *m*-Methyltolylketon durch Destillation von metatolylsaurer und essigsaurer Calcium dargestellt haben.

¹⁾ Vergl. Chemikerzeitung 1887, 306.

²⁾ Diese Berichte XIX, 232.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 539.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 3180.

Dieses Keton bildet eine bei 218—220° siedende Flüssigkeit, welche auch bei niederer Temperatur nicht erstarrt und durch Einwirkung von Kaliumferricyanid gleichfalls in eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure übergeführt werden kann, deren Analyse indessen noch aussteht.

Die Versuche, die allgemeine Oxydirbarkeit aller gemischten Ketone zu den entsprechenden Ketonensäuren nachzuweisen, werden weiter fortgesetzt.

Göttingen, den 2. Juni 1887.

378. Carl Beyer: Ueber Chinolinderivate aus β -Diketonen.

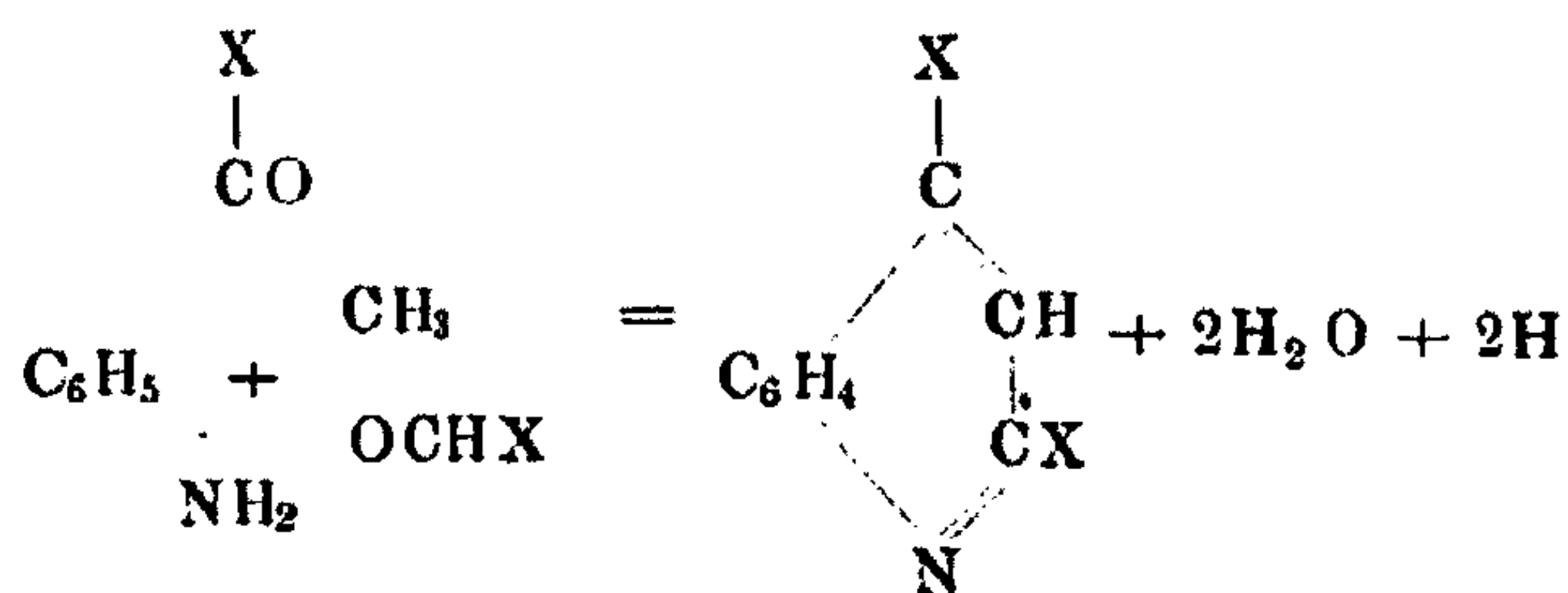
[Mittheilung aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 3. Juni.)

Vor Jahresfrist¹⁾ habe ich eine Methode zur Darstellung von Chinolinderivaten aus aromatischen Aminen und den durch gasförmige Salzsäure erhaltenen Condensationsproducten von fetten Aldehyden mit gewissen Ketonen beschrieben. So erhielt ich aus

Anilin, Formaldehyd und Aceton Cincholepidin,
Anilin, Acetaldehyd und Aceton α - γ -Dimethylchinolin,
Anilin, Acetaldehyd und Acetophenon α -Methyl- γ -Phenylchinolin.

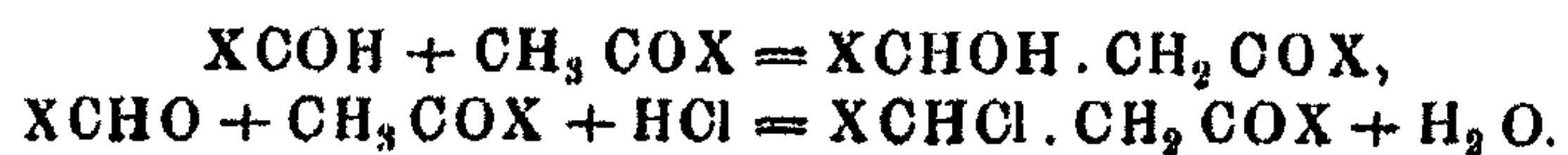
Der Typus der Reaction lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



Das Endproduct der erwähnten Condensation von Aldehyden mit Ketonen sind die ungesättigten Ketone der Formel $\text{XCH}:\text{CH} \cdot \text{COX}$. Als Zwischenproducte treten vielleicht zunächst aldolartige, jedenfalls

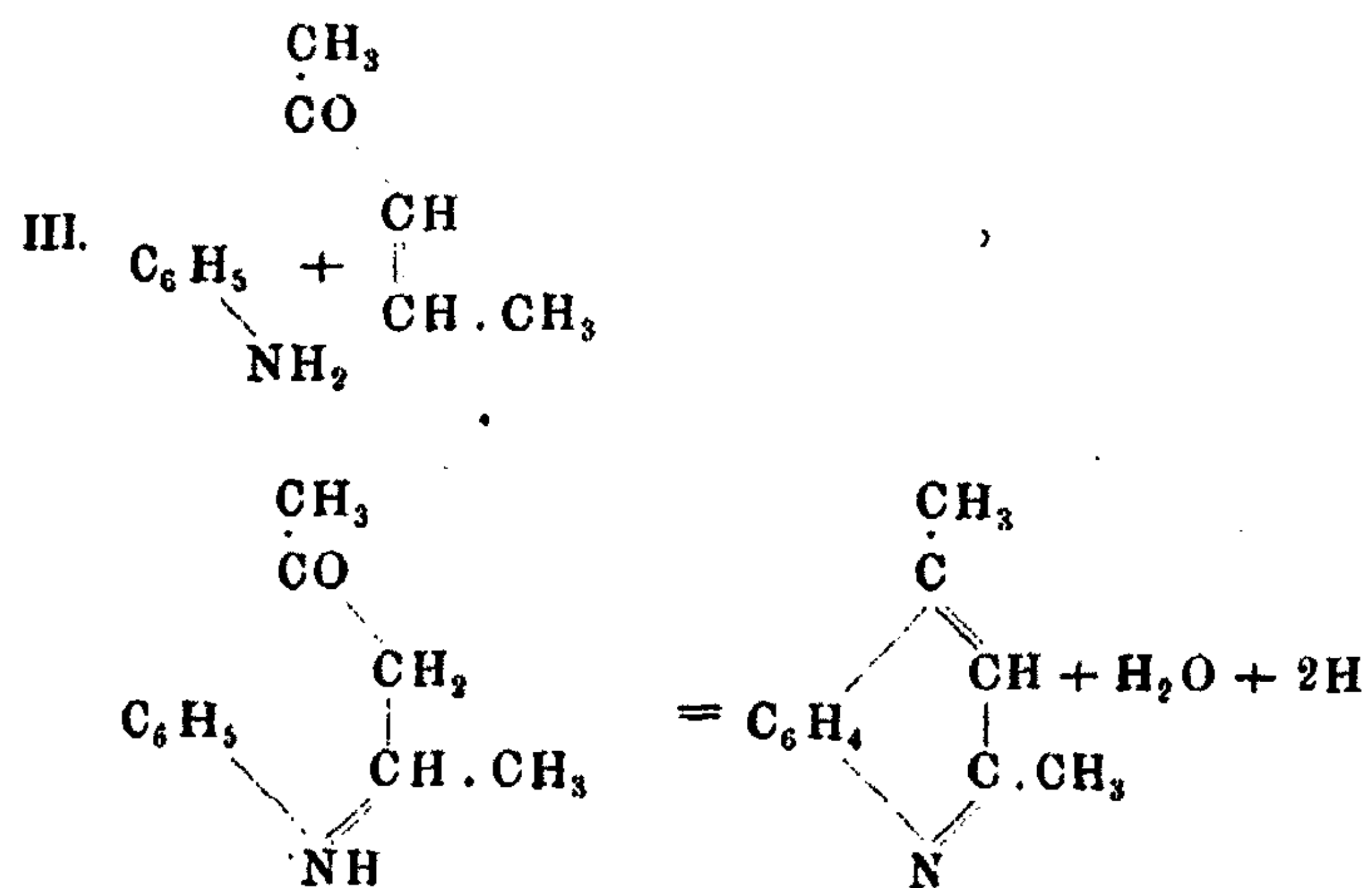
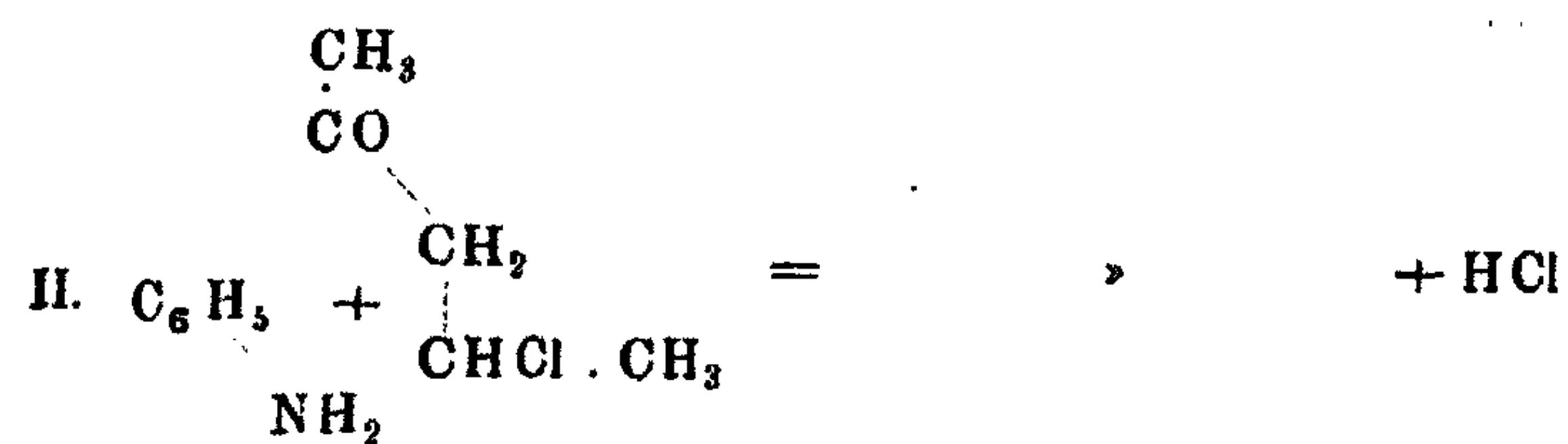
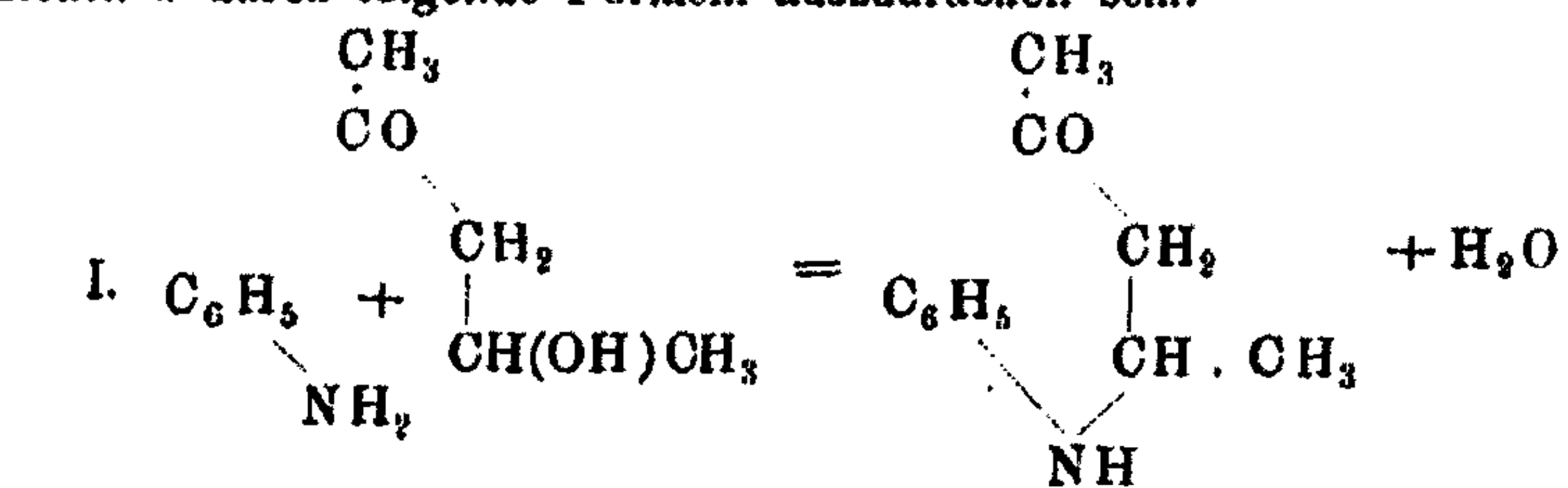
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 33, 393.

aber, wie Claisen nachgewiesen hat, bei der Salzsäuremethode chlorhaltige Zwischenproducte auf:

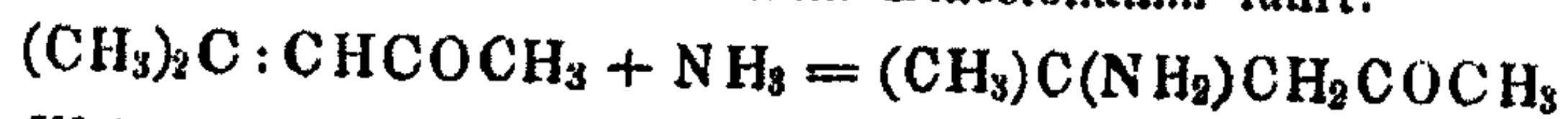


Durch die Constitution der oben erwähnten Chinolinderivate ist erwiesen, dass das Ketonsauerstoffatom des ungesättigten Ketons oder vielmehr der erwähnten Zwischenproducte in die Orthostellung des aromatischen Amins eingreift. Diesem Vorgange geht aber wohl sehr wahrscheinlich die Bildung eines anilidartigen Körpers voraus, der dann im weiteren Verlauf der Reaction in Chinolinderivate übergeht.

Auf die Bildung des Dimethylchinolins exemplificirend würde die Reaction durch folgende Formeln auszudrücken sein:



Für die in Gleichung III angenommene etwas auffällig erscheinende Anlagerung von Anilin an eine doppelte Kohlenstoffbindung führte ich als stützenden Belag die analoge Anlagerung von Ammoniak an Mesityloxyd an, die bekanntlich zum Diacetonamin führt:

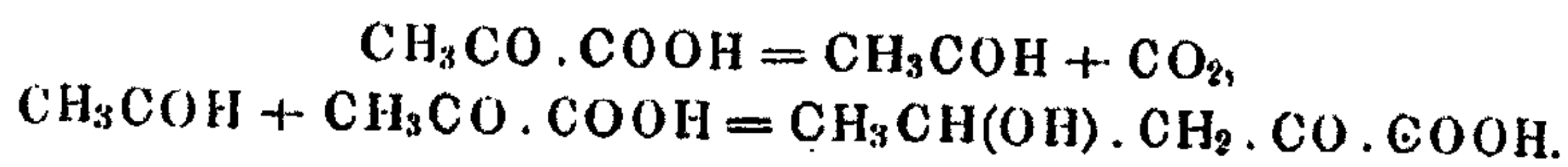


Wahrscheinlich aber verläuft die Reaction unter Voraussetzung der aldolartigen oder chlorhaltigen Zwischenproducte.

Ich habe versucht, die Chinolinsynthesen von Skraup, von Döbner und von Miller und die von Böttinger (Aniluvitonsäure) nach demselben Princip zu erklären. Was die erstere anbelangt, so möchte ich hier darauf hinweisen, dass das erste Stadium der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Glycerin sehr wohl als nach folgender Gleichung verlaufend angenommen werden kann:



Die Synthese von Döbner und von Miller würde das aus zwei Molekülen Aldehyd entstehende Aldol selbst oder das chlorhaltige Product $\text{CH}_3\text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{CHO}$ voraussetzen, und was die Bildung der Aniluvitonsäure anbelangt, deren Identität mit γ -Chinaldincarbonensäure ich loc. cit. nachweisen konnte, so habe ich zuerst die richtige Deutung ihrer Bildung aus Anilin und Brenztraubensäure insofern gegeben, als ich eine Spaltung eines Theiles der Brenztraubensäure in Aldehyd und Kohlensäure und eine Condensation des so erhaltenen Aldehyds mit unveränderter Brenztraubensäure annahm.



Das letztere Condensationsproduct würde dann im oben beschriebenen Sinne Condensation zur Chinaldincarbonensäure erfahren.

Die Richtigkeit dieses Gedankenganges ist später von O. Döbner¹⁾ experimentell an einer Reihe analoger Reactionen nachgewiesen worden.

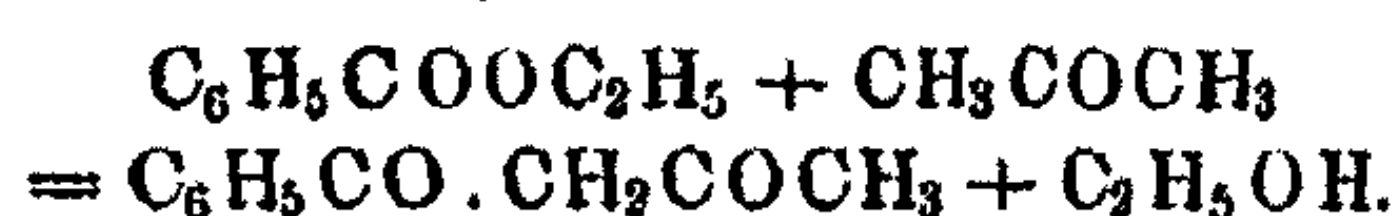
Fasst man die oben angenommenen Aldolketone in's Auge, so kann man sie als Hydroproducte von β -Diketonen auffassen, so z. B. das hypothetische $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ als den Alkohol des Acetylacetons $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3$, welches kürzlich von Combes²⁾ dargestellt wurde. Man dürfte mit Recht bei den Körpern vom Typus des Letzteren eine um so grössere Befähigung zur Chinolincondensation voraussetzen, als sie die zwei zu eben dieser Synthese überflüssigen Wasserstoffatome weniger enthalten. Ich fühlte mich umso mehr

¹⁾ Diese Berichte XX. 277.

²⁾ Combes, diese Berichte XX, Ref. 12.

zur Prüfung dieses Gedankens bewogen, als durch die im hiesigen Laboratorium aufgefundene elegante Methode von Dr. Claisen¹⁾ diese bisher ziemlich schwer zugänglichen β -Diketone zu leicht und rasch darstellbaren Präparaten geworden sind. Ich fasste zunächst zu meinen Zwecken das von E. Fischer²⁾ und Kuzel zuerst dargestellte Benzoylaceton und das von v. Baeyer und Perkin zuerst dargestellte³⁾ Dibenzoylmethan in's Auge.

Das Benzoylaceton stellte ich mir zunächst nach der von Claisen, loc. cit., angegebenen Methode: Einwirkung von Benzoesäureäther auf Aceton und Natriumäthylat dar:



Da die Ausbeute nach diesem Verfahren sehr zu wünschen übrig liess, so habe ich mit Dr. Claisen und nach seinen Angaben versucht, auf dem umgekehrten Wege: nämlich durch Einwirkung von Essigäther auf Acetophenon bessere Resultate zu erhalten.

In der That wurden auf diese Weise ausgezeichnete Ausbeuten erzielt. So ergaben z. B. 25 g Acetophenon 20 g reines Benzoylaceton. Die Reaction verläuft demnach ziemlich glatt nach der Gleichung $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Anilid des Benzoylaceton.

Erhitzt man 1 Molekül Benzoylaceton mit 1 Molekül Anilin im Oelbad auf 150°, so bemerkt man das Entweichen von Wasserdämpfen. Ist ein solches nicht mehr wahrzunehmen, so lässt man erkalten und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Beim Stehen der erkalteten Lösung krystallisiren schön gelbweisse Blättchen vom Schmelzpunkt 110°, welche letzterer auch nach nochmaligem Umkrystallisiren nicht mehr in die Höhe rückt.

Denselben Körper erhält man auch nach folgendem Verfahren:

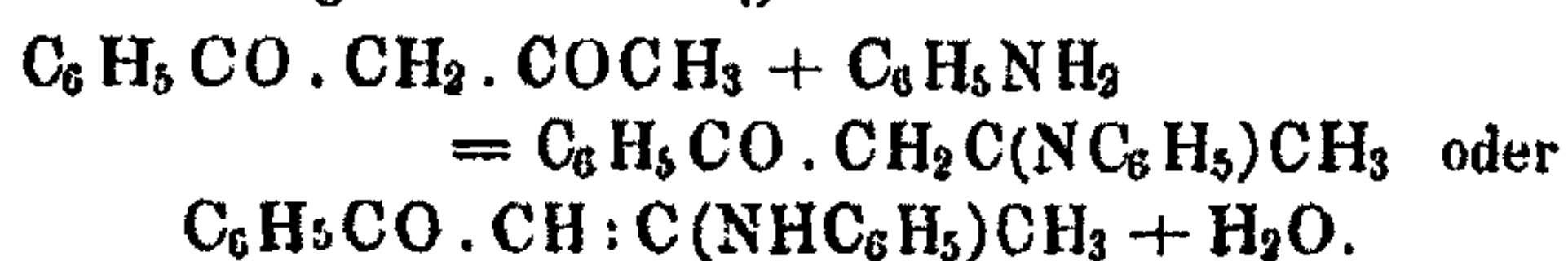
1 Molekül Benzoylaceton und 1 Molekül Anilin werden in Eisessig mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Product in Eiswasser gegossen und nach dem Erstarren aus Alkohol wie oben umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt und das Aussehen des so erhaltenen Präparates sind dieselben wie oben. Der Körper verhält sich wie ein Anilid: durch Erhitzen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird er zunächst in seine Componenten gespalten. Wie die Analyse zeigt, ist er durch Substitution eines Carbonylsauerstoffatoms durch Phenylimid oder -amid entstanden, und zwar ist es, wie aus der unten

¹⁾ Diese Berichte XX, 655.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2239.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2134.

beschriebenen Umwandlung desselben sicher hervorgeht, der dem Acetyl angehörige Sauerstoff, welcher substituirt wird, so dass die Reaction durch folgende Gleichung auszudrücken ist:



Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.8120 g Substanz lieferten 16.25 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 716 mm Bar. = 0.1816 g Stickstoff.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$	Gefunden
N 5.90	5.82 pCt.

γ -Phenylchinaldin.

Wird das Anilid in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt bald — nach einigen Stunden — ein Punkt ein, wo eine in Wasser eingetragene Probe nichts mehr abscheidet. Ist dieser Punkt erreicht, so giesst man das ganze Product langsam in etwa das 20fache Volumen Eiswasser. Nach dem etwa notwendigen Filtriren von sehr geringen Schmutzflocken erhält man eine klare Lösung von prachtvoll blauer Fluorescenz. Ist die Lösung zu concentrirt, so scheiden sich weisse Nadelchen eines schwefelsauren Salzes ab (s. unten).

Auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung fällt eine Base in weissen Flöckchen nieder. Dieselben werden abgesaugt, gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet. So erhält man ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 100°. Aus Aether krystallisirt die Base in klaren, anscheinend rhombischen Tafeln. Sie ist indifferent gegen salpetrige Säure und liefert in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromatlösung ein schwer lösliches, gelbes Chromat.

Die Analyse zeigt, dass sie die Zusammensetzung eines Methylphenylchinolins besitzt, und da sie im Aussehen, Schmelzpunkt und allen anderen Eigenschaften mit dem von Königs¹⁾ und mir l. c. erhaltenen γ -Phenylchinaldin übereinstimmt, so ist sie für identisch mit dieser Base zu erklären. Das oben beschriebene schwefelsaure Salz schmolz an demselben Thermometer zugleich mit einem aus Anilin, Paraldehyd und Acetophenon erhaltenen Präparat bei 235—236°. Die beschriebenen Reactionen verlaufen ganz glatt.

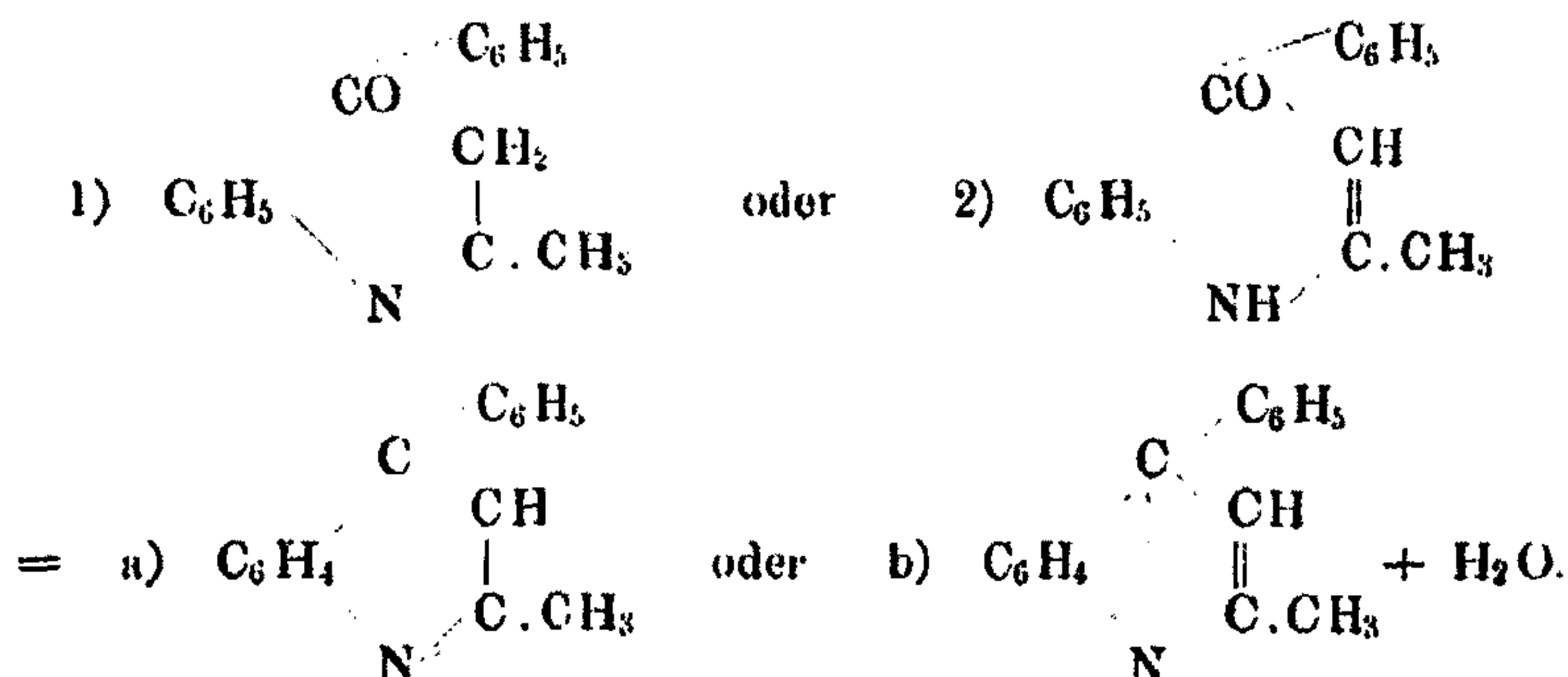
Die Verbrennung ergab:

0.2130 g Substanz gaben 0.6815 pCt Kohlensäure und 0.1180 pCt. Wasser.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$	Gefunden
C 87.67	87.27 pCt.
H 5.94	6.15 "

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2406.

Die Bildung der Base aus dem Anilid des Benzoylacetons ergibt sich aus folgender Gleichung:



Aus der Bildung und Constitution der Chinolinbase ergibt sich mit Sicherheit die Constitution des Anilids nach 1) oder 2), da eine Umlagerung bei der Chinolinecondensation wohl kaum anzunehmen ist. E. Fischer¹⁾ hat durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Benzoylacetone in der Wärme ein bei 143° schmelzendes Monamin desselben erhalten. Ich habe dasselbe in prachtvollen rhombischen Krystallen²⁾ durch Auflösen und Stehenlassen des Benzoylacetons in alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Aus Analogieschlüssen muss man diesem Körper wohl die Constitution:



Nicht so leicht wie aus dem Benzoylacetone lässt sich nach meinen bisherigen Erfahrungen aus Dibenzoylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ CO} \cdot \text{CH}_2 \text{ CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ein Anilid erhalten. Zwar konnte ich in den erhaltenen Producten die Anwesenheit eines solchen dadurch nachweisen, dass durch Alkali in der Wärme Anilin abgespalten wurde. Jedoch ist es mir bisher nicht gelungen, dasselbe rein darzustellen.

Ich habe deshalb das nach den beim Benzoylacetone angegebenen Methoden erhaltene Rohproduct direct mit Schwefelsäure digerirt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich sehr viel unverändertes Dibenzoylmethan aus. Ich extrahirte deshalb mit Aether, und nun scheidet die klare Lösung, welche ebenfalls blau fluorescirte, kleine

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2134.

²⁾ Hr. Dr. Muthmann hat die Güte gehabt, dieselben zu messen. Die Details sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Obgleich die Horizontalaxen fast gleich sind, stellte Dr. Muthmann aus den physikalischen Eigenschaften den rhombischen Charakter fest.

weisse Nadelchen eines schwefelsauren Salzes aus. Dasselbe ist sehr schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure, dissociirt leicht mit reinem Wasser und gehört demnach einer schwachen Base an. Die Letztere wird erhalten, wenn das Salz mit Ammoniak übergossen und mit Aether extrahirt wird; auch durch blosses Schütteln mit Aether und Wasser wird eine ätherische Lösung der freien Base erhalten.

Dieselbe erstarrt nach dem Verdunsten des getrockneten Aethers zu einer weissen Krystallmasse, die bei 112° schmilzt.

Die Base liefert ein Chromat und in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid ein schwer lösliches Platindoppelsalz. Sie ist daher wohl als das erwartete α - γ -Diphenylchinolin anzusprechen, worauf die Analyse des Platindoppelsalzes stimmt:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{21}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		
Pt	19.30	19.21 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auch auf die Carboxäthyl-derivate der β -Diketone z. B. Benzoylacetessigester ausgedehnt werden.

379. P. Rischbieth: Zur Darstellung der Lävulinsäure.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Das Verfahren von Tollens zur Darstellung der Lävulinsäure durch Kochen von Rohrzucker mit Schwefelsäure, Abpressen der Huminsubstanz, fortgesetztes Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether und Destilliren des Rückstandes ist zur Herstellung grösserer Mengen der Säure besonders wegen der erforderlichen grossen Quantitäten Aethers, sowie wegen der geringen Ausbeute (5–6 pCt.) kostspielig und lästig. Spätere Modificationen des Verfahrens von Conrad durch Ersatz der Schwefelsäure durch Salzsäure haben zwar die Ausbeute erheblich zu steigern, doch die Aetherextraction nicht zu eliminiren vermocht.

Zu letzterem Zweck schon früher im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche sind an der Unmöglichkeit, die gebildete Lävulinsäure durch Destillation von dem Rückstande zu trennen, gescheitert.

Da nämlich die bei der Inversion des Rohrzuckers gebildete Lävulose leicht, die Dextrose dagegen schwerer durch Säuren angegriffen wird, so bleibt bei Anwendung verdünnter Säure die Dextrose fast intact und verhindert die directe Gewinnung der aus der Lävulose gebildeten Lävulinsäure durch Destillation, während bei der Verwendung

stärkerer Säure die Dextrose zwar ebenfalls die bezeichnete Umwandlung erleidet, wohingegen die Lävulose unter Verkohlung vollständig zersetzt wird. — Um daher mit Umgehung der Aetherextraction eine ohne weiteres destillirbare Flüssigkeit zu erhalten und so vielleicht auch in der Ausbeute den für die Säurezersetzung der Kohlenhydrate von Conrad und Guthzeit durch Titration ermittelten Werthen näher zu kommen, schien es geboten, von den Glycosen selbst, sei es Lävulose oder Dextrose auszugehen. Da indess reine Dextrose wie Lävulose kostspielig und schwer erhältlich sind, erstere aber leicht aus Stärke durch verdünnte Säuren entsteht, so durfte man erwarten, in letzterer ein passendes Ausgangsmaterial zu finden. — Auch konnte man vielleicht daran denken, die Cellulose durch starke Säuren in der bezeichneten Weise zu spalten.

Ich habe daher, besonders auch, da inzwischen die Lävulinsäure, wie es scheint durch die Initiative einer bekannten Farbenfabrik, Handelsproduct und relativ wohlfeil geworden ist, in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen angestellt und bin dabei zu den nachstehend verzeichneten Resultaten gelangt.

Ein erster Versuch, die Cellulose in Form von Sägespähen durch gasförmige Salzsäure bei höherer Temperatur in der bezeichneten Richtung zu zersetzen, schlug fehl. Von der Anwendung concentrirter Schwefelsäure wurde als ziemlich aussichtslos Abstand genommen.

Das Ausgangsproduct aller späteren Versuche bildete die gewöhnliche Kartoffelstärke des Handels, die in üblicher Weise mit mässig verdünnter Salzsäure etwa 20 Stunden in einem geräumigen Kolben mit Steigrohr im Wasserbade erhitzt wurde. Der Kolbeninhalt wurde dann unter Anwendung einer kräftig wirkenden Presse abgepresst. Versucht man nun, die braune Flüssigkeit unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade von der Salzsäure zu befreien, so tritt unter Abscheidung von Kohle Zersetzung ein. Letztere vermeidet man aber leicht, wenn man die Salzsäure im Vacuum einer Wasserstrahlpumpe im Wasserbade abdestillirt. Das Product bildet dann eine braune syrupartige Flüssigkeit, die in der Hauptsache aus Lävulinsäure besteht und zur Gewinnung derselben alsbald in einem Fractionirkolben der Vacuumdestillation im Oelbade unterworfen werden kann. Zwischen 135 und 150° bei etwa 60 mm Druck geht eine gelblich-braune Flüssigkeit über, die nach dem Erkalten von selbst oder nach Einbringen einer Spur krystallisirter Lävulinsäure vollständig erstarrt und aus fast reiner Lävulinsäure besteht. Bei dieser Destillation leistet ein in die Flüssigkeit gebrachtes Stückchen Zink vortreffliche Dienste. Im Kolben bleibt mehr oder weniger einer zähflüssigen, in der Kälte erstarrenden schwarzen Masse zurück. Bei nochmaliger Destillation im Vacuum erhält man unter minimalem Verlust eine zum weitaus grössten Theile innerhalb weniger Thermometergrade über-

ge
wge
Il
füsp
U

L

et

er
die

um

Na

wa

Sy

Oe

=

we

Pr

W

nic

Op

die

Ei

Me

Be

wi

de

wi

no

Ri

die

we

eb

de

He

me

gehende, weingelbe, reine Säure. Ausbeute: 13—14 pCt. der angewandten Stärke.

Da Concentration der Säure, Zeitdauer des Erhitzens u. s. w. von grossem Einfluss auf die Ausbeute sind, möge es erlaubt sein, zur näheren Illustration des Verfahrens einen der angestellten Versuche hier anzuführen.

3 kg gepulverter Kartoffelstärke wurden in 3 Liter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.1 in einer Schale auf dem Wasserbade unter Umrühren eingetragen, bis alles zu einem dünnen Syrup gelöst war. Letzterer wurde alsdann in zwei geräumige Kolben gegossen, und diese etwa 20 Stunden mit Steigrohr im stark kochenden Wasserbade erwärmt. Von der ausgeschiedenen Huminsubstanz wurde abgepresst, die Flüssigkeiten zusammen in einem Kolben in's Wasserbad gebracht, und dieser ohne Vorlage direct mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Nach einigen Stunden (nach dem Erkalten des Ableitungsrohres) war Wasser, Salzsäure und Ameisensäure abdestillirt; der rückständige Syrup wurde in einen geräumigen Fractionirkolben gebracht, und im Oelbade im Vacuum die Lävulinsäure abdestillirt. Ausbeute: 390 g = 13 pCt. der Stärke an fester krystallisirter Lävulinsäure. Eine weitere geringe Menge kann man, wenn man will, noch aus dem Pressrückstand durch nochmaliges Auspressen nach Zusatz von heissem Wasser gewinnen. Der Rückstand im Fractionirkolben wird, falls man nicht zu hoch erhitzt hat, von heisser Natronlauge leicht aufgenommen.

Die Methode gestattet ohne erhebliche Mühe und langwierige Operationen, sowie ohne Verwendung von Aether in wenigen Tagen die Darstellung bedeutender Mengen reiner Säure, und sind es nur die Einrichtungen des Laboratoriums, die die Verarbeitung noch grösserer Mengen Stärke auf einmal bald verbieten, während der technische Betrieb in ähnlicher Weise wohl leicht das zeh- und hundertfache würde bewältigen können.

Um schliesslich in aller Kürze noch ein Wort über den Verlauf der Zersetzung bei Innehaltung anderer Verhältnisse zu sagen, so wird bei Anwendung von Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.06 noch nach 30 und mehr Stunden Huminsubstanz abgeschieden, der Rückstand im Kolben ist etwas beträchtlicher, die Ausbeute nahe dieselbe. Bei der Verwendung stärkerer Säure (specifisches Gewicht 1.13) war der Rest im Fractionirkolben geringer, die Ausbeute jedoch ebenfalls erheblich niedriger (9—10 pCt.).

Obige Versuche wurden im agriculturchemischen Laboratorium des Hrn. Professor Tollens angestellt, und sage ich letztgenanntem Herrn auch an dieser Stelle für seinen Rath und sein Interesse an meinen Arbeiten meinen verbindlichsten Dank.

Göttingen. Agriculturchemisches Laboratorium.

380. Th. Zincke: Ueber Derivate des Ortho-Benzochinons.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 3. Juni.)

Seitdem es Stenhouse und Groves gelungen ist, aus dem Naphtalin ein zweites, der Orthoreihe angehöriges Chinon, das β -Naphtochinon darzustellen, dürfte es wohl nicht an Versuchen gefehlt haben, auch den einfachsten Kohlenwasserstoff der Benzolreihe, das Benzol selbst, in ein Orthochinon überzuführen, um so mehr, als die nächstliegenden Ausgangspunkte für dasselbe, das *o*-Amidophenol und das Brenzcatechin leicht zugänglich sind; letzteres muss, falls thatsächlich ein *o*-Benzochinon existirt, das Hydrochinon desselben sein.

Erfolg haben diese Versuche augenscheinlich nicht gehabt; das *o*-Benzochinon ist bis jetzt unbekannt geblieben und auch mir ist es trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, desselben habhaft zu werden. Da ich aber an der Existenz jenes *o*-Chinons nicht zweifeln konnte, so habe ich den Versuchen eine andere Richtung gegeben und zunächst Halogenderivate des *o*-Benzochinons darzustellen gesucht; wie ich glaube, ist mir dieses jetzt gelungen und habe ich das Tetrabrom- und Tetrachlor-*o*-Benzochinon in Händen.

Die ersten Versuche wurden mit *o*-Amidophenol angestellt; im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit welcher sich α -Amido- β -naphtol durch Chlor in Dichlor- β -naphtochinon verwandeln lässt¹⁾, wurde erwartet, dass ersteres bei gleicher Behandlung ein Tetrachlor-*o*-chinon geben werde. Diese Erwartung hat sich vorläufig nicht erfüllt; das Chlor wirkt zwar energisch in essigsaurer Lösung auf *o*-Amidophenol ein, die entstehenden farblosen Producte dürften aber wohl schon Additionsproducte sein, wie sie auch aus dem Amido- β -naphtol erhalten werden.

Das Brenzcatechin lässt sich dagegen in die oben genannten Chinoderivate überführen; man muss zunächst die 4 Wasserstoffatome durch Halogen ersetzen und kann dann die beiden Hydroxylgruppen oxydiren, als Oxydationsmittel sind brauchbar: Salpetersäure, Chlor, Brom und Chromsäure, während Eisenchlorid nicht zum Ziele führt²⁾.

Die Oxydation verläuft aber nicht immer in der gewünschten Weise, sie geht namentlich bei Anwendung von Chlor und Brom leicht

¹⁾ Zincke und Fröhlich, diese Berichte XIX, 2493.

²⁾ Mit Eisenchlorid habe ich viele Versuche angestellt, da ich glaubte, die entstehenden blauen Verbindungen isoliren zu können: einigermaassen gelungen ist es beim Tribrompyrogallol, die leichte Zersetzbarkeit verhinderte aber die weitere Untersuchung.

zu weit, es entstehen dann — wahrscheinlich durch Addition — farblose Producte; auch Chromsäure wirkt leicht zu energisch ein, so dass Salpetersäure vorläufig das geeignetste Oxydationsmittel sein dürfte.

Erschwert wird die Darstellung der betreffenden Derivate noch dadurch, dass sie sich beim Umkrystallisiren leicht verändern, selbst dann, wenn man in der Kälte mit wasserfreien Lösungsmitteln arbeitet.

Tetrabrom-*o*-Benzochinon, $C_6Br_4O_2$.

Zur Darstellung kann man verschieden verfahren: Am besten geht man von Tetrabrombrenzcatechin aus, welches aus dem Brenzcatechin durch Bromiren in Chloroformlösung oder durch Zusammenreiben mit trockenem Brom erhalten wird und sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig reinigen lässt. Dasselbe bildet farblose, durchsichtige Prismen, welche an der Luft rasch verwittern und undurchsichtig werden, es schmilzt bei $192-193^\circ$ (Stenhouse giebt 187° an); aus Alkohol krystallisirt es in feinen langen Nadeln.

Um das Tetrabrombrenzcatechin zu oxydiren, löst man es in warmem Eisessig, lässt etwas erkalten und fügt überschüssige Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht zu, welche vorher mit Eisessig verdünnt ist. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief roth, man lässt einige Minuten stehen und verdünnt dann vorsichtig mit Wasser. Bei gut gelungener Operation kann man Alles ausfällen, sonst ist es besser, nur wenig Wasser zuzusetzen, das Chinonderivat fällt als tief rother krystallinischer Niederschlag zuerst aus, während Nebenproducte in Lösung bleiben.

Will man Brom oder Chlor zur Oxydation verwenden, so löst man in Eisessig, erhitzt bis nahe zum Sieden und setzt überschüssiges Brom hinzu oder leitet einen kräftigen Strom von Chlor ein. Bei Anwendung von Chlor ist das Ende der Reaction schwer zu erkennen, leichter ist dieses bei Anwendung von Brom der Fall, doch entstehen auch hier oft hellere oder missfarbige Producte.

Da das Tetrabrombrenzcatechin bei Gegenwart von Eisessig aus dem Brenzcatechin sich herstellen lässt, so kann man auch direct von dem letzteren ausgehen. Man löst 1 Theil Brenzcatechin in 15 bis 20 Theilen Eisessig, erhitzt bis nahe zum Sieden und fügt 10 bis 12 Theile Brom hinzu, hält noch einige Zeit heiss und füllt dann mit Wasser. Auf diese Weise habe ich mehrfach ausgezeichnete Resultate erhalten, ebenso oft aber auch unter anscheinend gleichen Bedingungen kein Chinon, sondern missfarbige Körper bekommen.

Zur Reinigung löst man das gut ausgewaschene und getrocknete Chinon in möglichst wenig heisser Essigsäure und lässt rasch erkalten. Dabei bleibt verhältnissmässig viel in Lösung, auch scheint die Essigsäure nicht ganz ohne Einwirkung zu sein, trotzdem ist sie das beste Lösungsmittel. Anfangs benutzte ich Gemische von Aether und Benzin,

doch verwandelt sich hierbei häufig ein grosser Theil des Chinonderivats in eine weisse krystallinische Substanz, welche mit Natronlauge ein schwerlösliches Salz giebt.

Das Tetrabrom-*o*-benzochinon krystallisirt in dicken, dunkel granatrothen fast undurchsichtigen Prismen und Tafeln oder bei raschem Abkühlen in dunkelrothen, durchsichtigen Blättern von schönem Metallglanz. Es schmilzt bei 150–151° und ist in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

0.197 g gaben 0.1218 g Kohlensäure und 0.0023 g Wasser.
0.1867 g gaben mit Kalk gebleicht 0.333 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C	16.98	16.85 pCt.
H	00.00	0.12 „
Br	75.24	75.89 „

Ausgezeichnet ist das Tetrabrom-*o*-Chinon durch seine oxydirenden Eigenschaften; es gleicht in dieser Beziehung dem Chloranil resp. Bromanil; so werden z. B. Dimethylanilin und Methyl-diphenylamin in essigsaurer Lösung zu blauen Farbstoffen oxydirt; Hydrochinon geht in ätherischer Lösung in Chinon resp. Chinhydron über, aus Bromwasserstoffsäure wird Brom frei gemacht. Bei all' diesen Reactionen wird jedenfalls das entsprechende Hydrochinon, also Tetrabrombrenzcatechin gebildet; direct nachgewiesen habe ich die Bildung desselben bei dem Versuch mit Hydrochinon und mit Bromwasserstoff; in letzterem Falle muss man in essigsaurer Lösung arbeiten, da concentrirte wässrige Bromwasserstoffsäure andere Producte erzeugt. Auch beim Kochen der wässrig-alkoholischen Lösung tritt theilweise Reduction ein; leicht und glatt erfolgt dieselbe durch Zusatz von schwefliger Säure, man erhält sofort reines Tetrabrombrenzcatechin.

Auch einen chinhydrontartigen Körper habe ich darstellen können, man erhält denselben, wenn gleiche Theile gebromtes Chinon und Tetrabrombrenzcatechin, in Aether oder Benzol gelöst, gemischt werden; beim Verdunsten hinterbleiben schwarze glänzende Nadelchen, welche gegen 110° ihre Farbe ändern und zu einer bräunlichen Flüssigkeit zusammensintern.

Mit Anilin und *p*-Toluidin bildet das Tetrabrom-*o*-Chinon charakteristische Verbindungen; das Anilinderivat, in essigsaurer Lösung dargestellt, bildet blauschwarze glänzende Blättchen oder schwarze glänzende dicke Nadeln, welche bei 172–173° schmelzen. Der Analyse zufolge sind mehrere Anilinreste eingetreten und ist die Verbindung vielleicht als ein Derivat des *p*-Benzochinons anzusehen, als Dianilidobibrombenzochinonanilid, worüber weitere Versuche entscheiden sollen.

ei
lo
zu
da
ze
sta
ka
se

T
let
vo
ab
du
Br
we

we
in
br
rot
für
W
sel

Ve
du
kr
lie

br
ge
Ct
un
pu

bi
nu
Ti

Mit Alkali zusammengebracht, nimmt das Tetrabrom-*o*-Chinon eine grüne Farbe an und löst sich dann langsam zu einer fast farblosen Flüssigkeit, aus welcher Säuren weisse Flocken fällen, welche zum Theil aus Tetrabrombrenzcatechin zu bestehen scheinen, so dass also auch hier das Chinon oxydirend gewirkt hätte; ob gleichzeitig eine Reaction ähnlich der beim Dichlor- β -Naphthochinon stattfindet, welche zu einer Säure: $C_6Br_4(OH)COOH$ führen müsste, kann ich erst nach Darstellung grösserer Quantitäten des Chinons entscheiden.

Tetrachlor-*o*-Benzochinon, $C_6Cl_4O_2$.

Diese Verbindung lässt sich weniger leicht darstellen, weil das Tetrachlorbrenzcatechin schwieriger zugänglich ist; man erhält letzteres durch Einleiten von Chlor in eine heisse concentrirte Lösung von Brenzcatechin in Eisessig; es scheidet sich dabei in feinen Nadeln ab und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Farblose, durchsichtige Nadeln oder dicke Blätter, welche wie das entsprechende Bromderivat beim Liegen an der Luft verwittern und undurchsichtig werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 174° .

Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man daraus das Chinon, welches auch direct aus Brenzcatechin durch Einleiten von Chlor in eine heisse essigsäure Lösung dargestellt werden kann. Man unterbricht das Einleiten des Chlors, sobald die Flüssigkeit eine intensiv rothgelbe Farbe angenommen hat, da bei weiterem Einleiten Entfärbung und Bildung eines weissen Körpers stattfindet, welcher durch Wasser in farblosen, krystallinischen Flocken ausgefällt wird. Wahrscheinlich liegt hier ein Additionsproduct oder ein Chloroxylderivat vor.

Das Tetrachlor-*o*-chinon gleicht im Aeusseren, sowie in seinem Verhalten dem entsprechenden Bromderivat; es ist nicht ganz so dunkel gefärbt und löst sich leichter in Eisessig, so dass beim Umkrystallisiren etwas Wasser zugesetzt werden muss. Der Schmelzpunkt liegt bei $131-132^\circ$.

Das oben beschriebene Bromderivat, welches ich als Tetrabrom-*o*-Benzochinon auffasse, hat Stenhouse ¹⁾ bereits in Händen gehabt und als Erythrobrombrenzcatechin mit der Formel: $C_{12}H_2Br_{10}O$, beschrieben; er erhielt es durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Tetrabrombrenzcatechin und beobachtete den Schmelzpunkt 139° ²⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 197.

²⁾ Auch aus dem Pyrogallol hat Stenhouse in ähnlicher Weise Verbindungen erhalten, in welchen er 18 At. Kohlenstoff annimmt. In der Hoffnung, dass auch hier einfachere Körper vorliegen würden, habe ich Herrn Theurer zu einer eingehenden Untersuchung dieser wenig bekannten Körper

Ich habe die Versuche von Stenhouse wiederholt und dabei eine Verbindung erhalten, welche in allen ihren Eigenschaften genau mit dem Oxydationsproduct aus Tetrabrombrenzcatechin übereinstimmt. Stenhouse hat die Verbindung demnach nicht in reinem Zustand erhalten, woraus sich seine Analysenresultate erklären.

Die von mir ausgeführten Analysen stimmen ausreichend mit der Formel $C_6Br_4O_2$ überein und es könnte sich nur noch fragen, ob nicht das Molekül ein doppelt oder dreifach grösseres ist, z. B. durch die Formel: $C_6Br_4 \begin{matrix} O-O \\ | \quad | \\ O-O \end{matrix} C_6Br_4$, ausgedrückt werden muss. Solche Verbindungen werden natürlich auch oxydirend wirken können und ihre Bildung ist ebenso leicht möglich wie die der einfachen Verbindung.

Vorläufig glaube ich aber die Oxydationsproducte als Tetrabrom- und Tetrachlor-*o*-Benzochinon ansprechen zu dürfen, welche natürlich sowohl Superoxyde, als auch Diketone sein können.

Weitere Versuche bleiben vorbehalten und sollen dieselben auch auf die Protocatechusäure ausgedehnt werden.

**381. A. Michaelis: Ueber die Dampfdichte des Tellurtetra-
chlorids und über die Valenz des Tellurs.**

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

(Eingegangen am 3. Juni.)

Von den Elementen der Sauerstoff- resp. Schwefelgruppe waren bis jetzt nur solche im Dampfzustande beständige Verbindungen bekannt, welche auf 1 Atom eines jener Elemente zwei einwerthige Atome enthalten. Schwefel, Selen und Tellur bilden zwar Verbindungen von der Zusammensetzung $S Cl_4$, $Se Cl_4$, $Te Cl_4$, aber die erstere Verbindung ist nur im flüssigen Zustande bei -21° beständig¹⁾,

veranlasst. Dieselbe hat eine Reihe neuer Verbindungen kennen gelehrt, aber über die Moleculargrösse bis jetzt noch keinen Aufschluss gegeben; es scheint sich hier in der That um recht complicirte Verbindungen zu handeln.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2009.

die zweite zeigt nach Bestimmungen von Clausnitzer¹⁾ nicht die richtige Dampfdichte 7.63 sondern (bei 218°) die viel zu kleine 3.922, derzufolge das Selentetrachlorid, nach dem genannten Chemiker, im Dampfungszustande in Einfach-Chlorselen und freies Chlor zerfällt:



Von Tellurtetrachlorid war bis jetzt (meines Wissens) noch keine Dampfdichtebestimmung ausgeführt, wahrscheinlich in der Annahme, dass dies Chlorid nicht so leicht flüchtig sei und wie die vorhergehenden Verbindungen zerfallen werde, eine Annahme, die auch ich vor genauer Bekanntschaft mit dieser Verbindung theilte. Da es mir in jedem Fall wahrscheinlich schien, dass wenn überhaupt von den Elementen der Schwefelgruppe unzersetzt flüchtige Verbindungen, in denen eine höhere Valenz dieser Elemente hervortritt, existenzfähig sein sollten, dies am ersten vom Tellur zu erwarten sei, so versuchte ich nach meiner Reaction aus Tellurtetrachlorid (das sich leicht in Aether löst) Chlorbenzol und Natrium ein Tellurtetraphenyl darzustellen. Bevor jedoch diese Versuche zum Abschluss kamen, ist es mir mittelst des zum Ausgangspunkt dienenden Tellurtetrachlorides gelungen, die Tetravalenz des Tellurs unzweifelhaft festzustellen. Bei der Darstellung des genannten Chlorides beobachtete ich nämlich, dass dasselbe viel leichter flüchtig ist, als nach den bezüglichen Angaben in der Litteratur zu erwarten war und zwar dass es bei 380° ganz constant siedet. Daraufhin ausgeführte Dampfdichtebestimmungen ergaben, dass die Dämpfe des Tellurtetrachlorides, selbst weit über den Siedepunkt der Verbindung erhitzt, die der Formel TeCl_4 entsprechende Dichte besitzen.

Das Tellurtetrachlorid stellte ich unter Anwendung eines Kälbehens dar, wie man es zur Destillation von Flüssigkeiten im indifferenten Gasstrom anwendet, nur mit der Abänderung, dass das seitliche Abzugsrohr für die Dämpfe sehr erweitert war, um ein Verstopfwerden

¹⁾ Isambert (Compt. rend. 86, 667) hat gefunden, dass die Dissociation des Schwefeltetrachlorides nicht den Gesetzen folgt, welche für die Dissociation fester Körper gelten und ist daher geneigt, diese Verbindung nicht als chemische anzuerkennen. Ich habe schon in meinem Lehrbuch (I. Abtheil. S. 855) darauf hingewiesen, dass die Dissociation flüssiger Körper in ebenfalls flüssige und in gasförmige nach ganz anderen Gesetzen vor sich gehen muss, wie sie für die festen Körper gelten und halte diese Ansicht auch den neuern Versuchen von H. W. Bakhuis-Roozeboom gegenüber (Rec. tr. chim. IV, 355) aufrecht. Wenn ein flüssiger Körper durch Dissociation in einen ebenfalls flüssigen und in ein Gas zerfällt, so kann leicht der Fall eintreten, dass das Gas ganz oder theilweise von der Flüssigkeit absorbirt wird, d. h. die chemische Verbindung kann in eine durch Absorption bedingte Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen übergehen, mithin sich genau so wie jene verhalten.

desselben durch das leicht erstarrende Chlorid zu vermeiden. Dies seitliche Rohr passte in das verticale Rohr eines zweiten ebensolchen Destillationskölbchen, so dass das Chlorid unmittelbar aus einem Kölbchen in ein anderes destillirt werden konnte. Bei der hohen Zerfliesslichkeit des Chlorides an der Luft ist dies sehr zweckmässig. Das Tellur geht beim Hinzutritt des Chlors und gelindem Erwärmen zuerst in das Chlorid TeCl_2 über, das geschmolzen dunkelbraun ist und einen dunkelrothen Dampf giebt, dann unter sehr beträchtlicher Volumvergrösserung in das Tetrachlorid. Dieses ist geschmolzen bernsteingelb und besitzt einen ebenso gefärbten Dampf, erstarrt bildet es eine farblose krystallinische Masse. Es wurde zur Entfernung jeder Spur von Dichlorid im Chlorstrom in ein zweites Destillationskölbchen, wie angegeben hineindestillirt. Ein hierbei eingesetztes mit Stickgas unter Druck gefülltes Thermometer, das Temperaturen bis zu 440° abzulesen gestattete, schwankte zwischen 380 und 400° ; das Tetrachlorid enthält nämlich noch etwas Oxychlorid beigemischt, das den Siedepunkt des Chlorides beeinflusst. Unterwirft man das Destillat auf's Neue der Destillation (in mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen), so geht nun alles constant bei 380° über. War das Tellur nicht völlig rein, so kann man das Chlorid durch fractionirte Destillation leicht reinigen. Eine Analyse des Tetrachlorides, die in keiner Weise Schwierigkeiten bereitet, ergab:

0.3521 g Substanz lieferten 0.7464 g Chlorsilber, entspr. 0.18465 g Chlor oder 52.44 pCt. und 0.1664 g freies Tellur (durch Schwefligsäure gefällt) oder 47.44 pCt.

	Berechnet		Gefunden
Te	127.7	47.44	47.26 pCt.
4Cl	141.48	52.56	52.44 »
	269.18	100.00	99.70 pCt.

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach der Methode von Victor Meyer, in mit trockenem Stickgas gefülltem Apparat ausgeführt, und ist ebenfalls ganz ohne Schwierigkeit. Die Substanz muss in kleine enge mit Glasstöpsel versehene Wiegeröhrchen destillirt werden, da sie wegen ihrer leichten Zerfliesslichkeit im festen Zustande nicht völlig unverändert in dieselben hineingebracht werden kann. Der Apparat zur Dampfdichtebestimmung war durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen geschlossen, in dessen untere Oeffnung das Röhrchen mit Substanz offen eingesetzt und so vor Feuchtigkeit geschützt war, während in die obere Oeffnung ein Glasstab luftdicht eingeschoben war, durch den zur geeigneten Zeit das Röhrchen in den erhitzten Teil des Apparates befördert werden konnte. Während des Verdampfens des Chlorides, das rasch und regelmässig erfolgte, konnte wegen des fortwährenden Austritts von Stickgas keine Feuchtigkeit zu dem Chlorid hinzutreten; auch fand nach beendeter

Bestimmung nur sehr langsam Aufnahme von Feuchtigkeit statt, da das Wasser in dem engen seitlichen Röhrchen bei constanter Temperatur nur äusserst langsam stieg. Nach dem Erkalten fand sich das Tetrachlorid stets ganz unverändert in langen glänzenden Krystallen an den Seitenwänden des unteren Theils des Apparates¹⁾. Bei Bestimmung I (im Schwefeldampf) hatte der Apparat die gewöhnlichen Dimensionen, bei den übrigen war der untere zur Aufnahme der Dämpfe bestimmte Theil erweitert. Die Dampfdichtebestimmungen wurden bei der Temperatur des siedenden Schwefels und der des siedenden Phosphor-
pentasulfids ausgeführt.

I. Bestimmungen im Schwefeldampf.

I. Angewandte Substanz 0.0984 g, Volum 9.25 ccm bei 16.8° und 744.75 mm Druck. Dichte = 9.028.

II. Angewandte Substanz 0.2834 g, Volum 26 ccm bei 15.0 und 745 mm Druck. Dichte = 9.224.

Berechnet Dichte	Gef. bei 448°	
	I.	II.
9.32	9.028	9.224 pCt.

II. Bestimmungen im Dampfe von Phosphorpentasulfid.

I. Angewandte Substanz = 0.2463, Volum 23.75 ccm bei 16.8° und 744.75 mm Druck. Dichte = 8.859.

II. Angewandte Substanz = 0.2045, Volum = 20.50 ccm bei 15.5° und 744.75 mm Druck. Dichte = 8.468.

Berechnet Dichte	Gef. bei 530°	
	I.	II.
9.32	8.859	8.468 pCt.

Aus diesen Zahlen geht mit Sicherheit hervor, dass bei 448° das Tellurtetrachlorid ganz, bei 530°, also 150° über seinem Siedepunkt fast ohne Zersetzung flüchtig ist. Es verhält sich mithin ähnlich beständig wie etwa Chlorsilicium, Zinntetrachlorid oder Titanchlorid.

¹⁾ Um sicher zu zeigen, dass bei diesen Bestimmungen die Wirkung von Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, habe ich Hrn. Franz Schmidt veranlasst, in genau derselben Weise Dampfdichtebestimmungen von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid auszuführen, Substanzen die ebenfalls gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind und deren Dichte schon nach anderen Methoden bestimmt ist. 0.1044 g Phosphoroxychlorid verdrängten 16.25 ccm Luft von 18.9° und 752.5 mm Druck; Dichte = 5.58; 0.1164 g Phosphoroxychlorid verdrängten 17.75 ccm Luft von 18.9° und 752.5 mm Druck; Dichte = 5.59. Wurtz bestimmte die Dichte zu 5.4, Cahours zu 5.334, die berechnet ist 5.317 (wenn Phosphoroxychlorid = 153.5). 0.1052 g Phosphortrichlorid verdrängten ferner 18 ccm Stickgas von 18.9° und 752.5 mm Druck; Dichte = 4.98. Dumas fand dieselbe zu 4.875, die berechnet ist 4.74. Die Methode ist also einwurfsfrei.

Dadurch scheint mir nicht allein nachgewiesen zu sein, dass das Tellur mindestens vierwertig ist, sondern dass auch den analogen Elementen Schwefel und Selen mindesten dieser Werth zukommt, für den ja auch viele andere Thatsachen z. B. die Existenz der Oefele'schen Verbindungen sprechen. Das Tellur verhält sich hinsichtlich seiner Chlorverbindungen in ähnlicher Weise zu Schwefel und Selen, wie etwa in der Nebenreihe das Wolfram und das Molybdän zu Chrom.

Ich bin mit der Dampfdichtebestimmung des Tellurdichlorides sowie mit der Fortsetzung meiner Versuche zur Darstellung solcher organischer Verbindungen, in denen das Tellur vierwerthig erscheint, beschäftigt.

Zum Schluss drücke ich Herrn Franz Schmidt, der mich bei der Ausführung der Dampfdichtebestimmungen auf's Wirksamste unterstützte, meinen besten Dank aus.

Aachen, den 1. Juni 1887.

382. Richard Schoeller: Natur und Beschaffenheit einiger Flusswässer aus dem Stromgebiet des Rio de la Plata.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Indem ich mir zur Vervollständigung dieser Arbeit die Analyse des Paranáwassers noch vorbehalten muss, erlaube ich mir, das bereits fertig gestellte in folgendem mitzutheilen.

I. La Plata - Wasser.

Die Probe für die folgenden Bestimmungen wurde geschöpft im Winter, 25. Juli 1886, im Kanal des Flusses (grösste Tiefe) bei Buenos Aires. Das Wasser war von bräunlicher Farbe und schwach getrübt.

Analyse:

Dieselbe wurde ausgeführt mit Wasser durch gut gewaschenes Filtrirpapier filtrirt.

Die gefundenen Mengen beziehen sich durchweg auf 1000 g Wasser.

Organische Substanz	0.09	g
Gesamtrückstand bei 180° C. getrocknet	0.2075	„
Glühverlust	0.026	„
Glührückstand	0.1815	„

Letzterer enthält:

Natron	0.0691 g
Kali	(ohne Spectralreaction)
Kalk	0.0107 g
Magnesia	0.00486 »
Schwefelsäure	0.03085 » (SO ₃)
Kieselsäure	0.0223 »
Chlor	0.0373 »
Salpetersäure + salpetrige Säure	0.0128 » (ber. als N ₂ O ₅)
Eisenoxyd + Thonerde	0.0099 »
Gebundene Kohlensäure	0.0175 »
	<hr/>
	0.2153 g

Die organische Substanz ist durch Titration mit Permanganat nach Kubel bestimmt. Eine indirecte Bestimmung ergab für Natron 0.073 (Verwandlung des Eindampfungsrückstandes in Sulfate; Berechnung mit Hilfe dieser).

Die Bestimmung der Salpetersäure + salpetrigen Säure wurde nach einer von J. Fuchs angegebenen Methode versucht und dieselben als Salpetersäure berechnet. Eindampfen von 2000 ccm Wasser unter zeitweisem Zusatz von Permanganat. Destillation des auf circa 250 ccm eingeeengten Rückstandes mit Schwefelsäure; Auffangen des Destillats in Wasser mit suspendirtem Baryumcarbonat. Filtration vom Ueberschuss des letzteren, Fällung des Filtrats mit Schwefelsäure; Wägung des Baryumsulfats. Abzug der in 2000 ccm Wasser enthaltenen Menge Salzsäure äquivalenten Menge Baryumsulfats und Berechnung der Salpetersäure aus dem bleibenden ihr äquivalenten Baryumsulfat. Die Menge der gebundenen Kohlensäure wurde nicht bestimmt, sondern berechnet. Da der Eindampfungsrückstand alkalisch reagirte, wurde bei der folgenden Berechnung auf die Gegenwart von Natriumcarbonat Rücksicht genommen.

Aus den obigen analytischen Bestimmungen berechnen sich für die Zusammensetzung und die Mengen der in 1000 g La Plata Wasser aufgelösten anorganischen Bestandtheile:

Natriumchlorid	0.0614 g
Natriumsulfat	0.0549 »
Natriumnitrat + nitrit (ber. als Nitrat)	0.0200 »
Natriumcarbonat	0.009 »
Calciumcarbonat	0.0191 »
Magnesiumcarbonat	0.0102 »
Kieselsäure	0.0223 »
Eisenoxyd + Thonerde	0.0099 »
	<hr/>
	0.2068 g
Organische Substanz	0.09 »

II. Uruguay-Wasser.

Die Probe für diese Wasseranalyse wurde geschöpft im Herbst 20. April 1886 circa 3 km stromabwärts von Fray Bentos. Die Temperatur des Wassers war 20° C. Dasselbe war von schwach bräunlicher Farbe und schwach getrübt. Analyse:

In 1000 g Wasser gefunden	}	Organische Substanz	0.052 g
		Gesamtrückstand bei 180° C. getrocknet	0.087 »
		Glühverlust	0.0248 »
		Glührückstand	0.0622 »

Letzterer enthält:

Natron	0.0053 g
Kali (ohne Spectralreaction)	—
Kalk	0.0093 »
Magnesia	0.0032 »
Schwefelsäure	0.0034 »
Kieselsäure	0.0294 »
Chlor	0.0034 »
Eisenoxyd	0.0008 »
Thonerde	0.0018 »
Gebundene Kohlensäure	0.0105 »

0.0671 g

Die Bestimmung der freien (resp. + halbgebundenen) Kohlensäure nach v. Pettenkofer's Methode ergab für 1000 g Uruguay-Wasser 0.037 g.

Für die Zusammensetzung und die Mengen der in 1000 g Uruguay-Wasser aufgelösten anorganischen Bestandtheile berechnen sich nach obigem:

Natriumchlorid	0.0056 g
Natriumsulfat	0.0055 »
Calciumsulfat	0.0005 »
Calciumcarbonat	0.0162 »
Magnesiumcarbonat	0.0065 »
Kieselsäure	0.0294 »
Thonerde	0.0018 »
Eisenoxyd	0.0008 »

0.0663 g

1000 g Wasser enthalten	}	Organische Substanz	0.052 g
		Freie halbgebundene Kohlensäure	0.037 »

Das Uruguay-Wasser ist also ein sehr weiches und überhaupt durch seinen geringen Gehalt an anorganischen Bestandtheilen ausgezeichnetes Wasser. Die bayrischen Flüsse Iltz und Regen, welche über Granit und Gneisboden fließen, zeigen einen annähernd gleich niedrigen Kalkgehalt, wie das Uruguay-Wasser. Die Iltz mit 0.0092 g

Calciumoxyd, der Regen mit 0.0154 g Calciumoxyd pro 1000 g Wasser. Auch der geringe Kalkgehalt und der verhältnissmässig hohe Gehalt an Kieselsäure im Uruguay-Wasser lassen auf eine Urgebirgsformation schliessen, welcher der durchströmte Boden entstammen muss.

III. Rio Negro-Wasser.

Der Rio Negro hat seinen Ursprung in Brasilien und fliesst einige Meilen stromabwärts von Fray Bentos in den Uruguay.

Die Wasserprobe für die nachfolgenden Bestimmungen wurde geschöpft im Frühjahr 20. November 1886 oberhalb der Stadt Mercedes. Das Wasser war klar und ohne besondere Färbung. Analyse:

In 1000 g Wasser gefunden	}	Organische Substanz	0.075 g
		Gesamtrückstand bei 180°C. getrocknet	0.1394 »
		Glühverlust	0.034 »
		Glührückstand	0.1054 »

Letzterer enthält:

Natron	0.01816 g
Kali (ohne Spectralreaction)	—
Kalk	0.03281 »
Magnesia	0.00431 »
Schwefelsäure (SO ₃)	0.00135 »
Kieselsäure	0.0286 »
Chlor	0.00583 »
Salpetrige Säure (N ₂ O ₃) (Spur Salpetersäure) {	0.00224 »
Eisenoxyd und Thonerde (Spur Phosphorsäure) {	0.002 »
Gebundene Kohlensäure	0.03771 »
	0.13301 g

Die salpetrige Säure wurde nach Kubel durch Titration mit Permanganat bestimmt.

Nach obigen Bestimmungen enthalten 1000 g Rio Negro-Wasser an anorganischen Bestandtheilen aufgelöst:

Natriumchlorid	0.00960 g
Natriumsulfat	0.00239 »
Natriumnitrit	0.00406 »
Natriumcarbonat	0.01747 »
Calciumcarbonat	0.05859 »
Magnesiumcarbonat	0.00905 »
Kieselsäure	0.0286 »
Eisenoxyd und Thonerde (Spur Phosphorsäure) {	0.002 »
	0.13176 g

1000 g Wasser enthalten aufgelöst organische Substanz . . . 0.075 g

In allen drei untersuchten Wässern bildet der kohlensaure Kalk nicht die Hauptmenge der gelösten Bestandtheile, wie es bei den meisten untersuchten Flusswässern der Fall ist. Im La Plata-Wasser walten Natronsalze vor, was vielleicht durch die Nähe der Stadt Buenos Aires mit beeinflusst oder auch durch Stauung durch die Flut des Oceans verursacht wird.

Fray Bentos (Uruguay), im April 1887.

Laboratorium der Liebig's Extract of Meat Co. Ltd.

383. **A. W. Hofmann:** Zur Kenntniss des *o*-Amidophenylmercaptans.

[Aus dem Berl. Univers.-Labor. I, No. DCLXXV.]

Vor einigen Jahren hab' ich die Darstellung und die Eigenschaften des *o*-Amidophenylmercaptans beschrieben und gleichzeitig eine Reihe von Verbindungen kennen gelehrt, welche sich von demselben ableiten¹⁾. Ausgangspunkt jener Untersuchung war die Beobachtung einer eigenthümlichen Umbildung, welche das Phenylsenföl unter dem Einflusse des Phosphorpentachlorids erleidet. Man war durch das Studium derselben zur Erkenntniss einer Reihe von Verbindungen gelangt, welche sich naturgemäss um das *o*-Amidophenylmercaptan gruppieren.

Seit meiner letzten Veröffentlichung über diesen Gegenstand bin ich noch mehrfach zu demselben zurückgekehrt. Einige Erfahrungen, welche sich an die früheren anschliessen, sollen im Folgenden mitgetheilt werden.

Es sei zunächst bemerkt, dass diese Erfahrungen sich ausschliesslich auf das Amidophenylmercaptan beziehen, in welchem Amidogruppe und Sulfhydrylgruppe sich in der Orthostellung zu einander befinden. Das gesammte für die Versuche verwendete Material war aus der Oxalylverbindung dargestellt worden. Das Verfahren, etwas umständlich zwar, aber, wenn man in grösserem Maassstabe arbeitet, das Mercaptan jedenfalls in vollkommener Reinheit liefernd, ist an dem angegebenen Orte ausführlich beschrieben worden.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIII, 1230.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Sulphydranilin.
Amidophenylmercapto-Methylmercaptan.

In der Erwartung, das Sulphydranilin werde einen geschwefelten, in seiner Zusammensetzung dem Sulfocarbamilid entsprechenden Harnstoff liefern, wurde die Verbindung 12—15 Stunden lang am Rückflusskühler mit einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff digerirt; eine lebhaft entwickelte Schwefelwasserstoffentwicklung bezeugte alsbald die eingetretene Reaction. Nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine blätterige Krystallmasse, welche aus Alkohol umkrystallisirt die Gestalt glänzender farbloser Nadeln annahm. Diese Krystalle schmelzen ohne Zersetzung bei 179°. Sie sind in Wasser unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether, ebenso in Eisessig. Bemerkenswerth ist der intensiv bittere Geschmack, welchen die alkoholische Lösung derselben besitzt; man erinnert sich, dass auch der Diphenylsulfoharnstoff ganz auffallend bitter schmeckt. Ich glaubte daher in der vorliegenden Verbindung den erwarteten Harnstoff



in Händen zu haben, zumal sie auch mit der grössten Leichtigkeit von Alkalien aufgenommen und durch Säurezusatz aus der alkalischen Lösung wieder abgeschieden ward, ein Verhalten, welches ein derartiger Harnstoff zeigen musste. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab jedoch Zahlen, welche dieser Auffassung keineswegs entsprachen, vielmehr auf einen Körper von der Zusammensetzung



hindeuteten.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₇	84	50.29	50.28	—
H ₅	5	3.00	3.12	—
N	14	8.39	—	—
S ₂	64	38.32	—	38.03
	167	100.00		

Die Bildung eines solchen Körpers erklärt sich einfach nach der Gleichung:

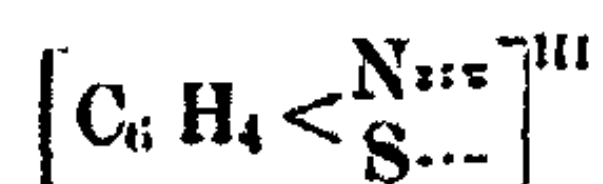


Die Reaction unterscheidet sich also sehr wesentlich von derjenigen, in welcher das Sulfocarbamilid gebildet wird, insofern sich die Wirkung des Schwefelkohlenstoffes, statt sich auf 2 Molecole des Amins zu erstrecken, auf 1 Molecul beschränkt.

Man erkennt in dem neuen Product unschwer eine Verbindung, welche dem früher von mir¹⁾ unter dem Namen Oxyphenylsenföl beschriebenen Körper analog ist:



Sie lassen sich als Methylalkohol und Methylmercaptan auffassen, in denen die dreiwertige Gruppe



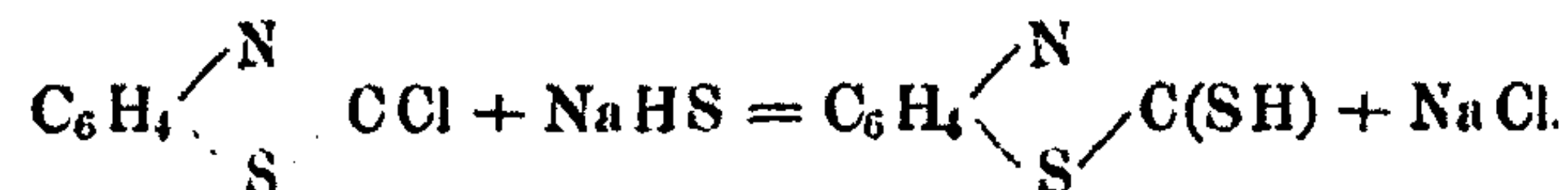
an die Stelle der drei Wasserstoffatome in der Methylgruppe getreten ist, d. h. als Amidophenylmercapto-Methylmercaptan.

Nach einer Bestätigung dieser Ansicht brauchte man nicht lange zu suchen.

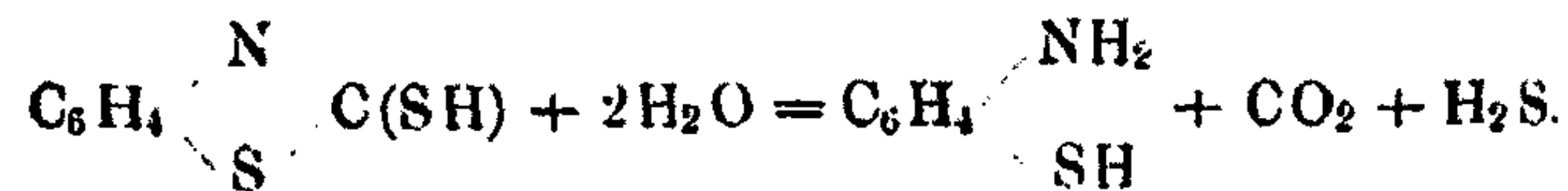
Ist der Körper wirklich ein Analogon des Oxyphenylsenföls, so muss er sich wie dieses aus dem Chlorphenylsenföl erzeugen lassen, wenn man das Chloratom durch den Rest des Schwefelwasserstoffes ersetzt.

In der That liefert das Chlorsenföl, nur kurze Zeit mit einer alkoholischen Lösung von Natriumhydrosulfid digerirt, nach dem Ansäuern mit Salzsäure in quantitativer Ausbeute das bei 179° schmelzende Product, welches schon nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol vollkommen rein ist.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Dass wir es in dem vorliegenden Körper in der That mit einem Abkömmling des Amidophenylmercaptans zu thun haben, ergibt sich auch aus seinen Spaltungsproducten bei der Kalischmelze, in welcher sich neben Mercaptan Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bilden:

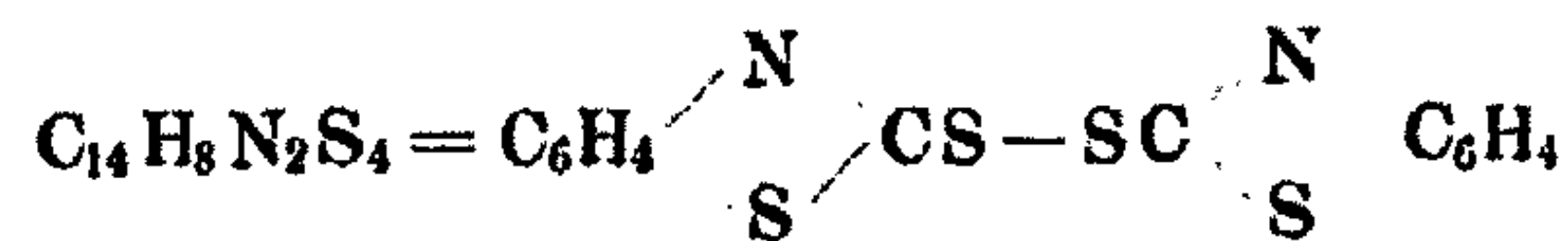


Disulfid des Amidophenylmercapto-Methylmercaptans.

Die Analogie des vorstehend beschriebenen Körpers mit dem Oxyphenylsenföl tritt in den Hintergrund, wenn man das Verhalten desselben unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln ins Auge fasst. Alsbald macht sich die Mercaptannatur geltend, insofern ein wohldefiniertes Disulfid entsteht.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIII, 10.

Versetzt man die eisessigsäure Lösung dieses Mercaptans nach und nach mit einer Lösung von Kaliumbichromat, so scheiden sich schöne farblose Blättchen aus, welche sich durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol und in Alkalien als eine neue Verbindung charakterisiren. Es ist kaum nothwendig, sie noch einmal aufzulösen, da sie alsbald in völlig reinem Zustande erhalten werden. Will man sie indessen umkrystallisiren, so geschieht dies am besten aus heissem Benzol, in welchem die Substanz noch am leichtesten löslich ist. Beim Erkalten der Lösung erscheinen silberglänzende Schuppen vom Schmelzpunkte 180° , denen der bei dem zugehörigen Mercaptan beobachtete bittere Geschmack ganz und gar fehlt. Man dürfte für den beschriebenen Körper mit Zuversicht die Formel:

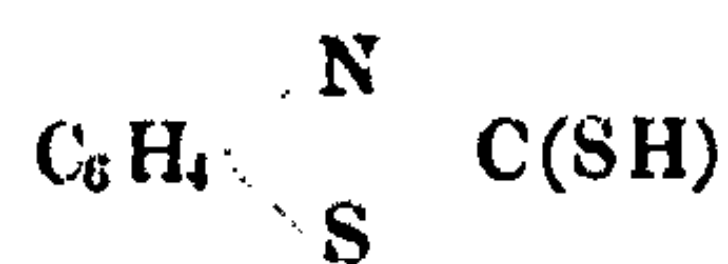


erwarten, welche auch durch die Analyse ihre Bestätigung gefunden hat.

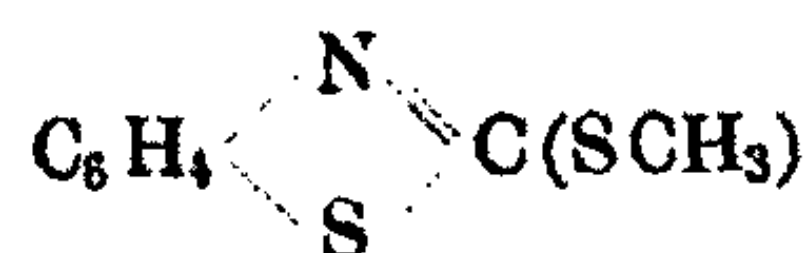
		Theorie.	Versuch.
C_{14}	168	50.60	50.50
H_8	8	2.41	2.49
N_2	28	8.44	—
S_4	128	38.55	—
	332	100.00	

Methyläther des Amidophenylmercapto-Methylmercaptans.

Die Mercaptannatur der Verbindung:



konnte auch noch durch die Bildung eines Methyläthers dargethan werden. Jodmethyl wirkt auf dieselbe bei kurzer Digestion ein; es entsteht ein jodwasserstoffsäures Salz, welches aber schon durch Wasserzusatz zerlegt wird, indem sich der durch die Formel:

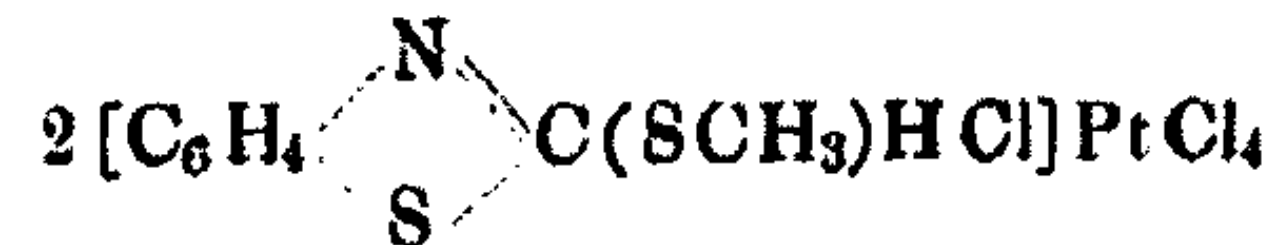


ausgedrückte Methyläther in Krystallen absetzt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man ihn leicht in kurzen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 52° , welche sofort rein sind. Sie besitzen einen unangenehm aromatischen Geruch, welcher an den der Methenylbase erinnert.

Der Methyläther zeigt die Eigenschaften einer schwachen Base; er löst sich mit Leichtigkeit in concentrirten Säuren auf, ohne jedoch krystallisirbare Salze zu liefern; Zusatz von Wasser zu den Lösungen

bewirkt in jedem Falle die Ausscheidung des freien Aethers. Indessen gelingt es unschwer, in der salzsauren Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz in Gestalt glänzender Blättchen zu erzeugen, welches auch das Mittel an die Hand giebt, die schon aus der Bildungsweise hervorgehende Zusammensetzung des Methyläthers durch eine Zahl zu bestätigen.

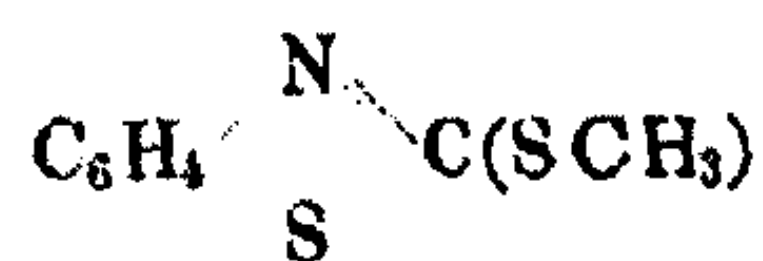
Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes lieferte: 25.14 pCt. Platin. Die Formel:



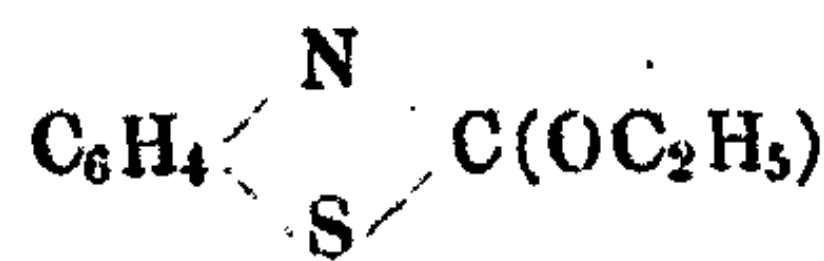
verlangt 24.99 pCt.

Auch das Platinsalz erleidet mit Wasser Zersetzung, es muss daher mit Salzsäure ausgewaschen werden.

In seinem ganzen chemischen Charakter erinnert der beschriebene Methyläther an einen Körper, welcher, aus dem Chlorsenföl mit Hilfe von Natriumalkoholat erhalten, schon früher¹⁾ unter dem Namen: Aethyloxysenföl beschrieben worden ist. Die Analogie wird sofort klar, wenn man einen Blick auf die nebeneinander gestellten Structurformeln beider Verbindungen wirft:

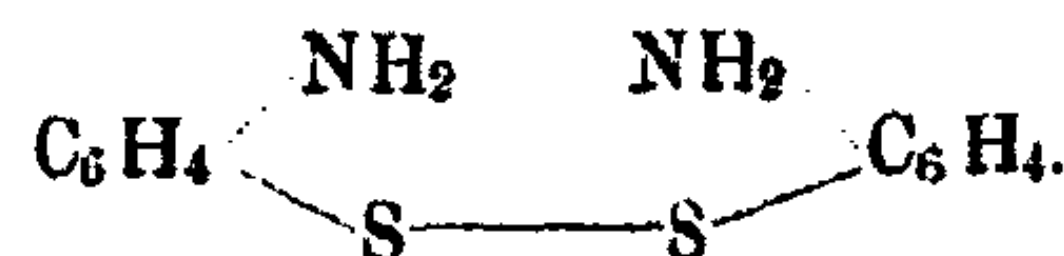


Methyläther des Amidophenylmercapto-
Methylmercaptans.



Aethyloxysenföl.

Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Disulfid

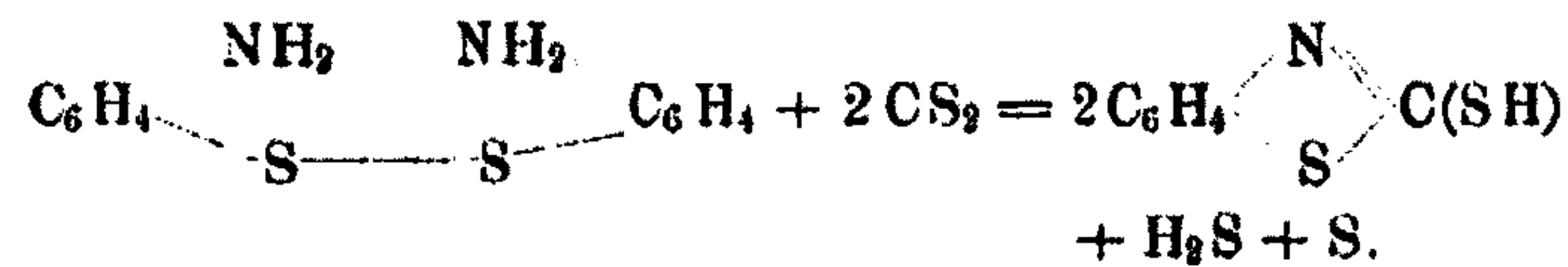


Ebensowenig wie aus dem Amidophenylmercaptan wurde auch aus seinem Disulfid durch Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ein Harnstoff erhalten. Das Reactionsproduct ist dieselbe dem Oxyenföl analoge Verbindung, welche man auch aus dem Mercaptan selbst gewinnt.

Allerdings muss im ersten Stadium der Reaction ein Angriff des Schwefelkohlenstoffs auf die Amidgruppe erfolgen, da sonst das Auftreten von Schwefelwasserstoff nicht erklärt werden kann. Dieser letztere bedingt aber eine Spaltung des Moleculs der Verbindung und eine vorübergehende Reduction zu Mercaptan, welches nun seinerseits in der bekannten Weise mit Schwefelkohlenstoff sich umsetzt.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIII, 11.

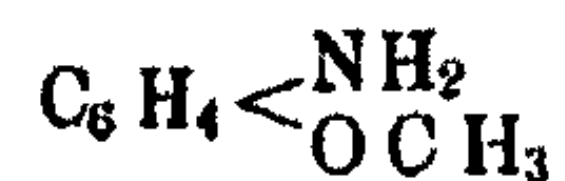
Der ganze Process verläuft nach der Gleichung:



In der That enthält das Product auch erhebliche Mengen von Schwefel, welcher bei der Digestion mit verdünnter Natronlauge nicht mit in Lösung geht und auf diese Weise abgeschieden werden kann.

Methyläther des Amidophenylmercaptans (Thioanisidin).

Angesichts des Verhaltens des Schwefelkohlenstoffs zum Amido-mercaptan sowie zu seinem Disulfid war man darauf hingewiesen, die Bildung eines Harnstoffs zu versuchen, indem man die Sulfhydrylgruppe durch Einführung irgend eines Atomcomplexes von der Theiligung an der Reaction ausschloss. In diesem Sinne schien es mir erwünscht, aus dem Amidophenylmercaptan einen Methyläther zu erzeugen, welcher dem Anisidin



in seiner Zusammensetzung entspräche.

Wenn man Sulfhydranilin mit Jodmethyl im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte zusammenbringt, so erwärmt sich das Gemisch in kurzer Zeit. Zugleich bemerkt man die Ausscheidung farbloser Nadeln eines Jodhydrates, in welches schliesslich die ganze Masse übergeht. Durch Auflösen in Wasser und Hinzufügen eines Alkalis gelingt es leicht, den gebildeten Methyläther in Freiheit zu setzen. Die Unlöslichkeit desselben in Alkali lässt erkennen, dass es die Sulfhydrylgruppe und nicht das Ammoniakfragment ist, in welche die Methylgruppe eingetreten ist, sodass also ein Aether von der Formel:



vorliegt.

Destillirt man den Körper, so geht er, nicht ohne eine geringe Zersetzung, bei 234° über; während des Siedens tritt ganz unverkennbar der Geruch des Mercaptans auf, welcher jedoch in dem Destillate bald verschwindet. Das reine Thioanisidin stellt eine farblose, an der Luft allmählich braun werdende Flüssigkeit dar, deren Geruch an den des Sauerstoffanisidins erinnert. Mit Säuren erhält man wohldefinierte, aus Wasser unzersetzt krystallisirende Salze. Die Analyse des Chlorhydrates, welches in farblosen, nicht ganz leicht löslichen Krystallnadeln anschießt, diente zur Bestätigung der Zusammensetzung des Aethers, die freilich schon durch die Bildungsweise gesichert erschien.

Die Formel



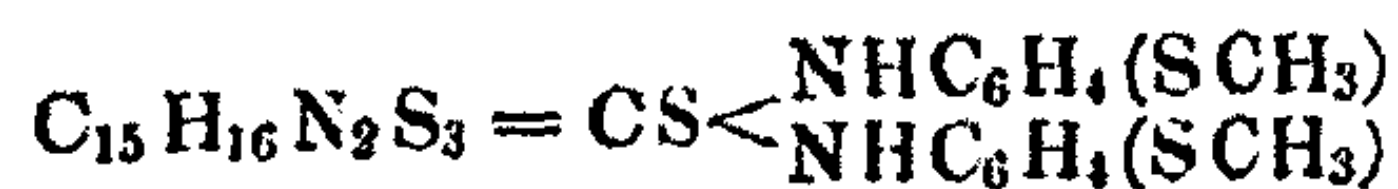
verlangt 20.27 pCt. Chlor, der Versuch ergab 20.28 pCt. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so fällt ein amorphes gelbes Doppelsalz nieder, welches sich aber unter Braunfärbung schnell zersetzt und deshalb nicht analysirt werden konnte. Mit dem Sauerstoff-Anisidin theilt das geschwefelte Anisidin die Eigenschaft, nach der Diazotirung durch Zusatz von Naphtolsulfosäure in einen prächtig rothen Farbstoff überzugehen, von dessen näherer Untersuchung jedoch begreiflicherweise Abstand genommen worden ist. Auch die verschiedenen Producte, welche durch weitere Einwirkung des Jodmethyls auf das geschwefelte Anisidin entstehen, und welche in ihrer Zusammensetzung wahrscheinlich den von Griess¹⁾ beschriebenen Methylderivaten des Amidophenols entsprechen, sind nicht weiter verfolgt worden. Ein grösseres Interesse bot die

Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den Thioanisidin-Dithioanisylthioharnstoff.

Thioanisidin kann stundenlang mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler digerirt werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Eine solche tritt auch nicht ein, wenn die Digestion bei erhöhter Temperatur im geschlossenen Rohr vorgenommen wird. Fügt man aber zu der im Kolben siedenden Mischung etwas festes Kalihydrat hinzu, so erfolgt eine langsame aber stetige Schwefelwasserstoffentwicklung, welche erst nach einer Digestion von mehreren Tagen ihr Ende erreicht. Das Thioanisidin ist alsdann in eine bräunliche Harzmasse übergegangen, welche von kleinen farblosen Prismen durchsetzt ist. Man isolirt dieselben am besten durch Behandeln des Gemisches mit warmem Alkohol, in welchem sich die Harzmasse, wenn auch nicht ganz leicht, auflöst, während die Krystalle zurückbleiben und nun auf einem Filter gesammelt werden können.

Die Verbindung löst sich in Alkohol äusserst schwierig, jedoch gelingt es, sie aus diesem Lösungsmittel, welchem sie einen intensiv bitteren Geschmack ertheilt, umzukrystallisiren; man erhält sie auf diese Weise rein; der constant bleibende Schmelzpunkt liegt bei 162°.

Die Analyse der Substanz zeigt, dass in der gedachten Reaction in der That ein Harnstoff von der Formel



mithin ein Dithioanisylthioharnstoff entstanden ist.

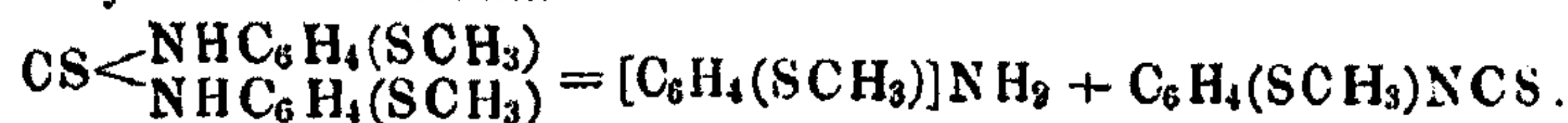
¹⁾ Griess, diese Berichte XIII, 246.

	Theorie		Versuch
C ₁₅	180	56.25	55.98
H ₁₆	16	5.00	5.03
N ₂	28	8.75	—
S ₃	96	30.00	—
	320	100.00	

Aus dem harzigen Rohproduct der Reaction schieden sich im Laufe der Zeit noch farblose, ziemlich grosse Krystalle vom Schmelzpunkte 130° aus, offenbar eine andere Verbindung, welche indessen nicht weiter untersucht worden ist.

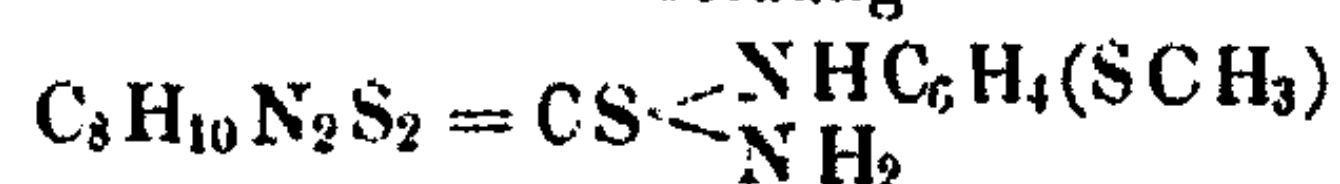
Thioanisylsenföf.

Der Dithioanisylthioharnstoff erleidet unter dem Einflusse der Wärme eine bemerkenswerthe, obwohl nicht unerwartete Spaltung. In einer Retorte rasch destillirt, zerfällt er in Thioanisidin und ein Senföf, welches zu dem Thioanisidin in derselben Beziehung steht, wie Phenylsenföf zum Anilin.



Bei der Destillation geht eine ölige Flüssigkeit über, eine Mischung der beiden Spaltungsproducte, die sich aber bald trübt, indem diese Spaltungsproducte theilweise wieder zu Harnstoff zusammentreten. Man suchte das Senföf durch Einleiten von Wasserdampf in die mit Salzsäure versetzte Mischung im Zustande der Reinheit darzustellen. Es wurden jedoch selbst aus der salzsauren Lösung kleine Mengen von Thioanisidin mit übergerissen, so dass in dem übergehenden Senföf, welches eine lichtgelbgefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geruch und wenig brennendem Geschmack ist, immer wieder kleine Mengen von Harnstoff entstanden. Aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich gewesen, den Siedepunkt des Senföfs genau zu bestimmen. Annähernd liegt er bei 270°. Eine nicht absolut reine Substanz würde bei der Analyse keine scharfen Zahlen gegeben haben: man hat deshalb vorgezogen, die Senföfnatur der Verbindung durch Bildung und Analyse eines einfachen Harnstoffs festzustellen.

Mit alkoholischem Ammoniak entsteht in der That alsbald ein Harnstoff, welcher in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 168° anschießt. Seine Zusammensetzung

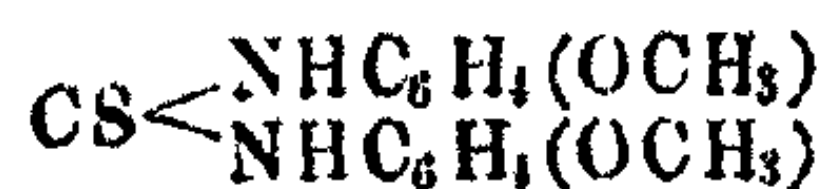


verlangt folgende Werthe:

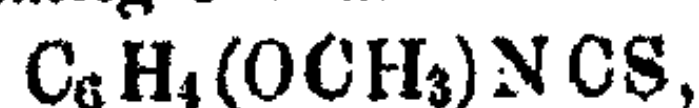
	Theorie		Versuch	
C ₈	96	48.48	48.15	48.01
H ₁₀	10	5.06	—	5.12
N ₂	28	14.14	—	—
S ₂	64	32.32	—	—
	198	100.00		

Anisylsenföl.

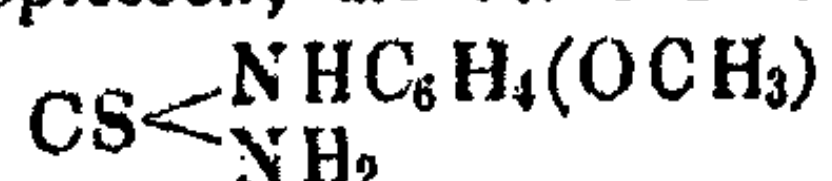
Ich habe bei dieser Gelegenheit einige analoge Versuche mit dem Anisidin selber angestellt. Das Anisidin setzt sich, wie man aus den Versuchen von Mühlhäuser¹⁾ weiss, mit Schwefelkohlenstoff zu einem Thioharnstoff



um. Durch Destillation entsteht aus demselben in der That, neben Anisidin, ein sauerstoffhaltiges Senföl



welches dem geschwefelten zum Verwechseln ähnlich ist; der Siedepunkt liegt einige Grade niedriger, nämlich bei 264° bis 266°. Die oben gegebene Formel wurde durch die Analyse des aus diesem Senföle durch Ammoniak entstehenden Harnstoffes erhärtet. Derselbe krystallisirt in farblosen Spiessen, die bei 152° schmelzen. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

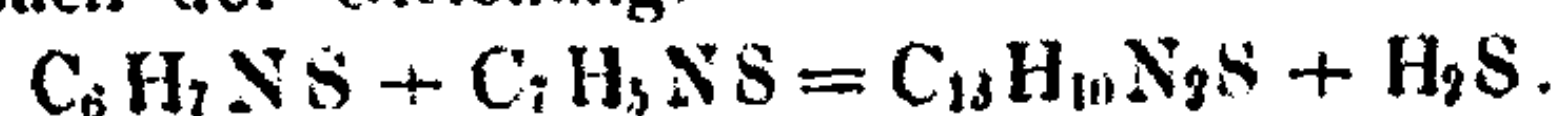
	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	52.74	52.62
Wasserstoff	5.49	5.47

Versuche, aus den beschriebenen Senfölen durch Einwirkung von Salzsäure ein hydroxylirtes und ein hydrosulfirtes Senföl zu gewinnen, sind fehlgeschlagen; unter Schwefelwasserstoff- und Kohlensäure-Entwicklung werden Thioanisidin und Anisidin zurückgebildet.

Die Darstellung des Anisyl- und Thioanisylsenföls gab Veranlassung, das Verhalten des Amidophenylmercaptans zu dem Phenylsenföl zu studiren. Erhitzt man eine Mischung dieser beiden Substanzen im Verhältniss der Moleculargewichte, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff in Strömen, und das Reactionsproduct erstarrt nach dem Erkalten zur Krystallmasse, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Eine nähere Untersuchung ergab, dass hier derselbe Körper vorlag, den ich früher durch Einwirkung des Chlorsenföls auf Anilin erhalten und mit dem Namen Anilidosenföl²⁾ bezeichnet habe, und welcher nach der heutigen Auffassung als Methylanilin gelten muss, in dem die 3 Wasserstoffatome durch den Rest $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NS}]^{\text{III}}$ ersetzt sind. Die Verbindung



bildet sich nach der Gleichung:



¹⁾ Mühlhäuser, diese Berichte XIII, 919.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XIII, 11.

gest
koh
Kry
lauf
lich
nach
mer

Alk
pun
erst
sch
gen
ein
Lin
lag

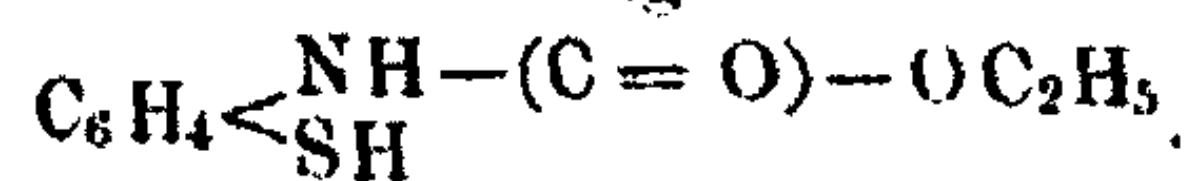
ein
gel
Di
stä
we
in
sel
mi
O₂
die

ha
da
Mi

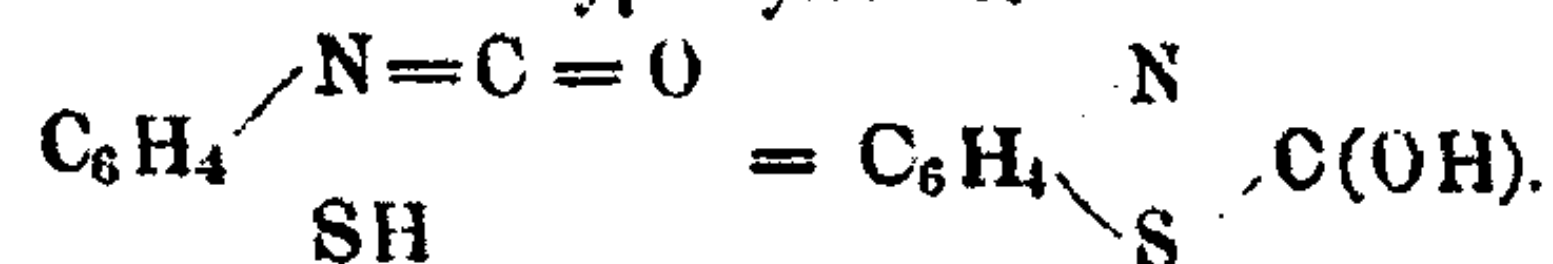
Zu
tr
U

Schliesslich mag hier noch einiger Beobachtungen Erwähnung geschehen, die nicht mehr quantitativ verfolgt worden sind.

Versetzt man eine ätherische Lösung des Mercaptans mit Chlor. kohlenstoffäther, so scheiden sich unter Wärmeentwicklung allmählich Krystalle von salzsaurem Amidophenylmercaptan aus, und die Mutterlauge liefert nach dem Verdunsten ein farbloses, in Natronlauge lösliches Oel, welches seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften nach nichts Anderes sein kann, als das Urethan des Amidophenylmercaptans von der Zusammensetzung



Bei der Destillation wird dieser Körper zerlegt; es spaltet sich Alkohol ab, und es destillirt unter fortwährendem Steigen des Siedepunktes bei etwa 300° eine Flüssigkeit über, welche im Kühlrohr erstarrt und an dem Schmelzpunkte 136° sowie an den übrigen Eigenschaften als Oxyphenylsenföhl erkannt wird. Im Hinblick auf das allgemeine Verhalten des Urethans hätte man eigentlich neben Alkohol ein Cyanat erwarten sollen. Wahrscheinlich wird auch wohl in erster Linie ein solches gebildet; aus demselben entsteht alsdann durch Umlagerung im Molecul das Oxyphenylsenföhl



Auch über die Oxydation des Amidophenylmercaptans sind noch einige Versuche angestellt worden. Dass sich das Mercaptan durch die gelindesten Oxydationsmittel, in der That schon an der Luft, in das Disulfid verwandelt, ist bereits mehrfach erwähnt worden; hat man ein stärkeres Oxydationsmittel angewendet, so erleidet das Disulfid eine weitere Veränderung. Versetzt man eine kalte Lösung des Disulfids in Salzsäure oder in Essigsäure mit Kaliumbichromat, so fällt ein schwarzes, amorphes Oxydationsproduct, welches in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Vielleicht ist die Substanz entstanden durch Oxydation der Wasserstoffatome der Amidgruppe und würde dann die Zusammensetzung



haben, d. h. das Azobenzol des Disulfids des Amidophenylmercaptans darstellen. Es ist dies aber nur eine Vermuthung. Ich habe kein Mittel gefunden, die Substanz im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Einige der hier beschriebenen Versuche sind schon vor längerer Zeit ausgeführt worden und erinnern mich in erfreulicher Weise an die treffliche Hülfe, welche mir Hr. Dr. Franz Mylius damals bei meinen Untersuchungen geleistet.

384. A. W. Hofmann: Ueber Amidonaphtylmercaptane.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I., No. DCLXXVI.]

(Eingegangen am 7. Juni.)

Im Anschluss an die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche sind auch einige Beobachtungen in der Naphthylreihe angestellt worden, welche hier kurz verzeichnet werden sollen. Ich will aber alsbald bemerken, dass sich die Naphtylkörper ungleich schwieriger bilden als die Phenylverbindungen, und dass ihre Eigenschaften weniger bestimmt ausgesprochen sind als die der letzteren. Sie sind desshalb auch nicht eingehend untersucht worden.

Versuche mit α -Naphtylamin.

Zunächst schien es von Interesse, die Benzenylverbindung des Amido- α -Naphtylmercaptans darzustellen, deren Analogon in der Phenylreihe sich mit solcher Leichtigkeit gewinnen lässt. Das Benzenylnaphtylamid oder Naphtylbenzamid ist bekannt, es ist sowohl von Church¹⁾ als auch von Ebell²⁾ dargestellt worden, sie erhielten es durch Behandlung von α -Naphtylamin mit Benzoylchlorid. Für meine Versuche wurde es durch Erhitzen von α -Naphtylamin mit Benzoesäure dargestellt. Man erhält auf diese Weise nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol etwa 65—70 Procent der theoretischen Ausbeute. Die Eigenschaften des so gewonnenen stimmen mit den von Church und Ebell angegebenen überein. Der Schmelzpunkt wurde indessen zu 159—160°, einige Grade höher als der von Ebell angegebene (156°), gefunden.

Einwirkung von Schwefel auf α -Naphtylbenzamid.Benzenylamido- α -Naphtylmercaptan.

Erhitzt man 2 Gew.-Th. Naphtylbenzamid mit 1 Gew.-Th. Schwefel, so beobachtet man dieselben Erscheinungen wie in der Phenylreihe. Es entwickelt sich Wasser und Schwefelwasserstoff. Nach etwa zwei Stunden ist die Reaction vollendet; länger zu erhitzen ist nicht rätlich, weil sich die Ausbeute an dem darzustellenden Körper vermindern würde. Der in der Retorte zurückbleibende Harzkuchen wird nunmehr gepulvert und mit rauchender Salzsäure ausgekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Benzenylverbindung als ein Brei nadelförmiger gelblicher Krystalle aus, die nahezu rein sind. Die Farbe gehört der Verbindung indessen nicht an: um sie zu entfernen, löst man die mit Wasser gewaschenen Kry-

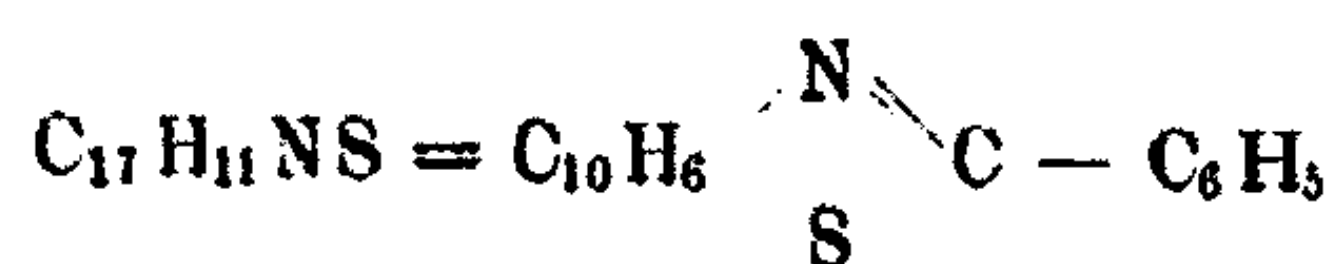
¹⁾ Church, Chem. News V. 324.²⁾ Ebell, Lieb. Ann. CCVIII, 324.st
bi
de
st
at
w
w
A
zu

b
b
a
d
s
si
k
n
s
it
w
S
li
q

ie
C
e
g

stalle in heissem Alkohol und versetzt die erkaltete Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Opalescenz; die nach kurzer Frist sich absetzenden gelben Krystalle enthalten die ganze Menge der färbenden Substanz. Nach dem Abfiltriren derselben erhält man aus dem Filtrate auf Zusatz von mehr Wasser weisse büschelförmig gruppirte Nadeln, welche den Schmelzpunkt 100—101° zeigen. Die Ausbente ist nichts weniger als befriedigend. Man erhält ungefähr 10 Procent des in Arbeit genommenen Naphtylbenzamids.

Die Verbindung hat die nach der Erfahrung in der Phenylreihe zu erwartende Zusammensetzung:



	Theorie.		Versuch.	
C ₁₇	204	78.16	77.75	—
H ₁₁	11	4.21	4.16	—
N	14	5.37	—	—
S	32	12.26	—	12.36
	261	100.00		

Die Naphtylverbindung ist wie der entsprechende Phenylkörper bei sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig, die Dämpfe besitzen aber nicht den angenehmen Rosengeruch, welcher letzteren auszeichnet; von dem Phenylkörper unterscheidet sie sich überdies durch die viel weniger bestimmt ausgesprochenen basischen Eigenschaften; aus der heissen Lösung in concentrirter Salzsäure scheidet sie sich beim Erkalten so vollständig aus, dass die abfiltrirte Flüssigkeit auf Wasserzusatz kaum mehr getrübt wird. Es ist daher auch nicht gelungen, ein Platinsalz derselben zu erhalten. In anderer Hinsicht zeigen die beiden Substanzen viel Aehnlichkeit; beide lösen sich in Alkohol und Eisessig, ebenso in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher sie auf Wasserzusatz unverändert wieder gefällt werden. Beim Schmelzen mit Alkali verwandeln sich beide in Benzoësäure und alkylierte Amidomercaptane. Das Amidonaphtylmercaptan wird aber bequemer auf anderem Wege gewonnen.

Einwirkung des Schwefels auf α -Naphtylformamid.

Methenylamido- α -Naphtylmercaptan.

Die Reaction zwischen den beiden im Titel genannten Körpern ist eine sehr lebhaft. Es entwickeln sich Ströme von brennbaren Gasen, vorzugsweise aus Schwefelwasserstoff bestehend. Die Vorlage enthält neben Wasser Naphtylamin und sein Formylderivat, aber gleichzeitig auch, obwohl in geringer Quantität, die Methenylbase

der Reihe. In diesem Stadium ist das Reactionsproduct noch vollständig in concentrirter Schwefelsäure löslich; aus der Lösung werden durch Wasser grüne Flocken gefällt. Auch in Nitrobenzol löst es sich mit graugrüner Farbe. Beim weiteren Erhitzen tritt unter starker Aufblähung Verkohlung ein, während gleichzeitig noch äusserst geringe Mengen von Methenylbase überdestilliren. Behandelt man das Destillationsproduct mit concentrirter Salzsäure und sendet durch die filtrirte Lösung einen Strom von Wasserdampf, so geht die Methenylbase über. Es ist eine in Wasser unlösliche ölartige Flüssigkeit, welche, soweit ich dieselbe untersucht habe, im Wesentlichen die Eigenschaften der entsprechenden Phenylverbindung besitzt. Obwohl sie sich durch Wasserdampf aus saurer Lösung übertreiben lässt, ist sie doch eine unzweifelhafte Base; die salzsaure Lösung liefert mit Platinchlorid einen in gelben Nadelchen krystallisirenden Niederschlag, dessen Platingehalt auf die Formel:



hinweist. Derselben entsprechen 24.91 Procent Platin, gefunden wurden 25.22 Procent. Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, dass das analysirte Salz von einer Probe der Methenylbase stammte, welche nach einem anderen Verfahren gewonnen worden war.

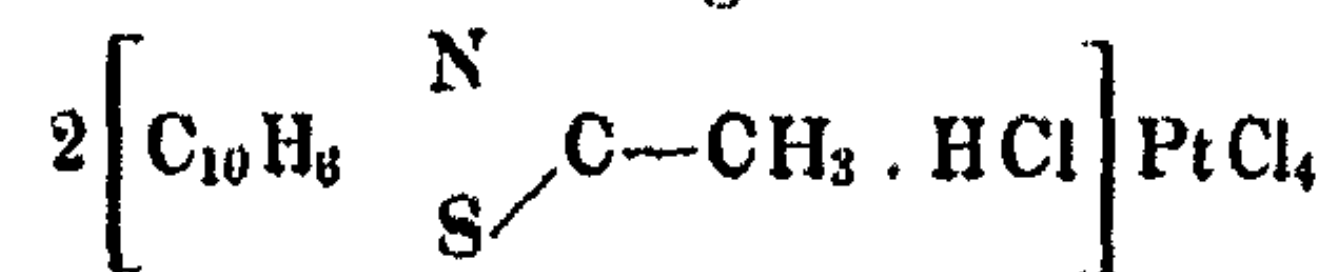
Einwirkung des Schwefels auf α -Naphtylacetamid.

Aethenyl- und Oxalylamido- α -Naphtylmercaptan.

Die Reaction verläuft unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff genau wie in der Phenylreihe, nur ausserordentlich viel schneller; in drei Stunden ist der Process zu Ende, während die entsprechende Reaction in der Phenylreihe die zehnfache Zeit in Anspruch nimmt. Man erkennt die Beendigung der Einwirkung daran, dass sich eine Probe der geschmolzenen Masse in concentrirter Schwefelsäure ohne Rückstand löst. Das Reactionsproduct ist nunmehr eine schwarze dickflüssige Masse geworden, welche an den Wänden kleine Krystalle absetzt. In diesem Stadium muss man den Process unterbrechen; weiteres Erhitzen würde nur die schon an und für sich sehr mässige Ausbeute an Oxalylverbindung noch weiter herabstimmen.

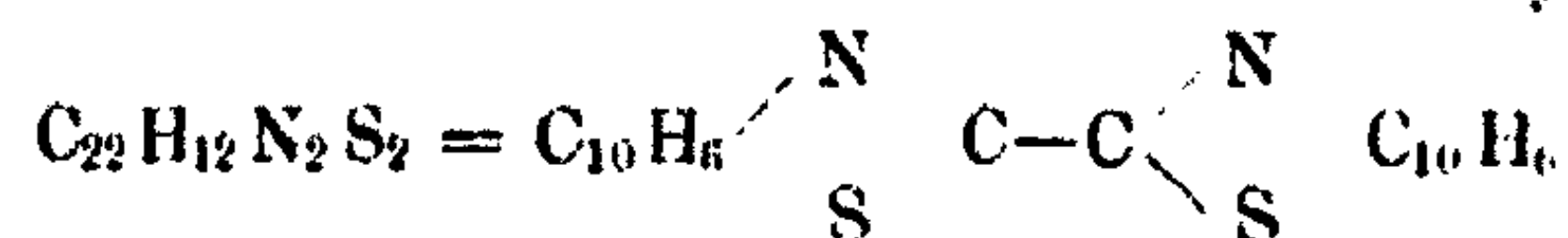
Die wässrige Flüssigkeit in der Vorlage enthält ausser Naphtylamin und Naphtylacetamid eine nennenswerthe Menge der Aethenylbase. Sie gleicht der Methenylbase und wird auch in ganz ähnlicher Weise gewonnen, obwohl sie mit Wasserdämpfen nicht ganz so leicht übergeht. Auch ist das Platinsalz etwas löslicher und kann

daher leicht in Nadeln krystallisirt erhalten werden. Die Platinbestimmung liess die Zusammensetzung



erkennen; diese Formel verlangt 24.35 pCt. Platin, gefunden wurden 24.09 pCt.

Der Rückstand in der Retorte besteht zum grossen Theile aus der Oxalylverbindung. Dieselbe wird mit siedendem Alkohol ausgezogen, welcher verschiedene Nebenproducte entfernt, und alsdann ähnlich wie dies für die Darstellung des Phenylkörpers beschrieben worden ist, im Luftstrom sublimirt. Diese Operation ist leider mit noch viel grösseren Verlusten verbunden als die entsprechende in der Phenylreihe. Aber alle Versuche, dieselbe durch Anwendung von Lösungsmitteln zu umgehen, sind leider fehlgeschlagen. Bei der Sublimation bläht sich das Rohproduct gewaltig auf; man darf daher nicht in zu kleinen Gefässen arbeiten. Selbst bei der grössten Vorsicht beträgt die Ausbeute schliesslich nicht mehr als etwa 10 pCt. des angewendeten Naphtylacetamids. Die reine Substanz besteht aus goldgelben Blättchen, deren Schmelzpunkt weit jenseits 300° liegt, bei welcher Temperatur sie zum grossen Theile verkohlen. Von 5 g der reinen Substanz wurden bei einer neuen Sublimation nur 1 g wiedergewonnen. Die durch Sublimation gereinigte Oxalylverbindung ist selbst in der Siedehitze in Alkohol kaum, aber doch noch so weit lösbar, dass sie demselben einen bitteren Geschmack ertheilt; ebenso wenig löst sie sich in Aether, Amylalkohol, Benzol und Toluol; in hochsiedendem Steinkohlentheeröl ist sie etwas löslicher und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch daraus aus. Siedendes Anilin nimmt sie reichlich auf, lässt sie aber beim Erkalten im amorphen Zustande ausfallen. Das beste Lösungsmittel des Körpers ist Nitrobenzol, welches ihn in der Wärme ziemlich leicht löst und beim Erkalten krystallinisch absetzt. Schwefelsäure löst ihn mit prächtiger rother Farbe, durch Wasserzusatz fällt er aber wieder in amorphen gelben Flocken aus. Dass hier wirklich die erwartete Oxalylverbindung



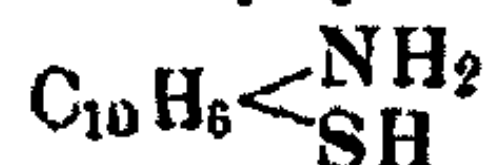
vorlag, erhellt aus folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
C ₂₂	264	71.74	71.14	—
H ₁₂	12	3.26	3.34	—
N ₂	28	7.61	—	—
S ₂	64	17.39	—	16.96
	368	100.00		

Einen weiteren Beweis liefert die Kalischmelze.

Amido- α -Naphthylmercaptan.

Die Verschmelzung erfolgt am besten, wenn man auf 1 Gewichtstheil des Oxalylkörpers 3 Gewichtstheile Kalihydrat in Anwendung bringt. Die Reaction geht nicht ganz so leicht von Statten wie in der Phenylreihe; man hat aber ein bequemes Mittel, ihre Beendigung zu erkennen. Wenn eine Probe der Schmelze, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, nicht mehr die schöne rothe Farbe zeigt, ist die Spaltung vollendet. Löst man die Schmelze, welche nunmehr Amido-naphthylmercaptan und Oxalsäure enthält, in Wasser auf, so beobachtet man, wie die im ersten Augenblick vollkommen klare Lösung von der Oberfläche aus schnell eine starke Trübung erfährt, offenbar von dem Uebergange des gelösten Mercaptans in Disulfid herrührend. Diese leichte Oxydirbarkeit des Mercaptans erschwert in hohem Grade seine Reindarstellung. Ich bin in der That nicht im Stande gewesen, diesen Körper in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Am besten gelingt es noch eine einigermaassen reine Substanz zu gewinnen, wenn man die Lösung der Schmelze mit Salzsäure ansäuert und alsdann mit Aether ausschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers bleibt das Mercaptan als ein schmieriges Oel zurück, welches aber schon erhebliche Mengen des Disulfids enthält. Dass hier nämlich im Wesentlichen das Amidonaphthylmercaptan



vorlag, ergab sich aus dem Verhalten dieses Oels gegen verschiedene Reagentien. Durch Digestion mit Benzoylchlorid lieferte es die Benzylverbindung vom Schmelzpunkt 100—101°. Durch Behandlung mit Ameisensäure entstand die Methenylbase; die vorstehend angeführte Platinbestimmung ist in der That mit einem Salze angestellt, welches aus so gewonnener Base bereitet worden war. Beim längeren Kochen endlich mit Essigsäureanhydrid wurde die Aethenylbase erhalten. Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, dass die Eigenschaften der Mercaptankörper der Naphthylreihe minder bestimmt ausgesprochen sind als die der Phenylgruppe. Das fällt zumal bei dem Naphthylmercaptan selber auf. Es löst sich nur noch schwierig in Salzsäure auf; in der von dem ungelöst gebliebenen Mercaptan abfiltrirten salzsauren Lösung bringt Eisenchlorid kaum mehr einen Niederschlag von Disulfid hervor.

Das Disulfid ist im reinen Zustande ein goldgelbes, in Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver, welches sich aber in concentrirter Schwefelsäure, schwieriger in Eisessig löst. Aus beiden Lösungen wird es durch Wasser in gelben Flocken gefällt. Alle Versuche, die Verbindung in Krystallen zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Auch das Disulfid hat keine basischen Eigenschaften mehr. In Salzsäure ist es vollkommen unlöslich.

Versuche mit β -Naphthylamin.

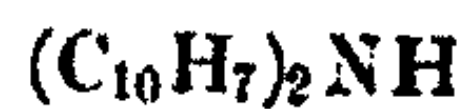
Bei der Beschreibung derselben darf ich mich kurz fassen, da sie eigentlich gar nichts anderes sind, als eine Wiederholung der mit der α -Verbindung angestellten.

Bezüglich des für die Darstellung der Benzenylverbindung verwendeten β -Naphthylbenzamid will ich nur bemerken, dass es am besten nach dem von Cosiner¹⁾ eingeschlagenen Verfahren, Behandlung desamins mit Benzoylchlorid, gewonnen wird. Man erhält auf diese Weise eine reichliche Ausbeute des Körpers in grossen weissen Nadeln, welche bei 157° schmelzen, während Cosiner den Schmelzpunkt bei 141—143° angiebt. Der höhere Schmelzpunkt war übrigens auch schon von Klopsch²⁾, der das Amid auf dieselbe Weise dargestellt hatte, beobachtet worden.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass der Versuch, das β -Naphthylbenzamid ähnlich wie die α -Verbindung, nämlich durch die Einwirkung von Benzoesäure auf β -Naphthylamin darzustellen, ein sehr unbefriedigendes Ergebniss geliefert hat. Es bilden sich dabei unter lebhafter Ammoniakentwicklung reichliche Mengen (40—50 pCt.) von Dinaphthylamin



welches sowohl durch den Schmelzpunkt (170°), als auch durch die blaue Fluorescenz der alkoholischen Lösung, wie endlich durch die Analyse identificirt wurde. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	89.22	89.34
Wasserstoff	6.25	6.37

Das Dinaphthylamin ist in der That in ganz ähnlicher Weise auch von Jacobson³⁾ bei der Einwirkung von Eisessig auf β -Naphthylamin als Nebenproduct erhalten worden.

Benzenylamido- β -Naphthylmercaptan.

Darstellung und Eigenschaften des Körpers gleichen denen der α -Verbindung. Der Schmelzpunkt der aus Salzsäure in verfilzten Nadeln krystallisirenden Substanz liegt indessen etwas höher, nämlich bei 107°, auch zeigt die alkoholische Lösung eine grünliche Fluorescenz, welche der α -Verbindung abgeht. Ferner scheinen ihre basischen Eigenschaften etwas bestimmter ausgesprochen, wenigstens krystalli-

¹⁾ Cosiner, diese Berichte XIV, 59.

²⁾ Klopsch, diese Berichte XVIII, 1585.

³⁾ Jacobson, diese Berichte XIV, 1301.

sirt die Verbindung beim Erkalten der salzsauren Lösung nicht vollständig aus; aus der Lösung fallen auf Wasserzusatz noch erhebliche Mengen aus.

Dass sich beim Schmelzen des β -Naphthylbenzamid mit Schwefel wirklich die Benzenylverbindung gebildet hat, wurde durch die Analyse eines gut charakterisirten schwerlöslichen Platinsalzes festgestellt, welches man auf Zusatz von Platinchlorid zu der mit Salzsäure vermischten alkoholischen Lösung erhält. Der Zusammensetzung



entsprechen folgende Werthe:

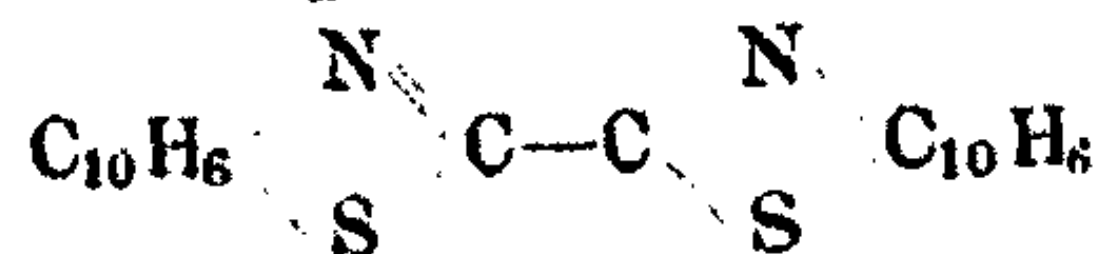
	Theorie.		Versuch.	
C_{34}	408	43.79	43.44	—
H_{24}	24	2.59	2.09	—
N_2	28	3.00	—	—
S_3	64	6.86	—	—
Pt	194.6	20.89	—	20.48
Cl_6	213	22.87	—	—
	931.6	100.00		

Die Benzenylverbindung bildet auch ein in Nadeln krystallisirendes Goldsalz.

Oxalylamido- β -Naphthylmercaptan.

Das β -Naphthylacetamid ist schon früher von Cosiner¹⁾ durch Behandlung der Base mit Eisessig dargestellt worden. Für die hier zu erwähnenden Versuche wurde die Verbindung durch Digestion von β -Naphthylamin mit Essigsäureanhydrid gewonnen, ein bequemes, aber nicht gerade ökonomisches Verfahren. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde bei 132°, der schon früher ermittelten Temperatur, beobachtet.

Die Einwirkung des Schwefels auf das β -Naphthylacetamid erfolgt unter denselben Bedingungen, wie die auf die α -Verbindung, ebenso die Reindarstellung des Oxalylkörpers aus dem Rohproducte der Schmelze. Der durch Sublimation im Luftstrom gereinigte Körper stellt gelbe Krystallblättchen dar, welche in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind, sich aber aus Nitrobenzol umkrystallisiren lassen. Dass hier wirklich die Verbindung



vorlag, wurde durch eine Schwefelbestimmung festgestellt. Der angeführten Formel entsprechen 17.39 pCt. Schwefel, gefunden wurden 17.32 pCt.

¹⁾ Cosiner, diese Berichte XIV, 59.

Durch Schmelzen mit Alkali entsteht Oxalsäure und Amido- β -Naphthylmercaptan. Bei raschem Uebersättigen der Lösung der Schmelze mit concentrirter Salzsäure scheidet sich an der Oberfläche ein schwarzes Harz ab, welches das Mercaptan und bereits gebildetes Disulfid enthält. Durch Aether lässt sich das Mercaptan ausziehen; nach dem Verdunsten desselben bleibt ein gelbes Oel zurück, welches sich schnell zu Disulfid oxydirt. Letzteres gleicht in allen Eigenschaften dem der α -Reihe. Mercaptan und Disulfid sind nicht weiter untersucht worden.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen ist mir Hr. Stud. Fritz Förster in sehr dankenswerther Weise behülflich gewesen.

385. Fr. Kehrman: Ueber Phosphorwolframsäuren.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Im Jahre 1863 entdeckte Hr. Marignac¹⁾ die Eigenschaft gewisser löslichen Alkalisalze der Wolframsäure, besonders der sog. Parawolframate Laurent's, frisch gefälltes Kieselsäurehydrat aufzulösen, und dabei in die Salze eigenthümlicher hochmolecularer Verbindungen stark saurer Natur überzugehen, in die von ihm ausführlich untersuchten Kieselwolframate. Etwas später fand Scheibler²⁾, dass auch die Orthophosphorsäure ähnliche Verbindungen zu liefern im Stande sei, und es gelang ihm in Verfolg dieser Entdeckung eine Reihe von krystallisirten Salzen darzustellen, unter diesen auch eine der gewöhnlichen Phosphormolybdänsäure analoge Phosphorwolframsäure, welche aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung in farblosen Würfeln krystallisirt.

Nachdem einige andere weniger ausführliche Arbeiten über den gleichen Gegenstand erschienen waren, die im Ganzen wenig Neues brachten, nahm im Jahre 1877 W. Gibbs, Marignac's³⁾ und Scheibler's Versuche wieder auf und gelangte durch umfassende bis in die neueste Zeit fortgeführte Untersuchungen zu interessanten Resultaten, indem er zeigte, dass ausser Kieselsäure und Orthophosphorsäure noch eine ganze Reihe anderer anorganischer Säuren der Silicium- und Stickstoffgruppe, ferner Vanadinsäure, Platindioxyd mit Wolframsäure und Molybdänsäure derartige von ihm sogenannte complexe anorganische Säuren zu bilden vermögen. Klein⁴⁾ entdeckte und untersuchte die

¹⁾ Compt. rend. 55. 888. — Ann. Chem. Pharm. 125. 362.

²⁾ Diese Berichte V. 801.

³⁾ Americ. Chem. Journ. 3, 14: 3, 402; 2, 217; 2, 281 und weitere Publicationen im gleichen Journal.

⁴⁾ Compt. rend. 91, 415, 474, 495; 93, 492 und Bull. soc. chim. II. 33, 406; 34, 28; 36, 547; 37, 202 u. s. w.

Borwolframate und Lecarme¹⁾ die Verbindungen der Wolframsäure mit der Titansäure.

Was nun insbesondere die Verbindungen der Orthophosphorsäure mit der Wolframsäure betrifft, so setzen dieselben, wie Gibbs ausführt, und ich in vollem Maasse bestätigen kann, der experimentellen Forschung bedeutende Schwierigkeiten entgegen, bedingt einerseits durch ihre zum Theil grosse Unbeständigkeit und die Leichtigkeit sich zu zersetzen und in einander überzugehen, andererseits durch ihre complicirte Zusammensetzung, so dass es schwer fällt die erlangten analytischen Resultate zur Aufstellung und Begründung vorerst nur empirischer Molecularformeln zu verwerthen. Es findet dieses seine Bestätigung in der Thatsache, dass verschiedene Forscher, die sich weniger eingehend mit diesen Verbindungen beschäftigt haben, verschiedene und theilweise nicht mit einander in Einklang zu bringende Resultate erhalten haben.

Da andererseits gerade diese Körperklasse sich durch eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit in Zusammensetzung und Eigenschaften auszuzeichnen scheint, hielt ich bereits vor einigen Jahren den Versuch nicht für unwesentlich, durch eingehende Untersuchung derselben womöglich etwas mehr Klarheit in die Beziehungen dieser Körper zu einander zu bringen. Der Umstand, dass ich erst jetzt mit der Publication der erlangten Resultate beginne, hat seinen Grund besonders in den oben auseinandergesetzten Schwierigkeiten, die der Untersuchung entgegenstehen.

Zunächst möchte ich einige Verbindungen beschreiben, über welche sich bisher keine Angaben in der Literatur finden, die also bisher nicht beobachtet zu sein scheinen.

Versetzt man eine kalte concentrirte wässrige Lösung von einer Molekel Dinatriumwolframat mit wenigstens 4 Molekeln wässriger Phosphorsäure, so erhält man eine klare farblose Flüssigkeit. Wird dieselbe zum Kochen erhitzt, so färbt sie sich bald gelb, welche Farbe bei Gegenwart von Spuren reducirend wirkenden Staubes ins Grünliche spielt. Dampft man nun nach etwa 2stündigem Kochen ein, bis eine Krystallhaut erscheint, so scheidet sich aus der erkalteten Lösung ein grünlichgelb gefärbtes Natriumsalz in blättrigen Krystallen ab. Dieses ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge der Natriumsalze von mindestens 3 verschiedenen Phosphorwolframsäuren, von denen die im Folgenden mit A und B bezeichneten in beträchtlicher Menge, das mit C bezeichnete in sehr kleiner Menge sich gebildet haben. Dieselben können vermittelst ihrer Kaliumsalze auf die Art leicht und sicher getrennt werden, dass man die Lösung der Natriumsalze mit gepulvertem Chlorkalium sättigt und dieses Verfahren mit dem quantitativ ausfallenden Gemenge der Kaliumsalze mehrmals wieder-

¹⁾ Lecarme, Bull. soc. chim. II, 36, 17.

holt, um dasselbe von dem anhängenden Phosphat vollständig zu trennen. Die abgepresste Salzmasse, in der gerade hinreichenden Menge kochenden Wassers gelöst und mit noch ebensoviel heissen Wassers vermischt, scheidet beim Erkalten zunächst das Salz C in kleinen gelblich weissen Nadelchen aus. Die davon getrennte Mutterlauge säuert man mit etwas Salpetersäure deutlich an, fügt ein paar Tropfen Brom hinzu, wodurch die grüne Farbe in rein gelb überschlägt, fällt neuerdings mit Chlorkalium und krystallisirt aus der hinreichenden Menge kochenden Wassers um.

Beim Erkalten scheiden sich zunächst kurz prismatische, wahrscheinlich asymmetrische rein citronengelbe Krystalle des Salzes A aus, hierauf eine eigenthümliche Doppelverbindung desselben mit B in grossen heller gefärbten Prismen von hexagonalem Habitus, anscheinend Combination aus Grundpyramide mit Grundprisma. Ueberlässt man nun die Lösung sich selbst, so verschwinden Letztere allmählich wieder, indem die Krystalle von A wachsen, B bleibt bis zuletzt in Lösung und krystallisirt schliesslich aus der von A abgegossenen Mutterlauge in grossen kaum gelb gefärbten Krystallen vom Aussehen monokliner Octaëder.

Zu wesentlich gleichem Resultat mit etwas besserer Ausbeute an A und geringer an B gelangt man bei der Anwendung stark überschüssiger Phosphorsäure; dagegen kann B allein entstehen, wenn man weniger als 4 Moleküle Phosphorsäure einwirken lässt.

Man kann nun leicht A aus B darstellen, wenn man seine kochende Lösung vorsichtig bis zum beginnenden Verschwinden der gelben Farbe mit Kaliumcarbonat versetzt, nun mit Salpetersäure stark ansäuert, und das Filtrat mit Chlorkalium fällt. Der Niederschlag besteht nur aus A. Worauf diese Umwandlung beruht, soll gelegentlich der näheren Untersuchung von B und C mitgetheilt werden, während im Folgenden die Resultate der Untersuchung der dem Salze A zu Grunde liegenden Säure kurz angegeben werden sollen.

α -Phosphorluteowolframsäure, $H_3PW_8O_{29} + aqu.$

Diese Säure konnte bisher nur aus ihrem neutralen fast unlöslichen Silbersalze in wässriger Lösung erhalten werden. Zersetzt man das weiter unten beschriebene neutrale Silbersalz $Ag_3PW_8O_{29}$ in der Kälte mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure, so scheidet sich Chlorsilber ab und man erhält eine farblose stark sauer reagirende Lösung der Säure. Schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Eindampfen in der Wärme scheidet sie 1 Molekül Wasser ab, ihre Lösung färbt sich gelb und erstarrt nach hinreichender Concentration zu einer ebenfalls gelben Krystallmasse einer Anhydrosäure, die im Gegensatz zu ihrer Stammsubstanz nur mehr dreibasisch ist. Diese Umwandlung geht quantitativ vor sich, indem weder Phosphorsäure noch Wolframsäure abgespalten werden.

Eine relative Bestimmung der Phosphorsäure und Wolframsäure in der aus dem Silbersalz erhaltenen farblosen Lösung der fünfbasischen Säure ergab:

	Gefunden	
	I.	II.
WO ₃	1.1770	1.3310 g
P ₂ O ₅	0.0451	0.0500 »

Aus I berechnet sich H₃PO₄:WO₃ = 1:7.985; aus II berechnet sich 1:8.145. Mittel = 1:8.075 also gleich 1:8.

α-Anhydrophosphorluteowolframsäure, H₃PW₈O₂₈ + 16H₂O.

Diese Säure ist die dem gelben Kaliumsalze zu Grunde liegende Säure und kann aus diesem mittelst Kieselflussäure, aus ihrem Silbersalz mit Chlorwasserstoffsäure, aus der hydratischen Säure durch Eindampfen, und endlich aus ihrem Ammoniumsalze durch Einkochen mit Königswasser leicht erhalten werden. Sie krystallisirt aus ihrer concentrirten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in prachtvollen grossen, an trockner Luft beständigen hellcitronengelben sechsseitigen anscheinend hexagonalen oder orthorhombischen Tafeln. Dieselben schmelzen bereits bei Handwärme in ihrem Krystallwasser und lösen sich in weniger als 1/8 ihres Gewichtes Wasser auf.

Durch Sättigen ihrer Lösung mit den Carbonaten oder Hydroxyden der Erdalkalimetalle und Schwermetalle entstehen ihre mit Ausnahme des Quecksilberoxydulsalzes sämmtlich leicht löslichen, und bei Farblosigkeit der Basis gelb gefärbten dreibasischen Salze von der Formel M₃PW₈O₂₈. Denselben wird im Allgemeinen durch starke Mineralsäuren keine Basis entzogen; so krystallisiren z. B. das Kalium- und Silbersalz unverändert aus starker Salpetersäure. Die Säure, wie ihre Salze zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus. Die lufttrockenen Krystalle der Säure ergaben:

Berechnet für die Formel: H₃PW₈O₂₈ + 16H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
WO ₃	82.78	83.10 pCt.	Mittel von 2 Bestimmungen.
PO ₃	3.17	3.30 »	
H ₂ O	14.05	13.94 »	
	100.00	100.34 pCt.	

Das Kaliumsalz K₃PW₈O₂₈ + 20 oder 21 H₂O krystallisirt in grossen prachtvoll ausgebildeten, wahrscheinlich triklinen, kurzprismatischen Formen, ebenso das damit isomorphe Ammoniumsalz. In beiden Verbindungen wurde das Verhältniss der Phosphorsäure zur Wolframsäure bestimmt.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
WO ₃	1.6205	1.328	2.209 g
Mg ₂ P ₂ O ₇	0.0970	0.080	0.1340 »

No. I und II sind von Kaliumsalz, No. III ist vom Ammoniumsalz; hieraus berechnet sich

$$\text{WO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 15.93 : 1 \text{ aus I. } \left\{ \begin{array}{l} \text{Im Mittel:} \\ 15.88 : 1 \text{ } \rightarrow \text{II. } \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1}{7.93} = \frac{1}{8} \\ \text{WO}_3 = \frac{1}{7.93} = \frac{1}{8} \end{array} \right. \\ 15.77 : 1 \text{ } \rightarrow \text{III.} \end{array} \right.$$

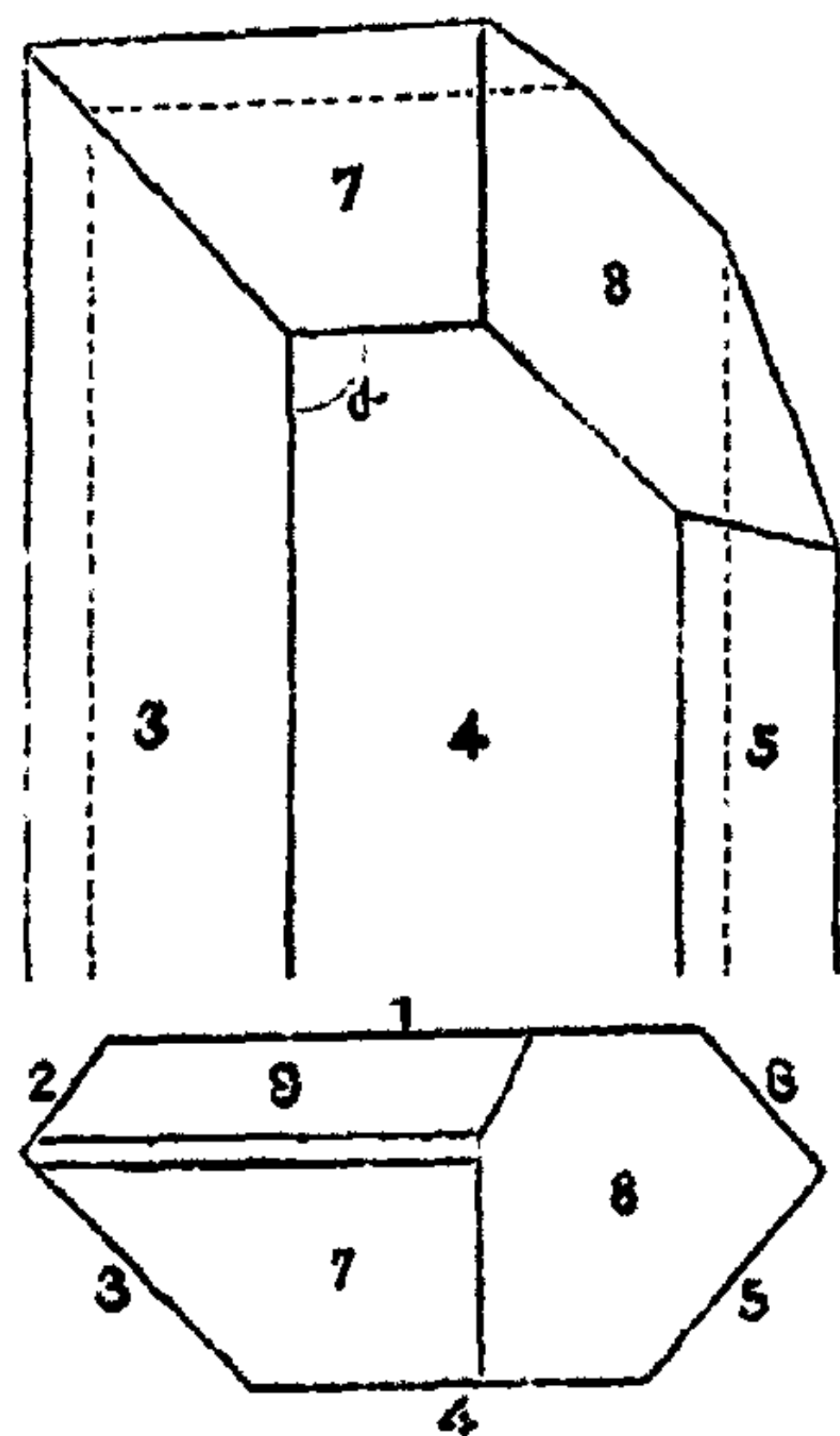
also wiederum genau dasselbe Verhältniss, wie in der hydratischen Säure. Das Baryumsalz, $\text{Ba}_3(\text{PW}_8\text{O}_{28})_2 + x \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in ziemlich schwerlöslichen zu Gruppen vereinigten oder kugelige Aggregate bildenden Täfelchen, welche luftbeständig sind, während das Kalium- und Ammoniumsalz leicht verwittert.

Das Baryum-Ammoniumsalz, $\text{BaNH}_4 \cdot \text{PW}_8\text{O}_{28} + x \cdot \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes auf Zusatz von Chlorbaryum in ähnlichen Formen.

Das Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_8\text{O}_{28} + 20\text{H}_2\text{O}$ kann leicht aus dem Kalium- oder Natriumsalz durch wiederholtes Fällen mit Salmiak erhalten werden. Es bildet gut ausgebildete messbare, wahrscheinlich asymmetrische Prismen, welche gewöhnlich die beigezeichnete Form zeigen. Behufs besserer Charakterisirung und zur Erleichterung event. Vergleichen wurde eine Messung der Kantenwinkel vorgenommen, welche jedoch keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen soll. Von der Bestimmung des Axenverhältnisses wurde abgesehen.

Es wurden folgende Winkel gemessen:

Ammonsalz der Anhydrophosphorluteowolframsäure.



$$2 : 3 = 5 : 6 = 107^\circ 10'$$

$$1 : 2 = 4 : 5 = 122^\circ 50'$$

$$1 : 6 = 4 : 3 = 130^\circ 0'$$

$$1 : 9 = \text{circa } 121^\circ 0'$$

$$9 : 7 = \text{ } \rightarrow 121^\circ 20'$$

$$7 : 4 = \text{ } \rightarrow 117^\circ 40'$$

$$7 : 8 = 121^\circ 20'$$

$$4 : 8 = 102^\circ 0'$$

$$8 : 1 = 78^\circ 0'$$

Flächenwinkel: $\alpha = \text{circa } 96^\circ$

Das Silbersalz bildet kleine anscheinend mit dem Kaliumsalze isomorphe Prismen von citronengelber Farbe von der Formel: $\text{Ag}_3\text{PW}_8\text{O}_{29} + 20\text{H}_2\text{O}$. In demselben wurde das Silberoxyd relativ zur Wolframsäure bestimmt und dadurch die Basicität der Säure festgestellt.

	Gefunden	
	I.	II.
WO_3	0.9740	1.4055 g
AgCl	0.2230	0.3240 »

Aus I berechnet sich 3 Ag : 8.11 WO_3 ; aus II 3 Ag : 8.054 WO_3 .
Mittel = 3 Ag : 8.082 abgerundet 3 : 8.00.

Salze der Hydrosäure.

Löst man das gelbe Kaliumsalz in kochendem Wasser auf und versetzt die gelbe Lösung tropfenweise mit einer ziemlich verdünnten Lösung von Monokaliumcarbonat, so verschwindet die gelbe Farbe allmählich und die Lösung wird farblos. Da durch das Hinzufügen eines Ueberschusses von Carbonat eine Spaltung des Moleküls eintritt, so unterbricht man dasselbe vor vollkommener Entfärbung. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich dann eine reichliche Menge rein weisser kleiner Krystalle ab, welche in kaltem Wasser sehr schwerlöslich sind, und sich aus kochendem leicht umkrystallisiren lassen.

Sie stellen das vollkommen gesättigte Kaliumsalz des Moleküls der Hydrosäure dar, welche sich von der gelben Anhydrosäure durch das Plus von 1 Molekel Hydratwasser unterscheidet, was durch die Analyse ihres neutralen Silbersalzes bewiesen wird.

Das Silbersalz, $\text{Ag}_5\text{PW}_8\text{O}_{29} + x\text{H}_2\text{O}$ fällt als feinpulveriger, gelblichweisser Niederschlag, durch Zufügen einer Lösung des Kaliumsalzes zu überschüssigem Silbernitrat. Die relative Bestimmung des Silbers zur Wolframsäure ergab:

	Gefunden	
	I.	II.
WO_3	1.1770	1.3310 g
AgCl	0.4640	0.5185 »

Aus I berechnet sich 5 Ag : 7.84 WO_3 ; aus II 5 Ag : 7.94 WO_3 .
Mittel = 7.89 : 5 oder abgerundet 8 : 5.

Das neutrale Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_5\text{P} \cdot \text{W}_8\text{O}_{29} + x\text{H}_2\text{O}$, bildet schwerlösliche, glänzende, farblose Täfelchen. Das neutrale Bleisalz ist ein unlöslicher, gelblichweisser Niederschlag, welcher mit überschüssigem Kaliumsulfat gekocht nur einen Theil des Bleies als Sulfat abscheidet; aus der filtrirten Lösung krystallisirt ein schwerlösliches Kaliumbleisalz, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt wurde, in hübschen Tafeln aus. Sehr interessant ist das Verhalten der neutralen Alkalisalze gegen kalte verdünnte Säuren. So löst sich das neutrale

Kaliumsalz in kalter verdünnter Salzsäure fast farblos auf und aus dieser Lösung fällt Chlorkalium ein Krystallpulver eines sauren Salzes der hydratischen Säure, welches sich bei dem Versuche es umzukrystallisiren, zersetzt in gleiche Moleküle des neutralen Salzes der hydratischen und des gelben Salzes der Anhydrosäure. Erstere wird durch Silbernitrat ausgefällt, Letztere nicht. Diese Zersetzung, welche in gleicher Weise bei allen neutralen Salzen der Hydrosäure beobachtet werden kann, zeigt, dass die Tendenz der beiden letzten Hydroxyle, sich zu anhydrisiren, ausserordentlich gross ist, sowie auch, dass dieselben ein von den übrigen dreien durchaus verschiedenes Verhalten zeigen, welches in der in der folgenden Abhandlung aufgestellten Structurformel seinen Ausdruck findet.

Basel. Universitätslaboratorium.

386. Fr. Kehrman: Ueber die Structur einiger complexen anorganischen Säuren und über eine analytische Methode zur Trennung der Phosphorsäure von der Wolframsäure.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 28. Mai.)

Es ist möglich, durch die Annahme ganz bestimmter Structurformeln, welche im Folgenden entwickelt werden sollen, sowohl dem Verhalten der in der vorigen Mittheilung beschriebenen Körper, sowie einiger bereits bekannten Verbindungen dieser Klasse schematischen Ausdruck zu geben.

Geht man von der a priori wahrscheinlichen Voraussetzung aus, dass die Phosphorwolframsäuren und Phosphormolybdänsäuren sich von der Orthophosphorsäure in der Art ableiten, dass die drei Hydroxylwasserstoffatome der Letztern durch den einwerthigen Rest $—\text{WO}_2 \cdot \text{OH}$ oder auch durch die Reste von Polywolframsäuren z. B. der Diwolframsäure $—\text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ oder auch Metawolframsäure $—\text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot \text{OH}$ u. s. w. vertreten werden, so gelangt man zu Formeln, welche in vielen Fällen den That-sachen sehr gut genügen. So würde z. B. die gewöhnliche, gelbe, regulär krystallisirende Phosphormolybdänsäure als Derivat einerseits der Orthophosphorsäure, andererseits einer hypothetischen Tetramolybdänsäure erscheinen, also die Structurformel

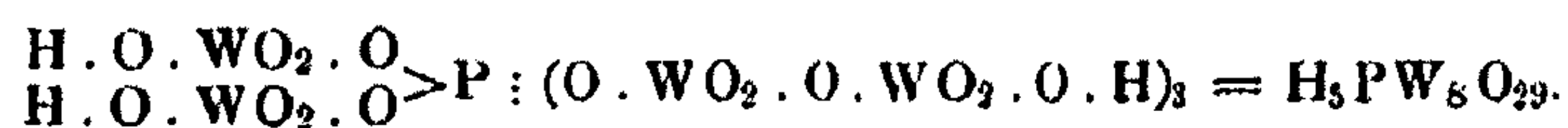
$\text{O} : \text{P} : (\text{O} \cdot \text{MO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{H})_3 = \text{H}_3\text{P} \cdot \text{M}_{12}\text{O}_{43}$
erhalten. Dies ist in der That die Formel, welche nach den bisherigen

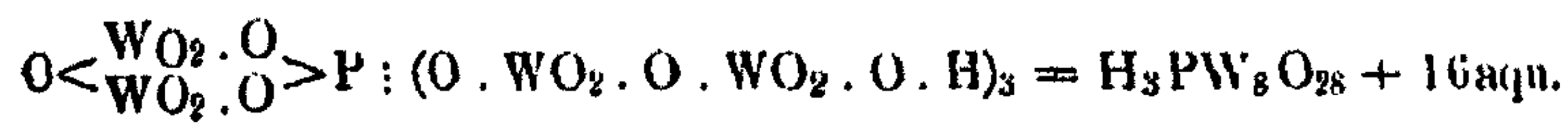
Untersuchungen die grösste Wahrscheinlichkeit verdient. Sobald dieselbe Säure mit mehr Basis in Berührung kommt, als zur Sättigung der drei Hydroxyle nöthig ist, tritt bekanntlich eine Spaltung des Moleküls in Molybdat und eine an Phosphorsäure reichere Verbindung ein, wie dies im Hinblick auf obige Structurformel leicht erklärlich ist. Eine ganz analoge Structurformel würde die von Scheibler zuerst dargestellte reguläre Phosphorwolframsäure erhalten, die sich demnach von der hinlänglich bekannten Metawolframsäure ableiten würde, was durch die grosse Aehnlichkeit mit derselben bestätigt zu werden scheint. Ferner ist es mir, wie in einer spätern Mittheilung gezeigt werden wird, gelungen, die einfachste Phosphorwolframsäure, welcher den bisherigen Analysen zufolge die Formel $H_3PO_4 + 3WO_3 = O:P : (O.WO_2.O.H)_3$ zukommt, darzustellen, was ebenfalls zu Gunsten obiger Auffassung geltend gemacht werden kann.

Es scheint nun unter gewissen Bedingungen möglich, auch das letzte anhydrische Sauerstoffatom in der Orthophosphorsäure durch Wolframsäurereste zu ersetzen. Unter Zuhilfenahme dieser Voraussetzung gelangt man zu Structurformeln für die in vorstehender Abhandlung beschriebenen Körper, welche den beobachteten Thatsachen gerecht zu werden vermögen. Die fünfbasische farblose Hydrosäure, $H_5P.W_8O_{29}$, würde sich alsdann in der Art ableiten, dass die 3 Hydroxyle der Phosphorsäure durch Diwolframsäurereste und das anhydrische Sauerstoffatom durch zwei Monowolframsäurereste ersetzt sind, wie es weiter unten in Formel I dargestellt ist.

Die in den beiden Monowolframsäureresten befindlichen Hydroxyle erscheinen nun zur Anhydridbildung besonders befähigt, einerseits durch die benachbarte Stellung, andererseits, weil sich die Eigenschaft des anhydrischen Sauerstoffs, in der Phosphorsäure nicht, oder sicher nicht leicht, durch Hydroxyle ersetzt werden zu können, auf die an denselben gebundenen Wolframsäurereste übertragen kann. Auch die Farblosigkeit der Hydrosäure und die Gelbfärbung der Anhydrosäure befände sich hiermit in Uebereinstimmung, da bekanntlich Wolframsäureanhydrid gelb gefärbt ist. Formel II würde alsdann diejenige der Anhydrosäure sein. Die gelben Salze der Anhydrosäure würden sich alsdann durch Ersatz der drei Diwolframsäurehydroxyle ableiten, ohne dass der die gelbe Farbe bedingende anhydrische Ring gelöst wird, die farblosen Salze der Hydrosäure durch Sprengung des letztern und Einführen von noch zwei Hydroxylgruppen. Wird nun in diesen das Metall durch Wasserstoff ersetzt, so kann wieder Rückbildung des Ringes durch Anhydridbildung stattfinden.

I. α -Hydrophosphorlateowolframsäure,



II. *a*-Anhydrophosphorluteowolframsäure,

Auf diese Formeln passt sehr gut die Thatsache, dass die Ueberführung von II in I nur durch Einwirkung starker Basen respective ihrer Carbonate gelingt, sowie dass durch die Gegenwart eines Ueberschusses der Letztern Spaltung des Moleküls eintritt, deren Verlauf noch nicht genau festgestellt werden konnte, obwohl es scheint, dass die Monowolframsäurereste zunächst abgespalten werden. Aehnliche Verhältnisse werden sich aller Wahrscheinlichkeit nach an den bereits bekannten gelb gefärbten Arsen und Borwolframsäuren feststellen lassen, worauf ich an dieser Stelle aufmerksam zu machen nicht veräumen will. Ferner möchte ich mir bei dieser Gelegenheit zu bemerken erlauben, dass die wie es scheint noch heute von vielen Chemikern getheilte Ansicht von der Existenz einer Phosphorwolframsäure nicht den Thatsachen entspricht, da durch die Untersuchungen von Scheibler und Gibbs das Dasein mehrerer solcher Körper bewiesen wird¹⁾. So entstehen bei der l. c. gegebenen Vorschrift zur Darstellung der Phosphorwolframsäure neben dem sehr sauren Natriumsalz der Scheibler'schen Säure von der Formel $\text{NaH}_2\text{P} \cdot \text{W}_{12}\text{O}_{40} + \text{aqn.}$, welches in grossen Octaëdern anschiesst, stets gewisse Mengen andrer Säuren.

Zum Schlusse möchte ich noch einige Angaben über eine neue gewichtsanalytische Methode zur Trennung und Bestimmung von Phosphorsäure und Wolframsäure machen, die sich durch ihre Einfachheit, sowie durch Erzielen ganz befriedigender Resultate empfiehlt. Alle Orthophosphorwolframsäuren werden durch etwa 1/2ständiges Kochen mit der hinreichenden Menge Aetznatron zerlegt in zweibasiches Wolframat und dreibasiches Phosphat. Versetzt man diese Lösung nach vollständigem Erkalten mit soviel Chlorammonium, als nöthig, um alles Alkali an Chlor zu bilden, so lässt sich aus derselben die Phosphorsäure vollkommen frei von Wolframsäure mit Magnesiainmischung ausfällen. Die Ausführung gestaltet sich zweckmässig folgendermaassen: 1 1/2 bis 2 g der Verbindung (freie Säure oder ein Alkalisalz derselben) werden mit der doppelten der berechneten Menge Aetznatron und einer zur Lösung hinreichenden Menge Wasser in einer zu bedeckenden Porzellan- oder Silberschaale 1/2 Stunde lang gekocht. Die klare Lösung wird nach dem Erkalten mit doppelt so viel Chlorammonium, als zur Bindung des vorhandenen Alkalis an Chlor nöthig ist, versetzt, in ein Becherglas gebracht, mit 1/4 ihres Volumens Ammon-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1452.

flüssigkeit versetzt und mit Magnesiainixtur gefüllt. Nach 12stündigem Stehen wird abfiltrirt und mit verdünnter Ammonflüssigkeit, der man etwas salpetersaures Ammon zugesetzt hat, ausgewaschen. Zur Reinigung von etwa beigemengter Thonerde und Eisenoxydspuren kann der Niederschlag durch Vermittlung der Sonnenschein'schen Verbindung gereinigt werden. Das die Wolframsäure enthaltende ammoniakalische Filtrat und Waschwasser wird zum Verjagen des freien Ammoniaks auf dem Wasserbade eingedampft und durch wenigstens viermal wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Salzsäure die Wolframsäure abgeschieden, durch Decantation mit Wasser, das mit etwas Salpetersäure angesäuert und mit wenig Ammoniumnitrat versetzt ist, vollkommen ausgewaschen, bei dunkler Rothgluth bis zu constantem Gewicht geglüht und gewogen.

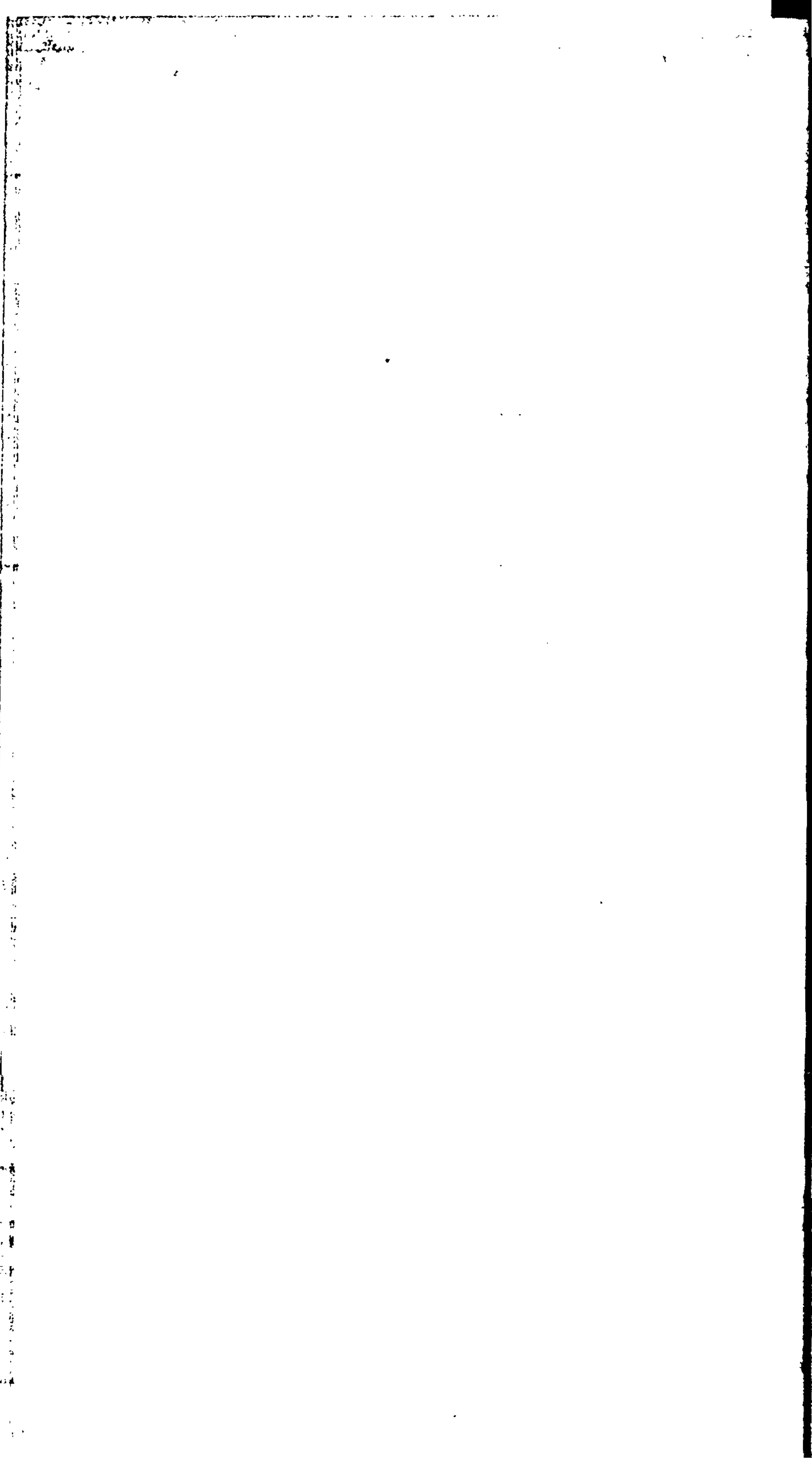
Soweit ich bis jetzt beurtheilen kann, scheint mir dies die zur Erlangung hinreichend genauer Resultate beste Methode zu sein. In Betreff der Beleganalysen weise ich auf vorstehende Abhandlung hin.

Basel. Universitätslaboratorium.

Berichtigungen:

- Jahrg. XX, No. 6, S. 1043, Z. 1 v. o. lies: »Verseifung« statt »Oxydation«.
- » » » » » 1050, » 7 v. u. lies: » $C_{50}H_{82}O_9$ « statt » $C_{50}H_{82}O_3$ «.
- » » » » » 1052, » 7 v. o. lies: »125°« statt »175°«.
- » » » » » 1052, » 19 v. o. lies: »125°« statt »175°«.
- » » » » » 1053, » 6 v. u. lies: » $\frac{1}{2} P\overline{\omega}$ « statt » $2 P\overline{\omega}$ «.
- » » » » » 1054, » 2 v. o. lies: »(101) (10 $\bar{1}$)« statt »(101) (101)«.
- » » » » » 1054, » 4 v. o. lies: »(111) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)« statt »(111) (111)«.
- » » » » » 1054, » 5 v. o. lies: »(111) ($\bar{1}$ 01)« statt »(111) (101)«.
- » » » » » 1055, » 15 v. u. lies: » $\frac{7}{4} P$ « statt » $\frac{1}{4} P$ «.
- » » » » » 8, » 1473, » 5 v. o. lies: »93.09 pCt.« statt »63.09 pCt.«.
- » » » » » 1473 in der Tabelle Absatz 4 derselben lies:
 »kalte und verdünnte Salpetersäure spec. Gewicht 1.2«
 statt »1.4«.
- » » » » » 1476, Z. 23 v. o. lies: »Sauerstoff« statt »Salmiak«.
- » » » » » 1479, » 3 v. o. lies: »auf« statt »auch«.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Juni 1887, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
 im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
 Georgenstrasse 35.



Sitzung vom 13. Juni 1887.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann verliest darauf das weiter unten abgedruckte Protokoll der Vorstands-Sitzung vom 12. Juni 1887.

Der Vorsitzende begrüsst das auswärtige Mitglied Hrn. Fabrikbesitzer J. Hauff aus Feuerbach.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Oechsner, Dr. W. de Coninck, Montpellier;
Buell, Harry Chapin, }
Emery, Sheldon, } Cincinnati, Ohio, U. S. A.;
Hancourt, William, }
Loewenstein, Harry, }
Smith, Irwin Joseph, }
Müller, Eduard, } Basel;
Diesterweg, Julius, }
Gordon, H., } London;
Ulody, G. T., }
Williamson, S., }
Mendelsohn, J., } München;
Moritz, Dr. F. }
Macfadyen, Dr. Allan, }
Traube, Wilhelm, Berlin;
Scheithauer, Dr. Waldemar, Karlsruhe i. B.;
Klemperer, Dr. med. G., Berlin;
Stépanoff, K., Moskau;
Geller, W., stud. chem., Tübingen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Oelert, Hermann, }
Französische Str. 11/12, } Berlin (durch F. Tiemann
Goedeckemeyer, C., } und J. Biedermann);
Georgen-Str. 35, }
Bordt, Fritz, Arcisstr. 1, München (durch E. Bamberger
und R. Meyer);
Levy, Max, }
Karpinski, Wincenty, } Univers.-Laborat. Zürich
Baar, Andrew, } (durch K. Gonsiorowski
Fehrmann, Dr. Waldemar, } und A. T. Mason);

Piggot, Prof. C., Univers. of the South, Sewanee, Tenn.
U. S. A. (durch J. Remsen und E. Renouf);
Rischbieth, Dr. P., Assist. a. agric.-chem. Labor. Göttingen
(durch B. Tollens und Th. Pfeiffer);
Ehrhardt, Ernest Francis, Arcisstr. 1, München (durch
L. Claisen und R. Meyer);
Foesling, Sven Emil, cand. phil., Upsala. (durch A. G.
Ekstrand und P. T. Cleve);
Squire, Dr. W. S., Clarendon House, St. John's Wood
Park, London (durch J. F. Holtz und Ferd. Tiemann);
Günther, Ernst, }
König, Arnold, } Leipzig, Liebigstr. 18 (durch E. Beck-
Müller, Rudolf, } mann und V. Wachter);
Purfürst, Carl, }
Grüneberg, Emil, }
Szenic, Wladislaw, } physik.-chem. Inst. der Univers.
Hoffmann, Julius, } Leipzig (durch R. Behrendt
Kallir, Jacob, } und J. Wagner);
Roosen, Oskar, }
Schulze, Dr. Richard, }

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

563. Julius, Paul. Die künstlichen organischen Farbstoffe. Berlin 1887.
564. Loenitsch, S. M. Chemische Technologie. I. Ueber Wasser und
Brennstoffe. Belgrad 1887.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 12. Juni 1887.

Anwesend die Herren: C. A. Martius, M. Dennstedt, S. Gabriel,
A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler,
E. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus und W. Will.

1. Auf Antrag der Publications-Commission wird beschlossen,
das Generalregister über die zweite Decade der »Berichte« aus den
einzelnen Jahresregistern unter möglichster Ausmerzung von Fehlern
derselben zusammenstellen zu lassen, diese Arbeit der Redaction zu
übertragen und dafür ein Honorar von 3000 Mark zu bewilligen.

2. Es wird beschlossen, eine beim Vorstand eingelaufene Beschwerde des Hr. A. d. Claus in Freiburg über die Publications-Commission zunächst behufs Einholung der erforderlichen Replik bei den Mitgliedern der erwähnten Commission circuliren zu lassen, alsdann die Acten dieser Angelegenheit zur Prüfung dem Präsidenten der Gesellschaft, Hrn. A. W. Hofmann in Berlin, als Referenten und dem Mitgliede des Vorstandes, Hrn. R. Otto in Braunschweig, als Correferenten zuzustellen und über den von den beiden genannten Herren erstatteten Bericht in der nächsten Sitzung des Vorstandes Beschluss zu fassen.

3. Ein in Angelegenheiten des »Jahresberichtes über die Fortschritte der Chemie u. s. f.« einerseits und der in den »Berichten« abgedruckten Referate andererseits an den Vorstand gerichtetes Schreiben des Hrn. F. Fittica in Marburg wird zur Berichterstattung an die Publications-Commission gewiesen. Die letztere wird gleichzeitig beauftragt, über die in dem Schreiben des Hrn. F. Fittica gemachten Vorschläge eine Meinungsäußerung der Fachgenossen im weitesten Kreise zu veranlassen und diese bei den stattfindenden Berathungen zu berücksichtigen.

4. Der Bibliothekar theilt mit, dass er in Ausführung des Vorstandesbeschlusses vom 28. November 1886, die Anlegung einer Sammlung von chemischen Inaugural-Dissertationen betreffend, sich an die philosophischen Facultäten der deutschen, österreichischen und schweizerischen Universitäten gewandt und bis jetzt von Berlin, Bonn, Heidelberg, Leipzig, München, Münster i. W., Strassburg, Tübingen, Würzburg, Wien Zusagen erhalten habe; auch von Jena seien in Folge Verzichtleistung der HH. Professoren Gelzer und Pierstorff auf die ihnen zustehenden Exemplare, sowie von Greifswald durch die Vermittlung des Hrn. Professor Limpricht die Dissertationen an die Bibliothek der Gesellschaft gesandt worden; ferner habe Hr. Professor V. Meyer die Göttinger Dissertationen der Bibliothek zugestellt.

Der Vorsitzende:
C. A. Martius.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

387. W. La Coste und Fr. Valeur: Zur Charakteristik der α -Chinolinindisulfonsäure.

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie schon früher¹⁾ bemerkt, lässt sich durch Schmelzen von α -chinolinindisulfonsaurem Kalium mit dem fünffachen Gewicht Aetzkali oder Aetznatron das α -Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$, darstellen. Sobald die Reaction, welche die Bildung der α -Oxychinolinsulfonsäure²⁾ zur Folge hat, beendet ist, steigert man die Temperatur möglichst rasch und rührt fortwährend die Schmelze gut um. Letztere beginnt bei 180° C. wieder flüssig zu werden und nimmt über 200° C. eine braune Farbe an, die mit dem Steigen der Temperatur und dem Flüssigwerden der Masse immer dunkler wird. Bei 260° C. fängt die Schmelze an zu schäumen und verändert sich jetzt nicht mehr, wenn man sie weiter bis auf 280° C. und darüber hinaus erhitzt.

Man unterbricht daher am zweckmässigsten den Process bei 260° C., lässt die Schmelze abkühlen, löst sie in Wasser und verdünnt die Lösung so weit, dass sie erforderlichen Falles sich gut filtriren lässt. Bleibt dieselbe klar, so kann man sie, wie unten gezeigt werden wird, gleich weiter verarbeiten; scheidet sich aber ein aus dunkeln Flocken bestehender Körper ab, so rührt dieser von Verunreinigungen aus dem angewandten chinolinindisulfonsauren Kalium her und muss zunächst entfernt werden.

Die klare braune Lösung, welche das Dioxychinolin als leicht lösliches Kaliumsalz enthält, wird durch Schwefelsäure zersetzt. Nach einiger Zeit ist ein grosser Theil des Alkalisulfats auskrystallisirt, welches herausgenommen wird. Neutralisirt man die schwefelsaure Lösung mit Natriumcarbonat, so fällt die freie Chinolinbase in Flocken aus und kann durch Schütteln mit Aether leicht ausgezogen werden. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Dioxychinolin als farblos krystallinischer Körper, der sich an der Luft rasch oxydirt und gelb bis roth färbt. Die Base ist in Aether, Alkohol und Säuren leicht, in Benzol schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in anscheinend kurzen Säulen, in Chlorform und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich; sie schmilzt bei

¹⁾ Diese Berichte XIX, 997.²⁾ Diese Berichte I, 100.

130—136° C. Die Analyse derselben wurde früher (diese Berichte XIX, 998) gegeben.

Salzsaures α -Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2 \cdot HCl + H_2O$

wird erhalten durch Schütteln einer ätherischen Lösung von α -Dioxychinolin mit Salzsäure und Eindampfen der so erhaltenen salzsauren Lösung auf dem Wasserbade als Krusten von gelb gefärbten, kurz säulen- oder tafelförmigen Kryställchen. Das Salz ist in Wasser leicht, in starkem Alkohol sowie in Säuren schwer löslich, in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich; es schmilzt bei 254—256° C. unter theilweiser Zersetzung.

Analyse:

2.652 g verloren bei 110° C. 0.2265 g = 8.54 pCt. Wasser; berechnet 8.35 pCt. 0.1717 g wasserhaltiges Salz gaben 0.1142 g Chlorsilber = 16.45 pCt. Chlor; berechnet 16.45 pCt. 0.2158 g wasserhaltiges Salz gaben 0.1438 g Chlorsilber = 16.48 pCt. Chlor; berechnet 16.45 pCt. 0.2872 g lufttrocknes Salz lieferten 0.1266 g Wasser und 0.529 g Kohlensäure = 4.91 pCt. Wasserstoff und 50.23 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.65 pCt. Wasserstoff und 50.11 pCt. Kohlenstoff.

Salzsaures α -Dioxychinolin-Platinchlorid,



Zur Darstellung dieses Körpers versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren α -Dioxychinolins in der Kälte mit Platinchlorid in geringem Ueberschuss; es entsteht sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag, der sich bald absetzt, gut abfiltriren und wegen seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln gut auswaschen lässt. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sich das Salz in Folge der grossen Reduktionsfähigkeit des Dioxychinolins und Platin scheidet sich aus.

Analyse:

0.554 g verloren bei 110° C. 0.027 g = 4.87 pCt. Wasser; berechnet 4.69 pCt. 0.5103 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.1293 g = 25.34 pCt. Platin; berechnet 25.52 pCt. 0.3327 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.0847 g = 25.46 pCt. Platin; berechnet 25.52 pCt. 0.2274 g getrocknete Substanz gaben 0.0607 g = 26.69 pCt. Platin; berechnet 26.62 pCt.

Pikrinsaures α -Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Pikrinsäure erzeugt in einer kalten wässrigen Lösung des salzsauren α -Dioxychinolins nach kurzer Zeit einen gelben krystallinischen Niederschlag, der sich in warmem Wasser löst und beim Erkalten in feinen gelben Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist in warmem Wasser und in Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 227—237° C. unter theilweiser Zersetzung.

Analyse:

0.2823 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0693 g Wasser und 0.4759 g Kohlensäure = 2.73 pCt. Wasserstoff und 45.98 pCt. Kohlenstoff; berechnet 2.57 pCt. Wasserstoff und 46.13 pCt. Kohlenstoff.

Dibenzoyl- α -Dioxychinolin, $C_9H_5N(O \cdot C_7H_5O)_2$.

Um diese Verbindung darzustellen erwärmt man getrocknetes salzsaures α -Dioxychinolin mit Benzoylchlorid einige Stunden lang am Rückflusskühler, behandelt das Reactionsproduct, welches aus einem hellbraunen Oel besteht, mit verdünnter Natronlauge, bis alles überschüssige Benzoylchlorid zersetzt ist, filtrirt dann den ausgeschiedenen Körper ab und wäscht denselben mit kaltem Wasser aus. Darauf löst man ihn in warmem Alkohol, behandelt die Lösung mit Thierkohle, filtrirt und versetzt das noch warme Filtrat mit Wasser, bis eine bleibende Trübung entsteht, filtrirt wieder und lässt dann erkalten. Man erhält so die Verbindung in feinen weissen Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Wasser und Alkalien dagegen unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 130—134° C.

Analyse:

0.230 g Substanz lieferten 0.0975 g Wasser und 0.632 g Kohlensäure, entsprechend 4.29 pCt. Wasserstoff und 74.94 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.07 pCt. Wasserstoff und 74.80 pCt. Kohlenstoff.

Es ist mittels dieses Körpers der Nachweis der zwei Hydroxylgruppen im Dioxychinolin geliefert.

Monacetyl- α -Dioxychinolin, $C_9H_5N \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \cdot C_2H_3O$.

Gut getrocknetes salzsaures α -Dioxychinolin wird mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr während 12 Stunden bei 180° C. erhitzt. Der flüssige Röhreninhalt wird in ein Kölbchen gegossen und das überschüssige Säurechlorid abdestillirt; es hinterbleibt dann ein dickes Oel, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Man löst das Product in Wasser und schüttelt mit Aether, welcher aus saurer Lösung die reine Verbindung aufnimmt; der Aether wird abdestillirt und der Rückstand in wenig warmem Wasser gelöst; beim Erkalten krystallisirt der Körper in feinen weissen Nadeln. Aus Alkohol scheidet er sich mit gelblicher Farbe körnig krystallinisch aus. Er ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich und schmilzt bei 115°—117° C.

Analyse:

0.1823 g gaben 0.0761 g Wasser und 0.436 g Kohlensäure entsprechend 4.65 pCt. Wasserstoff und 65.22 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.43 pCt. Wasserstoff und 65.03 pCt. Kohlenstoff.

Eine diacetylrte Verbindung konnte bis jetzt nicht dargestellt werden.

Monomethyl- α -Dioxychinolin, $C_9H_5N \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{matrix} \cdot CH_3$.

Auch Methyljodid wirkt schwer auf α -Dioxychinolin ein und diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, dass das Alkyljodid, ähnlich wie das Acetylchlorid, zunächst ein Monosubstitutionsproduct erzeugt. Man erhält dasselbe, wenn man getrocknetes salzsaures α -Dioxychinolin in einem Kolben mit der berechneten Menge einer Lösung von Aetzkali in Methylalkohol zersetzt, das erforderliche Quantum Jodmethyl zufügt und am Rückflusskühler den Kolbeninhalt während 2 Stunden gelinde erwärmt. Nach beendeter Reaction destillirt man das überschüssige Methyljodid und den Methylalkohol ab, versetzt den Rückstand mit kaltem Wasser und so viel Schwefelsäure, dass sich derselbe eben auflöst, neutralisirt mit Natriumbicarbonat und schüttelt die Base mit Aether aus. Nach dem Entfernen des Letzteren hinterbleibt die Verbindung als dickes, gelbbraunes Oel, das beim Abkühlen nicht erstarrt. An der Luft verändert es sich und wird etwas dunkler, ist jedoch beständiger als das Dioxychinolin, löst sich in Aether etwas schwerer als Letzteres, ist ferner in starken Alkalien, Benzol, Chloroform, Alkohol und warmem Wasser löslich, in kaltem Wasser dagegen unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist die Base nicht flüchtig.

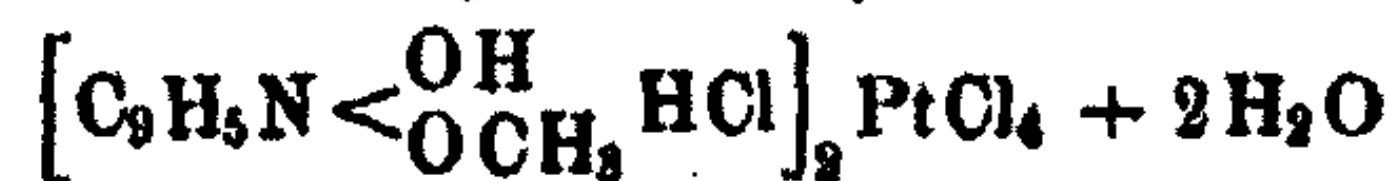
Salzsaures Monomethyl- α -Dioxychinolin,



wird dargestellt durch Behandeln einer ätherischen Lösung der vorhergehenden Verbindung mit Salzsäure und Eindampfen der salzsauren Lösung bis auf ein kleines Volumen. Beim Erkalten krystallisirt der Körper zunächst in feinen gelben Nadeln aus; dieselben verwandeln sich dann beim Stehen in anscheinend säulenförmige Kryställchen. Von diesen zwei Modificationen ist Erstere wasserfrei und Letztere, welche zugleich die beständigere ist, wasserhaltig. Das Salz ist in Wasser leichter löslich als das salzsaure Dioxychinolin, besitzt aber ein grösseres Krystallisationsvermögen als dieses; es ist ferner in Alkohol schwer löslich, in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich und schmilzt bei 255—259° C. unter theilweiser Zersetzung.

Analyse:

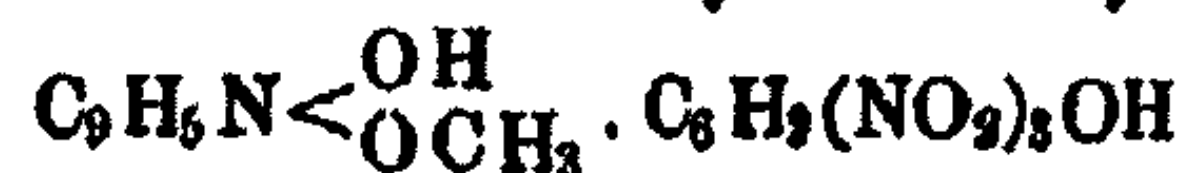
0.7872 g Substanz verloren bei 110° C. 0.0622 g = 7.90 pCt. Wasser; berechnet 7.84 pCt. 0.1862 g wasserhaltiges Salz gaben 0.1169 g Chlorsilber = 15.52 pCt. Chlor; berechnet 15.45 pCt. 0.183 g wasserfreie Substanz gaben 0.1255 g Chlorsilber = 16.54 pCt. Chlor; berechnet 16.76 pCt. 0.2532 g wasserfreie Substanz erzeugten 0.1105 g Wasser und 0.5274 g Kohlensäure, entsprechend 4.86 pCt. Wasserstoff und 56.81 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.74 pCt. Wasserstoff und 56.73 pCt. Kohlenstoff.

Salzsaures Monomethyl- α -Dioxychinolin-Platinchlorid,

erhält man durch Versetzen einer Lösung des vorbergehenden Salzes mit Platinchlorid in der Kälte; es bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der unter der Loupe betrachtet aus kurzen feinen Nadeln besteht und in Wasser fast unlöslich ist. Wie das Platinsalz des des Dioxychinolins, so wird auch diese Verbindung beim Erwärmen mit Wasser zersetzt.

Analyse:

0.2218 g verloren bei 130° C. 0.01 g = 4.51 pCt. Wasser; berechnet 4.58 pCt. 0.3228 g wasserhaltiges Salz lieferten 0.0798 g Platin = 24.72 pCt. Platin; berechnet 24.61 pCt. 0.2118 g getrocknetes Salz lieferten 0.0543 g Platin = 25.64 pCt. Platin; berechnet 25.64 pCt.

Pikrinsaures Monomethyl- α -Dioxychinolin,

wird dargestellt durch Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Monomethyl- α -Dioxychinolin mit Pikrinsäure. Die Verbindung krystallisiert in feinen gelben Nadeln, welche in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser und Aether sowie in Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich und in Benzol unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 221–226° C.

Analyse:

0.1795 g Substanz erzeugten 0.0499 g Wasser und 0.3115 g Kohlensäure, entsprechend 3.10 pCt. Wasserstoff und 47.33 pCt. Kohlenstoff; berechnet 2.98 pCt. Wasserstoff und 47.50 pCt. Kohlenstoff.

Dimethyl- α -Dioxychinolin, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{OCH}_3)_2$.

Ändert man das bei der Darstellung der monomethylirten Base besprochene Verfahren dahin ab, dass man zur Zersetzung des salzsauren α -Dioxychinolins, anstatt eine klare Auflösung von Aetzkali in Methylalkohol anzuwenden, die erforderliche Menge festes Aetzkali zunächst in sehr wenig Methylalkohol zu einem dicken Brei auflöst, hierzu das getrocknete und gepulverte Dioxychinolinsalz fügt, dann bis zur erfolgten Zersetzung auf dem Wasserbade erwärmt und zu dem vorher abgekühlten Brei das Jodmethyl giebt, so erhält man stets nur das Disubstitutionsproduct.

Nach beendetem Prozess destillirt man das überschüssige Methyljodid und den Alkohol ab, löst den Rückstand in schwefelsäurehaltigem Wasser und fällt die Base durch Natriumcarbonat aus. Sie wird mit Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als gelbbraunes Oel, welches ebenso wie das

Monomethyl- α -Dioxychinolin nicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist und beim Abkühlen nicht erstarrt. Die Verbindung ist in Alkalien sowie in kaltem Wasser unlöslich, in warmem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich und ist an der Luft ziemlich beständig; sie bildet mit Säuren beständige Salze, welche sich von denen der Monomethylbase und des Dioxychinolins durch geringere Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Ferner unterscheidet sich diese Base von den früher beschriebenen durch geringes Reduktionsvermögen, indem sie erst nach längerem Erwärmen Metalllösungen verändert.

Salzsaures Dimethyl- α -Dioxychinolin,
 $C_9H_9N(OCH_3)_2HCl + H_2O$.

Durch Behandeln der ätherischen Lösung der Base mit wässriger Salzsäure kann diese Verbindung nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden, dieselbe hinterbleibt vielmehr nach dem Eindampfen der Lösung als dickes braunes Oel.

Leitet man dagegen Salzsäuregas in die ätherische Lösung, so scheidet sich das Salz als hellgelb gefärbter krystallisierter Körper aus. Derselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol sehr leicht löslich, in reinem Aether, Benzol und Chloroform unlöslich und schmilzt bei 262—266° C. zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

Analyse:

0.688 g Substanz verloren bei 120° C. 0.0496 g Wasser = 7.35 pCt. Wasser; berechnet 7.39 pCt. 0.4715 g wasserhaltiges Salz lieferten 0.2783 g Chlorsilber entsprechend 14.59 pCt. Chlor; berechnet 14.56 pCt. 0.2988 g wasserfreies Salz erzeugten 0.1467 g Wasser und 0.6406 g Kohlensäure = 5.46 pCt. Wasserstoff und 58.47 pCt. Kohlenstoff; berechnet 5.33 pCt. Wasserstoff und 58.53 pCt. Kohlenstoff.

Salzsaures Dimethyl- α -Dioxychinolin-Platinchlorid,
 $[C_9H_9N(OCH_3)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Dimethyl- α -Dioxychinolins mit Platinchlorid in der Kälte, fügt etwas rauchende Salzsäure hinzu und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. In der Regel scheidet sich die Verbindung, dunkelroth gefärbt, krystallinisch aus; sie lässt sich aber auch krystallisiert erhalten und bildet anscheinend monokline kurze Säulen mit zwei Querflächen.

Analyse:

0.519 g verloren bei 120° C. 0.0438 g Wasser = 8.44 pCt. Wasser; berechnet 8.38 pCt. 0.519 g wasserhaltiges Salz lieferten 0.1282 g Platin = 22.58 pCt. Platin; berechnet 22.54 pCt.

Pikrinsaures Dimethyl- α -Dioxychinolin,

erhält man als gelbe breite Nadeln, wenn man eine verdünnte warme Lösung von salzsaurem Dimethyl- α -Dioxychinolin mit Pikrinsäure in kleinem Ueberschuss versetzt und langsam erkalten lässt. Die Verbindung ist in kaltem Wasser und Alkohol, sowie in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, in Aether unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 102—104° C.

Analyse:

0.3 g Substanz gaben 0.091 g Wasser und 0.5586 g Kohlensäure, entsprechend 3.38 pCt. Wasserstoff und 50.78 pCt. Kohlenstoff; berechnet 3.25 pCt. Wasserstoff und 50.85 pCt. Kohlenstoff.

Dimethyl- α -Dioxychinolin-Methyljodid,

Es können durch Behandeln des salzsauren α -Dioxychinolins mit Aetzkali und Jodmethyl nur die bereits erwähnten Substitutionsproducte erhalten werden. Um das Jodmethyladditionsproduct darzustellen, muss man entweder eine ätherische Lösung von Dimethyl- α -Dioxychinolin oder, was noch bequemer ist, eine solche von α -Dioxychinolin mit der erforderlichen Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre bei Wasserbadtemperatur während 18 Stunden erhitzen. Als dann giesst man den flüssigen Röhreninhalt, der nur aus Aether und Methyljodid besteht, aus und löst das ausgeschiedene, hellgelb gefärbte Product in heissem Alkohol. Fügt man nach kurzer Zeit zu dieser Lösung etwas Aether, so scheidet sich die Verbindung krystallinisch aus. Sie ist in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich, in Säuren, Alkalien, sowie in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in dicken braunen anscheinend monoklinen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 210—212° C.

Analyse:

0.2535 g der aus Aether-Alkohol ausgeschiedenen Substanz lieferten 0.1806 g Jodsilber = 38.49 pCt. Jod; berechnet 38.33 pCt.

Bei der Verbrennung gaben 0.2606 g Substanz 0.1044 g Wasser und 0.4145 g Kohlensäure = 4.45 pCt. Wasserstoff und 43.98 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.26 pCt. Wasserstoff und 43.51 pCt. Kohlenstoff.

Es mag hier noch bemerkt werden, dass bei einer Einwirkungsdauer von weniger als 18 Stunden sich Körper bilden, welche den Analysen zufolge als Doppelverbindungen des Jodmethyladditionsproductes mit Dioxychinolin aufgefasst werden müssen. So wurde nach 6 Stunden ein Product erhalten, dem die Formel



zu
51
W
12
ge
46
Jo
Ge
th
so
st
N
au
ur

c
c
l
c
l

ankommt. Dieselbe verlangt 25.78 pCt. Jod, 4.28 pCt. Wasserstoff und 51.22 pCt. Kohlenstoff; gefunden wurden 25.97 pCt. Jod, 4.41 pCt. Wasserstoff und 51.06 pCt. Kohlenstoff. Ferner hatte sich nach 12 Stunden eine Verbindung von der Formel



gebildet.

Die Analyse ergab 34.31 pCt. Jod, 4.46 pCt. Wasserstoff und 46.32 pCt. Kohlenstoff, was mit den berechneten Werthen: 34.18 pCt. Jod, 4.25 pCt. Wasserstoff und 46.07 pCt. Kohlenstoff übereinstimmt. Gegen Lösungsmittel verhalten sich diese Körper ähnlich wie das Methyljodidadditionsproduct, sie unterscheiden sich aber von letzterem sowohl durch die Farbe und Form, in der sie aus Alkohol krystallisiren — die erste Verbindung scheidet sich in kurzen, carmoisinrothen Nadelchen, die Zweite in breiten Nadeln von citronengelber Farbe aus — als auch durch ihre Schmelzpunkte, welche bezw. bei 207° C. und bei 170° C. liegen.

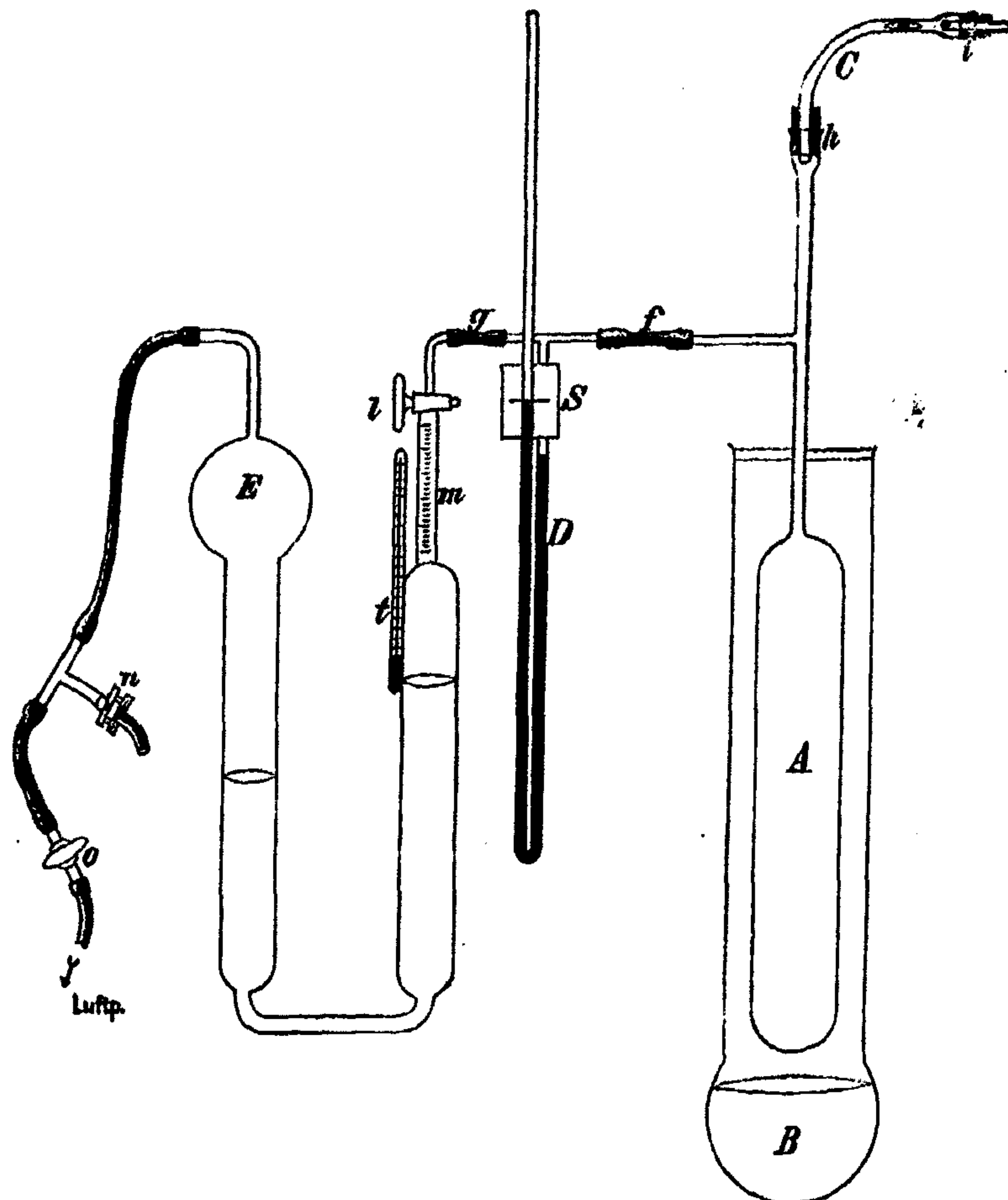
Mülheim a./R., im Mai 1887.

388. C. Schall: Dampfdichtebestimmungen hochsiedender Substanzen bei vermindertem Druck.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Der beigegebene Apparat (s. Fig.) verdeutlicht die Anwendung des in der letzten Berichtigung angegebenen, neuen Principes. *A* ist die von V. Meyer seiner Zeit eingeführte Form eines Erhitzungskolbens, mit um die Hälfte verkürztem Hals. Durch schwach eingefettete Kautschuckschlauchstückchen (*h* und *i*) schliesst denselben eine kreisförmig gebogene Röhre, in welcher bei *i* ein centimeterlanges Röhrchen ruht. Dasselbe ist mit der geschmolzenen Substanz (wenn dieselbe fest) beschickt. Für 0.01 g wird der Rauminhalt von *A* am besten 150 cm betragen. Der Heizmantel *B* ist mit einem Stück Asbestpappe geschlossen. *D* stellt ein mit Quecksilber gefülltes geschlossenes Manometer vor (die Anwendung leichterer Substanzen, Oel nicht ausgeschlossen, im abgesperrten Schenkel etwas Luft). Dasselbe ist durch

die eingefetteten oder einfach genetzten Schlauchstücke *g* und *f* einerseits mit *A*, andererseits mit einer zweischenkligen U-Röhre verbunden. Das Verfahren wie folgt: Der Quetschhahn *n* wird geschlossen, die Pumpe in Thätigkeit gesetzt und *o* geöffnet. Die Kugel *E* verhindert das Mitreißen von Wasser aus dem U-Rohr, welches damit, wie Figur zeigt, gefüllt. Nachdem soweit evacuirt, dass kein Ueberdruck



durch Erhitzen von *A* entsteht, schliesst man den Hahn *o* und bringt die Heizflüssigkeit *B* zum Sieden. Sind die Dämpfe über *A* hinaus, so regulire ich die Flamme, bis das Manometer und das Wasser in der U-Röhre einen festen Stand (für den Verlauf von 2—3 Minuten) zeigen. Dies wird controlirt durch den Spiegel *S* mit eingeritzter oder getuschter, feiner Marke, sowie durch den Wasserstand im U-Rohr. Ein oder zwei

st
sp
D
D
D
ve
wi
ve
ve
l
D
de
R

w

ur
D
au
st
ei
wi
m
ve
ei
L
er
de
ei
fa
w
K
be
bi
A
Z
ge
ge

St

straffe Kautschuckbänder befestigen am Manometer und gestatten entsprechende Verschiebung. Nunmehr verdünnen wir bis zum gewünschten Druck, schliessen alsdann *o* und öffnen langsam und vorsichtig *n*. Das Wasser der U-Röhre fängt an zurückzusteigen. Sobald es die Durchbohrung des Hahnes *l* erreicht, wird dieser geschlossen. Es ist von neuem zu evacuiren bis das Wasser im geschlossenen Schenkel *m*, wie Figur zeigt, sinkt. Alsdann wird durch gelinde Erschütterung von *o* das Herabgleiten des Substanzröhrchens bewirkt. Der Körper verdampft, das Manometer steigt, aber ein vorsichtiges Öffnen von *l* in demselben Maasse, bewirkt die Constanz des Druckes in *A*. Darauf schliesst man *l* und öffnet *n*, liest sofort bei *m* das Volumen *v'* des Dampfes bei Zimmertemperatur und Druck ab, und setzt es in die Formel ein:

$$D = \frac{s(1 + at)760}{v'(B - \tau)0.0012937}$$

Es bedeutet τ die Tension des Wasserdampfes bei Zimmerwärme.

Wie leicht einzusehen, vollzieht sich die ganze Manipulation einfach und bequem. Es ist *t* ein kleines, an *m* befestigtes Thermometer. Durch langsam drehendes Herausziehen von *i* bringe ich *A* wieder auf Atmosphärendruck. Sollte beim Öffnen von *L* ein eventuell zu starkes Sinken des Quecksilbers befürchtet werden (bei *S*), so ist eine mit Hahn *q* versehene Röhre zwischen *g* und *l* anzubringen, während der Spiegel mit einer feinen Theilung und am besten noch mit einer Loupe versehen wird. Man stellt durch vorsichtiges Öffnen von *q*, sobald das Quecksilber wieder stabil, auf den letzten Stand ein und lässt nun aus *m*, der unter Atmosphärendruck steht, so viel Luft austreten bis die Marke, welche Constanz des Druckes bezeichnet, erreicht ist¹⁾. Vor dem La Coste'schen Apparat besitzt der meinige den Vortheil, dass er die Anwendung des Zweiweghahnes und des eingeschmolzenen Rohres, so wie des Standzeigers umgeht. Im Nothfalle substituirt sich für *m* eine gut getheilte Hahnbürette, für *E* ein weiteres oben und unten ausgezogenes Glasrohr, welche beide durch Kautschukschlauch mit einander zu verbinden sind etc. Das Volumen *v'* bei *m* wird dann mit einer Marke bezeichnet, die Bürette abgelöst, bis zu jenem Zeichen mit Quecksilber gefüllt und vor und nach dessen Ausfliessen der Stand einer Wassersäule über demselben abgelesen. Zur Moleculargewichtsbestimmung genügt dies vollständig. Die folgenden Bestimmungen sind unter den ungünstigsten Bedingungen angestellt, mit einem 70—80 ccm fassenden Kolben.

¹⁾ Diese Schutzvorrichtung dürfte bei geräumigen Kolben und wenig Substanz unnöthig sein.

Substanz	Gewicht g	Volum = v' cem	t Grad	B- τ mm	Dichte	
					gefunden	berechnet
α -Naphtylamid (1)	0.0100	1.70	13.5	712.2	5.09	4.94
» (2)	0.0090	1.55	13.5	712.2	5.03	—
» (3)	0.0109	1.92	13	710.4	4.92	—
Carbazol (4)	0.0040	0.64	12.4	716.6	5.36	5.77
» (5)	0.0034	0.49	12.4	716.9	5.81	—
α -Naphtol (6)	0.0111	1.94	13.1	710.8	4.96	5.08
» (7)	0.0103	1.74	13.1	710.8	5.13	—
» (8)	0.0071	1.24	14	709.9	4.96	—
Diamido-di- <i>p</i> -tolyl- phenylmethan (9)	0.0075	0.64	13.5	708.6	10.20	10.46
» (10)	0.0062	0.52	13.5	708.6	10.38	—
Anthracen (11)	0.00687	0.94	13	710.5	6.33	6.13
» (12)	0.00575	0.78	14	709.7	6.44	—
» (13)	0.0060	0.82	16	711.1	6.40	—

No. 1—8 im Diphenylamin, von da bis No. 13 im Phenanthren-dampf. Substanz zu 9 und 10 von Hrn. Ullmann (Inaug.-Dissert.; Zürich 1881) nach vergeblich versuchter Bestimmung der Dichte bei Atmosphärendruck, existirt wie es scheint in einer höchst interessanten amorphen Modification, welche durch Erwärmen in die stabile, krystallinische übergeführt werden kann. Demnächst eine Notiz darüber.

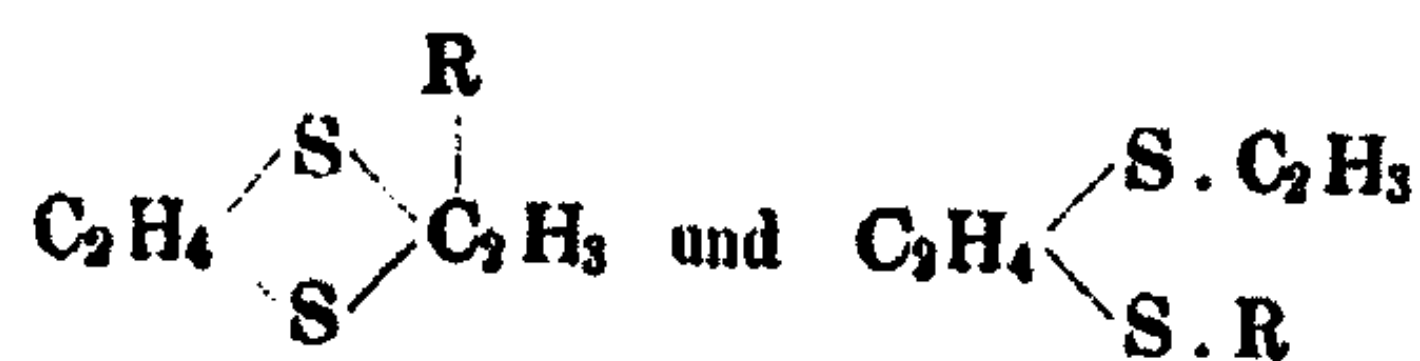
Zürich, im Mai 1887. Physikalisches Laboratorium der Universität.

389. Robert Demuth und Victor Meyer: Ueber die Sulfurane.

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

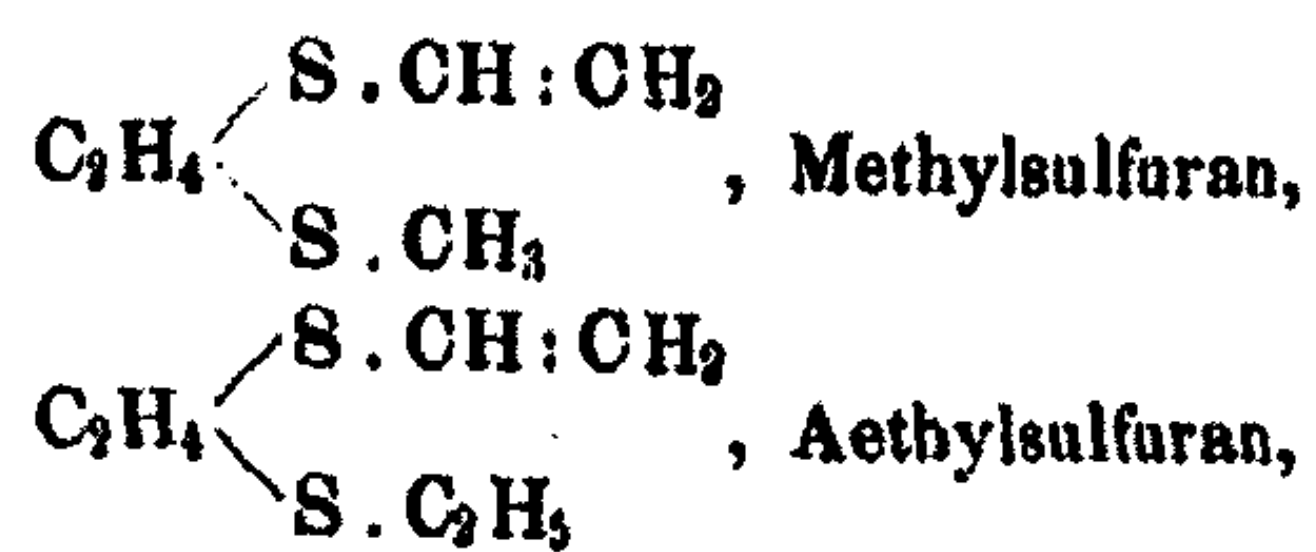
Die von W. Mansfeld und V. Meyer¹⁾ aufgefundenene homologe Reihe von flüchtigen Oelen der allgemeinen Formel: $C_n H_{2n} S_2$, welche wir mit dem Namen »Sulfurane« bezeichnen, haben wir einer eingehenden Untersuchung unterworfen, um die Constitution der sehr beständigen und eigenartigen Körperklasse zu ermitteln.

Für diese, vom Diäthylendisulfid derivirenden Substanzen kamen in erster Linie 2 Auffassungen in Betracht, welche (loc. cit.) durch die Formeln:



¹⁾ Diese Berichte XIX, 2658 und 3264.

ausgedrückt wurden. Es ist uns nun gelungen, die Richtigkeit der zweiten Formel in entscheidender Weise festzustellen. Die Sulfurane sind demnach die gemischten Alkylvinyläther des Aethylenmercaptans und sind zu formuliren:



u. s. w.

Diese Thatsache ist nicht allein für die Constitution der Sulfurane sondern zumal für diejenige des Dimethylpiperidins von Interesse; sie ist ein schwerwiegendes Argument zu Gunsten der von Ladenburg aufgestellten Structurformel dieser Base. Hier, wie bei der analogen Schwefelverbindung, findet Oeffnung der geschlossenen Atomkette statt.

Die ziemlich mühevollen und zeitraubende Untersuchung, welche uns zu diesem Ergebniss geführt hat, wollen wir an dieser Stelle nicht näher beschreiben, da wir die ausführliche Abhandlung über den Gegenstand bereits an die Redaction von »Liebig's Annalen der Chemie« eingesandt haben. Wir begnügen uns daher, mitzutheilen, dass wir den Aethylvinyläther des Aethylenmercaptans künstlich dargestellt und in allen Stücken mit dem Aethylsulfuran identisch gefunden haben.

Die etwas umständliche, aber glatt verlaufende Synthese wurde folgendermaassen durchgeführt: Aus Aethylenchlorhydrin und Aethylmercaptan bereiten wir die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, welche mit Chlorphosphor in $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ verwandelt ward. Letzteres giebt mit Kaliumsulfhydrat eine Verbindung: $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{H} \\ \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, deren Natriumsalz mit Aethylenchlorhydrin in $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ übergeht. Dieser Körper giebt bei Einwirkung von Chlorphosphor einen Körper: $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \text{Cl} \\ \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, und letzterer spaltet, mit alkoholischem Kali behandelt, Salzsäure ab, um in $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ überzugehen. So konnte die früher (loc. cit.) geplante Synthese des Aethylsulfurans vollständig durchgeführt werden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

390. G. Dacomo und Victor Meyer: Bestimmung der Dichte des Stickoxyds bei -100°C .

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Bestimmung der Dichte des Stickoxyds bei sehr niedriger Temperatur wurden wir durch die Erwägung veranlasst, dass das ungesättigte Molekül NO_2 , welches wir in der dissociirten Untersalpetersäure annehmen müssen, sich beim mässigen Abkühlen in das gesättigte N_2O_4 verwandelt. Danach schien es nicht unmöglich, dass auch das Molekül NO , dessen Structur mit den allgemeinen Principien der Valenzlehre in Widerspruch steht, nichts anderes sei, als das Product der Dissociation einer unbekanntten Verbindung N_2O_2 , welche ihrerseits bei niedriger Temperatur beständig sein könnte. Der Versuch erforderte, gegen unser Erwarten, die Construction eines besonderen Apparates, da die gewöhnlichen Methoden der Gasdichtebestimmung das Einhalten einer einige Zeit constant bleibenden Temperatur erfordern und eine solche bei -100° schwer zu erzielen ist. Mit Hilfe eines einfachen Verfahrens, welches gestattet, Gasdichten zu bestimmen, ohne dass die Temperatur constant bleibt, haben wir nun die Dichte des Stickoxyds in 2 Versuchen bei -96° und -107° bestimmt und gefunden, dass dieselbe genau mit der bei gewöhnlicher Temperatur ermittelten übereinstimmt. Anzeichen für das Bestehen einer Verbindung N_2O_2 haben wir also nicht beobachtet. Sollte dieselbe überhaupt existiren, so ist sie jedenfalls bei -100° schon vollständig dissociirt.

Die Einzelheiten der Untersuchung werden demnächst in »Liebig's Annalen der Chemie« erscheinen. Wir wollen daher heut das benutzte Verfahren nur kurz beschreiben.

Von 2 genau gleichen Luftthermometern wird das eine mit Luft, das andere mit Stickoxyd gefüllt. Die Sperrflüssigkeiten beider (Schwefelsäure) werden in gleiches Niveau gestellt und nun die dicht neben einander stehenden Gefässe der Luftthermometer mittelst fester Kohlensäure und Aether auf -100°C . abgekühlt. Die Contraction beider Gase war genau dieselbe und hatte also das Stickoxyd keine Aenderung seiner Dichte erlitten.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

391. Justus Mensching und Victor Meyer: Ueber das Verhalten des Phosphors, Arsens und Antimons bei Weissglühhitze.

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

Eine eingehende Untersuchung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand hat uns zu dem Ergebniss geführt, dass Phosphor und Arsen bei Glühhitze ihr Molekulargewicht P_4 und As_4 bedeutend verringern und dass sie sich bei Weissglühhitze den Werthen P_2 und As_2 nähern, diese aber noch nicht erreichen.

Es ist uns auch gelungen, das Antimon, über dessen Dampfdichte bisher noch garnichts bekannt war, in der Porzellanbirne zu verdampfen. Dasselbe verhält sich merkwürdigerweise total verschieden vom Phosphor und Arsen. Eine Molekulargrösse Sb_4 existirt für dasselbe überhaupt nicht, sondern es geht beim Verdampfen, welches allerdings sehr schwer erfolgt, sofort in einen Molekularzustand über, der einer kleineren Formel als Sb_4 und selbst Sb_2 entspricht. Die wirkliche Molekulargrösse des Antimons ist demnach entweder Sb_2 oder Sb_1 . Welcher von diesen beiden Werthen der richtige ist, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden, da bei der höchsten Temperatur, die wir anwenden konnten, das Antimon zwar reichlich verdampft, keineswegs aber schon in ein normales Gas von unveränderlichem Ausdehnungscoefficienten verwandelt wird.

Die nähere Beschreibung unserer Versuche wird demnächst in Liebig's Annalen erscheinen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

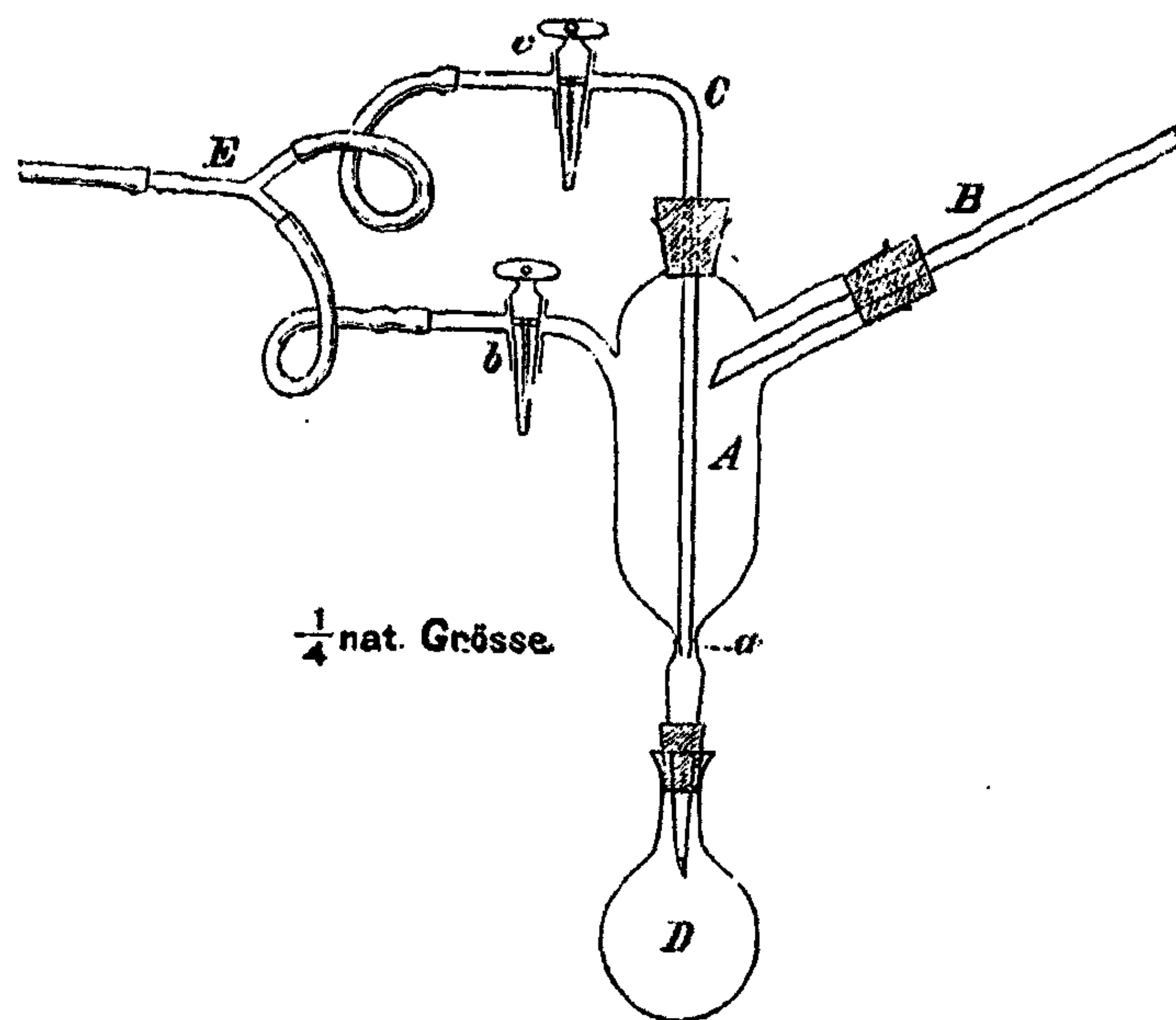
392. Lothar Meyer: Apparat zur fractionirten Destillation unter vermindertem Drucke.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die verschiedenen für die fractionirte Destillation unter vermindertem Drucke angewandten Apparate haben meistens einen von den zwei Nachtheilen, entweder, dass zum Zwecke des Wechsels der Vorlage die Destillation unterbrochen werden, oder dass das Destillat im flüssigen Zustande durch einen Hahn laufen muss, welcher vor dem Wechsel der Vorlage geschlossen wird. Die vielen Nachtheile des

ersteren Verfahrens liegen auf der Hand, aber auch das zweite ist nicht praktisch, weil der Hahn ohne Schmiere leicht undicht wird oder sich nicht mehr drehen lässt, angewandte Schmiermittel aber das Destillat verunreinigen. Ich habe daher schon vor längerer Zeit einen kleinen Apparat machen lassen, welcher sich bei längerer Benutzung im hiesigen Laboratorium vollkommen bewährt hat.¹⁾

Das Gefäss *A* in nachstehender Figur in $\frac{1}{4}$ der natürlichen Grösse abgebildet, steht durch einen schrägen, etwa 16 mm weiten Ansatz mit dem unteren Ende des Kühlers *B* in Verbindung. In das obere ebenfalls etwa 16 mm weite Ende von *A* ist mittelst eines guten, sehr weichen Korkes die Glasröhre *C* eingesetzt, deren unteres, schräg



abgeschnittenes Ende in das untere verengte Ende von *A* bei *a* gut eingeschliffen ist. Unterhalb dieses Schliffes ist *A* wieder etwas erweitert, um dann conisch nach unten auszulaufen, wo es ebenfalls schief abgeschnitten ist. An dieses conische Ende lassen sich Vorlagekolben *D* von beliebiger Weite des Halses luftdicht mittelst guter Korkstopfen ansetzen. Das Rohr *C* ist oben rechtwinklig umgebogen, trägt im wagrechten Theile den Schwanzhahn *c* und läuft dann in einen Schlauchansatz aus. Ein ganz ähnlicher Hahn *b* ist seitwärts an *A* angesetzt. Statt desselben genügt auch ein einfacher Hahn oder

¹⁾ Beschrieben in der Inaug.-Diss. von C. Schleich: Ueber nitrobenzylirte Malonsäureester, Tübingen 1887.

gar nur ein Schlauchansatz; doch ist der Schwanzhahn nützlich für den Fall, dass ein Uebersteigen der Flüssigkeit drohen sollte, dem man durch vorsichtiges Einlassen von Luft begegnen kann. Die Handhabung der Vorrichtung ist äusserst einfach. Nachdem alles zusammengesetzt, werden die beiden Hähne *b* und *c* mittelst enger, dickwandiger Gummischläuche (1 bis 2 mm lichte Weite, 3 bis 4 mm Wandstärke) mit dem Dreiwegrohr *E* und dieses wieder mit Manometer und Wasserluftpumpe verbunden. Zur gleichförmigen Regulirung des Druckes und zugleich zum Schutze gegen etwaiges Zurückstoigen des Wassers ist es dienlich, zwischen *E* und die Pumpe eine grosse leere Flasche einzuschalten. Das Rohr *C* wird mit einer leisen Drehung emporgezogen, so dass *A* mit *D* in Verbindung tritt, und beide Schwanzhähne so gestellt, wie in der Figur gezeichnet ist, so dass sie beide *A* und *D* mit der Pumpe verbinden. Nachdem der gewünschte Druck, zweckmässig unter Anwendung des im hiesigen Laboratorium seit langer Zeit gebräuchlichen Regulators¹⁾ hergestellt worden, wird destillirt, wobei wir in der Regel in der im Bonner Laboratorium üblichen Weise²⁾ einen minimalen Strom von trockner Luft, Kohlensäure oder Wasserstoff in die destillirende Flüssigkeit eintreten lassen.

Soll eine Fraction des Destillates abgesondert werden, so drückt man das Rohr *C* mit leiser Drehung abwärts, wodurch die Vorlage *D* von *A* abgesperrt wird. Das nachfolgende Destillat sammelt sich jetzt in *A* über dem Schliffe. Um *D* wegnehmen zu können, dreht man jetzt den Hahn *c* so, dass Luft durch den Schwanz und durch *C* nach *D* einströmt. Nachdem darauf *D* entleert oder gewechselt worden, wird der Hahn *c* langsam um 90° gedreht, so dass er wieder *D* mit der Pumpe verbindet. Wirkt letztere gut, so wird die geringe Luftmenge entfernt, ohne dass eine irgend nennenswerthe Schwankung des Druckes beobachtet wird.

Ist *D* wieder ausgepumpt, so wird das inzwischen in *A* angesammelte Destillat durch Empordrehen von *C* in die Vorlage hinabgelassen, und das ganze Spiel beginnt von neuem. Man kann so viele Fractionen auffangen, wie man will, ohne erheblich mehr Mühe als bei einer Destillation bei Atmosphärendruck aufwenden zu müssen; nur ein wenig mehr Aufmerksamkeit ist erforderlich. Wesentlich für das gute Gelingen der Operation ist jedoch grosse Sorgfalt in der Auswahl und Behandlung der zur Verbindung der einzelnen Theile des Apparates dienenden Korke. Es ist zweckmässig, Kork- und

¹⁾ W. Staedel und E. Hahn, Lieb. Ann. 1879, 195, 218. — O. Schumann, Wied. Ann. 1881, 12, 44. — W. Staedel, Zeitschr. für Instrumentenkunde, 1882, 391.

²⁾ R. Anschütz, Die Destillation unter vermindertem Druck, Bonn 1887.

nicht Gummistopfen zu benutzen, wenigstens für das Rohr C, das sich in einem Gummistopfen nicht gut verschieben lässt. In den angegebenen Maassen von etwa 15 mm ist es leicht, ganz tadellose Korke zu erhalten, die dann freilich mit der Sorgfalt und Genauigkeit gebohrt und cylindrisch ausgefeilt werden müssen, zu welcher die durch Kautschukstopfen verwöhnte jüngere Generation sich heutzutage nur ungern herbeilässt. Ist der Apparat einmal tadellos hergestellt, und namentlich C mit seinem Korke so eingesetzt, dass er ohne Spannung in seinem Schliff hinableitet, so dient die Vorrichtung beliebig lange Zeit ohne sich abzunutzen, besonders, weil Korke und Hähne so angebracht sind, dass sie mit dem Destillat und seinen Dämpfen so gut wie nicht in Berührung kommen.

Tübingen, den 4. Juni 1887.

393. F. Urech: Ueber Formulierungsversuche des Temperatureinflusses auf die Geschwindigkeitsconstante (specifische Geschwindigkeit) der Inversion von Saccharobiose durch Chlorwasserstoffsäure in verschiedenen Concentrationen. Beleuchtung thermodynamischer Formulierungen.

[III. Abhandlung.]

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

In meinen Abhandlungen I und II¹⁾ wurde der Einfluss der Temperatur nur durch empirische Interpolationsformeln und Curven auf Grundlage meiner Versuchswerthe ausgedrückt. Seither hat Ostwald in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie (II. Bd. pag. 731) eine historische Zusammenstellung und Kritik empirischer und rationaler Formulierungsversuche des Temperatureinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt gegeben und klargelegt, wie die Sätze der mechanischen Wärmetheorie Auskunft über diesen Einfluss und zwar mittelbar durch die Auskunft über die chemischen Gleichgewichtszustände geben, indem letztere specielle Fälle des allgemeinen Princip, dass die stabilen Zustände solche sind, in welchen die Entropie ein Maximum hat, sind. Das chemische Gleichgewicht bietet also die Brücke, um den Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit rationell bezw. thermodynamisch zu formuliren, weil die Gleichgewichtconstante (bezw. die zweite Potenz des Verhältnisses der

¹⁾ Diese Berichte XVI, 762; XVII, 2165.

Teilungscoefficienten) auch ausgedrückt werden kann durch das Verhältniss der zwei Geschwindigkeitsconstanten der reversiblen Reactionen. Der erste theoretische Versuch solcher thermodynamischer Formulirung geschah von Gibbs, wovon Natanson und van'tHoff Anwendung machten. Den Ausgangspunkt der Gleichung bildet die Berechnung der Entropie mittelst der Gleichungen der 2 Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie, nämlich $dQ = dU + p dv$ (I) und $dS = \frac{dQ}{T}$ (II), woraus $dS = \frac{dU + p dv}{T}$, es wird nun hiermit die Aenderung der Entropie, wenn Temperatur und Druck variirt, berechnet.¹⁾ Mit Hilfe des dafür erhaltenen Ausdrucks sowie desjenigen für die als Wärme gemessene Arbeitsleistung bei Erreichung des Gleichgewichtszustandes, welchem letzteren das Maximum der Entropie der partiellen Umsetzung entspricht, wird dann eine Gleichung aufgestellt, deren schliessliche Form $\log \frac{p}{p^m} = -\frac{q}{0.02T} + BT + C = l \cdot K$ ist, oder bei Einführung des Verhältnisses der Geschwindigkeitsconstanten $\log \frac{a_i}{a_{ii}} = -\frac{q}{0.02T} + BT + C$, und es wurde nun weiters geschlossen von van'tHoff, dass die Abhängigkeit der Reactionsgeschwindigkeit von der Temperatur durch eine dieser Formel entsprechende, nämlich $\log a = -\frac{A}{T} + BT + C$ ihren Ausdruck finde.¹⁾ Diese Ableitung geschah zwar nur unter der Bedingung, dass das reversible chemische System sich in Gasform befinde, da sich aber zwischen den Eigenschaften der Gase und denen verdünnter Lösungen wiederholt eine Analogie weitgehender Art gezeigt hat, so schien es möglich, die Formel auch für Vorgänge in wässrigen Lösungen anzuwenden, es bezeichnet dann q die Reactionswärme. Diese weitgehende Verwendung machte zuerst van'tHoff und zwar für die Reaction zwischen monochloressigsäurem Natron und wässriger Alkalilösung und für die Zersetzung von Bibrombernsteinsäure; er fand nämlich, dass der Temperatureinfluss auf die Geschwindigkeitsconstante dieser Reactionen mit der Formel $\log K = BT$ gut stimmt, diese Formel entspricht nun aber der thermodynamischen $\log K = \frac{A'}{T} + BT + C$, wenn in derselben die beiden Glieder $\frac{A}{T}$ und C Null sind. Schreibt man weiter B als Logarithmus einer Zahl b , so hat man $\log K = T \log b$ und $N \cdot \log K = N \cdot T \log b^T$, welche Gleichung besagt, dass für betreffende Reactionen der Temperatureinfluss auf die Geschwindigkeitsconstante einfach eine Exponentialfunction der absoluten Temperatur ist, dasselbe gilt auch für die

¹⁾ Ostwald, Lehrb. der anal. Chemie II, 394 und 737.

Umsetzung von Monochloressigsäure mit Wasser, nur dass hier der Exponent das Reciprok der absoluten Temperatur ist, denn indem hier die Glieder $BT + C$ der thermodynamischen Gleichung gleich Null sind, bleibt $\log K = \frac{A}{T}$, was gleich $K = a^{\frac{1}{T}}$ geschrieben werden kann, wenn man A als den Logarithmus einer Zahl a betrachtet, also $\log K = \frac{\log a}{T}$ setzt, woraus $N \cdot \log K = N \cdot \frac{1}{T} \log a$, $K = a^{\frac{1}{T}}$ wird. Diese Exponentialformeln erscheinen uns aber vorläufig nur als empirische Gleichungen, während sie hingegen durch die Transformation in $\log K = BT$ und $\log K = \frac{A}{T}$ wenigstens einer thermodynamisch begründeten und daher rationellen Formel sich nähern, also auch mehr Berechtigung haben.

Formulirungsversuche des Temperatureinflusses auf die Inversionsgeschwindigkeit von Saccharobiose, die Spohr¹⁾ zunächst nur in empirischer Richtung unternahm, führten ihn ebenfalls zur einer Exponentialformel der Temperatur. Er führt die vom Eispunkte an gerechnete Temperatur als Exponent ein $K = a^t$, muss dem Exponenten aber noch ein zweites Glied addiren, somit $K = a^{t+b} = a^t$, welche Formel er zusammengezogen aus $K = a^t \cdot a^b$ betrachtet. Der Wert von b entspricht aber nicht etwa der Zahl 273, nämlich der absoluten Temperatur des Eispunktes, und es bleibt der numerische Wert von b , z. B. für die Inversion mit einer constanten Concentration Salzsäure nicht einmal für alle Temperaturintervalle zwischen 20° und 50° constant, woraus hervorgeht, dass für diese Reaction die thermodynamische Formel $K = b^T$ oder $\log K = BT$ nicht ohne weiteres anwendbar ist wie bei van'tHoffs Reactionen. Ich habe mich davon auch noch durch besondere Rechnungen mit meinen Versuchswerten überzeugt, wovon weiter unten die Rede sein wird. Auch für die Saponificationsgeschwindigkeit findet Reicher die einfache Exponentialformel nicht zutreffend, hingegen die bereits erwähnte, von van'tHoff vorgeschlagene ausführlichere thermodynamische $\log K = -\frac{A}{T} + BT + C$. Indem ich nun ebenfalls diese Formel mittelst meiner Versuchswerte bzw. Geschwindigkeitsconstanten für die Inversion der Saccharobiose bei je verschiedenen Temperaturen und je einer bestimmten Concentration der verwendeten Salzsäure auf ihre Anwendbarkeit prüfte, erhielt ich zwar innerhalb derselben Concentration eine ziemlich gute Uebereinstimmung der gefundenen mit den mittelst der aus den Geschwindigkeitsconstanten für 3 gleich weit auseinanderliegenden Tem-

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. N. F. Bd. 312, 52.

peraturen errechneten Temperatureinflussconstanten A, B und C berechneten Werthe, selbstverständlich sind diese Temperaturconstanten für verschiedene Concentrationen in ähnlicher Weise verschieden wie für Inversion mit verschiedenen Säuren.

Die Art und Weise dieser Verschiedenheit war mir aber doch wieder auffällig, nämlich dadurch, dass sich keine Gleichmässigkeit (kein Parallelismus) in den Unterschieden zeigte. Auffälliger war mir aber dann noch betreffend ein und derselben Concentration, dass nicht nur die numerischen Werte der Constanten verschieden ausfielen, sondern auch ihre Vorzeichen je nach den Temperaturen, die man in die 3 Gleichungen zur Berechnung der 3 Constanten A, B und C einführte. Ob nun einer Formel, die solche sonderbare Beschränktheit, man könnte auch sagen Charakterlosigkeit aufweist, eine rationelle principielle Bedeutung zugestanden werden darf, will ich noch dahingestellt sein lassen, praktisch verwendbar wie die einfache Interpolationsformel $K = at + bt^2 + ct^3$ ist sie indessen nicht. Ich überzeugte mich durch angestellte Rechnungen, dass es sich mit dieser Formel ebenso verhält für andere Reactionen, z. B. gerade für den von Reicher mittelst ihr formulirten Temperatureinfluss auf die Saponificationsgeschwindigkeit (ausserdem erhält man auch nur nach einem besonderen Algorithmus die von ihm berechneten numerischen Constantenwerte), dasselbe gilt auch für den Temperatureinfluss auf die Reactionsdauer zwischen Jodsäure und schwefliger Säure, den Landolt bestimmt hat, und aus diesem Grunde hat dieser Forscher seine Geschwindigkeitsconstanten betreffend Temperatureinfluss nur nach der Interpolationsformel $K = at + bt^2 + ct^3$ formulirt mitgetheilt.

Ich prüfte nun weiter meine Geschwindigkeitsconstanten für verschiedene Temperaturen auf Uebereinstimmung mit der Formel von Spohr $K = a^{t+b}$ und fand wie er für Inversion mit äquivalenter Concentration verschiedener Säuren, so ich für verschiedene Concentrationen der Salzsäure die Constanten a unter sich näher übereinstimmend, als die Exponenten b, letztere nehmen für ein und dieselben Concentrationen der Salzsäure mit steigender Temperatur zunehmend, was aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Concentration in 1 Liter Mischung	für die Temperaturintervalle							
	0° bis 10°		0° bis 20°		0° bis 30°		0° bis 40°	
	a	b	a	b	a	b	a	b
28.7 gr HCl	1.165	16.47	1.170	16.97	1.165	17.81	1.154	19.22
57.4 gr HCl	1.174	21.89	1.164	24.62	1.150	27.27	1.147	28.17
114.8 gr HCl	1.189	28.10	1.190	29.58	1.172	33.10	1.155	36.90

Die Differenzen, welche die Zahlen für die Basis a unter sich zeigen gleichen sich mit den Differenzen der Exponenten nicht genau aus zu einem constanten Potenzwerth für ein und dieselbe Concentration. Der Exponent b nimmt stetig zu mit zunehmenden Temperaturintervallen und ebenso für zunehmende Concentration, die vereinfachte thermodynamische Formel $\lg k = BT = \lg b(t + 273)$ ist daher hier nicht anwendbar. Wollte man der Formel von Spohr eine thermodynamische Deutung geben, so müsste man von verschiedenen Nullpunkten der absoluten Temperatur ausgehen, welche Inconsequenz doch nicht zulässig ist, die Exponentialgrösse b muss deshalb noch die Function einer anderen mit der Concentration variirenden Eigenschaft enthalten, Wilhelmy machte vor 55 Jahren die Voraussetzung es sei dies die Ausdehnung der verschiedenen Säurelösungen mit zunehmender Temperatur, und formulirte demgemäss den Temperatureinfluss, doch musste, um zwischen gefundenen und so berechneten Werten, der Ausdehnungscoefficient 50 mal grösser als er ist eingesetzt werden, wodurch die Formel wieder den Charakter einer nur empirischen Interpolationsformel erhielt. Ein besseres Schicksal steht der oben besprochenen thermodynamischen Formel in Aussicht, obschon sie in ihrer gegenwärtigen Gestalt nicht durchweg Anwendbarkeit hat auch nicht auf flüssige und in Wasser gelöste Reactionssysteme.

Es kommt aber in Frage, ob nicht statt der Entropie das thermodynamische Potential von P. Duhem¹⁾, d. i. die freie Energie von v. Helmholtz zur Formulirung des Temperatureinflusses auf die Reactionsgeschwindigkeit als Kräftefunction zu verwenden ist, da letztere auch die Richtung der Reaction bestimmt.

Tübingen, den 25. Mai 1887.

394. Richard Pribram: Ueber die specifische Drehung optisch activer Substanzen in sehr verdünnten Lösungen.

[Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Landolt.]

Die specifische Rotation der verschiedenen activen Substanzen erleidet bekanntlich durch Zusatz steigender Mengen indifferenten Lösungsmittel entweder eine fortschreitende Vermehrung oder Verminderung, welche in sehr ungleich starkem Grade sich äussert. In dem Falle der Abnahme kann ferner bei einigen Substanzen sogar die Erscheinung auftreten, dass das Drehungsvermögen bei einem gewissen

¹⁾ P. Duhem, Le potentiel thermodynamique et ses applications. Paris, A. Hermann. 1886.

Procentgehalt an inactiver Flüssigkeit vollständig verschwindet und sodann bei weiterer Verdünnung in der entgegengesetzten Richtung zunimmt.

Als Ursache dieser Veränderlichkeit der specifischen Rotation lassen sich drei Vermuthungen aufstellen:

1. Die active Substanz theilt sich beim Lösen nicht in einzelne Moleküle, sondern es bleiben Molekül-Aggregate bestehen, welche bei zunehmender Verdünnung immer mehr zerfallen.

Wird diese Annahme gemacht, welche auch schon anderseitig¹⁾ zur Erklärung der Verdünnungswärme, sowie der bei einigen Körpern auftretenden Abweichung vom Gefrierpunkts-gesetz ausgesprochen worden ist, so muss man dann weiter in Hinsicht auf die Erscheinungen der optischen Drehung die Vorstellung bilden, dass auch diesen Molekülgruppen eine ähnliche active d. h. asymmetrische Structur zukommt, wie sie die activen Einzel-moleküle bezüglich ihrer Atomlagerung besitzen. Je nachdem die asymmetrische Constitution der Einzel-moleküle und diejenige der Molekül-Aggregate in dem Sinne der Drehungsrichtung übereinstimmt oder entgegengesetzt ist, könnte ein fortschreitender Zerfall der Aggregate eine Vermehrung oder Verminderung der specifischen Rotation verursachen.

Diese Ansicht lässt sich durch den Versuch prüfen, denn es ist wohl anzunehmen, dass bei zunehmender Menge des Lösungsmittels die Dissociation der activen Molekülgruppen endlich eine bestimmte Grenze erreicht, bei welcher entweder ein vollständiger Zerfall stattgefunden hat oder Aggregate von constanter Zusammensetzung geblieben sind. Man darf also erwarten, dass von gewissen Verdünnungen an die specifische Drehung sich nicht mehr weiter ändert.

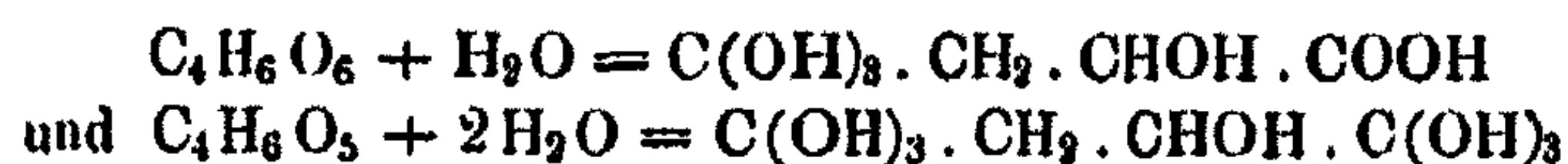
2. Die active Substanz geht mit einer bestimmten Anzahl Moleküle des Lösungsmittels chemische Verbindungen ein, z. B. mit Wasser Hydrate, welche ein anderes, entweder stärkeres, schwächeres oder entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen, als der ursprüngliche Körper. Je nach der Anzahl der entstandenen Moleküle dieser Verbindungen, die mit wachsender Verdünnung sich vermehren müssten, könnte eine Zu- oder Abnahme der specifischen Rotation eintreten.

Diese Hypothese ist namentlich von Bremer²⁾ aufgestellt und zur Erklärung des Wechsels der Rotationsrichtung angewandt worden, welche die Aepfelsäure in verschieden concentrirten wässerigen Lösungen

¹⁾ Siehe z. B. Lothar Meyer: *Moderno Theorien der Chemie*, 5. Aufl. § 155, S. 327, sowie Ostwald: *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, I. Bd., S. 817.

²⁾ *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1884. III, 162, 336.

zeigt. Nach den Untersuchungen von Schneider¹⁾ zeigt die gewöhnliche Aepfelsäure z. B. in Lösungen mit 30 pCt. Wasser die spezifische Rotation $[\alpha]_D = 3.20^\circ$ nach rechts; dieser Werth vermindert sich bei zunehmender Verdünnung, er wird bei dem Procentgehalt 65.76 an Wasser gleich Null und geht bei noch geringeren Concentrationen in wachsende Linksdrehung, z. B. 2.17° für die Wassermenge von 90 pCt. über. Bremer schreibt dies der Entstehung von Hydraten:



zu, welche linksdrehend sein sollen, während die reine Aepfelsäure rechtsdrehend ist. Nimmt man an, dass die Lösung sowohl ursprüngliche wie hydratisirte Säuremoleküle enthält und die Anzahl der letzteren mit der Verdünnung zunimmt, so würde sich hieraus die Veränderung, sowie der Wechsel der spezifischen Rotation erklären lassen. In gleicher Weise deutet Bremer die starke Zunahme, welche das Drehungsvermögen der Weinsäure bei steigendem Wassergehalt der Lösungen erfährt. Wenn auch bei gewissen activen Substanzen das Entstehen von Hydraten, bei welchen das Wasser in die Constitution des Moleküls eingetreten ist, vorkommen kann, so dürfte doch bei vielen anderen, wie z. B. Rohrzucker, eine solche Annahme kaum möglich sein. Sie fällt endlich ganz ausser Betracht, wenn andere Lösungsmittel als Wasser zur Anwendung gelangen; so ist z. B. die Abnahme, welche nach Versuchen von Landolt²⁾ der Campher bei Gegenwart der verschiedensten Flüssigkeiten, wie Alkohol, Essigsäure, Essigäther, Benzol, Dimethylanilin u. dergl. erleidet, in keinem Falle mehr auf die Bildung von Verbindungen zurückführen.

Die Hypothese von Bremer lässt sich ebenfalls der Prüfung durch den Versuch unterwerfen, denn man kann erwarten, dass bei Weinsäure und Aepfelsäure von einer gewissen Wassermenge der Lösung an endlich alle Moleküle in Hydrat übergegangen sind, und somit weitere Verdünnungen keine Aenderung der spezifischen Rotation mehr hervorrufen werden. Dieselbe muss schliesslich einen constanten Werth annehmen.

3. Eine letzte Vermuthung wurde von Landolt³⁾ mit folgenden Worten ausgesprochen: »Es ist denkbar, dass wenn zwischen die Moleküle einer activen Substanz (z. B. Terpentinöl), die alle eine gleiche Anziehung aufeinander ausüben, andere Moleküle (z. B. Alkohol) treten, welche mit einer abweichenden Anziehungsintensität einwirken, dadurch eine gewisse Modification in der Structur der ersteren her-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 620.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 333.

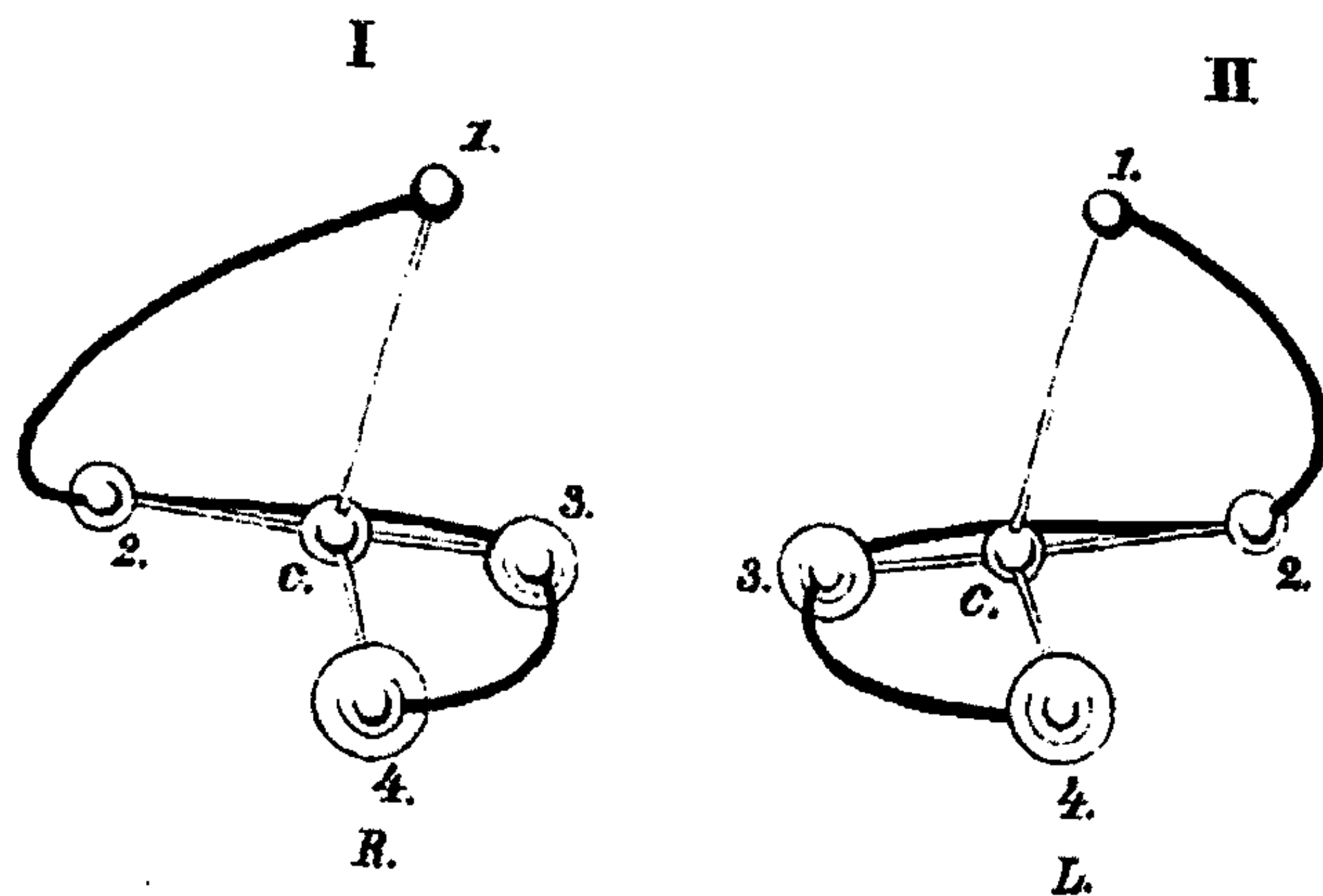
³⁾ Opt. Drehungsvermögen S. 59.

vorgebracht wird, und zwar in der Weise, dass in jedem Molekül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raume, sowie die Art der Atombewegungen sich ändert. Damit wird auch die Dissymmetrie in der Aetherdichtigkeit, welche die Activität bedingt, modificirt und diese Wirkungen werden um so stärker auftreten, je mehr die Zahl der inactiven Moleküle zunimmt. Löst man den activen Körper in verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten, so muss sich ebenfalls eine abweichende specifische Drehung ergeben, da jede Art von Molekülen mit anderer Anziehung einwirkt.

Zu der gleichen Ansicht ist auch van 't Hoff¹⁾ bei seinen Untersuchungen über die störenden Wirkungen gelangt, welche ein Verdünnungsmittel auf den Gang einer in demselben erfolgenden chemischen Reaction ausüben kann.

Man hat sich indessen noch eine Vorstellung darüber zu bilden, wie diese Beweglichkeit der Atomlagerung zu einem Wechsel der Rotationsrichtung führen kann, und eine solche ergibt sich nicht schwer bei Annahme der bekannten van 't Hoff'schen Hypothese über die Constitution des activen Moleküls.

In den beigefügten Figuren I und II stellen die ungleich grossen Kugeln 1, 2, 3, 4 die mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom C verbundenen 4 verschiedenen Atome oder Gruppen dar, welche die Ecken eines irregulären Tetraëders bilden. Bleibt die Lage von 1, 4



unverändert, so brauchen bloss die Kugeln 2, 3 ihre Stellung zu tauschen, um beim Legen einer Schraubenlinie durch 1, 2, 3, 4, diese letztere entweder nach rechts (I) oder nach links (II) verlaufend zu erhalten. Es ergibt sich hierdurch ein Bild der beiden entgegengesetzt activen Modificationen eines Moleküls. Denkt man sich nun

¹⁾ Études de dynamique chimique p. 34—42.

weiter die Atome 2, 3 zu einander in gleichbleibender Lage und beide mit der Ebene 2, 3, *C* aus der Stellung I in die von II sich herumdrehend, so könnte dies eine Vorstellung geben von der durch Einfluss eines inactiven Mediums bewirkten fortschreitenden Aenderung des Drehungsvermögens, sowie von dem endlich erfolgenden Wechsel der Rotationsrichtung. Der Durchgang durch den inactiven Zustand, den man in letzterem Falle beobachtet, würde dann eintreten, wenn die Ebene 2, 3, *C* zusammenfällt mit derjenigen, in welcher die Kugeln 1, 4, *C* liegen.

Nimmt man diese Verhältnisse als Ursache der Zu- oder Abnahme des Rotationsvermögens an, so wird bei fortgesetzter Verdünnung die allmälige Aenderung der Atomgruppierung immer weiter vor sich gehen können, und es ist kein Grund vorhanden, dass von gewissen Wassermengen an eine Constanz der specifischen Drehung eintreten muss.

Nach den obigen Erörterungen bot es somit Interesse, die specifische Rotation einiger activer Körper in verdünnten Lösungen zu ermitteln und dadurch zu prüfen, ob die Drehungscurven asymptotisch endigen oder ihren früheren Verlauf beibehalten. Bei allen bisher durchgeführten Untersuchungen ist man gewöhnlich nicht unter einen Gehalt von etwa 10 pCt. an activer Substanz heruntergegangen, weil die Fehler in den entsprechenden kleinen Ablenkungswinkeln einen sehr erheblichen Einfluss auf das Resultat ausüben. Seitdem jedoch in der Neuzeit die Construction der Halbschatten-Polaristrobometer durch Lippich¹⁾ sowie Landolt²⁾ wieder wesentliche Verbesserungen erfahren hat, durch welche eine Genauigkeit in der Bestimmung der Drehungswinkel bis auf 0.01° und noch weniger erreicht werden kann, ist die Vornahme derartiger Versuche möglich geworden. Ich habe dieselben im Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt, unter Benutzung eines mit Lippich'schem Polarisator versehenen Halbschattenapparates aus der Werkstätte von F. Schmidt und Haensch. Das Instrument besass einen Theilkreis von 3 dm Durchmesser und doppelte Trommelablesung auf 0.001° ; die eingelegte Flüssigkeitsröhre hatte 3.9990 dm Länge und war mit Wasserbadmantel versehen, vermittelst dessen man bei allen Versuchen die constante Temperatur 20° herstellte. Eine etwaige durch Druck auf die Verschlussplatten erzeugte Störung der Gleichbeschattung des Gesichtsfeldes, welche bei einem so empfindlichen Apparate leicht Fehler verursachen kann, habe ich stets sorgfältig vermieden.

¹⁾ Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien, Bd. 85, 268. — Zeitschr. für Instrumentenkunde II, 167.

²⁾ Zeitschr. für Instrumentenkunde II, 121.

Als Lichtquelle diente die von Landolt ¹⁾ angegebene Natriumlampe, und es wurden die Versuche in der Weise ausgeführt, dass immer vor oder nach jeder Einstellung bei gefüllter Röhre die zugehörige Nullpunktsbestimmung erfolgte, um einer gleichen Beschaffenheit der Beleuchtungsflamme möglichst sicher zu sein. Als Beispiel der bei Feststellung der Drehungswinkel erreichten Genauigkeit theile ich im Folgendem eine Beobachtungsreihe vollständig mit.

Leeres Rohr				Gefülltes Rohr				Erhaltener Durchgangswinkel
Halbkreis I		Halbkreis II		Halbkreis I		Halbkreis II		
Scala B	Scala A	Scala A	Scala B	Scala B	Scala A	Scala A	Scala B	
177.574	177.583	357.601	357.589	171.298	171.311	351.314	351.305	6.280°
585	593	593	584	298	311	333	325	6.273
564	573	606	594	301	315	328	318	6.259
561	572	571	559	305	319	315	306	6.255
561	572	571	559	305	319	317	307	6.254
569	579	57	565	294	307	311	301	6.269
Mittel		Mittel		Mittel		Mittel		Mittel
177.569	177.5786	357.5863	357.575	171.3001	171.3136	351.3196	351.3103	2.266
177.5735		357.5801		171.3068		351.3149		

Somit ergibt sich für den Ablenkungswinkel in:

Halbkreis I

$$\alpha_D = 6.2667^\circ$$

Halbkreis II

$$\alpha_D = 6.2652^\circ$$

Also im Mittel:

$$\alpha_D = 6.2660^\circ$$

Ferner berechnet sich:

1. als mittlerer Fehler einer Bestimmung . . . $\pm 0.0107^\circ = 38$ Sec.
2. » » » des Resultats $\pm 0.0053^\circ = 19$ »
3. » wahrscheinlicher Fehler einer Bestimmung $\pm 0.0072^\circ = 26$ »
4. » » » des Resultats . . . $\pm 0.0036^\circ = 13$ »

Die spezifischen Gewichte der Lösungen wurden mittelst eines Sprengel'schen Pyknometers von ungefähr 15 ccm Inhalt bei der Temperatur 20° bestimmt, wobei die Abweichungen erst in der fünften Decimalstelle auftraten. Bei den grössten Verdünnungen sinkt das spezifische Gewicht, wenn dasselbe auf Wasser von 4° als Einheit bezogen wird, unter 1. Endlich ist noch zu bemerken, dass sämtliche Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt worden sind.

¹⁾ Zeitschr. für Instrumentenkunde IV, 390.

1. Weinsäure.

Wie die früheren Versuche von Biot, Arndtsen u. A. gezeigt haben, nimmt die spezifische Rotation der Weinsäure in wässrigen Lösungen mit steigender Verdünnung in erheblichem Grade zu. Bezeichnet q den Procentgehalt an Wasser, so stellt sich nach Arndtsen¹⁾ die Aenderung in Bezug auf den Strahl D durch die Formel

$$[\alpha] = 1.950 + 0.1393 q$$

dar, welche zwischen den Grenzen $q = 50$ bis 95 und für die Temperatur 25° gilt. Verdünntere Lösungen als solche mit 5 pCt. Säure sind nicht geprüft worden. Zu den Versuchen wurde Weinsäure benutzt, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt worden war. In folgender Tabelle sind die Resultate der verschiedenen Beobachtungsreihen zusammengestellt:

Versuch	Weinsäure p	Wasser q	d_{25}^{20}	α_{25}^{20} für $l = 3.999 \text{ dm}$	$[\alpha]_{25}^{20}$ $= \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$
I	4.7161	95.2839	1.01993	2.731 ⁰	14.198 ⁰
II	3.0893	96.9107	1.01254	1.785	14.270
III	2.2339	97.7661	1.00858	1.304	14.472
IV	1.2586	98.7414	1.00405	0.740	14.651
V	0.5771	99.4229	1.00098	0.360	15.584
VI	0.3471	99.6529	0.99986	0.226	16.284

Aus den angeführten Zahlen geht unzweifelhaft hervor, dass die spezifische Drehung der Weinsäure sich bis zu der grössten Verdünnung immerfort vermehrt und zwar in derselben regelmässigen Weise, wie es bei den concentrirteren Lösungen der Fall ist.

2. Nicotin.

Bei dieser Substanz, welche im reinen Zustande die spezifische Rotation $[\alpha]_{25}^{20} = 161.55$ nach links besitzt, findet nach den Untersuchungen Landolt's²⁾ bei steigendem Wasserzusatz eine rasche Abnahme des Drehungsvermögens statt, welche keinem einfachen Gesetze folgt und sich durch eine stark gekrümmte Curve darstellt. Der Verlauf derselben wurde von Landolt bei einer Reihe von Lösungen ermittelt, deren Gehalt an Nicotin von 90 bis zu 9 pCt. heruntersank.

¹⁾ Ann. chim. et phys. (3) 54, 403.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 321.

Nicotin mischt sich bekanntlich mit Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, was auf die Bildung von Hydraten hindeutet. Stellt man verdünntere Lösungen als etwa zwanzigprocentige dar, so tritt bei dem Zusatz von Wasser stets eine Trübung der Flüssigkeit ein, welche nach längerem Stehen wieder verschwindet. Man kann, wie ich fand, die Klärung beschleunigen, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig auf etwa 40° erwärmt; beim Abkühlen trübt sie sich jedoch von Neuem und ebenso tritt Trübung ein, wenn man die Temperatur bis etwa 50° steigert. Es zeigt sich dann eine sehr hübsche Erscheinung. Anfangs bilden sich weisse Wölkchen, die beim Umschütteln der Flüssigkeit wieder verschwinden, bei weiterer Erhöhung der Temperatur jedoch zunehmen, so dass zwischen 50 und 60° die ganze Flüssigkeit milchig getrübt ist. Beim Abkühlen auf oder unter 50° verschwindet die Trübung wieder vollständig. Hatte man jedoch bis über 70° erhitzt, dann theilt sich, namentlich bei concentrirteren (20 bis 30 pCt. Nicotin enthaltenden) Lösungen, die Flüssigkeit in zwei Schichten, von welchen die untere Nicotin, die obere Wasser ist, welches jedoch noch Nicotin gelöst enthält. Sehr verdünnte Lösungen trüben sich nicht beim Erwärmen. Offenbar hängt die ganze Erscheinung mit der Hydratbildung¹⁾ zusammen, und es scheint, dass letztere eine gewisse Zeit beansprucht, dass aber die Hydrate sehr unbeständig sind und bei Temperaturen über 50° C. wieder zersetzt werden, und zwar um so leichter, je grösser, innerhalb gewisser Grenzen, die Concentration ist. In Uebereinstimmung mit dieser Anschauung steht die Thatsache, dass sich das Drehungsvermögen wässriger Nicotinslösungen bei längerem Stehen anfangs erheblich vermehrt, dann aber constant wird. Zur Erläuterung dieses Verhaltens möge folgender Versuch hier angeführt werden.

Eine wässrige Nicotinslösung, welche 20.1694 g Nicotin in 100 Theilen enthielt ($d_4^{20} = 1.01487$), wurde gleich nach ihrer Herstellung auf ihr Drehungsvermögen geprüft, hierauf im Beobachtungsröhrchen längere Zeit stehen gelassen und zwischendurch wiederholt untersucht. Hierbei wurden nachstehende Resultate gewonnen:

	α_D^{20} für $l = 3.999 \text{ dm}$	$[\alpha]_D^{20}$
Unmittelbar nach Herstellung der Lösung	7.188°	87.812°
Nach 12 Stunden	7.623°	93.126°
Nach 18 Stunden	7.903°	96.547°
Nach 48 Stunden	7.904°	96.559°

¹⁾ Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass sich dieser Versuch recht gut in Vorlesungen zur Demonstration der Bildung und Zersetzung von Hydraten verwenden liesse.

Die spezifische Drehung des Nicotins bei grossen Verdünnungen wurde aus folgenden Lösungen abgeleitet:

Versuch	Nicotin p	Wasser q	d_4^{20}	α_D^{20} für $l = 3.999^{cm}$	$[\alpha]_D^{20}$
I.	4.0289	95.9711	1.00115	12.425 ^o	77.030 ^o
II.	2.0125	97.9875	0.99984	6.266 ^o	77.870 ^o
III.	1.3244	98.6756	0.99926	4.143 ^o	78.283 ^o
IV.	0.8826	99.1174	0.99908	2.797 ^o	79.319 ^o

Es zeigt sich somit, dass auch hier keine Constanz der specifischen Reaction eintritt, sondern dieselbe, wenn auch in geringem Grade, mit der zunehmenden Wassermenge sich vergrössert. Die Drehungcurve, welche nach den Beobachtungen von Landolt zuerst stark abfällt, scheint daher gegen ihr Ende zu wieder etwas zu steigen. Welcher Mischung von Nicotin und Wasser das kleinste Drehungsvermögen zukommt, müsste durch weitere Versuche festgestellt werden.

3. Rohrzucker.

Nach den Beobachtungen von Schmitz¹⁾ und Tollens²⁾ erfährt der Rohrzucker bei steigendem Wassergehalt der Lösungen eine schwache Vermehrung seiner specifischen Rotation. Der letztere Forscher hatte aus der Untersuchung von 17 Lösungen, deren Procentgehalt an Zucker (p) zwischen den Grenzen 3.8 und 69.2 sich bewegte, die Formel:

$$[\alpha]_D = 66.386 + 0.015035p - 0.0003986p^2$$

abgeleitet, welche die Versuchsergebnisse bis auf einige Einheiten in der zweiten Decimale wiedergibt. Diese Formel zeigt die Eigenthümlichkeit, dass wenn man die Werthe für p von etwa 70 pCt. an kleiner werden lässt, sie der allmählichen Zunahme der specifischen Drehung bis zu dem Zuckergehalte von 18.86 pCt. anfangs vollständig folgt, dann aber von dieser Grenze an für noch geringere Concentrationen wieder abnehmende Zahlen liefert. So erhält man beispielsweise:

für $p = 70$	$[\alpha]_D = 64.485^o$
» 60	» 65.853 ^o
» 50	» 66.141 ^o
» 40	» 66.349 ^o
» 25	» 66.513 ^o
» 18.26	» 66.528 ^o
» 10	» 66.496 ^o
» 5	» 66.451 ^o

¹⁾ Schmitz, Diese Berichte X, 1414.

²⁾ Tollens, Diese Berichte X, 1403.

Ob wirklich eine solche Abnahme der specifischen Rotation in den verdünnten Lösungen stattfindet, hat bis jetzt nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. Tollens, welcher hierüber¹⁾ Versuche angestellt hat, lässt die Frage unentschieden; er schliesst aus seinen Beobachtungen an 5 bis 1procentigen Lösungen nur, dass bei diesen mit zunehmender Verdünnung eher eine kleine Verminderung der Drehung constatirt werden könne, als eine Vermehrung.

Einige Versuche, die ich mit Lösungen anstellte, deren Gehalt bis zu 0.2 Procent herunterging, haben folgende Resultate ergeben:

Versuch	Rohrzucker <i>p</i>	Wasser <i>q</i>	d^{20}	α_D^{20} für $l = 3.999_{dm}$	$[\alpha]_D^{20}$ $= \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$
I.	3.6589	96.3411	1.01256	9.857 ⁰	66.531 ⁰
II.	2.0536	97.9464	1.00633	5.486 ⁰	66.382 ⁰
III.	1.0131	98.9869	1.00224	2.680 ⁰	66.002 ⁰
IV.	0.3201	99.6799	0.99956	0.837 ⁰	65.415 ⁰
V.	0.2222	99.7778	0.99919	0.579 ⁰	65.213 ⁰

Hiernach dürfte in der That eine Abnahme der specifischen Rotation mit der Verminderung des Zuckergehaltes in diesen verdünnten Lösungen nachgewiesen sein, und zwar erfolgt dieselbe ziemlich regelmässig.

Vergleicht man die obigen Resultate mit denjenigen, welche die Tollens'sche Formel liefert, so zeigt sich (vergl. die folgende Tabelle), dass die letzteren um so mehr abweichen, je geringer die Concentrationen sind. Die Formel scheint also die Verminderung noch nicht in genügend starkem Grade auszudrücken.

<i>p</i>	$[\alpha]_D^{20}$ beobachtet	$[\alpha]_D^{20}$ berechnet	Rechnung — Beobachtung
3.6589	66.531 ⁰	66.436 ⁰	— 0.095 ⁰
2.0536	66.382 ⁰	66.415 ⁰	+ 0.033 ⁰
1.0131	66.002 ⁰	66.401 ⁰	+ 0.399 ⁰
0.3201	66.415 ⁰	66.391 ⁰	+ 0.024 ⁰
0.2222	66.213 ⁰	66.389 ⁰	+ 1.176 ⁰

Als Resultat sämtlicher bei Weinsäure, Nicotin und Rohrzucker erhaltenen Beobachtungen ergibt sich, dass die specifische Rotation aller dieser Substanzen auch in den grössten Verdünnungen noch

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1751.

immerfort eine Zu- oder Abnahme erleidet und dass nirgend ein Constantwerden derselben zu erkennen ist.

Von den drei anfangs erwähnten Hypothesen über die Ursache der Veränderlichkeit des Rotationsvermögens durch den Einfluss inactiver Medien können daher jedenfalls die zwei ersten als unzulässig bezeichnet werden, während die dritte den Beobachtungen mindestens nicht widerspricht.

395. W. Markownikoff und J. Spady: Zur Constitution der Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n} , des kaukasischen Petroleums.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ungeachtet dessen, dass im hiesigen Laboratorium verschiedene Derivate der Naphtene dargestellt worden sind, so haben dieselben, in Folge der Schwierigkeit, auf welche man bei ihrer Untersuchung stösst, doch noch wenig zur Aufklärung der Constitution dieser wegen ihres eigenthümlichen Verhaltens in vielen Beziehungen interessanten Kohlenwasserstoffe beigetragen. Beilstein und Kurbatow betrachten dieselben als Hexahydrobenzolderivate, während Markownikoff und Ogloblin sie als eine neue selbständige Reihe angesprochen haben. Beide Ansichten stützen sich hauptsächlich auf das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe gegen Salpetersäure. Beilstein und Kurbatow zeigten, dass bei der Behandlung des Octonaphtens mit einem Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure Trinitrometaxylol entsteht. Markownikoff und Ogloblin fanden bei der Wiederholung dieser Reaction mit Octonaphten und Nonaphten, dass die Ausbeute an Trinitroxylol und Trinitromesitylen äusserst gering ist. Um sich erklären zu können, wie eine und dieselbe Reaction zu verschiedenen Schlüssen führen konnte, muss man sich der damals bekannten Thatsachen erinnern, welche über das Verhalten der Hexahydrobenzolderivate gegen Salpetersäure und ein Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure bekannt waren. Bezüglich des Hexahydrobenzols und des Hexahydrotoluols sagt Wreden, dass das erstere bei anhaltendem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure Nitrobenzol liefert, er giebt aber nichts über die Ausbeute an; Hexahydrotoluol reagirt in der Kälte mit Salpeterschwefelsäure nicht; beim Erwärmen verbrennt es vollständig zu Kohlensäure und Wasser ¹⁾. Ueber das Hexahydroxylol sind ebenfalls keine Angaben bezüglich der Ausbeute an Trinitroxylol vorhanden. Dagegen sagt Baeyer ²⁾, dass das Hexahydroesitylen durch gelindes

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 162 — 163.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 275.

Er
Tri
kar
in
wä
Na
Tri
dur
ben
dun
ver
Es
gefu
rau
säu
Tri
züg
nich

zust
euch
sau
Ein
kan
Koh
and
Erw
unse
pun

säur
säur
mit
war
Ver
wur
nur
zurü
mit
rauc
Sied
farb

Erwärmen mit rauchender Salpetersäure bis zum letzten Tropfen in Trinitromesitylen übergeht. Stellt man diese Thatsachen zusammen, so kann man denken, dass die Fähigkeit der Hexahydrobenzolderivate in Nitroproducte überzugehen mit der Grösse des Moleculargewichtes wächst. Da Markownikoff und Ogloblin bei der Nitrirung der Naphtene C_8H_{16} und C_9H_{18} nur äusserst wenig Trinitro-*m*-xylol und Trinitromesitylen erhielten, so erklärten dieselben deren Entstehung durch die Annahme, dass die Naphtene geringe Mengen Hexahydrobenzolderivate, oder auch geringe Quantitäten aromatischer Verbindungen beigemischt enthielten; das Vorkommen der Letzteren in den verschiedenen Naphtadestillaten wurde auf anderem Wege bewiesen¹⁾. Es hat aber unlängst M. Konowalow in dem hiesigen Laboratorium gefunden, dass Hexahydromesitylen und Hexahydropseudocumol mit rauchender Salpetersäure, sowie mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure ebenfalls nur äusserst wenig entsprechende Trinitroverbindungen geben. Worauf die verschiedenen Resultate bezüglich dieser Reaction des Hexahydromesitylens beruhen, lässt sich nicht näher beurtheilen.

Wir dachten durch Oxydation die Constitution der Naphtene festzustellen und wandten uns deshalb wieder zu der schon früher versuchten Oxydation mit übermangansaurem Kalium in neutraler und saurer Lösung, aber ebenfalls ohne Erfolg. Wir gingen dann zu der Einwirkung des Schwefels auf die Naphtene über. Es war uns bekannt, dass beim Erhitzen des Schwefels mit den hochsiedenden Kohlenwasserstoffen des Petroleums sich Schwefelwasserstoff bildet; andererseits hat Hantzsch gezeigt, dass Dihydropyridinderivate beim Erwärmen mit Schwefel in Pyridinderivate übergehen. Bei allen unseren Versuchen gingen wir von dem Octonaphten, C_8H_{16} , vom Siedepunkt $118-120^\circ$ aus.

70 g Kohlenwasserstoff, welche vorläufig mit rauchender Schwefelsäure, dann durch 10 Minuten langes Kochen mit 5 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Salpetersäure und schliesslichem Waschen mit Soda, Trocknen über Chlorcalcium und Fractioniren gereinigt waren, wurden mit 12 g Schwefel in Röhren auf $210-220^\circ$ bis zum Verschwinden der Schwefelkrystalle erhitzt. Das Reactionsproduct wurde fractionirt, wobei fast Alles zwischen $118-123^\circ$ überging, nur 2-3 g eines dickflüssigen, stinkenden Oeles blieben im Kolben zurück. Im Ganzen wurden 47 g Kohlenwasserstoff erhalten, welche mit 2 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil rauchender Salpetersäure unter Rückfluss 10 Minuten in schwachem Sieden erhalten wurden. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich farblose Krystallnadeln aus, welche auf einem Platinconus gesammelt

¹⁾ J. H. P. X. O. XV.

und mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen wurden; nach dem Trocknen wogen dieselben 1.5 g und zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 179—180°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7N_3O_6$
C	40.04	39.83 pCt.
H	3.34	2.91 „

Der erhaltene Körper ist also unzweifelhaft Trinitro-*m*-xylol. 35 g unveränderten, mit Soda gewaschenen und über Chlorcalcium getrockneten Kohlenwasserstoffs zeigten den Siedepunkt 118—120°. Dieselben wurden wieder in Röhren mit 12 g Schwefel auf 220—230° erhitzt, diesmal aber so lange, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr bemerkbar war. Die Röhren mussten alle 12 bis 18 Stunden geöffnet werden, da längeres Erhitzen leicht Platzen der Röhren zur Folge hat. Das Reactionsproduct wurde wie das Erste bearbeitet; erhalten wurden 2.5 g Trinitro-*m*-xylol und 18 g unverändertes Naphten vom Siedepunkt 118—120°. Dieselben wurden wieder mit 10 g Schwefel erhitzt und lieferten 1.3 g Trinitroisoxylol und 3 g Oktonaphten blieben unverändert.

Fasst man diese Resultate zusammen, so ergibt sich, dass 70 g Oktonaphten, welche auf das sorgfältigste gereinigt waren und in Folge dessen kein *m*-Xylol mehr enthalten konnten, bei der abwechselnden Behandlung mit Schwefel und Salpeterschwefelsäuregemisch 5.3 g Trinitro-*m*-xylol lieferten, was 3 pCt. Xylol entspricht. Das Verhältniss stellt sich noch günstiger, wenn man die beiden letzten Versuche für sich nimmt. Es lieferten 35 g Kohlenwasserstoff 3.8 g Trinitroisoxylol, was 4.3 pCt. Xylol entspricht. Die geringe Ausbeute an Trinitro-*m*-xylol ist theilweise dem Verlust an Kohlenwasserstoff bei den verschiedenen Operationen und der Bildung von hochsiedenden schwefelhaltigen Producten zuzuschreiben; hauptsächlich aber der starken Verkohlung während des Erwärmens mit Schwefel.

Da das sorgfältig gereinigte Oktonaphten bei der Behandlung mit einem Salpeterschwefelsäuregemisch nur Spuren Trinitro-*m*-xylol giebt, so ist es klar, dass der Schwefel bei höherer Temperatur Wasserstoff entziehend wirkt und das Oktonaphten in Xylol übergeht, worauf auch die Erhöhung des Siedepunktes hinweist. Dieser Uebergang des Oktonaphtens lässt sich am ungezwungensten erklären, wenn man annimmt, dass dasselbe Hexahydroxylol sei. Zu Gunsten dieser Annahme sprechen auch die Resultate, welche M. Konowalow bei der Bromirung des Nonaphtens erhalten hat. Es ist aber auch möglich, dass bei der Einwirkung des Schwefels, welche bei hoher Temperatur erst vor sich geht, und bei welcher starke Verkohlung stattfindet, auch innere Umlagerung stattfinden kann. Wir waren daher bemüht, ein bei niedriger Temperatur Wasserstoff abspaltend wirkendes Mittel

zu finden. Als solches wirkt bekanntlich in vielen Fällen die salpetrige Säure. Es zeigte sich aber, dass bei einer Temperatur von etwa 100° immer stickstoffhaltige Derivate des Oktonaphtens entstehen, welche den Stickstoff in oxydierter Form enthalten. Wir haben diese Reaction einstweilen verlassen, um zuerst die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das Oktonaphten näher zu studiren.

Schüttelt man das Oktonaphten mit grösseren Mengen rauchender Schwefelsäure in einem gut schliessenden Gefässe, so bemerkt man Temperaturerhöhung und Schwefligsäureentwicklung. Die Reaction ist sehr stark, wenn man die zwei- bis dreifache Menge rauchender Schwefelsäure nimmt; die Temperatur steigt dann auf 50 bis 60° C. Erneuert man die Schwefelsäure jedesmal, wenn keine Temperaturerhöhung mehr bemerkbar ist, so löst sich der Kohlenwasserstoff allmählig vollständig auf. Verdünnt man die Schwefelsäure mit viel Wasser, neutralisirt mit kohlenurem Baryt, so erhält man beim Eindampfen des Filtrats das Barytsalz einer Sulfonsäure. Bei einem Versuch mit 5 g Oktonaphten erhielten wir 4 g trockenes Barytsalz. Die Säure ist leicht löslich in Wasser und Schwefelsäure. Das Barytsalz sowie das Natriumsalz sind ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser. Das Barytsalz krystallisirt in kleinen Blättchen, das Natriumsalz in feinen mikroskopischen Nadeln. Die Säure giebt ein Amid, welches aus heissem Wasser in feinen, warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt; es schmilzt oberhalb 220° und ist schwer löslich in heissem und kaltem Wasser. Bei der Zersetzung des Natriumsalzes nach der Armstrong'schen Methode mit Wasserdampf und Schwefelsäure erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, welcher beim Nitriren in Trinitro-*m*-Xylol überging. Wahrscheinlich entsteht bei dieser Reaction ein Gemenge der Mono- und Disulfonsäure des Metaxylols ¹⁾.

Moskau, den 16. Mai 1887.

¹⁾ Ich habe früher darauf hingewiesen, dass in den verschiedenen Fractionen der Naphtabenzol und dessen Homologe vorkommen. Diese Kohlenwasserstoffe wurden mit rauchender Schwefelsäure den Naphtafractionen entzogen. Es gewinnt jetzt den Anschein, als seien die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht als solche vorhanden gewesen, sondern dass dieselben aus den Naphtenen während des Ausschüttelns mit rauchender Schwefelsäure entstanden seien. Zieht man aber in Betracht, dass nur die Sulfonsäuren genommen wurden, welche in den ersten Portionen Schwefelsäure enthalten waren, und dass nie mehr als 10 pCt. rauchende Schwefelsäure auf einmal in Anwendung, kamen und ebenso den Umstand, dass jedesmal die Fraction genommen wurde, welche dem Siedepunkt des gesuchten aromatischen Kohlenwasserstoffs entsprach, so ist es einleuchtend, dass die Schwefelsäure in diesem Falle nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe extrahirte.

396. C. Liebermann und A. Gimbel: Ueber eine bequeme
Darstellungsweise von Anthranol und Dianthryl.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Das Anthranol, $C_6H_4 \begin{array}{c} CH \\ | \\ C(OH) \end{array} C_6H_4$, ist vor längerer Zeit von

dem Einen von uns und Topf¹⁾ bei der Reduction des Anthrachinons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor²⁾ aufgefunden worden, das Dianthryl, $C_{28}H_{18}$, hat H. E. Schulze³⁾ in ziemlich umständlicher Weise durch Wasserabspaltung aus dem Anthrapinakon zuerst erhalten.

Bei einem in dieser Richtung angestellten Versuche fanden wir, dass die beiden oben genannten Verbindungen sich gleichzeitig auch bilden, wenn man Anthrachinon in Eisessig mit Zinn und Salzsäure reducirt. Je nach der Leitung des Processes kann man die eine oder die andere der beiden Verbindungen als fast ausschliessliches Reactionsproduct mit leichter Mühe und in beliebiger Menge gewinnen.

Für die Darstellung des Anthranols muss selbstverständlich die mildere Reduction angewendet werden, die man durch stärkere Verdünnung erzielt. Beispielsweise werden 10 g Anthrachinon mit 4 bis 500 g Eisessig in's Sieden versetzt und 25 g Zinngranalien eingetragen. Hierbei und namentlich beim Zusatz von etwas rauchender Salzsäure (ca. 10 ccm) färbt sich die ursprünglich gelbe Flüssigkeit braun, um bald darauf wieder aufzuhellen. So lange sie sich von Neuem dunkel färbt, werden wiederholt kleine Mengen rauchender Salzsäure zur siedenden Flüssigkeit gegeben, so dass eine dauernde Wasserstoffentwicklung stattfindet. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ist der Process beendet; das Ende der Reaction erkennt man leicht daran, dass eine Probe der Flüssigkeit beim Abkühlen keinen Niederschlag (von Anthrachinon) mehr abscheidet, sondern klar bleibt. Das Anthranol wird darauf durch Eingiessen in salzsäurehaltiges Wasser ausgefällt, und ist meist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig, wobei man es in schönen wasserklaren Nadelchen erhält, ganz rein. Ausser an seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit mit gelber Farbe in warmem Alkali) wurde es durch die Analyse erkannt:

¹⁾ Diese Berichte IX, 1202.

²⁾ Ursprünglich benutzten wir weissen Phosphor, später habe ich wiederholt rothen Phosphor mit demselben Erfolge angewendet. L.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 3035. Schulze nennt es Dianthryl; uns scheint der kürzere Name Dianthryl zweckmässiger.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}O$
C	86.11	86.59 pCt.
H	5.21	5.10 „

Man erhält leicht über 80 pCt. der theoretischen Menge.

Bei weitergehender Reduction geht das Anthranol in Dianthryl nach der Gleichung:



über.

Man stellt das Dianthryl aber am besten vom Anthrachinon aus dar, indem man Letzteres mit Eisessig zum dünnflüssigen Brei anschlämmt, den man zum Sieden erhitzt. Auf 10 g Anthrachinon setzt man in 2—3 Portionen circa 40 g Zinn und in 2 Antheilen im Ganzen etwa die Hälfte des angewendeten Eisessigs an rauchender Salzsäure hinzu. Die Masse wird eine Stunde im Sieden erhalten, wobei sie sich etwas grau färbt, hiernach vom rückständigen Zinn auf ein Filter decantirt, und mit angesäuertem Wasser ausgewaschen. Man krystallisirt die Verbindung am besten aus Toluol um, welches schwach hellgelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 300° ergibt, die bei der Analyse die erwarteten Zahlen lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{18}$
C	94.49	94.92 pCt.
H	5.25	5.08 „

Man erhält ohne Weiteres circa 60 pCt. vom angewandten Anthrachinon an Dianthryl. In der Mutterlauge vom Dianthryl findet sich etwas Anthracen.

Dibromdianthryl, $C_{28}H_{16}Br_2$, entsteht beim Zusatz von zwei Molekülen Brom zur kalten Lösung von einem Molekül Dianthryl in Schwefelkohlenstoff. Nach dem Verjagen des Letzteren wird die Verbindung zuerst mit etwas Eisessig ausgekocht, welcher kleine Mengen gleichzeitig gebildeten Dibromanthracens löst, und der Rückstand aus Toluol umkrystallisirt. Dibromdianthryl bildet weit über 300° schmelzende honiggelbe Säulen.

	Gefunden	Berechnet
Br	31.35	31.25 pCt.

Die so leicht zugänglich gewordenen Verbindungen sollen demnächst etwas eingehender untersucht werden.

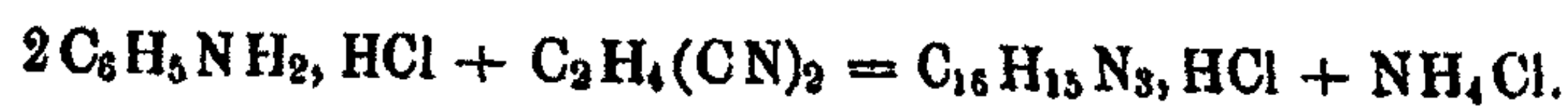
Organ. Laborator. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

397. R. Blochmann: Ueber die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Aethylenocyanid.

(Eingegangen am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man Aethylenocyanid im Probierringläschen mit etwas Anilin übergiesst, einige Tropfen concentrirte Salz- oder Schwefelsäure hinzufügt und zum Sieden erhitzt, so trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit allmählich mehr und mehr und erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse. Nach dem Behandeln des Reactionproductes mit kalter Salzsäure bleibt ein Rückstand, welcher aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt, die nach dem Trocknen verfilzt erscheinen und sehr leicht sind.

Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel $C_{15}H_{15}N_3, HCl$, deren Kohlenstoffgehalt erkennen lässt, dass bei der Reaction 2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Aethylenocyanid in Wechselwirkung treten. Der Stickstoff- und Wasserstoffgehalt deuten eine Ammoniakabspaltung an, so dass der Vorgang durch folgende Gleichung seinen einfachsten Ausdruck findet:



Die neue Base ist Diphenylsuccinimidin. Ihre Entstehung erinnert an die Synthese von Amidinen, welche A. Bernthsen¹⁾ kennen lehrte, die jedoch bisher nur auf Nitrile einbasischer Säuren Anwendung fand.

Schmilzt man eine Mischung von salzsaurem Anilin und Aethylenocyanid in den der Gleichung entsprechenden Gewichtsverhältnissen (13 : 4) zusammen, so steigert sich trotz des vorsichtigsten Erhitzens, besonders wenn grössere Mengen Substanz angewendet werden, die Temperatur infolge der Reactionswärme über 200°, wobei der grösste Theil der Masse verkohlt. Durch Zumischen eines Ueberschusses von salzsaurem Anilin gelingt es jedoch leicht, die Temperaturerhöhung zu mässigen.

Am zweckmässigsten bringt man eine Mischung von 4 g Cyanid und 20 g Anilinsalz in ein geräumiges Probierringlas und erhitzt im Monobrombenzobade (154°). Rührt man die Mischung, sobald sie sich zu verflüssigen beginnt, mit einem Thermometer um, so beobachtet man ein allmähliches Steigen desselben, das auch noch fort dauert, wenn die Masse bereits fest geworden ist und zwischen 180° und 190° sein Maximum erreicht. Sobald die Temperatur wieder zu sinken beginnt, kann man die Operation als beendet ansehen, welche kaum mehr als eine Stunde Zeit erfordert. Zieht man das gepulverte Pro-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 192, pag. 3.

duct zur Entfernung des überschüssigen salzsauren Anilins und des gebildeten Salmiaks mit kaltem Wasser aus, so bleibt ein weisser Rückstand, der aus siedendem Wasser in langen dünnen Nadeln, aus heissem Alkohol in haarfeinen Nadelchen, die nach dem Trocknen seideglänzend erscheinen, krystallisirt.

Um zur Analyse ein möglichst reines Product zu erhalten, wurde das Umkrystallisiren mehrfach wiederholt, wobei es sich herausstellte, dass beide Lösungsmittel in der Siedehitze zugleich zersetzend einwirken, sodass die Ausbeuten sich sehr verringerten.

Analysen:

I. 0.1437 g der aus Alkohol krystallisirten, lufttrockenen Substanz gaben 0.0765 g Wasser und 0.3565 g Kohlensäure; 0.2002 g gaben 0.1002 Chlorsilber; aus 0.2015 g wurden 26.7 ccm Stickstoff bei 19.0° t und 745.2 mm B. erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3, HCl$
C	67.67	67.21 pCt.
H	5.93	5.62 »
N	14.94	14.75 »
Cl	12.38	12.42 »

II. 0.4293 g der aus Wasser krystallisirten, im Exsiccator getrockneten Substanz verloren bei 110° 0.0115 g Wasser, 0.8268 g verloren 0.0253 g; 0.1820 g derselben Substanz gaben 0.0990 g Wasser und 0.4365 g Kohlensäure; 0.2225 g gaben 0.1045 g Chlorsilber; aus 0.1808 g wurden 22.5 ccm Stickstoff bei 13.0° t und 759.0 mm B. erhalten.

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3, HCl + \frac{1}{2}H_2O$
C	65.09	—	65.14 pCt.
H	6.22	—	5.78 »
N	14.69	—	14.30 »
Cl	11.61	—	12.01 »
H ₂ O	2.87	3.06	3.06 »

Löst man das salzsaure Salz unter gelindem Erwärmen in Alkohol und fügt zur Lösung Platinchlorwasserstoffsäure, so erhält man einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $[C_{16}H_{15}N_3, HCl]_2PtCl_4$ hat und die Base als einsäurig charakterisirt.

0.2406 g der Platinverbindung hinterliessen beim Glühen 0.0516 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für $[C_{16}H_{15}N_3, HCl]_2PtCl_4$
Pt	21.44	21.67 pCt.

Die freie Base erhält man am besten, in dem man das salzsaure Salz in der 20fachen Menge Alkohol suspendirt und die berechnete Anzahl Cubikcentimeter Normal-Alkali längere Zeit ohne zu erwärmen einwirken

löst. Das voluminöse, weisse Salz verwandelt sich allwählich in einen schwach graugelb gefärbten, schwereren, krystallinischen Körper, der in Wasser unlöslich ist und sich aus Alkohol, jedoch nicht ohne Verlust, umkrystallisiren lässt.

0.2247 g aus Alkohol umkrystallisirte und im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0.1290 g Wasser und 0.6325 g Kohlensäure; aus 0.2965 g wurden 41.0 ccm Stickstoff bei 15.5° t und 772.6 mm B., aus 0.2135 g wurden 30.6 ccm Stickstoff bei 14.0° t und 765.1 B. erhalten.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{15}N_3$
C	76.72	—	77.04 pCt.
H	6.39	—	6.04 »
N	16.44	16.98	16.91 »

Vorsichtig mit Schwefelsäure, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- auch mit Salpetersäure behandelt, giebt die Base die entsprechenden Salze, welche aus Wasser in feinen Nadeln krystallisiren; die beiden letzteren zersetzen sich sehr leicht.

Wird die salzsaure Verbindung einige Zeit mit Wasser gekocht, nach dem Erkalten von etwa unverändert gebliebenem Salz abfiltrirt und das Filtrat eingeeugt, so erhält man Krystallnadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 154° schmelzen. Beim Eindampfen des Filtrates entweicht mit den Wasserdämpfen Anilin, in den letzten Mutterlaugen liess sich Salmiak nachweisen. Die Vermuthung, dass das Zersetzungsproduct Succinanil sei, wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

0.3103 g Substanz gaben 21.65 ccm Stickstoff bei 15.5° t und 749.5 mm B.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_4O_2N(C_6H_5)$
N.	8.04	8.02 pCt.

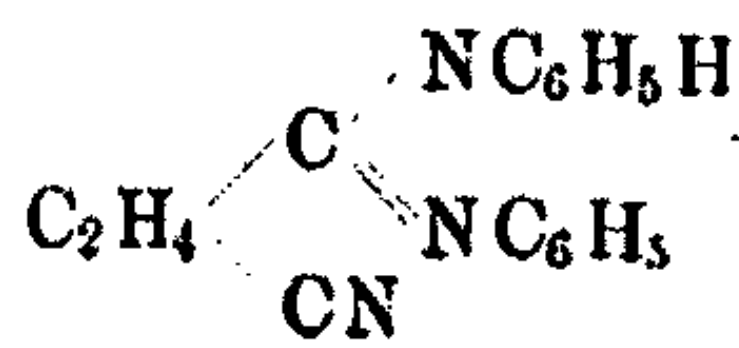
Alkohol wirkt nicht so schnell auf das Salz ein wie Wasser und zwar um so langsamer, je weniger er von letzterem enthält. Nachdem 10 g der salzsauren Verbindung mit etwa 500 ccm durch Aetzkalk entwässertem Alkohol 2-Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und der Alkohol abdestillirt worden war, schied sich noch etwa ein Drittel der unveränderten Substanz beim Erkalten aus. Aus dem Filtrat liessen sich mit Aether weisse Blättchen (3.3 g) abscheiden, die nach dem wiederholtem Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether bei 125.5° schmelzen und in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren auf dem Wasserbade 3.0 g eines braunen dickflüssigen Rückstandes, welcher zwischen 182°—206° destillirte, wobei nur der letzte Rest verkohlte. Das Destillat bestand aus Anilin, welchem anscheinend etwas Aethylanilin beigemengt war. Letzteres konnte jedoch wegen der geringen Menge des Destillats nicht mit Sicherheit identificirt werden.

Bei der Analyse gaben:

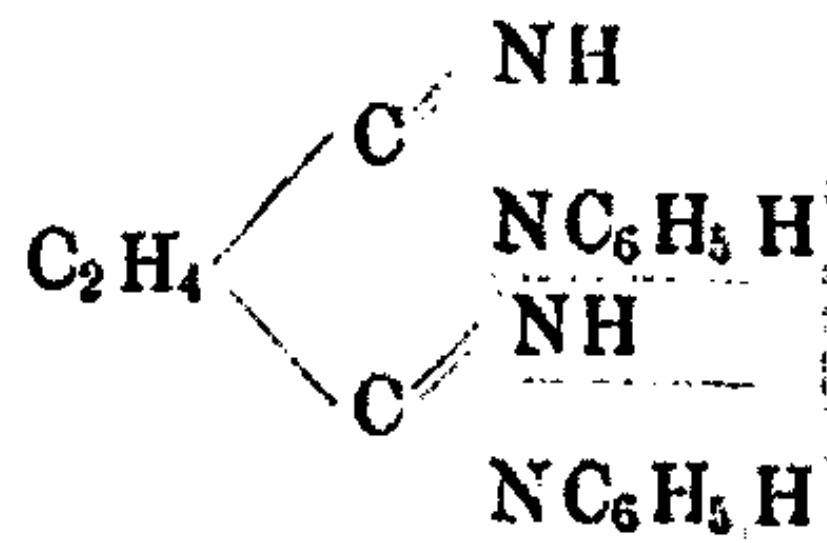
0.2323 g der bei 125.5° schmelzenden Substanz 0.1440 g und 0.4790 g Kohlensäure; aus 0.2588 g wurden 26.0 ccm Stickstoff bei 16.5° t und 747.5 mm B. erhalten; 0.2275 g gaben 0.1267 g Chlorsilber und 0.2621 g (von einer anderen Darstellung) gaben 0.1465 g Chlorsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{13}N_2O_2, HCl$
C	56.24	—	56.11 pCt.
H	6.90	—	6.64 „
N	11.50	—	10.95 „
Cl	13.77	13.81	13.82 „

Von den beiden Möglichkeiten, dass bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Aethylencyanid entweder nur eine der Cyangruppen des Bernsteinsäurenitrils verändert wird, wodurch ein Körper von der Constitution



entstehen könnte, oder dass beide Cyangruppen in Mitleidenschaft gezogen werden, hat der erste Fall von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit und würde eine Amidinsäure oder ein Amidamidin als Zersetzungsproducte in Aussicht stellen, welche nicht erhalten wurden. Es ist vielmehr anzunehmen, dass durch directe Vereinigung von Aethylencyanid und Anilin sich zunächst der Bernthsen'schen Reaction entsprechend:

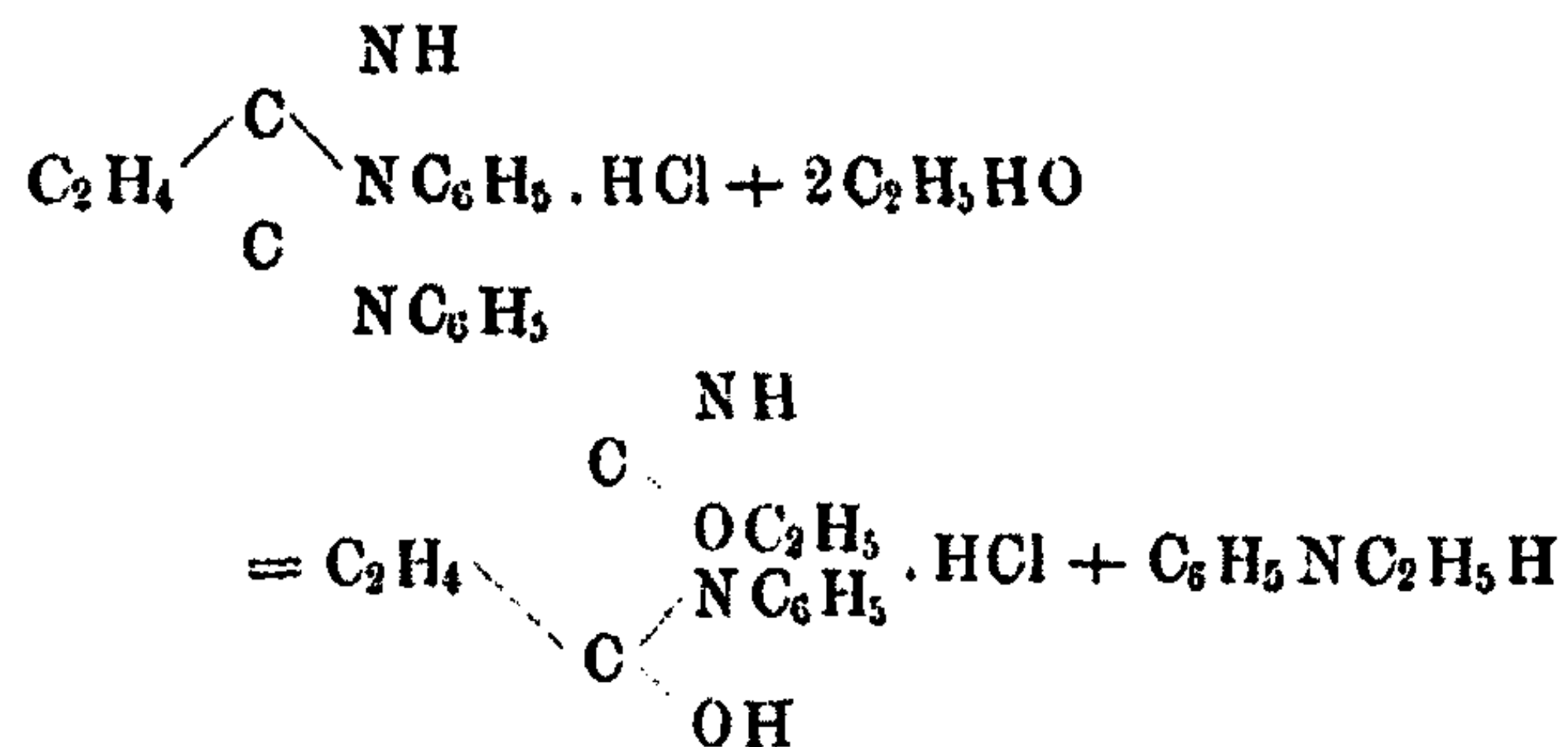


Diphenylsuccinamidin bildet, welches sogleich in Imidin und Ammoniak zerfällt. Der Zerfall erfolgt, wie ein Versuch lehrte, nicht erst beim Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser. Auch als die Schmelze direct mit über Kalk entwässertem Alkohol kalt ausgezogen wurde, blieb ein Rückstand, dessen Chlorgehalt (13.0 pCt.) dem des salzsauren Succinimidins (12.4 pCt.) nahezu entsprach.

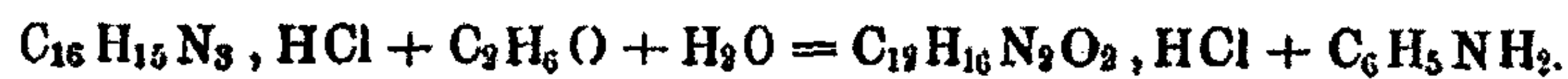
Fasst man den Vorgang in der angedeuteten Weise auf, so giebt sich für die Ammoniakabspaltung der Austritt einer der beiden Imidgruppen von selbst, es bleibt nur zweifelhaft, ob die noch fehlenden Wasserstoffatome von den beiden Amidgruppen oder von einer derselben und der zweiten Imidgruppe geliefert werden.

Die Entstehung der beschriebenen Zersetzungsproducte erklärt sich am einfachsten durch die erste Annahme, welche in der Structurformel durch Linien angedeutet ist.

Die Zersetzung durch Alkohol stellt neben der Verbindung $C_{12}H_{16}N_2O_2, HCl$, welche sich als ein Phenylsuccinimidoäthyläther auffassen lässt, Aethylanilin als Nebenproduct in Aussicht:

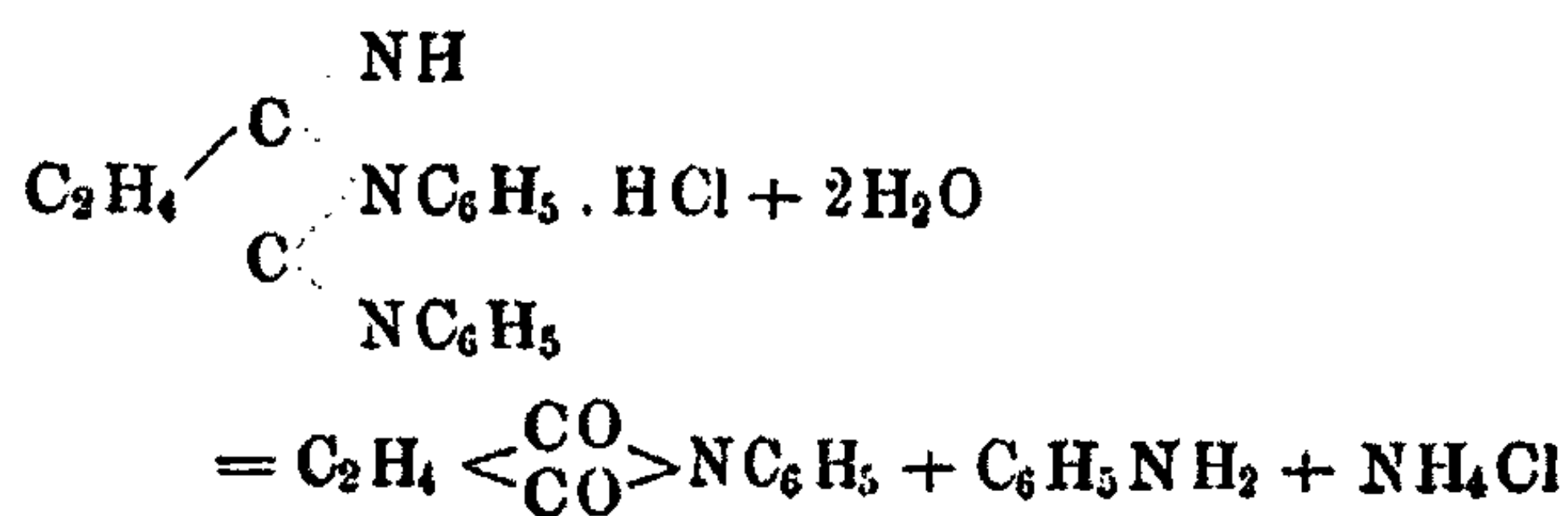


Die Bildung von Anilin als Nebenproduct würde die Mitwirkung von 1 Molekül Wasser bei der Zersetzung erfordern:

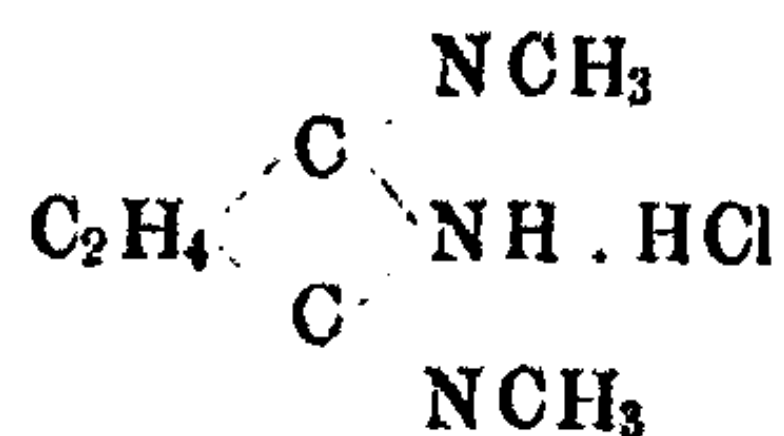


Hierfür spricht auch der Umstand, dass die Zersetzung mit wasserhaltigem Alkohol leichter von Statten geht. Durch Kochen mit 95 procentigem Alkohol wurde der Phenylsuccinimidoäther zuerst erhalten.

Die Zersetzung durch Wasser findet durch folgende Gleichung ihren Ausdruck:



Früher hat bereits A. Pinner ¹⁾ durch Einwirkung von Methylamin auf den salzsauren Succinimidoäthyläther salzsaures Dimethylsuccinimidin erhalten, welchem er die Formel:



zuschreibt. Dasselbe wird durch Platinchlorwasserstoffsäure zersetzt, wobei sich das Platinsalz des Methylamins bildet, während das salzsaure Diphenylsuccinimidin mit Platinchlorwasserstoffsäure quantitativ

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1658.

die
bei

ein

el

8

(Kin

Sti

erk

ein

Wi

Me

sch

in

zeit

ein

auc

Stä

leic

Der

zun

hyd

ein

Säu

und

ihre

Sie

und

Pro

Sch

nac

Ca

erli

die beschriebene Platinverbindung liefert. Ein eingehender Vergleich beider Imidine muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Diphenylsuccinimidin leicht zu einer Ammoniumbase.

Königsberg i. Pr., den 10. Juni 1887.

398. S. Ruhemann und S. Skinner: Ueber Anacardsäure.

(Eingegangen am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Oel der Früchte von *Anacardium occidentale* ist bereits von Städeler (Ann. Chem. Pharm. 63, 137) untersucht worden. Derselbe erkannte, dass es eine bei 26° schmelzende Säure, Anacardsäure, und einen Körper, Cardol, enthält, welcher eine dem Cantharidin ähnliche Wirkung auf die Haut ausübt. Da wir in den Besitz einer grösseren Menge jener Früchte gelangt sind, welche man hier wegen ihrer Eigenschaft explosionsartig abzubrennen, wenn sie für einige Augenblicke in eine Flamme gehalten werden, allgemein als Feuerwerknüsse bezeichnet, haben wir das in ihnen in reichlicher Menge vorhandene Oel einem erneuten Studium unterworfen. Ein solches erschien uns zumal auch deswegen wünschenswerth, als die für die Anacardsäure von Städeler aus seinen Analysen abgeleitete Formel $C_{44}H_{32}O_7$ sich nicht leicht den neueren Atomgewichten anpassen lässt.

Behufs Abscheidung der Säure verfahren wir wie Städeler: Der ätherische Auszug des Pericarps der Nüsse wurde nach Entfernung des Aethers in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd digerirt und alsdann filtrirt. Das auf dem Filter neben einem Ueberschusse des Fällungsmittels zurückbleibende Bleisalz der Säure wurde mit Wasser angerührt, mit Schwefelammonium zerlegt und die Anacardsäure aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung ihres Ammoniumsalzes durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden. Sie erscheint dann als weiche Masse, welche in der Kälte erstarrt, und zeigt nach weiterer Reinigung, welche durch Wiederholung jenes Processes erzielt wurde, den vom genannten Forscher angegebenen Schmelzpunkt. Die von dem Beisalze abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen des Alkohols ein braunes Oel, Städeler's Cardol.

Wir haben zunächst die Anacardsäure in Arbeit genommen und erlauben uns über das bis jetzt gewonnene Resultat zu berichten.

Die Untersuchung der von uns aus dem Oele abgeschiedenen Säure und ein Vergleich mit einem von Schuchardt bezogenen Präparate ergab, dass derselben die Formel $C_{22}H_{32}O_3$ zukommt und dass sie als Oxycarbonsäure aufzufassen ist.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure (bei dieser Temperatur tritt keine Zersetzung ein) ergab folgende Werthe:

	Theorie		Versuch R. u. S.		Städeler fand
			I.	II.	
C_{22}	264	76.7	76.25	76.31	75.06 pCt.
H_{32}	32	9.3	9.3	9.31	9.17 »
O_3	48	16.0	—	—	— »
	344	100.0			

Für diese Formel der Säure spricht auch das Analysenergebniss ihrer Salze:

Das Silbersalz entsteht direct als weisser Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu der alkoholischen Lösung der Anacardsäure. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes zeigte, dass es die Formel $C_{21}H_{31}O(COOAg)$ besitzt. Dieselbe verlangt:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_{22}	264	58.53	58.00	58.73	—	— pCt.
H_{31}	31	6.87	7.13	7.31	—	— »
Ag	108	23.94	—	—	23.75	23.9 »
O_3	48	10.66	—	—	—	— »
	451	100.00				

Das auf diese Weise erhaltene Silbersalz ist ziemlich beständig, es kann bei 100° getrocknet werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Wird jedoch Silbernitrat zu der ammoniakalischen Lösung der Anacardsäure gesetzt, so wird ein sehr unbeständiges Silbersalz gefällt, das sich nach kurzer Zeit zersetzt. Offenbar enthält dieses Salz noch ein zweites Atom Silber, welches den Wasserstoff der Hydroxylgruppe vertritt.

Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalze. Dieselben entstehen als weisse Niederschläge in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung der Säure, jedoch nicht in Lösungen der freien Säure.

Das Baryumsalz gab beim Erhitzen mit Schwefelsäure

	I.	II.
$BaSO_4$	46.28	46.39 pCt.

Dies entspricht der Formel $C_{21}H_{30} \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ COO \end{matrix} Ba + H_2O$, welche verlangt 46.8 pCt. Baryumsulfat.

C₂₁

Calc

oxy

eine

von

Ble

oxy

Aet

Sal

den

dig

Uel

hin

das

Kc

sch

ha

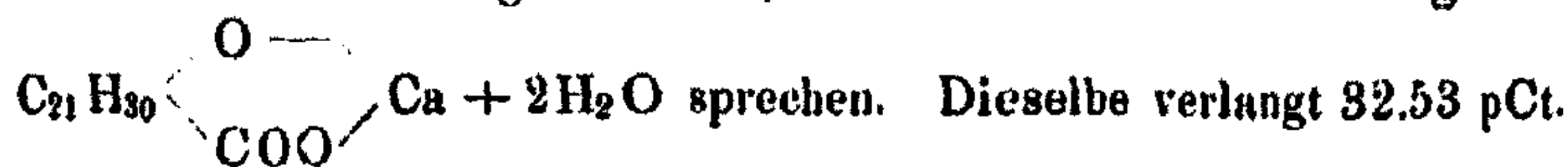
wä

ha

At

ho

Das Calciumsalz gab Werthe, die für die Zusammensetzung



Calciumsulfat, während gefunden wurden:

	I.	II.
CaSO_4	32.76	32.6 pCt.

Das Magnesiumsalz hinterliess beim Erhitzen 10.37 pCt. Magnesium-



Das Bleisalz wurde nach Städeler's Vorschrift durch Zusatz einer Lösung von Bleiacetat zu einer siedenden alkoholischen Lösung von Anacardsäure erhalten. Dasselbe ergab bei der Analyse 40.7 pCt.



Methyläther der Anacardsäure. Städeler fand, dass der Aether nicht durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure entsteht. Behufs Gewinnung des Aethers gingen wir von dem Silbersalze $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{AgO}_3$ aus. Dasselbe wurde mit Jodmethyl digerirt, das gebildete Silberjodid abfiltrirt und aus dem Filtrate der Ueberschuss an Methyljodid auf dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb ein Oel, das bei -10° nicht erstarrte. Die Analyse zeigte, dass der reine Methyläther vorlag.

Der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{30} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{array} \cdot \text{CH}_3$ entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C_{23}	276	77.09	77.10 pCt.
H_{34}	34	9.49	9.73 >
O_3	48	13.42	— >
	358	100.00	

Bei der Destillation des Aethers tritt Zersetzung ein, es entweicht Kohlensäure und ein leicht flüchtiges Product geht über, während ein schwerflüssiges Oel in dem Kolben zurückbleibt. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die Säure bei der Destillation.

Wird der Methyläther mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt, so entweicht Salzsäure und es entsteht ein Oel, das unzweifelhaft Acetylanacardsäuremethyläther, $\text{C}_{21}\text{H}_{30} \begin{array}{c} \text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{array} \cdot \text{CH}_3$, ist. Seine Analyse zugleich mit dem weiteren Ergebnisse unserer Untersuchung hoffen wir der Gesellschaft in kurzer Zeit mitzutheilen.

Cambridge University Laboratory.

399. Walther Hempel: Ueber den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft.

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

Angeregt durch die Untersuchungen Jolly's habe ich im Jahre 1884 eine Reihe von Sauerstoffbestimmungen der atmosphärischen Luft gemacht; ganz zu gleicher Zeit sind entsprechende Untersuchungen von Kreuzler in Poppelsdorf bei Bonn und Morley in Cleveland in Nordamerika ausgeführt worden. Kreuzler hat den Nachweis geführt, dass die früher von Jolly mit dem Kupfereudiometer erhaltenen, sehr schwankenden Sauerstoffbefunde durch einen Fehler in der Handhabung des Instrumentes bedingt gewesen sind. Durch unsere Arbeiten war festgestellt, dass, wenn auch die Schwankungen in dem Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft längst nicht die Grösse erreichen, die Jolly's und ebenso meine eigenen Versuche im Anfange ergeben hatten, doch jedenfalls Schwankungen existiren, die nicht innerhalb der Fehlergrenzen der angewendeten Methoden liegen.

Von hervorragendem wissenschaftlichem Interesse schien es einerseits, den mittleren Sauerstoffgehalt der Luft möglichst genau zu bestimmen, andererseits zu ermitteln, ob etwa grössere Schwankungen an Orten vorkämen, die nahe den Polen und dem Aequator, also sehr weit von einander liegen.

Ich habe darum die oben genannten Forscher aufgefordert, sich mit mir zu vereinigen und an einer Reihe von Tagen unter Berücksichtigung der durch die Lage der Orte bedingten Zeitdifferenz zu genau derselben Minute Luftproben zu entnehmen und zu untersuchen.

Es schien mir für genannten Zweck ein glücklicher Zufall, dass wir, unseren früheren Untersuchungen nach, ganz verschiedene Methoden vorgenommen hatten, so dass nun die Möglichkeit gegeben war, nach drei zu sehr grosser Schärfe ausgebildeten Methoden zu arbeiten. Kreuzler hatte den Sauerstoff durch Verbrennen mit glühendem Kupfer, Morley durch Verbrennen mit Wasserstoff und ich durch Absorption mit pyrogallussaurem Kali bestimmt. Wir alle drei haben die Erfahrung gemacht, dass die vorhandenen Methoden zur Erreichung einer Genauigkeit, welche ihre Grenze in der Barometerablesung hat, ganz besonders ausgebildet werden mussten. Die nachfolgenden Zahlen werden lehren, dass man unter Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln mit allen drei Methoden sehr nahe mit einander übereinstimmende Werthe erhält.

von Hrn. Tacke und Hrn. Kreuzler in Bonn untersucht worden.
Die Resultate waren folgende:

Probe vom	Untersucht v. Oettel mit pyrogallussaurem Kali	Unters. v. Tacke ¹⁾ durch Verbrennen mit Wasserstoff	Unters. v. Kreuzler mit Kupfereudiometer
4. Mai 1886:	20.93 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure	20.933 pCt. Sauerstoff	20.904 pCt. Sauerstoff
	20.93 pCt. »	20.901 »	20.931 »
Mittel:	20.93 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure	20.917 pCt. Sauerstoff	20.913 » 20.916 pCt. Sauerstoff
10. Mai 1886:	20.92 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure	20.899 pCt. Sauerstoff	20.933 pCt. Sauerstoff
	20.93 pCt. »	20.865 »	20.919 »
Mittel:	20.925 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure	20.882 pCt. Sauerstoff	20.923 » 20.925 pCt. Sauerstoff
12. Mai 1886:	20.92 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure	20.935 pCt. Sauerstoff	20.928 pCt. Sauerstoff
	20.92 pCt. »	20.919 »	20.914 »
Mittel:	20.92 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure	20.927 pCt. Sauerstoff	20.935 » 20.926 pCt. Sauerstoff

Diese Zahlen lehren, dass die mit dem Kupfereudiometer ausgeführten Bestimmungen unter einander um 2 bis 3 Hundertstel Procente differiren, das Gleiche gilt von den mit dem Wasserstoffeudiometer ausgeführten Analysen. Die Pyrogallussäuremethode hat den Vorzug der schnellsten Ausführbarkeit und der grössten Uebereinstimmung der Bestimmungen unter einander, was sie besonders geeignet für vergleichende Untersuchungen erscheinen lässt.

Da es als feststehend angesehen werden kann, dass die Schwankungen im Kohlensäuregehalt der Atmosphäre viel geringer sind als die bei volumetrischen Gasanalysen in Frage kommenden Differenzen, so haben wir stets Kohlensäure und Sauerstoff zusammen bestimmt, unter der Annahme, dass man den Kohlensäuregehalt als constante Grösse in Rechnung ziehen könnte. Die ganze Analyse erfordert so nur ein einmaliges Zusammenbringen der Luftprobe mit Reagens und zwei Ablesungen, was natürlich eine viel grössere Genauigkeit ermöglicht. Ohne auf die ausführliche Beschreibung der Methode hier nochmals zurückzukommen, hebe ich nur wieder hervor, dass die Bestimmung mit meinem Apparat unter Anwendung des pyrogallussauren Kalis in etwa einer Stunde Zeit leicht ausgeführt werden kann, wobei vorausgesetzt ist, dass alle Ablesungen so lange wiederholt werden, bis dieselben auf 0.1 mm übereinstimmen, während bei dem Kupfereudiometer das

¹⁾ Archiv für die ges. Phys. Bd. XXXVIII, 401.

Austrocknen, was nach den Angaben Kreuzler's die Ursache der Fehler der Jolly'schen Analysen veranlasst hat, allein erst in 24 Stunden vollkommen erreicht wird.

Kreuzler und Morley haben die Luftproben in der Nähe von Bonn und Cleveland unabhängig von uns gesammelt. Hr. Fritz Pusinelli hat die Güte gehabt, in Para in Brasilien, Hr. J. Sparre Schneider in Tromsø in Norwegen an freiliegenden Plätzen für uns die Luftproben zu füllen. Die Dresdner Luft wurde auf der Franzenshöhe, einem etwa eine halbe Stunde von der Stadt entfernt gelegenen, ganz frei und hoch liegenden Punkte entnommen.

Zum Zweck der Füllung waren von uns in Dresden Glasröhren mit der Quecksilberluftpumpe unter gleichzeitigem Erhitzen auf etwa 200° C. evacuirt und zugeschmolzen worden. Diese Röhren endeten in eine etwa 4 mm weite Glasröhre, welche an zwei Stellen zu etwa 1 mm Stärke ausgezogen war. Beim Füllen wurden die Röhren an der letzten Auszugsstelle mit einer Zange aufgebrochen, die Luft stürzte dann sofort in den luftleeren Raum, die Röhren wurden hierauf für ganz kurze Zeit mit einem Gummihütchen geschlossen und an der anderen Auszugsstelle über einem Stearinlicht abgeschmolzen.

Trotz sorgfältigster Verpackung sind eine Anzahl Röhren zerbrochen zurückgekommen. Zwei Sendungen Röhren kamen ganz zerbrochen nach Norwegen. Als sichere Verpackung erwies sich das feste Einlegen in Sägespähne in einem Kasten, welcher für jede Röhre ein besonderes Fach hatte. Die Kästen selbst waren in Heu in eine zweite, viel grössere Kiste eingesetzt.

Die Entnahmen erfolgten vom 1. April 1886 bis 15. Mai 1886, und zwar:

in Cleveland (Nordamerika) um	8 Uhr 18 Min.	früh.	
› Para	› 10	› 31	›
› Bonn	› 2	› 12	› Nachmittags,
› Dresden	› 2	› 38	›
› Tromsø	› 3	› —	›

Hr. Morley hat die Güte gehabt, mir seine Resultate mitzutheilen.

Hr. Kreuzler hat die seinigen in diesen Berichten bereits veröffentlicht.

Die Gesamtergebnisse sind folgende:

Datum	Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff		Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure	
	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel
1. April	20.95	20.94	20.94	20.94	20.93	20.90	20.90	20.91	20.91	20.91
2. »	20.93	20.94	20.93	20.96	20.93	20.93	20.93	—	—	—
3. »	—	—	20.93	20.93	20.91	20.92	20.91	—	—	—
4. »	20.94	20.94	20.95	20.95	20.93	20.93	20.93	20.91	20.91	20.91
5. »	20.95	20.95	20.93	20.93	20.92	20.92	20.92	20.93	20.92	20.93
6. »	20.97	20.97	20.92	20.94	20.92	20.93	20.93	20.93	20.95	20.95
7. »	20.96	20.96	20.94	20.90	20.92	20.90	20.93	20.93	20.92	20.93
8. »	—	—	—	—	20.91	—	20.91	20.91	20.90	20.90
9. »	20.97	20.96	20.91	20.91	20.90	20.91	20.93	20.93	20.96	20.96
10. »	20.96	20.96	20.93	20.93	20.93	20.93	20.93	20.93	20.95	20.95
11. »	—	—	20.92	20.91	20.92	20.92	20.92	20.92	20.91	20.91

Datum	Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure	
	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel
12. April	20.90	20.90	20.91	20.91	20.92	20.91	20.90	20.90	20.92	20.92
13. "	20.94	20.93	20.91	20.91	20.93	20.91	20.94	20.94	20.98	20.99
14. "	20.91	20.91	20.89	20.89	20.94	20.89	20.91	20.91	20.95	20.95
15. "	20.96	20.96	20.92	20.92	20.92	20.92	20.93	20.93	20.95	20.95
16. "	20.95	20.95	20.94	20.94	20.94	20.94	20.94	20.94	20.94	20.93
17. "	20.97	20.96	20.95	20.95	20.90	20.95	20.92	20.93	20.92	20.92
18. "	20.95	20.95	20.93	20.93	20.93	20.93	20.93	20.93	20.92	20.92
19. "	20.97	20.97	20.91	20.91	20.93	20.91	20.93	20.93	20.92	20.93
20. "	20.96	20.96	20.94	20.95	20.94	20.95	20.93	20.93	20.90	20.91
21. "	20.92	20.91	20.92	20.92	20.93	20.92	20.93	20.93	—	—
22. "	20.99	21.00	20.92	20.93	20.92	20.93	20.93	20.93	20.90	20.90

Datum	Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure	
	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel
23. April	20.94	20.95	20.96	20.96	20.92	20.96	20.92	20.92	—	—
24. »	20.96	20.95	20.95	20.95	20.91	20.95	20.94	20.94	20.90	20.91
25. »	20.97	20.98	20.95	20.94	20.92	20.95	20.93	20.93	—	—
26. »	20.98	20.90	20.94	20.95	20.93	20.95	20.95	20.95	20.87	20.86
27. »	20.89	20.95	20.95	20.95	20.92	20.95	20.94	20.95	20.85	20.91
28. »	20.96	20.96	20.95	20.94	20.92	20.94	20.94	20.94	20.91	20.91
29. »	20.97	20.96	20.94	20.94	20.94	20.94	20.94	20.94	20.89	20.90
30. »	20.95	—	20.95	20.94	20.92	20.95	20.92	20.95	—	—
1. Mai	20.92	20.94	20.91	20.91	20.91	20.91	20.91	20.95	—	—
2. »	20.95	20.95	20.91	20.90	20.92	20.90	20.92	20.95	—	—
3. »	20.93	20.95	20.92	20.92	20.91	20.92	20.91	20.94	—	—
	20.96	20.95	20.92	20.92	20.93	20.93	20.94	20.94	—	—
	20.95	20.95	20.93	20.93	20.92	20.93	20.92	20.94	—	—

Datum	Sauerstoff + Kohlensäure Tromsø		Sauerstoff + Kohlensäure Dresden		Sauerstoff Bonn		Sauerstoff Cleveland		Sauerstoff + Kohlensäure Para	
	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel	Gefundene Werthe	Mittel
4. Mai	20.98	20.98	20.93	20.94	20.92	20.94	20.94	20.94	—	—
5. *	20.93	20.94	20.90	20.90	20.92	20.90	20.93	20.94	20.93	20.93
6. *	20.93	20.95	20.90	20.90	20.92	20.90	20.94	20.94	—	—
7. *	20.93	20.93	20.92	20.92	20.92	20.92	20.94	20.94	20.91	20.91
8. *	20.90	20.91	20.89	20.88	20.92	20.88	20.93	20.93	—	—
9. *	20.95	20.94	20.93	20.93	20.93	20.93	20.93	20.93	—	—
10. *	20.92	20.93	20.91	20.91	20.93	20.91	20.94	20.94	20.89	20.89
11. *	—	—	20.93	20.92	20.93	20.93	20.93	20.94	—	—
12. *	20.92	20.92	20.93	20.92	20.93	20.93	20.93	20.94	20.93	20.93
	20.91		20.92		20.93		20.94		20.92	20.92

Datum	Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure		Sauerstoff + Kohlensäure	
	Tromsö Gefundene Werthe	Mittel	Dresden Gefundene Werthe	Mittel	Bonn Gefundene Werthe	Cleveland Gefundene Werthe	Mittel	Para Gefundene Werthe	Mittel	
13. Mai	20.93 20.94	20.93	20.94 20.95	20.95	20.92	20.94 20.94	20.94	20.94	20.94	
14. »	20.94 20.96	20.95	20.93 20.93	20.93	20.92	20.93 20.93	20.93	—	—	
15. »	20.93 20.91	20.92	20.93 20.92	20.93	20.92	20.94 20.94	20.94	—	—	
16. »	20.97 20.99	20.98	—	—	—	—	—	—	—	

Ohne weiteres vergleichbar sind die Sauerstoffbestimmungen, die von uns in Dresden gemacht wurden, da wir dieselben unter minutöser Einhaltung der gleichen Bedingungen ausgeführt haben. Es ergibt sich als Mittel des Sauerstoff + Kohlensäuregehaltes:

für Tromsö 20.946 pCt.
» Dresden 20.928 pCt.
» Para 20.923 pCt.

Unter der Annahme, dass der Kohlensäuregehalt durchschnittlich 0.03 pCt. beträgt, welcher Werth, in Anbetracht dessen, dass es sich um die Tagesstunden handelt, eher zu hoch als zu niedrig gegriffen sein dürfte, stellen sich die mittleren Sauerstoffgehalte:

für Tromsö auf 20.92 pCt.

» Dresden » 20.90 pCt.

» Para » 20.89 pCt.

Im genannten Monate wäre demnach der Sauerstoffgehalt in der Nähe des Poles etwas höher als in der Nähe des Aequators gewesen.

Als Mittel für den Sauerstoff ergibt sich:

für Bonn 20.922 pCt.

» Cleveland 20.933 pCt.

Als Gesamtmittel der Analysen von 203 verschiedenen Luftproben, welche an 5 verschiedenen Orten nach 3 verschiedenen Methoden ausgeführt wurden, ergibt sich

20.91 pCt. Sauerstoff.

Nimmt man an, dass die Dresdener Werthe durch Kohlenoxydentwicklung etwas zu niedrig sind, so würde unter zu Grundelegung der vergleichenden Bestimmungen, welche von Kreuzler und Oettel zwischen der Kupferendometer- und der Pyrogallusäuremethode an der Luft von 4, 10 und 12 Minuten gemacht worden sind, sich die von uns in Dresden gefundenen Werthe um 0.03 pCt. erhöhen.

Der wahrscheinlichere mittlere Sauerstoffgehalt ergibt sich dann zu

20.98 pCt. Sauerstoff,

das beobachtete Maximum wäre dann

21.00 pCt. am 22. April 1886 in Tromsö,

das Minimum

20.86 pCt. am 26. April 1886 in Para

gewesen.

Ich unterlasse es an dieser Stelle das umfangreiche Zahlenmaterial der gleichzeitig gemachten meteorologischen Beobachtungen zu publiciren, da sich keinerlei Zusammenhang mit den Sauerstoffgehalten zu erkennen gegeben hat, werde dasselbe aber in den Berichten der naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis zu Dresden zum Abdruck bringen.

Die Dresdener Analysen sind zum grossen Theil von meinen Assistenten HH. Oettel und Schumann ausgeführt, denen ich für ihre grosse Sorgfalt hierdurch den wärmsten Dank ausspreche. Besonders zu Dank verpflichtet bin ich ferner den HH. Kreuzler, Morley, Pusinelli und Sparre Schneider für ihre Betheiligung an diesen Untersuchungen.

400. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

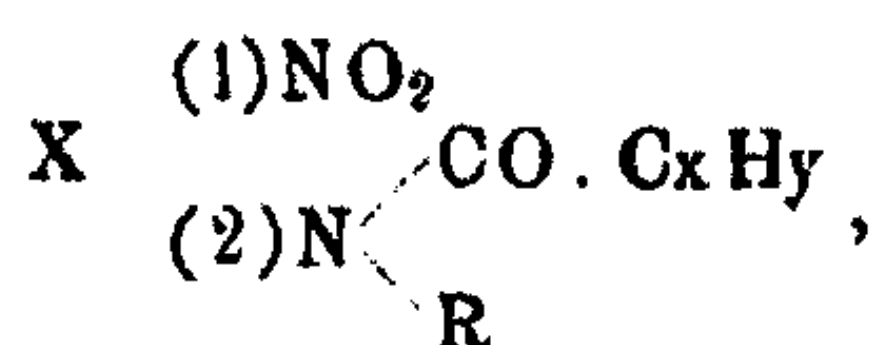
(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

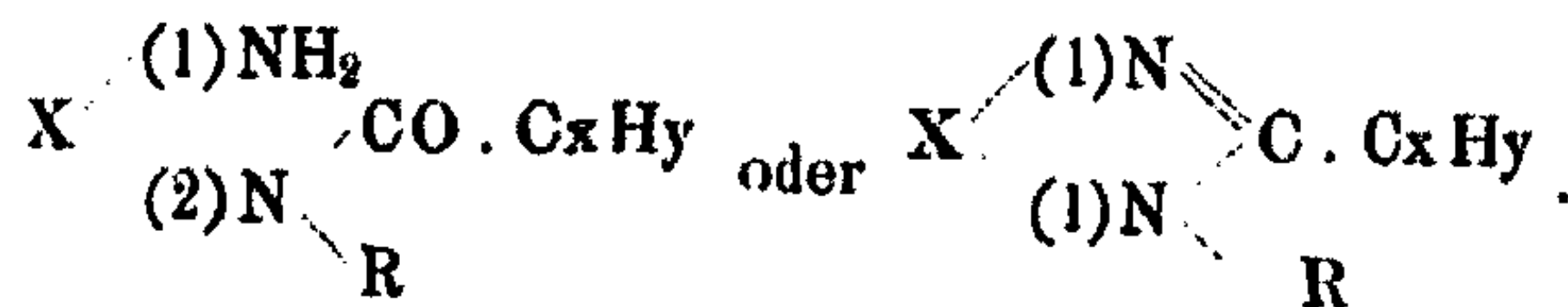
(Eingegangen am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner ersten Abhandlung¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich versucht, die Struktur der Anhydroverbindungen durch Darstellung der Dianhydroverbindungen aufzuklären, — doch bin ich auf diesem Wege zu keinem positiven Resultate gelangt. Glücklicher waren die Versuche die ich bald darauf, geleitet von folgendem Gedankengange, anstellte:

Würde es z. B. gelingen eine *o*-Nitro-acetamidoverbindung darzustellen, in der das Wasserstoffatom der acetylierten Amidogruppe durch irgend ein Alkyl R ersetzt ist:

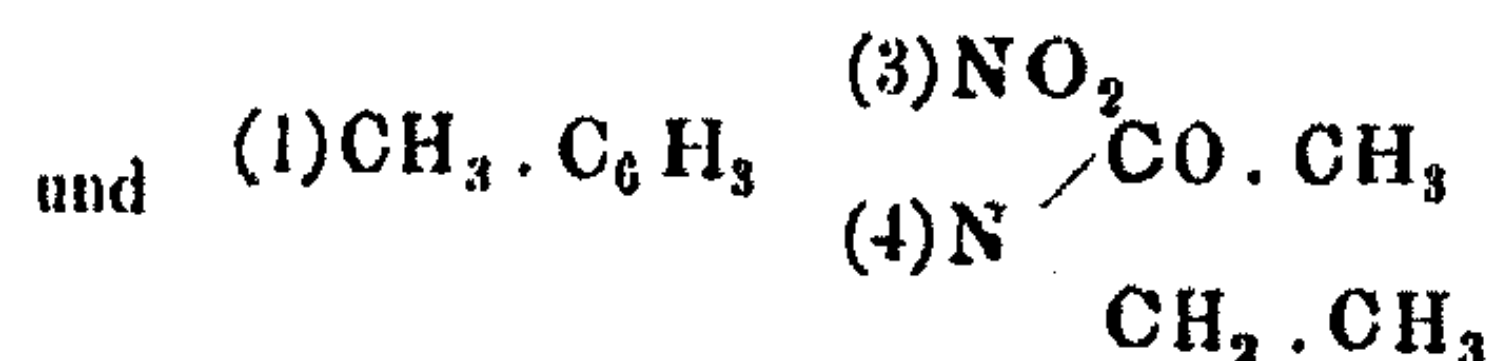
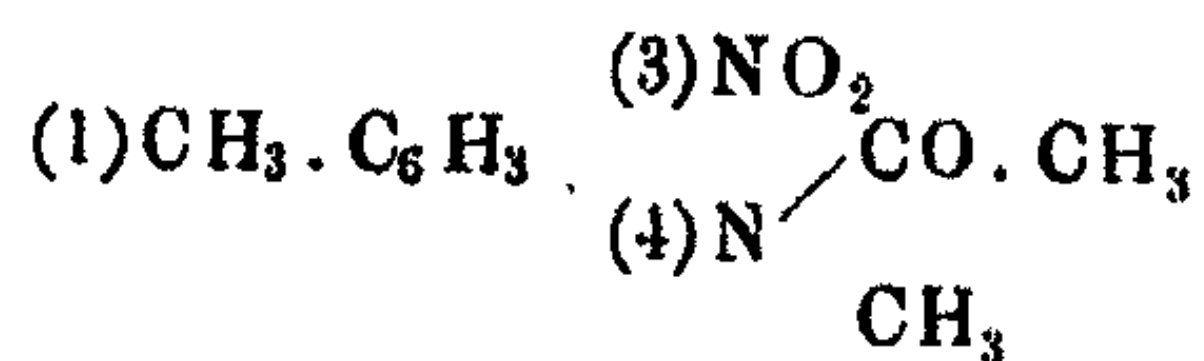


so müsste ein solcher Körper bei der Reduction entweder eine *o*-Amido- oder eine Anhydroverbindung liefern:



Die Entstehung einer Anhydroverbindung würde dann definitiv die Structur derselben entscheiden.

Dieses ist nun auch gelungen, unter Anwendung des von Ludwig Gattermann entdeckten *m*-Nitro-*p*-Methyltoluidins und des *m*-Nitro-*p*-Aethyltoluidins. Diese Körper habe ich in Acetylderivate übergeführt



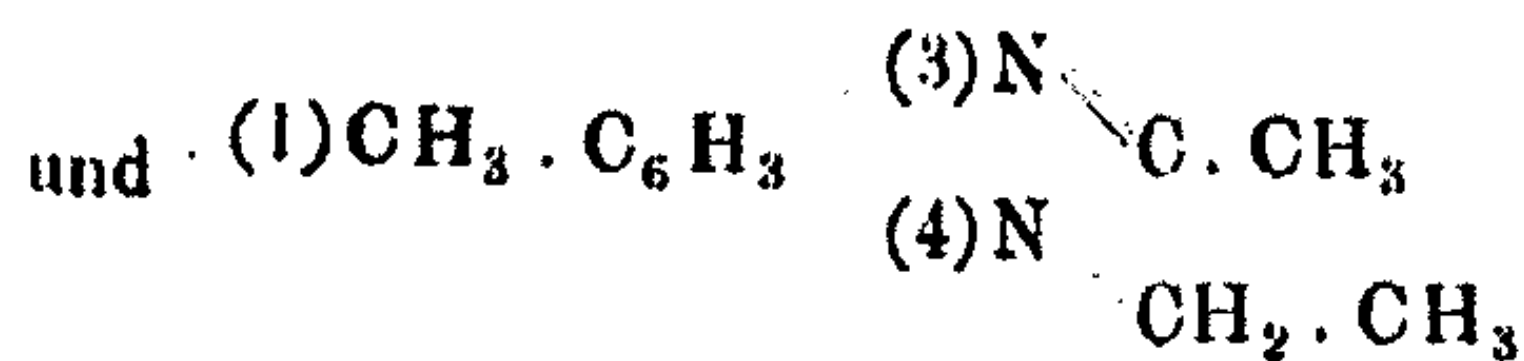
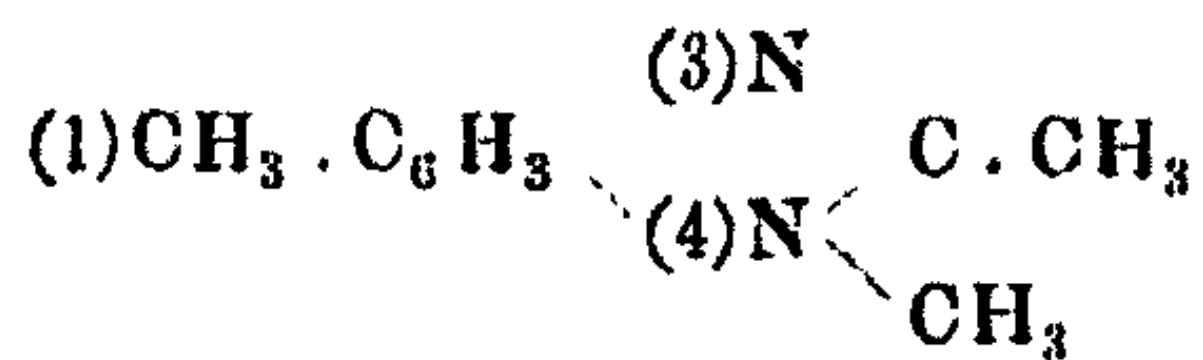
¹⁾ St. Niementowski, diese Berichte XIX, 715.

und
AnhAnh
gale
als
schei
frei
Den
da er
in o
Beha
desdas
Eigel
Jodnand
Redu
diam
Körp
diam
ich
toluc

Cons

und

und aus ihnen durch die Reduction entstanden glatt die entsprechenden Anhydrobasen, deren Constitution unzweifelhaft folgende ist:



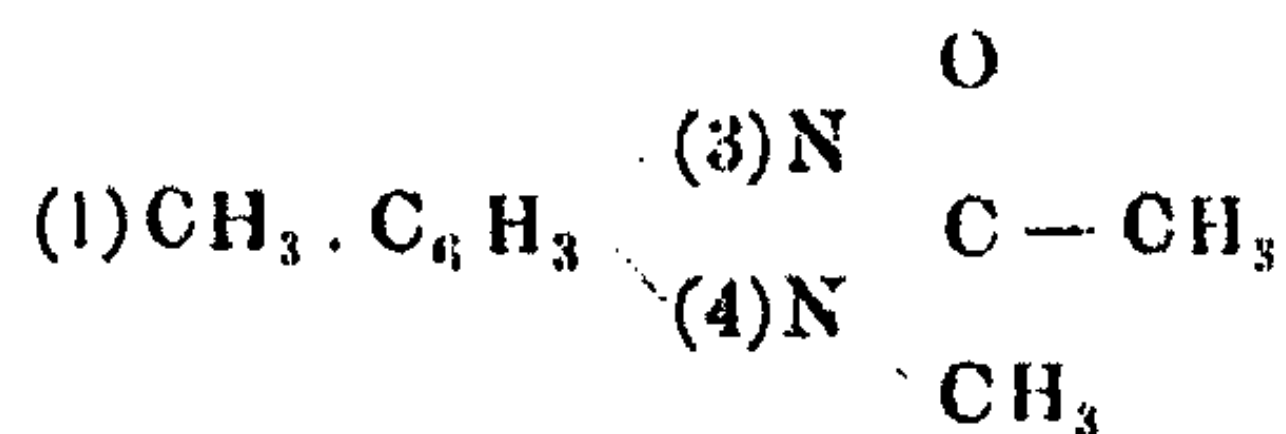
Es folgt daraus, dass in diesem Falle bei der Bildung der Anhydroverbindungen das Sauerstoffatom des Säureradicales mit zwei Wasserstoffatomen derselben Amidogruppe als Wasser austritt, und es wird dadurch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass der Vorgang bei der Reduction der alkylfreien Verbindung (des *m*-Nitro-*p*-acettoluids) ebenso vor sich geht. Den positiven Beweis dafür konnte ich indessen bisher nicht erbringen, da es mir nicht gelang, die alkylfreie Anhydrobase durch Methylierung in obigen Körper zu verwandeln. Es bildete sich nämlich bei der Behandlung des Aethenyldiamidotoluols mit Jodmethyl ein Jodmethylat des Methyläthyldiamidotoluols:



das ich in die methylierte Base nicht verwandeln konnte, und dessen Eigenschaften auch nicht zu einem vergleichenden Studium mit dem Jodmethylat der methylierten Base einladen.

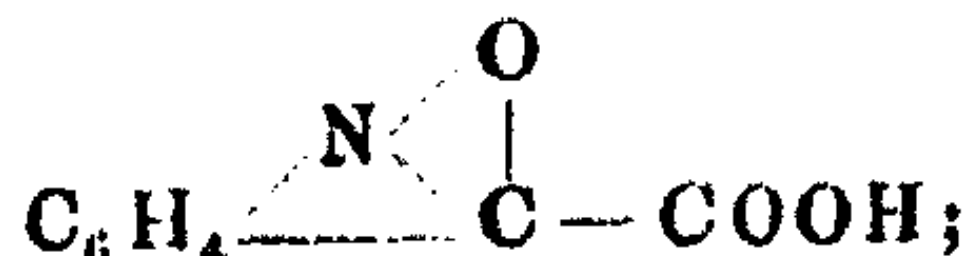
Dieses bildet den einen Theil meiner Untersuchungen; in einem anderen befindet sich die Beschreibung eines Körpers, der bei der Reduction des *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluids neben dem Methyläthyldiamidotoluol entsteht, und der als erster Repräsentant einer neuen Körperklasse erkannt wurde. Er unterscheidet sich vom Methyläthyldiamidotoluol durch ein Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff, und ich habe ihn deswegen mit dem Namen Oxymethyläthyldiamidotoluol belegt.

Das Oxymethyläthyldiamidotoluol besitzt wahrscheinlich die Constitution



und es zeigt somit in der Art der Bindung des Sauerstoffatoms ge-

wisse Analogie mit der von A. Schillinger und S. Wleügel¹⁾ beschriebenen Anthroxansäure:

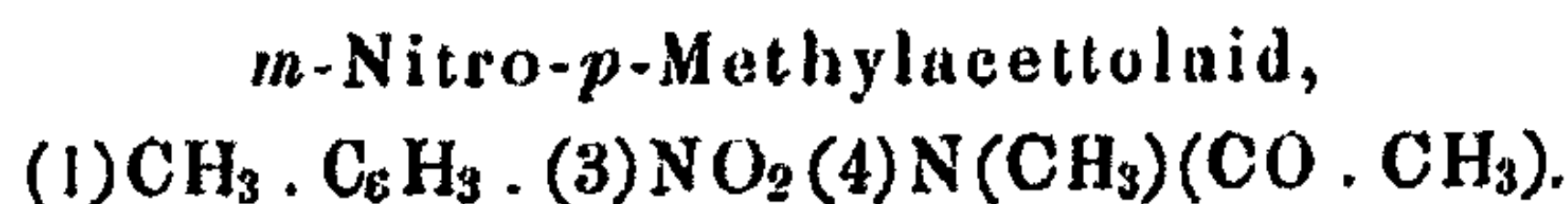


in den Eigenschaften weicht es indessen von seinem Analogen gänzlich ab.

Auffallend ist es, dass man die Bildung derartiger Oxykörper bei der Reduction der *o*-Nitro-acetamidoverbindungen noch nie beobachtet hat — ich hoffe aber, dass es mir gelingen wird, ausgehend von fertigen Anhydrobasen zu dieser neuen Körperklasse zu gelangen. Versuche in dieser Richtung, theilweise schon mit günstigem Resultate, sind im Gange.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass Versuche schon seit längerer Zeit im Gange sind, die darüber entscheiden sollen, ob solche isomere Anhydroverbindungen existenzfähig sind, die sich von einander unterscheiden durch wechselnde Stellung des Stickstoffatoms und der Amidogruppe (resp. wie z. B. im Methyläthyldiamidotoluol der substituirten Imidgruppe) gegenüber den anderen im Benzolkern enthaltenen Substituenten; — doch sind diese Untersuchungen wegen der Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung grösserer Mengen des Ausgangsmaterials, des *m*-Toluidins nämlich, noch immer verbunden ist, wenig vorgeschritten, und beschränken sich zur Zeit auf die Darstellung des *m*-Formtoluids und einiger von demselben derivirender Körper.

In folgendem die experimentellen Resultate:



Das *m*-Nitro-*p*-Methyltoluidin wurde nach den Angaben von L. Gattermann²⁾ dargestellt.

Die Röhren können ohne Gefahr des Zerplatzens mit je 25 g *m*-Nitro-*p*-Toluidin und den entsprechenden Mengen an Methyljodid und Methylalkohol beschickt werden. Die Ausbeute an reinem *m*-Nitro-*p*-Methyltoluidin ist keine besonders günstige, — sie beträgt fast nie mehr als 50 pCt. der Theorie.

Behufs Acetylirung wurde das *m*-Nitro-*p*-Methyltoluidin mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Es resultirt eine dickliche braun gefärbte Flüssigkeit, aus der auch bei mehrwöchentlichem Stehen nichts auskrystallisirt. Sie wurde somit aus einer geräumigen Retorte

¹⁾ A. Schillinger und S. Wleügel, diese Berichte XVI, 2224.

²⁾ Ludwig Gattermann, diese Berichte XVIII, 1482.

destillirt. Dabei ging zuerst Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid über, dann steigt der Quecksilberfaden des Thermometers ziemlich rasch, bei etwa 280° geräth der Retorteninhalte unter Entwicklung gelber Dämpfe in heftiges Sieden und es condensirt sich in der Vorlage *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluid und Wasser. Bei etwa 300° geht das meiste über. Der Retorteninhalte wird immer züher und dunkler, und es hinterbleibt schliesslich eine schwarze, pechartige Masse, aus der schon nichts mehr vom Acetyl-derivate gewonnen werden kann.

Der von etwa 250° C. gesammelte Antheil, der ein pomeranzengelbes, dickes Oel vom eigenthümlichen, entfernt nach Chinolinbasen erinnernden Geruche vorstellt, wurde nun in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und wiederholt nach dem Verjagen des Aethers im luftverdünnten Raume destillirt.

Bei einem Drucke von 270 mm ging das meiste bei 250—255° C. über. Beim Reiben mit dem Glasstabe erstarren die Destillate zu hübsch ausgebildeten kleinen Platten, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Aether bei circa 64° C. schmolzen.

Bei den Analysen wurden Zahlen erhalten, die die erwartete Zusammensetzung bestätigten.

I. 0.2489 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0.5270 g Kohlensäure und 0.1417 g Wasser.

II. 0.1424 g Substanz gaben 16.8 ccm feuchten Stickstoffs bei 5° C. und 708 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$
C	57.74	—	57.69 pCt.
H	6.32	—	5.76 "
N	—	13.43	13.46 "

Das *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluid wird von allen indifferenten Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen. Es ist in concentrirten Mineralsäuren z. B. in concentrirter Salzsäure, leicht unter Wärmeentwicklung löslich, doch wird es aus diesen Lösungen schon auf Zusatz von Wasser wieder unverändert als gelbes Oel abgeschieden.

Seine alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Pikrinsäurelösung einen gelben krystallinischen Niederschlag des pikrinsauren Salzes, das im Gegensatz zu den Salzen der anorganischen Säuren durch seine Beständigkeit ausgezeichnet ist. Es schmilzt bei 210 bis 212° C. unter Zersetzung.

Reduction des *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluids.

Da die Reindarstellung des *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluids ziemlich umständlich und mit grossen Verlusten verbunden ist, so habe

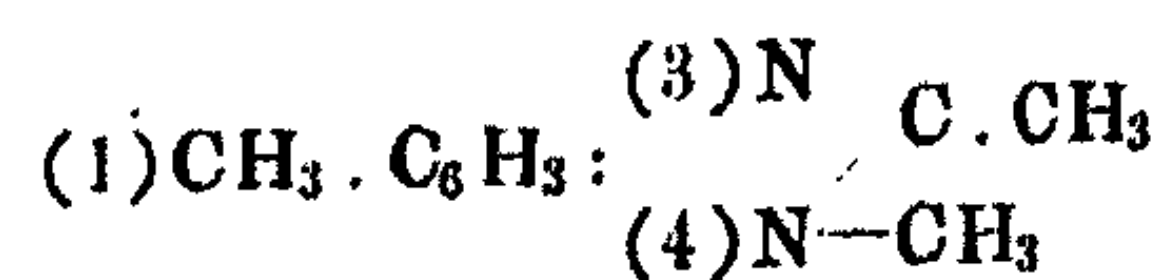
ich immer zur Reduction das beim Kochen des *m*-Nitro-*p*-Methyltoluidins mit Essigsäureanhydrid resultirende rohe Oel angewandt. Dasselbe wurde langsam und abwechselnd mit concentrirter Salzsäure und Zinn versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung vollzieht sich die Reduction von selbst, es ist sogar zweckmässig, mit fließendem Wasser zu kühlen. Unbekümmert um das sich ausscheidende Zinndoppelsalz verdünnt man dann das Reactionsproduct mit viel Wasser, fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff aus und dampft das Filtrat vom Zinnsulfid ein. Beim Abkühlen erstarrt dasselbe zu einem Krystallbrei des Chlorhydrates. Dasselbe wurde in kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und durch überschüssige Natronlauge wurden die Basen in feinen weissen Nadeln ausgefällt.

Das lästige Arbeiten mit Schwefelwasserstoff kann man auch umgehen und die Basen durch einen recht grossen Ueberschuss von Natronlauge direct aus der Lösung der Zinndoppelsalze ausfällen.

Das auf eine oder die andere Weise gewonnene Basengemenge wurde auf Porzellantellern getrocknet und durch siedendes Benzol in zwei Theile zerlegt.

Der in Benzol leicht lösliche Theil bestand aus:

Methyläthyldiamidotoluol,



Zur Analyse wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus Benzol oder aus Aether und zweimaliges Sublimiren gereinigt. Er verbrennt sehr schwer; die vielen unter Anwendung von Kupferoxyd ausgeführten Analysen ergaben durchgehend einen manchmal bis zu 5 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Erst mit Bleichromat gelang es, richtige Zahlen zu bekommen.

I. 0.1963 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0.5385 g Kohlen-säure und 0.1438 g Wasser.

II. 0.0890 g Substanz gaben 14 cem Stickstoff bei 16° C. und 710 mm Barometerstand.

Gefunden		Berechnet	
I.	II.	für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \begin{array}{l} \text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} - \text{CH}_3 \end{array}$	
C	74.81	—	75.00 pCt.
H	8.13	—	7.50 »
N	—	17.11	17.50 »

Das Methyläthyldiamidotoluol zeichnet sich durch seine grosse Sublimationsfähigkeit aus. Zwischen zwei Uhrgläsern im Trockenschrank bei 110° C. suslimirte es in Würfeln. Dagegen unter ge-

wöhnlichen Bedingungen erhält man es in langen, schmalen Blättchen oder Nadeln, die sich manchmal zu federbartartigen Gebilden vereinigen.

Seine Dämpfe reizen zum Niesen und Husten.

Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz liegt bei 142° C., durch Umkrystallisiren wird er herabgedrückt.

Das Methyläthyldiamidotoluol ist in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether sehr leicht löslich, auch in siedendem Wasser und im Petroläther.

Mit Eisenchlorid färbt sich seine wässrige Lösung beim Erhitzen röthlich.

In alkoholischem Ammoniak löst es sich mit bläulicher Fluorescenz auf.

Durch concentrirte Salzsäure wird es auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 250° nicht gespalten.

Salzsaures Salz $C_{10}H_{12}N_2 \cdot HCl + \frac{1}{2}aq.$ Derbe Nadeln. In Wasser leicht löslich. Enthält ein halbes Molekül Krystallwasser, dass bei 100° entweicht.

I. 0.3498 g Substanz (exsiccantortrocken) verloren bei 100° 0.0151 g Wasser.

II. 0.3347 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0.2423 g Chlorsilber.

		$\begin{array}{c} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3 \cdot C_6H_3 \quad C_2H_5 \cdot HCl + \frac{1}{2} aq. \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \\ CH_3 \end{array}$
Gefunden (I)		
Wasser	4.31	4.37 pCt.
	Gefunden (II)	Ber. für das wasserfreie Salz
Chlor	17.86	18.06 pCt.

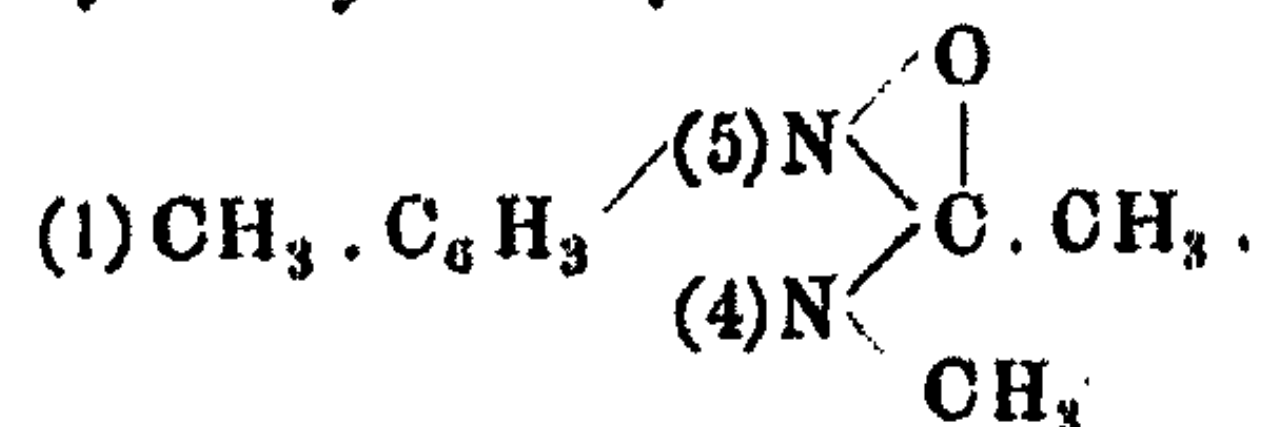
Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Krystallisirt besonders hübsch beim Versetzen der heissen wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit einer ebensolchen Lösung von Platinchlorid, in hellgelben, glänzenden, rhombischen Täfelchen. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt und zersetzt es sich von 234--244° C.

0.1428 g Substanz (bei 100° C. getrocknet) hinterliessen beim Glühen 0.0880 g Platin.

		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \\ C \cdot C H_3 \cdot HCl \end{array} PtCl_4$
Gefunden		Ber. für $(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N)_2 PtCl_4$
Platin	26.61	26.61 pCt.

Der in Benzol schwer lösliche Theil des Reductionsproductes des *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluids bestand aus:

Oxymethyläthyldiamidotoluol,



Dasselbe wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol oder verdünntem Alkohol gereinigt. Es scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in prächtigen, zolllangen Nadeln aus, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, die bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° C. entweichen.

Aehnlich dem Methyläthyldiamidotoluol muss auch dieser Körper mit chromsaurem Blei verbrannt werden, wenn man richtige Zahlen für den Kohlenstoff bekommen will.

I. 0.2022 g Substanz (exsiccator trocken) verloren bei 100° 0.0336 g Wasser.

II. 0.5806 g Substanz verloren bei 100° C. 0.1019 g Wasser.

III. 0.2289 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0.4741 g Kohlensäure und 0.1636 g Wasser.

IV. 0.1197 g Substanz gaben 14.0 ccm Stickstoff bei 14° C. und 722 mm Barometerstand.

V. 0.2635 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0.6459 g Kohlensäure und 0.1647 g Wasser.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{N} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{N} \diagdown \text{O} \end{array}$
H ₂ O	16.61	17.55	—	—	16.98 pCt.
C	—	—	56.48	—	56.60 »
H	—	—	7.90	—	7.54 »
N	—	—	—	13.06	13.20 »

Gefunden		Berechnet
V.		für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{N} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \diagdown \text{O} \end{array}$
C	66.85	67.04 pCt.
H	6.94	6.81 »

Das Oxymethyläthyldiamidotoluol schmilzt bei 163° C.

Es ist in siedendem Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, weniger löslich in siedendem Benzol und Petroläther, fast unlöslich in gewöhnlichem Aether.

Bei achtstündigem Erhitzen auf 180° C. mit concentrirter Salzsäure erlitt der Körper keine Veränderung, ebenso beständig erwies er sich gegen kochende alkoholische Kalilauge.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl$. Krystallisirt in schnee-
weissen, glänzenden, platten Nadeln, die in Wasser, besonders in der
Wärme, sehr leicht löslich sind.

Eine Chlorbestimmung ergab die von der Theorie geforderten
Zahlen:

0.3032 g Substanz gaben 0.2047 g Chlorsilber.

	Berechnet
Gefunden	für $CH_3 \cdot C_6H_5$
Chlor	16.70 pCt.

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{N} \quad \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \quad \quad \text{O}
 \end{array}$$

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Fällt beim Zu-
satz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in
gelben, zu Rosetten vereinigten Blättern. Es schmilzt und zersetzt
sich bei $220^\circ C$. In siedendem Wasser ist es schwer löslich, etwas
leichter in siedendem Alkohol.

0.1833 g Substanz (bei $105^\circ C$. getrocknet) hinterliessen 0.0461 g Platin.

	Berechnet
Gefunden	für $(CH_3 \cdot C_6H_5)$
Platin	25.49 pCt.

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{N} \quad \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \quad \quad \text{O}
 \end{array}$$

Als erster Repräsentant einer neuen Körperklasse lud das Oxy-
methyläthyldiamidotoluol zu einer ausführlicheren Untersuchung ein.
Manche von den angestellten Versuchen haben auch in der That zur
Erkenntniss charakteristischer Merkmale des neuen Körpers geführt,
— doch scheiterten wieder viele andere an der geringen Reactions-
fähigkeit desselben.

Wie schon erwähnt, zeichnet sich das Oxymethyläthyldiamido-
toluol durch seine grosse Beständigkeit sowohl gegen concentrirte
Salzsäure, wie auch gegen alkoholische Kalilauge aus.

Ebenso beständig erwies es sich gegen Erwärmen gegen reducirende
Mittel, man kann es z. B. stundenlang mit Zinn und concentrirter
Salzsäure kochen, ohne irgend welche Veränderung herbeizuführen.

Weniger widerstandsfähig erwies sich das Oxymethyläthyldi-
amidotoluol gegen höhere Wärmegrade. Erhitzt man es nämlich
für sich in einem Reagenzrohr über freier Flamme, so schmilzt es
zuerst zu einer klaren Flüssigkeit, um dann, bei weiterer Steigerung
der Temperatur, auf einmal lebhaft zu verpuffen. Als Producte dieser
momentanen Umsetzung erscheinen am Boden des Reagenzrohrs ein

dickliches, braungelbes, noch nicht näher untersuchtes Oel von basischen Eigenschaften, und an den Wänden ein weisser Anflug eines Sublimates, welches als Methyläthyldiamidotoluol erkannt wurde.

Glatter und ohne Bildung der Nebenproducte gelingt die Ueberführung in Methyläthyldiamidotoluol, wenn man den Oxykörper mit Zinkstaub innig zusammengerieben der Destillation unterwirft. Doch es sind nicht, wie man vermuthen könnte, die reducirenden Eigenschaften des Zinkstaubs, die die Umwandlung begünstigen, denn auch bei Anwendung von Natronkalk habe ich dasselbe Resultat erzielt, es handelt sich hier somit nur um die Vertheilung des verpuffenden Körpers auf eine grössere Masse, wodurch der Verlauf der Reaction gemildert wird.

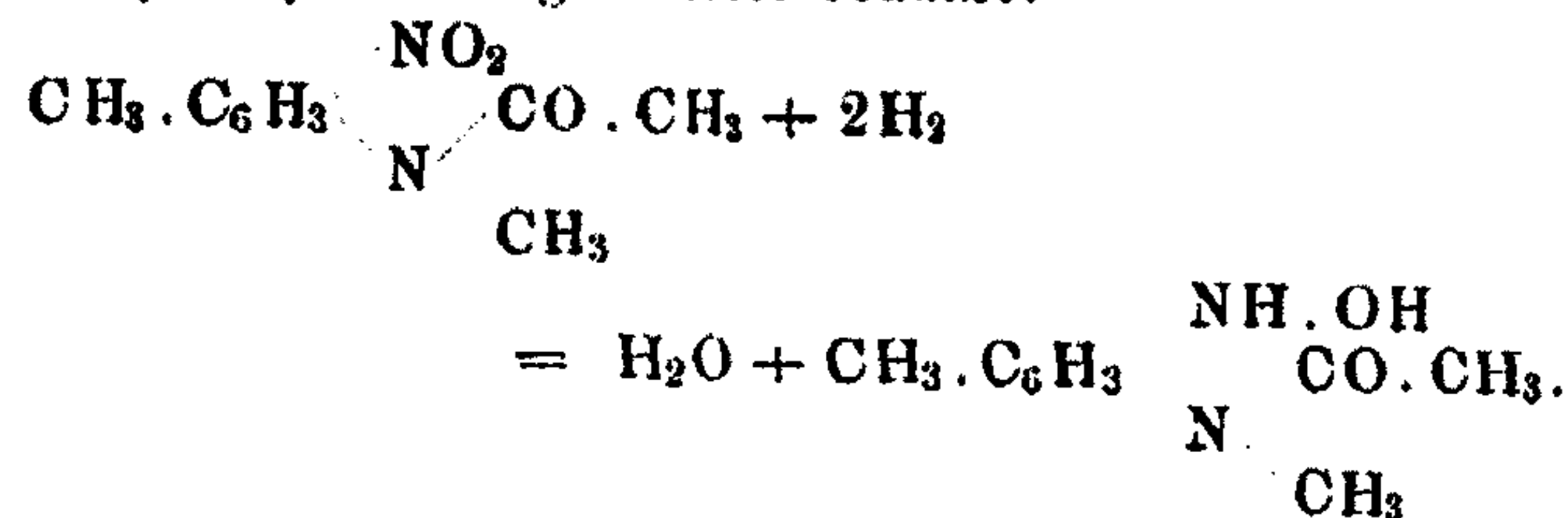
In demselben Sinne wirkt auf Oxymethyläthyldiamidotoluol Essigsäureanhydrid, mit welchem ich zwei Versuche angestellt habe. Im ersten Falle wurde die Röhre 10 Stunden lang auf 160° C. erhitzt, im zweiten ebenso lange auf 100° C. Die Röhren öffneten sich ohne Druck. Der Röhreninhalt wurde in Aether aufgenommen, welcher geringe Mengen unlöslicher, schwarzer, harzartiger Verunreinigungen (besonders bei dem auf 160° erhitzten Rohr) ausfällt, von denen abfiltrirt wurde, — dann wurde der Aether abdestillirt und auf dem Wasserbade das überschüssige Essigsäureanhydrid verjagt. Beim Erkalten krystallisirten dann in erstem Falle strohgelbe, unregelmässig begrenzte Platten, im zweiten Falle durchsichtige, lebhaft glänzende Tafeln, die noch durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Der geringen Menge halber, die mir zur Verfügung stand, konnten diese Körper der Analyse nicht unterworfen werden, doch sind die beiden, trotz ihres verschiedenen Aussehens, offenbar nichts anderes, als Acetate (von vielleicht verschiedenem Krystallwassergehalte) eines und desselben Methyläthyldiamidotoluols, denn durch Natronlauge wurde aus ihnen dieser scharf charakterisirte Körper mit Leichtigkeit in Freiheit gesetzt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich diese Abspaltung des Sauerstoffatoms durch Essigsäureanhydrid auch schon in offenen Gefässen und in bei weitem kürzerer Zeit, als dies bei meinen Versuchen der Fall war, bewerkstelligen lassen würde. Worauf aber diese eigenthümliche Wirkung des Essigsäureanhydrids beruht, bleibt unaugeklärt, sie scheint nämlich nicht durch die wasserentziehenden Eigenschaften des Anhydrids herbeigeführt zu sein, denn gegen andere wasserentziehende Mittel bleibt Oxymethyläthyldiamidotoluol intact, so z. B. habe ich es den ganzen Tag mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt und habe dann das meiste Oxymethyläthyldiamidotoluol unverändert wiedergewinnen können.

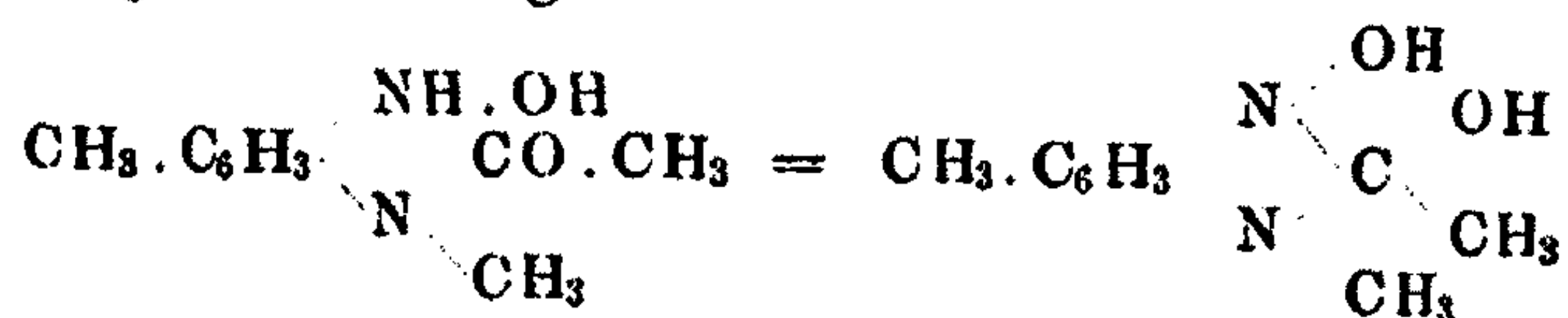
Was nun schliesslich die Bildung des Oxymethyläthyldiamidotoluols bei der Reduction des *m*-Nitro-*p*-Methylacetoluids anbelangt,

so kann man sich dieselbe unter Annahme folgender Uebergangsstadien am besten erklären:

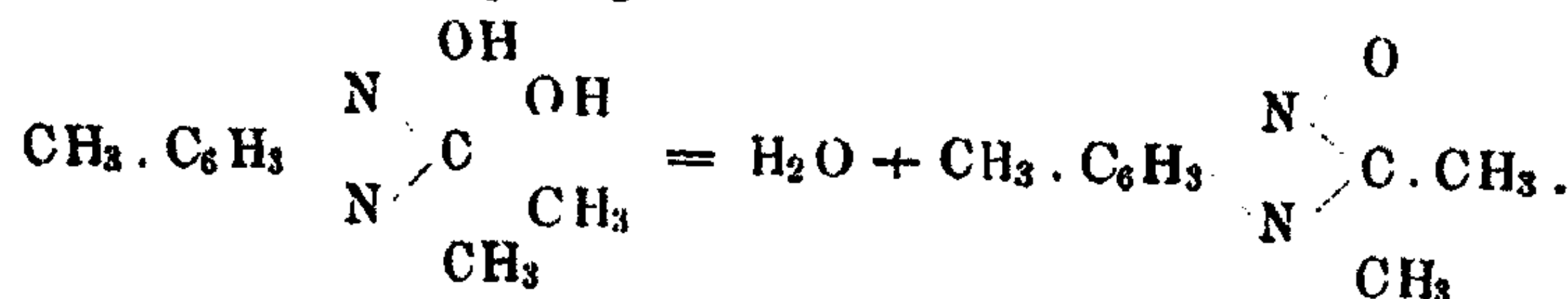
Die Nitrogruppe des *m*-Nitro-*p*-Methylacetoluids wird zuerst zu einem hydroxylaminartigen Reste reducirt:



Sodann findet zwischen dieser NH.OH-gruppe und der Acetylgruppe des anderen Aminrestes eine moleculare Umlagerung statt, im Sinne folgender Gleichung:

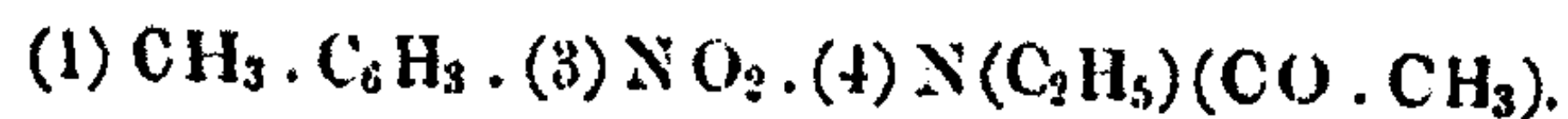


Endlich spaltet sich aus den beiden benachbarten Hydroxylgruppen ein Molekül Wasser ab, wodurch zwischen einem Kohlenstoff- und Stickstoffatom vermittelt des übrigbleibenden Sauerstoffatoms eine lactonartige Verkettung hergestellt wird:



Indessen ist der Vorgang in der Wirklichkeit wahrscheinlich bei weitem complicirter. Unter Annahme dieser Deutung der Reaction kann man sich nämlich nicht erklären, warum neben der Bildung des Oxymethyläthyldiamidotoluols immer auch die des Methyläthyldiamidotoluols parallel verläuft, so dass in keinem Falle eine wesentliche Aenderung in dem Verhältniss der Ausbeuten an beiden Bestandtheilen des Reactionsproductes bemerkt werden konnte. Man würde auch weiter nach den eigentlichen Ursachen und Bedingungen, die die Reduction der *o*-Nitroacetamidokörper zu Oxyanhydroverbindungen herbeiführen, nachforschen müssen, und nämlich vor allem versuchen, ob dabei die Gegenwart des Essigsäureanhydrids und der Essigsäure selbst irgend eine Rolle spielt.

m-Nitro-*p*-Aethylacetoluid,



In Bezug auf die Darstellung des *m*-Nitro-*p*-Aethyltoluidins kann ich die Angaben von Ludwig Gattermann im wesentlichen

bestätigen. Nur habe ich es zweckmässiger gefunden, anstatt Aethyljodid, Aethylbromid anzuwenden, sowohl der Billigkeit desselben, wie auch des glatteren Verlaufes der Reaction wegen. Die Beschickung der Röhren bleibt, was die Maximalmengen des anzuwendenden Nitrotoluidins anbetrifft, der beim Nitromethyltoluidin erprobten gleich. Die Ausbeuten sind wesentlich besser als bei jenem, man bekommt ohne besondere Mühe 90 pCt. der Theorie.

Die Acetylierung des *m*-Nitro-*p*-Aethyltoluidins geschah in derselben Weise wie bei dem entsprechenden Methylderivate.

Das *m*-Nitro-*p*-Aethylacetoluid siedet bei einem Drucke von 150 mm bei 245—250° C. Es wird auch bei mehrmonatlichem Stehen nicht fest, im übrigen Verhalten gleicht es völlig dem Eingangs besprochenen Methylderivate. Mit Wasserdämpfen ist es sehr schwer flüchtig. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure kann die Acetylgruppe leicht herausgenommen werden.

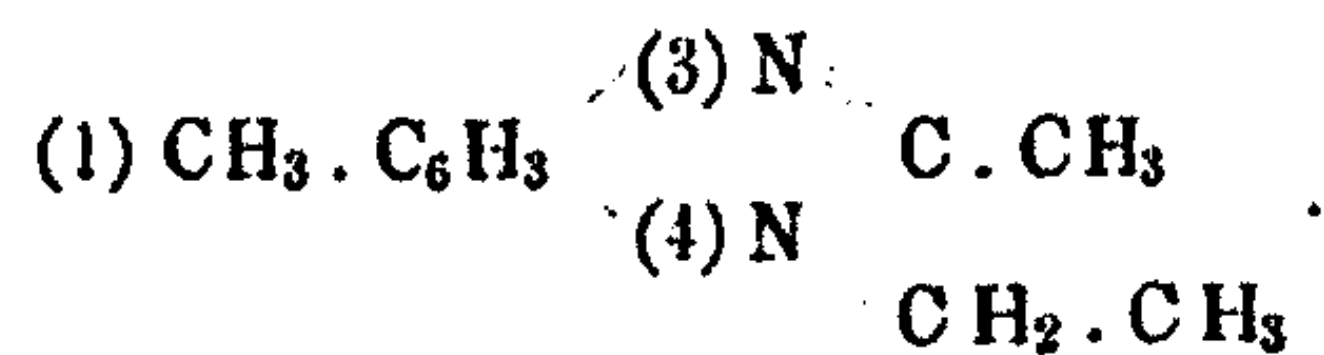
I. 0.2765 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0.5936 g Kohlensäure und 0.1544 g Wasser.

II. 0.1475 g Substanz gaben 16.7 ccm Stickstoff bei 13.5° C. und 724 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$ NO_2 $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ N $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
C	59.27	—	59.46 pCt.
H	6.20	—	6.30 »
N	—	12.68	12.61 »

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des *m*-Nitro-*p*-Aethylacetoluids mit alkoholischer Pikrinsäurelösung entsteht sofort ein dicker, hellgelber Niederschlag des pikrinsauren Salzes. Dasselbe besitzt aber, wie aus den vielen Analysen, die ich von diesem Körper gemacht habe, hervorgeht, keine constante Zusammensetzung.

Aethyläthyldiamidotoluol,



Das beschriebene *m*-Nitro-*p*-Aethylacetoluid wird in 50 pCt. Essigsäure gelöst, portionenweise mit Zinkstaub versetzt, und auf dem Wasserbade erhitzt. Im ersten Augenblicke erstarrt das Ganze zu einem kupferfarbenen Krystallbrei, der sich aber sofort wieder auflöst unter dem Uebergang der Farbe in's grüne. Es wurde dann noch so lange erhitzt bis die grüne Farbe verschwunden ist, und die Lösung nur noch schwach gefärbt ist, wobei auch schon die reichliche Entwicklung des Wasserstoffes anzeigt, dass die Reduction beendet ist.

Die Lösung wurde von überschüssigem Zinkstaub filtrirt und nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht. Aether entzieht derselben leicht die freie Base, die nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Aethers, der Destillation unterworfen, bei 290—300° unverändert übergeht. In der Vorlage erstarren gewöhnlich die Destillate gleich oder nach kurzem Stehen zu einem festen Krystallkuchen, der durch Aufstreichen auf poröses Porcellan von anhängendem Oel befreit werden kann. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus niedrig siedenden Portien des Petroläthers bekommt man den Körper in langen, schneeweissen Nadeln, die indess noch keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Sie erweichen nämlich schon bei 75°, ganz geschmolzen sind sie erst bei 81° C. Hübner giebt dagegen für das von H. Kronberg und Tubbe¹⁾ durch Aethylirung des Aethenyldiamidotoluols dargestellte Aethyläthyldiamidotoluol, den Schmelzpunkt 93° C. an. Dennoch wurden bei den Analysen Zahlen erhalten, die annähernd mit den vom Aethyläthyldiamidotoluol verlangten stimmen:

I. 0.1989 g Substanz (exsiccator-trocken) mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0.5422 g Kohlensäure und 0.1472 g Wasser.

II. 0.1343 g Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 13.6 cem Stickstoff bei 4° C und 709 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$ N C · CH ₃ N
	I.	II.		
C	74.34	—	75.86	pCt.
H	8.22	—	8.05	»
N	—	15.87	16.09	»

Der Körper ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich, aus Alkohol krystallisirt er erst bei völligem Verdunsten desselben und dann auch in strahlig gruppirten Nadeln, nicht aber in Tafeln, wie ihn Kronberg und Tubbe erhalten haben. Diese Abweichungen von den Hübner'schen Angaben kann ich nur durch geringe, schwer zu entfernende Beimengungen von Oxyäthyläthyldiamidotoluol, das wahrscheinlich bei dieser Art der Reduction in untergeordneter Menge entsteht, erklären, den zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehalt auf die Schwerbrennlichkeit der Substanz zurückführen.

Das chlorwasserstoffsaurer Salz trocknet im Exsiccator zu einer gummiartigen Masse ein, die an der Luft zerfliesst.

Das Platindoppelsalz darzustellen gelang nicht, die Base scheint dabei eine Oxydation zu erleiden.

¹⁾ H. Hübner, Ann. Chem. Pharm. 210, 252.

Mit Mercurichlorid gab die salzsaure Lösung der Base ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Von einer Analyse desselben wurde aber abgesehen, da es sich beim Umkrystallisiren theilweise zersetzte.

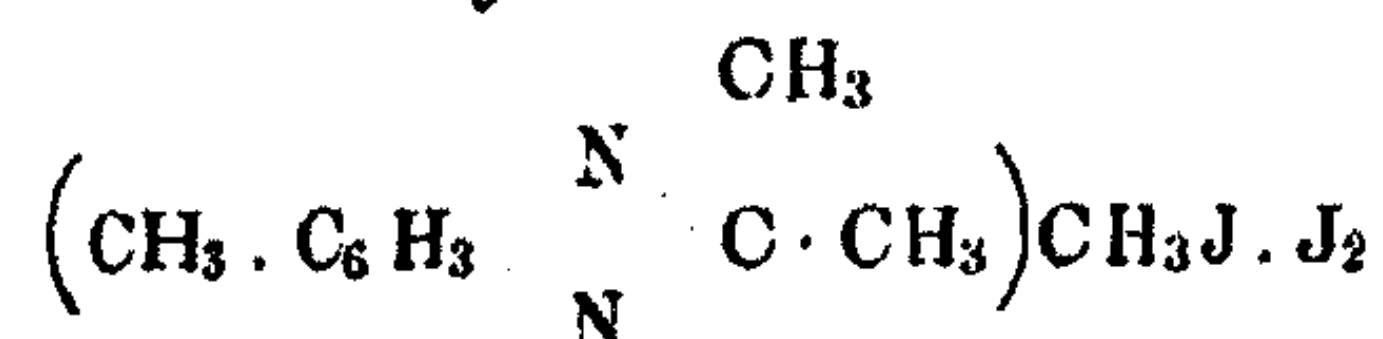
Nur mit Pikrinsäure erhielt ich ein krystallinisches, in Alkohol schwer lösliches Salz, das zur Analyse gelangte:

0.0941 g Substanz, bei 110° C. getrocknet, gaben 13.8 ccm Stickstoff bei 8° C. und 729 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_3H_3N_3O_7$
N	16.88	17.37 pCt.

Methylierung des Aethenyldiamidotoluols.

Je 5 g reinen Aethenyldiamidotoluols mit 20 g Methyljodid und gleichem Volumen Methylalkohol erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren auf 120—130° C. zehn Stunden lang. Die Röhren sind mit einer grauweissen Krystallmasse erfüllt, die hier und da von fast schwarzen, stark glänzenden, prismatischen Krystallen durchsetzt ist; sie öffneten sich unter schwachem Druck. Das überschüssige Methyljodid und den Methylalkohol verjagt man durch Erwärmen im Wasserbade, löst den Rückstand in heissem Wasser und filtrirt. Auf dem Filter bleiben die in geringer Menge gebildeten, schwarzen Kryställchen zurück, die höchstwahrscheinlich ein Trijodid von der Formel

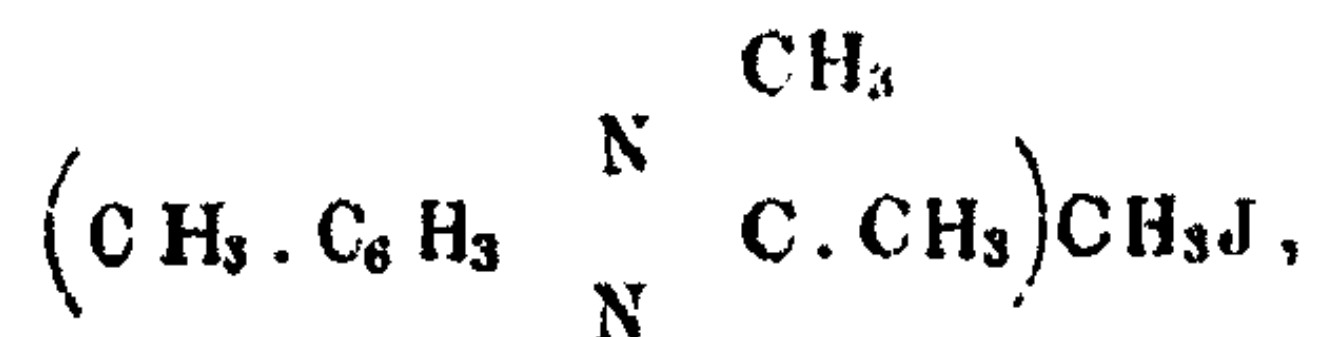


vorstellen, und aus dem Filtrate scheiden sich beim Erkalten grosse, graue Platten und Blätter des

Jodwasserstoffsäuren Salzes des Methyläthenyldiamidotoluols.

Man reinigt dieses Salz zweckmässig durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in dem es leicht löslich ist.

Durch Natronlauge wird aus diesem Salze das Jodmethylat des Methyläthenyldiamidotoluols,



in Freiheit gesetzt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kurzen, zu Drusen vereinigten Nadelchen, die bei 221° C. schmelzen.

0.1183 g Substanz gaben 9.25 ccm feuchten Stickstoff bei 6.5 C. und 723 mm Barometerstand.

l
lst
sc
be
Fi
Pe
wi
bc
di
st
til

br

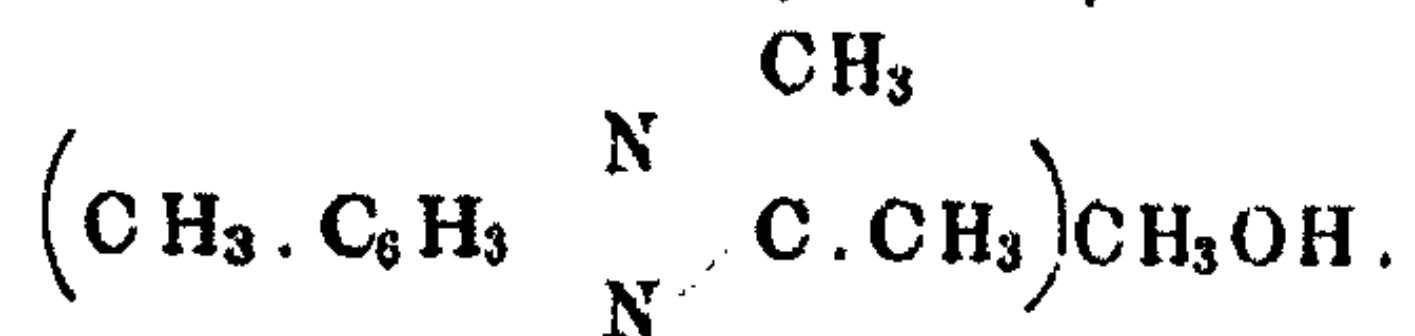
un

W
A
su
er
13st
ke
W
Cl
ae

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}N_2 \cdot CH_3J$
Stickstoff	9.07	9.65 pCt.

Das Jodmethylat ist in siedendem Alkohol und Wasser leicht löslich, sehr schwer löst es sich in siedendem Chloroform, ganz unlöslich ist es in Aether und Benzol.

Hydroxymethylat des Methyläthyldiamidotoluols,



Erhitzt man das beschriebene Jodmethylat oder dessen jodwasserstoffsäures Salz einige Zeit mit starker Kalilauge im Wasserbade, so scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel aus, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Der Krystallbrei wurde auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen auf porösem Porzellan aus einem Fractionskölbchen einige Male destillirt. Man würde erwarten sollen, dass dabei unter Abspaltung des Methylalkohols das Methyläthyldiamidotoluol gebildet wird — indessen, wie die Analysen der noch aus wässrigem Alkohol umkrystallisirten Substanz zeigen, erlitt die Ammoniumbase bei diesen wiederholten Destillationen keine Veränderung:

I. 0.2672 g Substanz (lufttrocken) gaben (mit chromsaurem Blei verbrannt) 0.6751 g Kohlensäure und 0.1950 g Wasser.

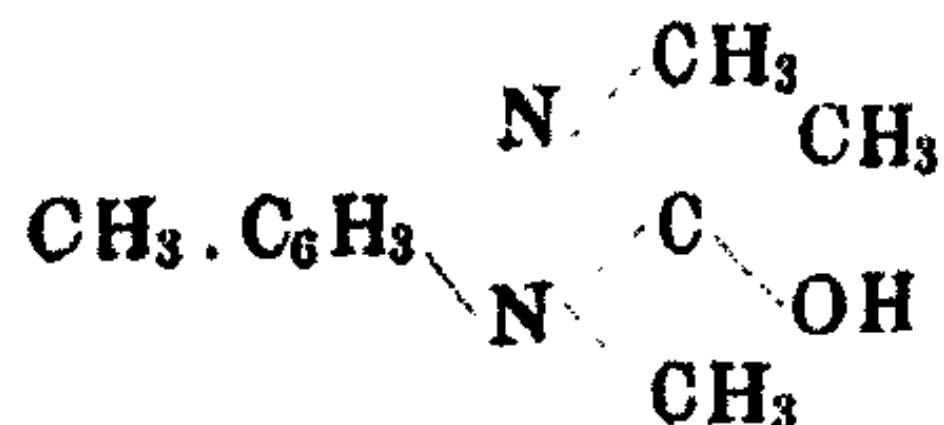
II. 0.1546 g Substanz (lufttrocken) gaben 18.9 ccm Stickstoff bei $10^\circ C.$ und 717 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_{10}H_{13}N_2 \cdot CH_3OH$
C	68.90	—	68.75 pCt.
H	8.10	—	8.33 »
N	—	13.80	14.58 »

Aus einer alkoholischen Lösung, die man in der Wärme mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt hat, krystallisirt die Ammoniumbase in weissen, äusserst dünnen Blättchen. Dieselben besaßen keinen scharfen Schmelzpunkt, sie erweichen, im Capillarrohr erhitzt, schon bei $115^\circ C.$, vollständig geschmolzen sind sie erst bei $135^\circ C.$

Das Hydroxymethylat des Methyläthyldiamidotoluols ist eine starke Base, die in Säuren äusserst leicht löslich ist, dagegen in Alkalien, auch in den concentrirtesten, sich nicht auflöst. In siedendem Wasser löslich, unlöslich in kaltem. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist der Körper schon in der Kälte sehr leicht löslich, — etwas schwieriger löst er sich in Petroläther auf.

Von der concentrirten Salzsäure wird der Körper weder bei längerem Kochen, noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr gespalten. Diese grosse Beständigkeit (sowohl beim Erhitzen für sich, wie auch gegen Säuren), die bei einer Ammoniumbase auffallend ist, bringt den Gedanken nahe, dass dem Körper vielleicht folgende Structurformel zukommt:



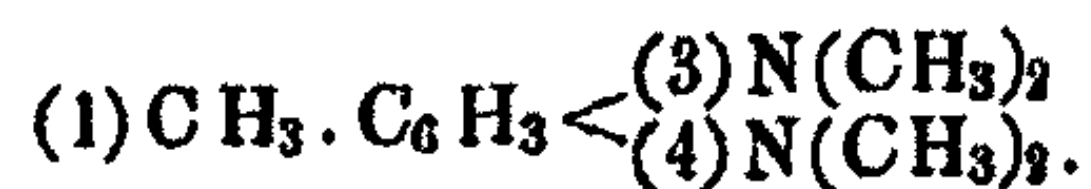
Es wird vielleicht gelingen, durch weitere experimentelle Untersuchungen diese Frage zu entscheiden.

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt erst aus völlig eingedampften Lösungen in äusserst spitzen Rhomboëdern und deren spindelförmigen Aggregaten.

Das Platindoppelsalz scheidet sich beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in undeutlich ausgebildeten, concentrisch gruppirten Blättern aus.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben, lebhaft glänzenden, verfilzten Nadeln, die bei 110—112° C. schmelzen. In siedendem Wasser und Alkohol ist es mässig leicht löslich.

Tetramethyldiamidotoluol,



Als bei einem Methylierungsversuche ein unreines, offenbar viel Toluylendiamin enthaltendes Aethyldiamidotoluol angewandt wurde, erhielt ich nach der Behandlung des Röhreninhaltes mit kochender Kalilauge ein leichtes, auf der Oberfläche der Reactionsmasse schwimmendes Oel von eigenthümlichem, stark basischem Geruche, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen es leicht flüchtig ist, gereinigt. Die ätherischen Auszüge der wässrigen Destillate wurden mit Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Abdampfen des Aethers zurückbleibende Liquidum fractionirt. Von 220—230° geht Alles über. Nach wiederholtem Fractioniren wurde der grösste Theil als eine von 224.5—225.5° C. (bei 717 mm Barometerstand) siedende Fraction ausgesondert. Die Analysen dieser Fraction ergaben die für das Tetramethyldiamidotoluol geforderten Zahlen:

I. 0.1975 g Substanz (mit chromsaurem Blei verbrannt) gaben 0.5323 g Kohlensäure und 0.1918 g Wasser.

II. 0.1085 g Substanz gaben 15.2 cem Stickstoff bei 10° C. und 715 mm Barometerstand.

li
2m
dK
w
si
m
al
diS
tuei
rt

C

T
T
H
Sb
d
st
stzi
st

	Gefunden		Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$
	I.	II.	
C	73.50	—	74.15 pCt.
A	10.84	—	10.11 »
N	—	15.77	15.74 »

Das Tetramethyldiamidotoluol stellt ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum dar, von stark basischem Geruche, das bei 224.5 bis 225.5° C. (uncorr.) bei 717 mm Barometerstand siedet.

Mit allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht mischbar. Wasser löst es nur in sehr geringen Quantitäten auf. An der Luft verändert es sich nicht.

Seine wässrige Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, färbt sich in der Kälte nicht, so wie man aber die Flüssigkeit auf etwa 40—50° erwärmt hat, nimmt sie rapid eine rothe Färbung an, die immer intensiver wird, schnell in's Dunkelkirschrothe übergeht, und schliesslich missfarbig und braun wird. Ganz analoge Farbenübergänge verursacht auch das Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung des Tetramethyldiamidotoluols.

Eine Lösung des Tetramethyldiamidotoluols in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Zusatz von ein paar Tropfen concentrirter Salpetersäure intensiv roth.

Das Platindoppelsalz des Tetramethyldiamidotoluols sah nicht einheitlich aus. Neben langen, scharf zugespitzten Spiessen erscheinen rechteckige und rhombische Tafeln.

Das Pikrat krystallisirt aus alkoholischer Lösung der beiden Componenten in hexagonalen, gelben Tafeln.

Das Mercurichloriddoppelsalz. Die salzsaure Lösung des Tetramethyldiamidotoluols giebt mit Mercurichlorid eine weisse, ölige Trübung. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Flüssigkeit ein Haufwerk baumförmig verästelter Aggregate aus, die sich aus langen Spiessen zusammensetzen.

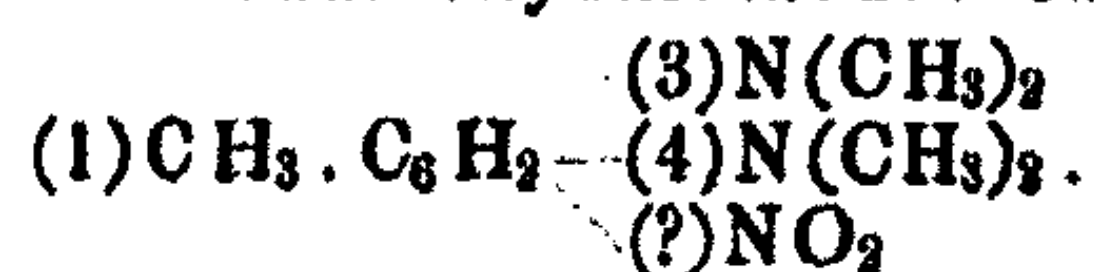
Von Tetramethyldiamidotoluolen war bis jetzt nur ein einziges bekannt, nämlich das von C. Wurster und C. Riedel¹⁾ aus Nitrosodimethylmetatoluidin dargestellte, bei circa 260° C. siedende. Demselben liegt aber wahrscheinlich ein *p*-Toluyldiamin von der Constitution



zu Grunde, und es unterscheidet sich auch deutlich in seinen Eigenschaften und Reactionen von dem von mir beschriebenen.

¹⁾ C. Wurster und C. Riedel, diese Berichte XII, 1802.

Nitrotetramethyldiamidotoluol,



Die ersten Tropfen einer Natriumnitritlösung bringen in essig-saurer Lösung des Tetramethyldiamidotoluols eine gelbe Färbung hervor. Bei weiterem Zusatz des Nitrits wird die Farbe der Flüssigkeit röthlich, dann fängt die Entwicklung des Stickoxydes an und gleichzeitig wird die Flüssigkeit trübe in Folge der Ausscheidung eines braungelben Oeles, welches bald zu gelben mikroskopischen, in mehreren Schichten übereinander gelagerten Tafeln erstarrt. Nachdem das Natriumnitrit keine Trübung mehr hervorbringt, hört man mit dem weiteren Zusatz desselben auf, und überlässt die Flüssigkeit bis zur völligen Klärung der Ruhe. Das ausgeschiedene Product wird dann auf das Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, und nach dem Austrocknen aus Petroläther umkrystallisirt. Es scheidet sich in gut ausgebildeten hexagonalen Säulen aus.

I. 0.2309 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0.4996 g Kohlensäure und 0.1695 g Wasser.

II. 0.1346 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 22.4 ccm Stickstoff bei 16° C. und 721 mm Barometerstand.

	Gefunden		Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2$	$\begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$
	I.	II.		
C	59.01	—	59.19 pCt.	
H	8.15	—	7.62 >	
N	—	18.40	18.83 >	

Das Resultat der Analysen war ziemlich unerwartet. Ich hoffte nämlich, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyldiamidotoluol, analog dem von C. Wurster und E. Schobig¹⁾ bei dem Tetramethyldiamidobenzol beobachteten Vorgang, unter Abspaltung einer Methylgruppe ein Nitrosamin des Trimethyldiamidotoluols entstände. Dagegen fand hier eine einfache Nitrierung statt, unter Bildung eines Mono-Nitrotetramethyldiamidotoluols.

Der neue Körper sintert zusammen bei 55° C., schmilzt bei 63° C. In Benzol, Alkohol und Aether ist er leicht löslich, etwas schwieriger löst er sich in Petroläther auf. Unter heissem Wasser schmilzt er zu einem Oel und löst sich darin auch in der Siedehitze sehr wenig. Er hat noch basische Eigenschaften; in Salzsäure löst er sich leicht auf, völlig unlöslich ist er dagegen in Ammoniak und in der Natronlauge.

In Phenol löst er sich mit rother Farbe auf. Zusatz von Schwefelsäure bringt nur eine ganz schwache Lilafärbung hervor — ein Beweis, dass keine Nitrosogruppe vorhanden ist.

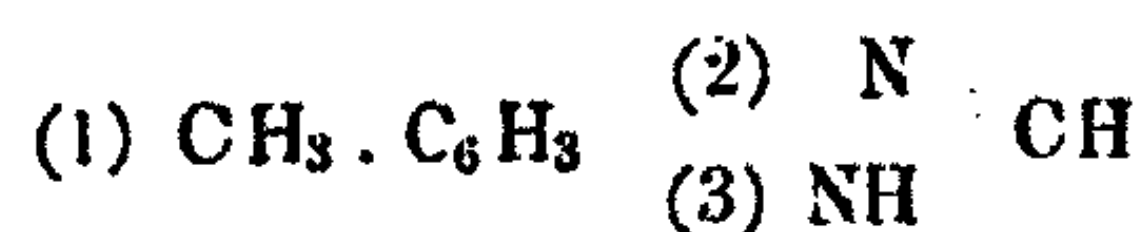
¹⁾ C. Wurster und E. Schobig, diese Berichte XII, 1307.

Das Nitrotetramethyldiamidotoluol besitzt einen charakteristischen angenehmen Geruch.

Aus mehreren Gründen, auf die ich hier näher nicht eingehen kann, bietet das Studium der isomeren Anhydroverbindungen grosses Interesse.

Es sind nun bis jetzt in der Reihe des Toluole nur die Abkömmlinge des *m-p*-Toluyldiamins ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$) ausführlich untersucht worden, — von den vom *o-m*-Toluyldiamin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 3$) derivirenden Anhydroverbindungen ist bis jetzt nur eine einzige bekannt, das von H. Hübner und R. Schüpphaus auf Umwegen dargestellte Formanhydroisodiamidotoluol, welches sich in der letzten in diesen Berichten von Hübner publicirten Arbeit, beschrieben findet¹⁾. Aus dieser Arbeit kann man aber nicht ersehen, welche Structurformel diesem Formanhydroisodiamidotoluol zugeschrieben werden soll, denn es ist durch Einwirkung der Säure auf das Diamin selbst dargestellt worden. Um darüber eine Entscheidung zu treffen, war es nöthig von einem der beiden dieser Reihen der Anhydrobasen entsprechenden Nitrotoluidine ausgehend, die Darstellung einer Methenylanhydrobase durchzuführen. Dem auf diesem Wege entstehenden Methenyldiamidotoluol würde man schon eine bestimmte Constitution zuschreiben können, und man würde es zum Vergleich mit dem von Hübner und Schüpphaus dargestellten benutzen können. Es würde mit demselben entweder identisch oder isomer sein müssen. In dem letzteren Falle würde auch die Aufgabe der Darstellung isomerer, von demselben *o*-Diamin derivirender Anhydroverbindungen gelöst sein.

Von diesem Gedanken geleitet unternahm ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Maryan Obrembski die Darstellung des Formmetatoluids. Durch Nitrirung desselben hofften wir zu einem *o*-Nitro-Formmetatoluid ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NHCOH} = 1 : 2 : 3$) gelangen zu können, und durch Reduction desselben ein Methenyldiamidotoluol von der Constitution



darstellen zu können.

Unsere Versuche in dieser Richtung waren aber erfolglos und sie wurden auch vorläufig, wegen des bald darauf erfolgten Abganges Dr. M. Obrembski's aus hiesigem Laboratorium, nicht weiter fortgesetzt. Dagegen beobachteten wir, dass beim Erhitzen des Formmetatoluids für sich ganz analog dem beim Formorthotoluid von Ladenburg²⁾ beobachteten Vorgang, die Bildung des Methenyldi-*m*-tolylamidins stattfindet.

¹⁾ H. Hübner und R. Schüpphaus: Diese Berichte XVII, 775.

²⁾ A. Ladenburg, diese Berichte X, 1130 und 1260.

Die Beschreibung dieser Körper führe ich hier an, um mir das Recht weiterer Versuche in der angedeuteten Richtung zu wahren.

Formmetatoluid, (1) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(3)\text{NHCOH}$.

m-Toluidin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Ameisensäure einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Bei der Destillation beginnt das gebildete Formtoluid bei 260° überzugehen, der grösste Theil destillirt aber bei 278° C. (724 mm Barometerstand); doch kann bei dieser Substanz von einer genauen Siedepunktbestimmung nicht die Rede sein, denn sie unterliegt bei jeder Destillation einer theilweisen Zersetzung. Sobald das Thermometer 290° anzeigt, unterbricht man die Destillation.

Bei den Analysen einer von $285\text{--}290^\circ$ C. siedenden Fraction des Formtoluids fand Dr. M. Obremski folgende Zahlen:

I. 0.1772 g Substanz gaben 0.4632 g Kohlensäure und 0.1143 g Wasser.

II. 0.2020 g Substanz gaben 19.5 ccm Stickstoff bei 20° C. und 717 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCOH}$
	I.	II.	
C	71.29	—	71.11 pCt.
H	7.16	—	6.66 »
N	—	10.40	10.37 »

Das Formmetatoluid konnte nicht in festen Zustand übergeführt werden. Auch bei -18° erstarrt es nicht. Es ist mit allen gebräuchlichen organischen Solventien leicht mischbar.

Nitrirung des Formmetatoluids.

Trotz der vielfach abgeänderten Versuchsbedingungen gelang es nicht eine ergiebige und zum Ziele führende Methode der Nitrirung des Formtoluides auszuarbeiten. Verhältnissmässig noch am besten verläuft die Nitrirung wenn man das Formtoluid in stark abgekühlte Salpetersäure (vom specifischen Gewicht 1.50) unter tüchtigem Umrühren langsam eintröpfeln lässt. Unter bedeutender Wärmeentwicklung löst sich das Formtoluid mit violetter Farbe auf. Man giesst dann das Reactionsproduct in eiskaltes Wasser und lässt etwa 24 Stunden stehen. Es scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein violettes zähes Harz aus, von welchem abfiltrirt wurde, und aus den durch Natronlauge alkalisch gemachten Filtraten scheidet sich das Nitroproduct in langen goldgelben Nadeln aus. Nach dem Abfiltriren und Trocknen auf porösem Porzellan schmolzen dieselben bei $130\text{--}132^\circ$ C. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf $137\text{--}138^\circ$ C., und konnte durch weiteres Krystallisiren nicht mehr erhöht werden. Die goldgelbe Farbe der Nadeln ist dabei einer grüngelben gewichen.

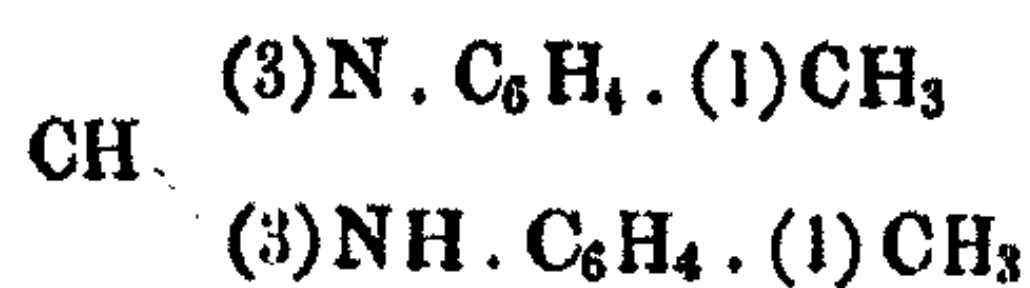
I. 0.1482 g Substanz (exsiccator-trocken) gaben 0.2994 g Kohlensäure und 0.0807 g Wasser.

II. 0.0950 g Substanz (exsiccator-trocken) gaben 14.9 ccm Stickstoff bei 6° C. 724 mm Barometerstand.

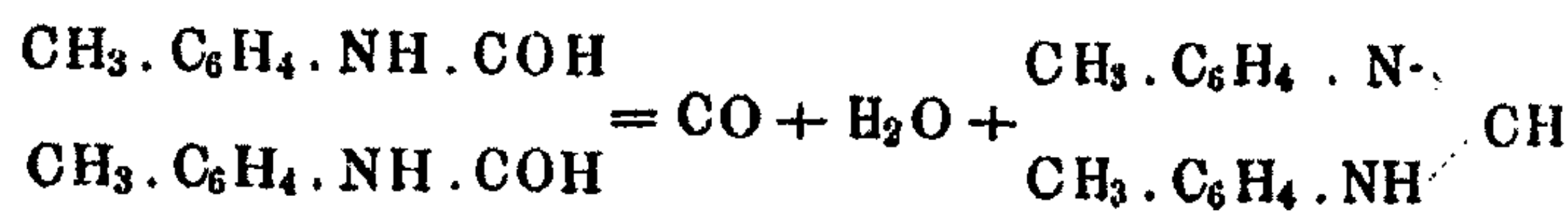
	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$	für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COH}$
C	55.09	—	55.26	53.33 pCt.
H	6.06	—	5.26	4.44 »
N	—	18.19	18.42	15.55 »

Wie sich aus diesen Analysen ergibt tritt bei der Nitrierung des *m*-Formtoluids zugleich die Abspaltung der Formylgruppe ein, und man gelangt zu einem Nitrotoluidin, welches zweifellos mit dem von F. Beilstein und A. Kuhlberg ¹⁾ dargestellten, identisch ist.

Methenyldi-*m*-tolylamidin,



Dieser Körper scheidet sich in kleinen Mengen aus den bei der Destillation des Formtoluids zurückbleibenden (über 290° siedenden) Ölen aus. In grösseren Mengen kann man ihn sich leicht beschaffen, indem man das Formmetatoluid einige Stunden für sich bis zum Sieden erhitzt. Dabei findet unter Abspaltung von Wasser und Kohlenoxyd die Bildung des Methenylditolylamidins, im Sinne folgender Gleichung, statt:



Man setzt das Erhitzen so lange fort als eine Kohlenoxydentwicklung noch zu bemerken ist. Beim Erkalten erstarrt das Öl zu einem festen Krystallkuchen, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt wird.

I. 0.2195 g Substanz (exsiccator-tr.) lieferten 0.6513 g Kohlensäure und 0.1540 gr Wasser.

II. 0.1303 g Substanz (exsiccator-tr.) lieferten 14.2 ccm Stickstoff bei 6° C. und 709 mm Barometerstand.

	Gefunden		Ber. für $\text{CH} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$
	I.	II.	
C	80.92	—	80.35 pCt.
H	7.79	—	7.15 »
N	—	12.37	12.50 »

¹⁾ F. Beilstein und A. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 158, 348.

Das Methenylditolylamidin krystallisirt in Nadeln oder Blättern, die bei 123° schmelzen. Es ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich, krystallisirt aber beim Erkalten aus diesem Lösungsmittel vollständig aus. In Benzol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es schon in der Kälte leicht löslich, ebenso leicht löslich in kochendem Petroläther. In Wasser ist es völlig unlöslich.

Salzsaures Salz $C_{15}H_{16}N_2 \cdot HCl$. Krystallisirt in schneeweissen, glänzenden, verästelten Nadelchen beim Versetzen der siedenden alkoholischen Lösung des Amidins mit concentrirter Salzsäure. Es ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Benzol, leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Schmilzt unter Schwärzung bei circa 214° C.

0.1640 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0.0901 g Chlorsilber.

Gefunden	Ber. für
	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH$
Chlor 13.59	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HN \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH$ 13.62 pCt.

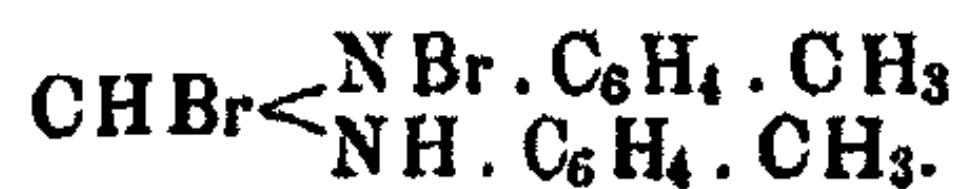
Platindoppelsalz $(C_{15}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Entsteht als gelber krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid. Besser krystallisirt bekommt man es, wenn man in alkoholischen Lösungen arbeitet.

0.1202 g Substanz (exsiccator trocken) hinterliessen beim Glühen 0.0272 g Platin.

Gefunden	Ber. für
	$(CH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$
Platin 22.62	$(CH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2 PtCl_4$ 22.63 pCt.

Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln.

Dibrommethenyl-*m*-ditolylamidin.



Setzt man zu einer Schwefelkohlenstofflösung des Methenylditolyamidins eine ebensolche Lösung von Brom, so scheidet sich sofort ein weisser schleimiger Niederschlag aus. Wird kein Brom mehr aufgenommen, was leicht an der eintretenden Rothfärbung und dem stechenden Bromgeruche erkennbar ist, so sammelt man den Niederschlag auf dem Filter, wäscht mit Schwefelkohlenstoff nach und trocknet ihn auf Porzellantellern oder auf dem Fliesspapier. Aus siedendem Eisessig krystallisirt dieser Körper in lebhaft glänzenden, weissen Blättchen, die nach dem Austrocknen im Exsiccator bei der Analyse die erwarteten Zahlen gaben:

0.1777 g Substanz lieferten (nach Carius) 0.1749 g Bromsilber.

Gefunden	Ber. für
	$H CBr \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} NBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$
Brom 41.88	41.66 pCt.

Das Dibrommethenylditolylamidin besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Schon bei etwa 150° fängt es an sich zu schwärzen, und bei circa 262° zersetzt es sich.

In Benzol ist es unlöslich. Sehr schwer löst es sich in siedendem Chloroform, etwas leichter in siedendem Eisessig.

Das beschriebene Methenyldi-*m*-tolylamidin stellt das dritte und letzte Isomere dieser Formel vor. Das längst bekannte Methenyldi-*o*-tolylamidin ist wie erwähnt in gleicher Weise von Ladenburg dargestellt worden. Später wurde es von Alfred Senier¹⁾ bei der Destillation des Thioform-*o*-toluids in vacuo beobachtet.

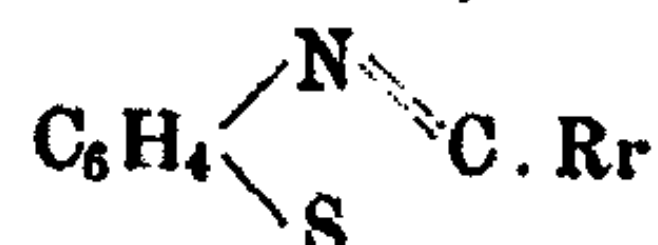
Von demselben Forscher und auf demselben Wege ist auch das Methenyldi-*p*-tolylamidin dargestellt worden²⁾.

München, im Juni 1887.

401. P. Jacobson: Zur Kenntniss der orthoamidirten aromatischen Mercaptane.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Vor 8 Jahren beobachtete A. W. Hofmann³⁾, dass sich beim Erhitzen von Säurederivaten des Anilins mit Schwefel Anhydroverbindungen des Orthoamidophenylmercaptans vom allgemeinen Typus:



bilden. Dieselben Verbindungen entstehen, wie ich im vorigen Jahre mittheilte⁴⁾, sehr glatt bei der Oxydation von Thioaniliden mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung. Durch Schmelzen dieser Anhydroverbindungen mit Kali lässt sich, wie Hofmann zeigte, das Orthoamidophenylmercaptan selbst gewinnen, und wir besitzen daher in den erwähnten Reactionen eine Methode, um in ein aromatisches Amin eine zur Amidgruppe in der Orthostellung befindliche SH-Gruppe einzuführen. Die Anwendung dieser Methode auf das α -Naphthyl-

¹⁾ Alfred Senier, diese Berichte XVII, 2294.

²⁾ Alfred Senier, loc. cit. Seite 2296

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XII, 2359; XIII, 1223.

⁴⁾ Jacobson, diese Berichte XIX, 1067 u. 1811.

amin schien mir aus folgenden Gründen ein besonderes Interesse zu bieten.

Einige in den letzten beiden Jahren gesammelten Beobachtungen¹⁾ haben gezeigt, dass Condensationen, wie wir sie in der Benzolreihe nur bei Orthoderivaten finden, in der Naphtalinreihe auch bei solchen Disubstitutionsproducten vorkommen, deren beide Substituenten die von Bamberger mit dem Präfix »Peri« bezeichnete Stellung $\alpha_1 = \alpha_1$ einnehmen. Wurde demnach in das α -Naphtylamin nach den erwähnten Reactionen eine SH-Gruppe eingeführt, so konnte dem entstehenden Amidonaphtylmercaptan eine der folgenden Formeln zukommen:



Im ersten Falle bot die erwähnte Reaction ein neues Beispiel für Condensationen in der »Peri-Stellung«; im zweiten Fall entsprach das entstandene Amidonaphtylmercaptan in seiner Constitution völlig demjenigen Amidonaphtol²⁾, welches durch Oxydation in β -Naphtochinon übergeht. Es war nicht unmöglich, dass die Oxydation eines solchen Amidonaphtylmercaptans ähnlich verlaufen und zu Verbindungen aus der noch unbekanntem Klasse der »Thiochinone« führen würde.

Aus diesen Gründen habe ich die von mir aufgefundenene Methode — Oxydation von substituirten Thioamiden — auf die betr. Derivate des α -Naphtylamins angewandt. Es zeigte sich, dass die α -Thio-naphtalide bei der Oxydation ebenso leicht und glatt in Anhydroverbindungen eines Amidonaphtylmercaptans übergehen, wie es früher für die Thioanilide beobachtet wurde. Die Untersuchung des den Anhydroverbindungen zu Grunde liegenden Amidonaphtylmercaptans selbst in Bezug auf seine Constitution ist noch nicht abgeschlossen; ich würde daher die Veröffentlichung meiner Versuche noch hinausgeschoben haben, wenn ich nicht aus dem mir eben zugehenden Heft 9 der Berichte ersehen hätte, dass auch Hr. Prof. A. W. Hofmann³⁾ seine Reaction auf die α -Naphtalide angewandt und so auf anderem Wege zum Theil zu denselben Verbindungen, wie ich, gelangt ist. Um nun Collisionen zu vermeiden, sehe ich mich schon jetzt zu der Mittheilung meiner Resultate veranlasst.

¹⁾ Ekstrand, diese Berichte XVIII. 2881. — Bamberger und Philip, diese Berichte XX, 237.

²⁾ Liebermann und Jacobson, Ann. Chem. 211, 36.

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XX, 1798.

Darstellung der α -Thionaphtalide.

Die zu meinen Versuchen erforderlichen Ausgangsmaterialien — die α -Thionaphtalide — sind schon von Bernthsen und Trompetter¹⁾ aus Amidinen mittelst der Schwefelkohlenstoff-Reaction erhalten worden. Sie lassen sich einfacher und mit relativ guter Ausbeute aus den entsprechenden sauerstoffhaltigen Naphtaliden durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid darstellen.

α -Thioacetnaphtalid: 5 g α -Acetnaphtalid werden mit 3 g Phosphorpentasulfid kurze Zeit geschmolzen; die erstarrte Schmelze wird zerrieben, mit verdünnter Natronlauge digerirt, und die alkalische Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Das hierdurch ölig abgeschiedene Thioacetnaphtalid wurde in Aether aufgenommen und hinterblieb beim Verdunsten desselben als strahlig-krySTALLINISCHE Masse. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde es in Form von weissen, gut ausgebildeten Täfelchen vom Schmelzpunkt 110—111° erhalten. Da Bernthsen und Trompetter einen beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt (95.5° bis 96°) angeben, so wurde das Vorliegen des Thioacetnaphtalids noch durch eine Schwefelbestimmung sicher gestellt.

	Berechnet	Gefunden
S	15.93	15.84

Die Ausbeute beträgt 30—35 pCt. des angewendeten Acetnaphtalids.

α -Thiobenznaphtalid: Je 2 g α -Benznaphtalid wurden mit 1 g Phosphorpentasulfid in Reagensröhrchen vorsichtig erwärmt bis zum völligen Schmelzen des Gemisches. Der gepulverten Schmelze wird das Thiobenznaphtalid durch Digestion mit kalter Natronlauge entzogen; aus der Lösung wird es durch Kohlensäure als gelber harziger Niederschlag abgeschieden. Derselbe wird nochmals in Natronlauge gelöst, und die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Das Thioamid scheidet sich nun zunächst in voluminösen amorphen Flocken ab, die sich in der sauren Flüssigkeit bald in einen schweren weissen aus mikroskopischen Säulchen bestehenden Niederschlag verwandeln. Aus Alkohol erhält man es in hübschen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 147.5—148.5° (entsprechend der Angabe von Bernthsen und Trompetter).

Die Ausbeute beträgt 30—40 pCt. vom angewendeten Benznaphtalid.

¹⁾ Bernthsen und Trompetter, diese Berichte XI, 1760.

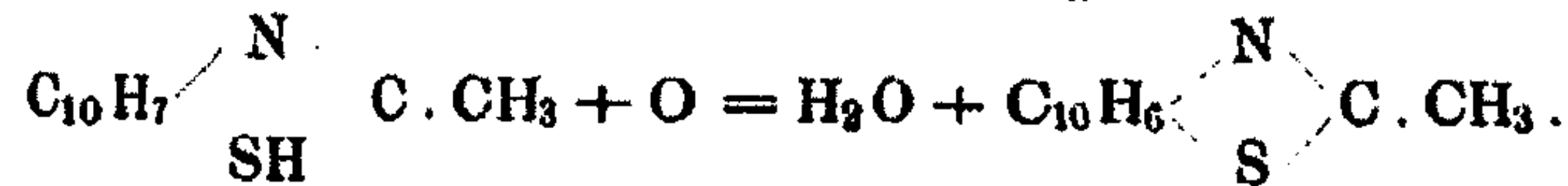
Oxydation der Thionaphtalide zu Anhydroverbindungen
eines Amidonaphtylmercaptans.

Aethenylamidonaphtylmercaptan, $C_{10}H_7 \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C \cdot CH_3$.

Giesst man die alkalische Lösung des Thioacetnaphtalids in die berechnete Menge 20procentiger Kaliumferricyanidlösung, so entsteht sofort milchige Trübung. Am nächsten Tage findet man das Oxydationsproduct in Form haarfeiner weisser Nadelchen abgeschieden. In Alkohol ist es sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in prächtigen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 94.5--95.5°. Eine Schwefelbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung $C_{10}H_7NS$.

	Berechnet	Gefunden
S	16.08	16.04 pCt.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

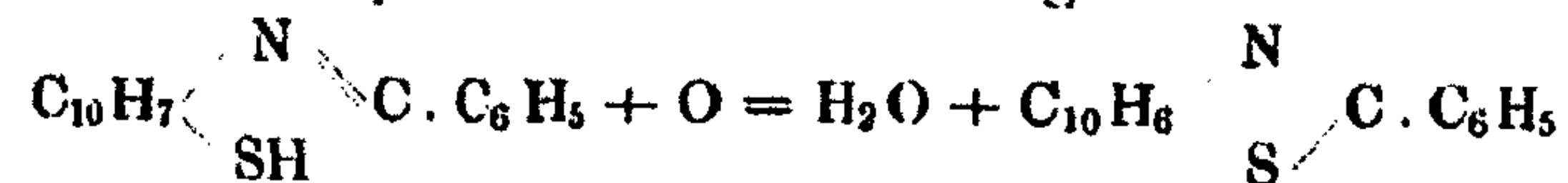


Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der theoretischen.

Die Verbindung, welche höchstwahrscheinlich identisch ist mit dem von A. W. Hofmann¹⁾ beim Erhitzen von α -Acetnaphtalid mit Schwefel als Nebenproduct gewonnenen Körper, besitzt einen sehr angenehmen aromatischen Geruch; sie ist eine ziemlich starke Base; sie löst sich in warmer verdünnter Salzsäure, und aus der Lösung krystallisirt das Chlorhydrat beim Erkalten in prächtigen farblosen Nadeln; dagegen löst sie sich nicht in verdünnter Essigsäure.

Benzenylamidonaphtylmercaptan, $C_{10}H_7 \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C \cdot C_6H_5$.

Diese Verbindung wurde in genau derselben Weise durch Oxydation von α -Thiobenznaphtalid nach der Gleichung:



erhalten. Die Ausbeute betrug 56 pCt. der Theorie.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol, kaltem Aether und Benzol leicht löslich, sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, büschelförmig angeordneten Nadeln und schmilzt bei 102.5--103°. Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
S	12.26	12.51	12.60 pCt.
N	5.36	5.55	—

¹⁾ Diese Berichte XX, 1800.

Dieselbe Verbindung erhielt A. W. Hofmann¹⁾ aus α -Benzonaphtalid und Schwefel; er fand den Schmelzpunkt bei 100—101°. Die Verbindung ist eine sehr schwache Base, sie löst sich in heisser concentrirter Salzsäure, und beim Erkalten schiessen lange seidenglänzende Nadeln an. Diese Nadeln, in welchen A. W. Hofmann die unveränderte Base zu vermuthen scheint, möchte ich doch als ein in Salzsäure schwerlösliches Chlorhydrat ansehen; denn nimmt man sie aus der sauren Lösung heraus und befreit sie durch Absaugen auf einer Thonplatte von der Mutterlauge, so behalten sie noch kurze Zeit ihren Glanz, dann verwittern sie allmählich, indem unter Salzsäureverlust die freie Base entsteht. — Charakteristisch für die Verbindung ist ein Pikrat, welches entsteht, wenn man zu der concentrirten heissen alkoholischen Lösung der Base eine kaltgesättigte, heisse Pikrinsäurelösung zufügt; beim Erkalten krystallisirt das Pikrat in Rosetten von kleinen orangefarbenen Nadelchen; es lässt sich unverändert aus Alkohol umkrystallisiren und besitzt den Schmelzpunkt 130—131°.

Gewinnung von Amidonaphtylmercaptan durch Spaltung seiner Anhydroverbindungen.

Zur Darstellung des den beschriebenen Anhydroverbindungen zu Grunde liegenden Amidonaphtylmercaptans zerlegte A. W. Hofmann²⁾ die Oxalylverbindung mit schmelzendem Kali; ich bediente mich der Benzenylverbindung, deren Spaltung ich durch Erhitzen mit starkem alkoholischen Kali im geschlossenen Rohr ausführte. Je 4 g der Benzenylverbindung wurden mit 12 g Aetzkali und circa 15 ccm Alkohol 4 Stunden auf 190—200° erhitzt. Der Rohrinhalt besteht aus einem weissen Krystallkuchen, der sich in Wasser fast ganz klar auflöst. Diese Lösung enthält das Amidonaphtylmercaptan neben Benzoesäure in alkalischer Lösung. Allein infolge der eminenten Oxydationsfähigkeit des Amidonaphtylmercaptans ist es mir ebenso wenig, wie A. W. Hofmann gelungen, das Mercaptan selbst in reinem Zustande abzuscheiden. Dagegen gelingt es leicht, ein gut krytallisirendes Oxydationsproduct desselben darzustellen. Leitet man durch obige Lösung andauernd einen Luftstrom, so scheidet sich dieses Product in Gestalt eines grünlichgelben flockigen Niederschlages ab. Derselbe ist in Alkohol zwar ziemlich schwer löslich, aber doch löslich genug, um bequem daraus umkrystallisirt zu werden. Man erhält prächtige, glänzende, grünlichgelbe Blättchen; durch mehrfache Krystallisationen verliert sich der grünliche Stich, und es resultiren reine gelbe Blättchen,

¹⁾ Diese Berichte XX, 1798.

²⁾ Diese Berichte XX, 1802.

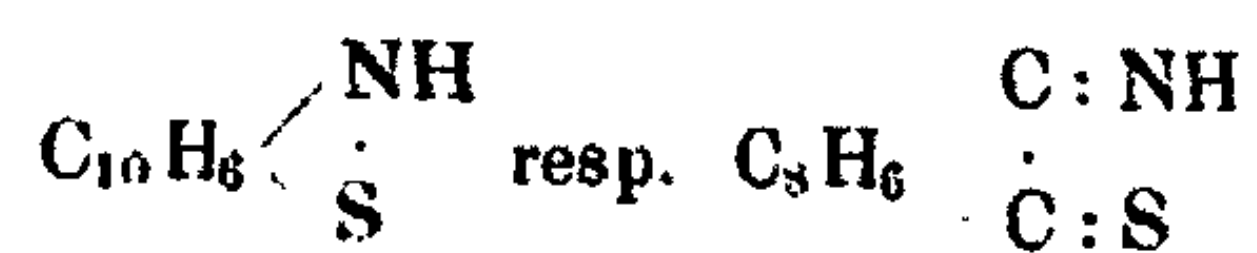
welche bei 131—132° schmelzen, aber stets schon einige Grade vorher erweichen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2$	Gefunden
N 8.07	8.17 pCt.
S 18.41	18.95 „

Die Bildung dieser Verbindung ist eine äusserst glatte; man erhält 50 pCt. der angewendeten Benzoylverbindung, entsprechend 75 pCt. der Theorie. Die Verbindung ist eine schwache Base, wie aus folgendem Verhalten ersichtlich ist. Verreibt man sie mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure, so verwandelt sie sich in ein weisses Pulver; fügt man nun aber nur wenige Tropfen Wasser zu, so schlägt die Farbe sofort wieder in Gelb um.

Auch A. W. Hofmann beschreibt ein Oxydationsproduct des Amidonaphtylmercaptans, giebt aber an, dass Krystallisationsversuche fehlschlügen, und dass dasselbe keine basischen Eigenschaften besitzt.

Was die Natur des beschriebenen Oxydationsproductes anlangt, so wäre dasselbe bei Voraussetzung eines analogen Oxydationsverlaufs, wie er beim Amido phenyl mercaptan beobachtet wurde, als Diamidodiphenyldisulfid: $NH_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot NH_2$ anzusprechen; auf diese Formel sind auch oben die theoretischen Procentzahlen berechnet. Allein erinnert man sich der eingangs unter II als möglich hingestellten Formel des Amidonaphtylmercaptans, nach welcher sich die Amid- und Sulfhydroxyl-Gruppe desselben in der β -Naphtochinonstellung zu einander befinden würden, so erscheint auch die Constitution eines Thionaphtochinonimids:



für die neue Verbindung denkbar. Zu Gunsten letzterer Auffassung könnte man die so schwach basische Natur der Verbindung ins Feld führen, welche im Hinblick auf die so deutlich ausgesprochenen basischen Eigenschaften des Diamidodiphenyldisulfids einigermaassen auffallend wäre. Die procentische Zusammensetzung, welche sich für die beiden Möglichkeiten berechnet, zeigt natürlich so minimale Differenzen, dass eine Entscheidung durch die Analyse ausgeschlossen ist. Eine solche kann vielmehr nur durch eine eingehendere Untersuchung des chemischen Verhaltens der neuen Verbindung erwartet werden. Einstweilen kann ich erst über ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid berichten.

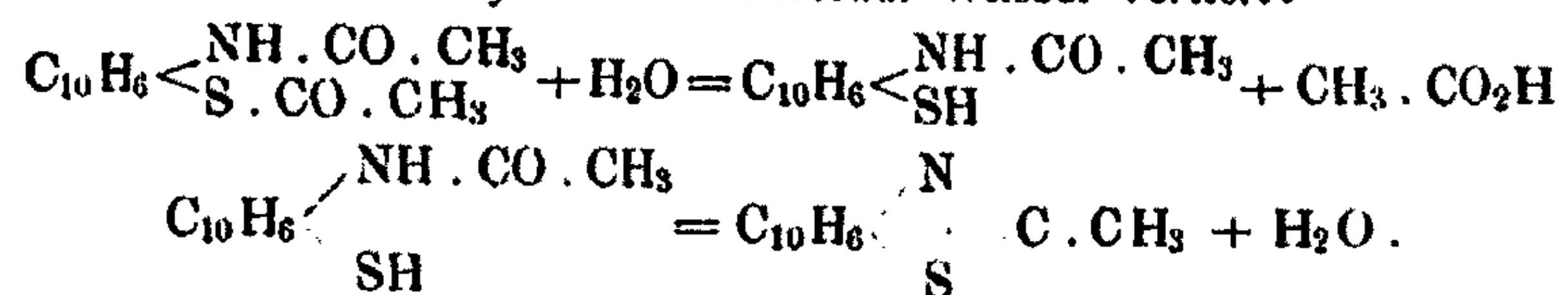
Die Substanz wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde gekocht. Nach dem Zersetzen des unverbrauchten Anhydrids durch Wasser hinterbleibt eine weisse krystallinische Masse. Dieses Acetylierungsproduct ist in Alkohol ziemlich schwer löslich; es

krystallisirt daraus in farblosen, langen spiessartigen Krystallen vom Schmelzpunkt 173.5°—175°. Die Analyse führt zu der Formel eines



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
S	12.35	12.45	12.47 pCt.
N	5.42	5.47	—

Man erhält von dem Acetylderivat eine dem Ausgangsproducte etwa gleiche Menge. Mit der ihm zugeschriebenen Constitution steht sein Verhalten beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200 bis 220° in Einklang. Hierbei entsteht Aethenylamidonaphtylmercaptan, indem eine Acetylgruppe abgespalten wird und das primär entstandene Monoacetylderivat 1 Molekül Wasser verliert:



Diese Spaltung verläuft indess keineswegs sehr glatt; etwa $\frac{2}{3}$ der Verbindung werden in eine schwarze kohlige Masse verwandelt. Aus der davon abfiltrirten salzsauren Lösung wurden circa 30 pCt. Aethenylamidonaphtylmercaptan gewonnen, welches durch seinen Schmelzpunkt 94.5—95.5°, sein Verhalten gegen Säuren, endlich durch eine Schwefelbestimmung mit der durch Oxydation des Thioacetnaphthalids (s. oben) erhaltenen Verbindung identificirt wurde.

	Berechnet	Gefunden
S	16.08	16.16 pCt.

Diese Entstehung des Diacetylamidonaphtylmercaptans erinnert an die Bildung von Diacetylhydrochinon durch Behandlung von Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat¹⁾. Fasst man das Oxydationsproduct des Amidonaphtylmercaptans als Thiochinonimid $C_{10}H_6(-NH \cdot S-)$ auf, so erscheinen beide Reactionen als völlig analog. Aber auch, wenn man ihm die Formel $NH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ zuertheilt, ist die Reaction erklärlich; dem es erscheint recht wohl denkbar, dass die S_2 -Gruppe der Disulfüre von Essigsäureanhydrid in analoger Weise gesprengt wird, wie die O_2 -Gruppe der Chinone. Da Erfahrungen hierüber nicht vorliegen, so wurde ein directer Versuch mit dem Disulfür des Orthoamidophenylmercaptans angestellt.

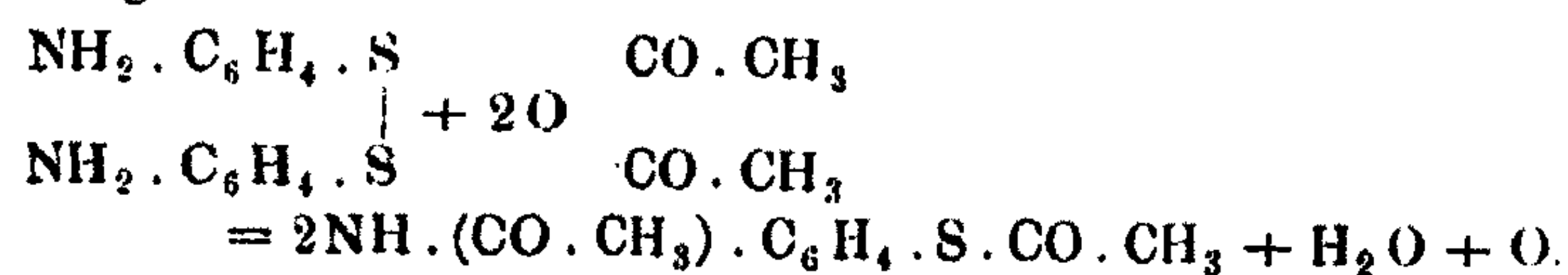
In der That entsteht, wenn man dieses Disulfür eine Stunde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kocht, das Diacetylamidophe-

¹⁾ Vergl. Sarauw, diese Berichte XII, 680; Buchka, diese Berichte XIV, 1327.

nylmercaptan: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. Die Substanz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, krystallisirt daraus in kleinen Stäbchen und schmilzt bei 135° . Ihre Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	15.31	15.47 pCt.
N	6.70	6.92 r

Dass die Verbindung ein Derivat des Amidophenylmercaptans ist, folgt, abgesehen von den analytischen Zahlen, aus ihrem Verhalten beim Kochen mit alkoholischem Kali. Es wird hierbei nicht das Disulfür zurückgebildet, sondern es entsteht sein Reductionsproduct, das Mercaptan. Die Bildung des Diacetylderivats lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Um zu prüfen, ob der hiernach frei werdende Sauerstoff als solcher entweicht, wurde ein Versuch in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, der mit einer mit Kalilauge gefüllten Messröhre verbunden war, ausgeführt. Es entwich indess kein durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas; der Sauerstoff muss mithin zu Oxydationswirkungen verwendet werden. In der That finden sich in der Mutterlauge, aus welcher das Diacetylamidophenylmercaptan krystallisirt, noch andere Verbindungen, welche nicht näher untersucht sind.

In der eben beschriebenen Reaction wird ein Disulfür durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu dem Acetylderivat seines Mercaptans reducirt. Zur Beantwortung der Frage, ob in diesem Vorgang eine allgemeine Reaction der Disulfüre vorliegt, habe ich auch das Phenylsulfür und Benzylsulfür der Einwirkung des Essigsäureanhydrids unterworfen. Beide Verbindungen blieben unverändert; damit das Essigsäureanhydrid in der bezeichneten Weise auf die S_2 -Gruppe wirken kann, scheint demnach das Molekül des Disulfürs noch einen anderen Angriffspunkt für die Acetylirung enthalten zu müssen, wie er in unserem Falle durch die Amidgruppen geboten wurde.

Im Besitze einer etwas grösseren Menge des Diamidodiphenylsulfür hatte ich begonnen, dasselbe auch einigen anderen Reactionen zu unterwerfen, und u. A. auch durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff darauf die von A. W. Hofmann im vorigen Heft (p. 1789)

ausführlich beschriebene Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C} \cdot \text{SH} \\ \text{S} \end{matrix}$ daraus er-

halten. Da ich sehe, dass Hr. Prof. A. W. Hofmann die Untersuchung des Amidophenylmercaptans wieder aufgenommen hat, so

unterbleibt natürlich die Fortführung dieser Versuche; nur eine eigentümlich verlaufende Zersetzung der Diazoverbindung des Disulfürs durch Kochen mit Wasser, bei welcher ein mit Wasserdampf leicht flüchtiger, dem Orthonitrophenol ähnlich riechender, aber in Alkali unlöslicher Körper entsteht, gedenke ich näher zu verfolgen. Die Untersuchung des α -Amidonaphtylmercaptans beabsichtige ich, nach den eingangs dieser Mittheilung bezeichneten Richtungen fortzusetzen.

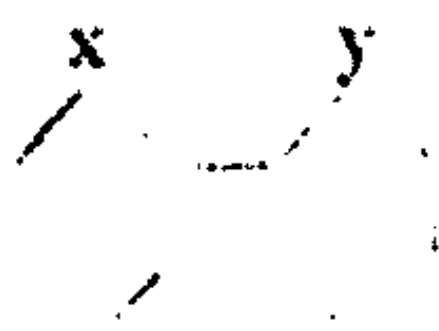
Göttingen. Universitäts-Laboratorium, 15. Juni 1887.

402. Eug. Bamberger und Rud. Müller: Ueber das sogenannte Carbonylcarbazol (Carbazolblau).

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

(Eingegangen am 17. Juni.)

Der Eine von uns hob in Gemeinschaft mit M. Philip¹⁾ kürzlich hervor, dass den Diphenylderivaten der Stellung



ebensowohl der Charakter von Orthokörpern eigentümlich zu sein scheine, wie den in gewissem Sinne analog gebauten Periabkömmlingen des Naphtalins



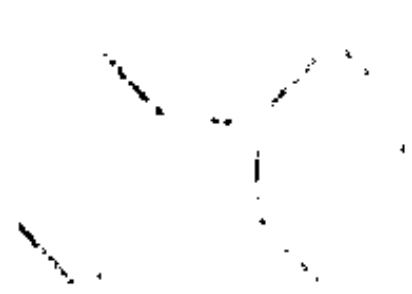
Diese — lediglich aus einer Betrachtung über die chemische Natur der Diphensäure hervorgegangene — Behauptung forderte zur Umschau auf dem Gebiet der Diphenyllitteratur auf, durch deren Studium man unter Beibringung weiterer Beispiele jenem Satz einen sichereren Boden zu geben hoffte.

In der That wurde unter den Derivaten des Diphenyls ein Körper entdeckt, der den gewünschten Bedingungen genügte und in dessen Eigenschaften ein willkommener Beweis für die Orthofunctionen der »Diphensäurestellung« zu begrüssen war. W. Suida²⁾ erhielt durch

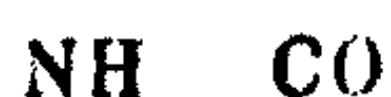
¹⁾ Diese Berichte XX, 240.

²⁾ Diese Berichte XII, 1403.

Erhitzen von Carbazol mit Oxalsäure einen blauen, beim Reiben mit einem Glasstab Kupferglanz annehmenden Körper $C_{13}H_9NO$ von gleichzeitig basischer und saurer Natur, welcher mit Alkalien gelbliche Salze von der Formel $C_{13}H_{10}NO_2Me$ bildete und durch Säuren aus denselben leicht regenerirt wurde. Dieses Verhalten — zugleich auch seine Entstehung aus Carbazol und Oxalsäure — veranlassten den genannten Chemiker, ihn als das innere Anhydrid einer »Orthoamidodiphenylbenzoesäure«



zu betrachten, deren gelblich gefärbte Salze durch Säurezusatz spontan das indigblaue innere Anhydrid



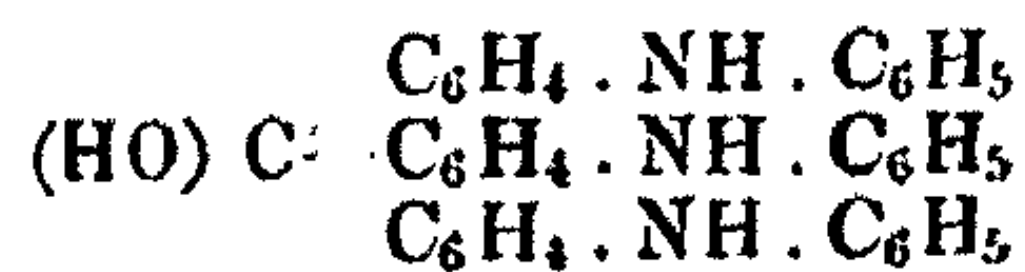
liefern, welches in Beilstein's Handbuch¹⁾ mit dem Namen »Carbonylcarbazol« belegt wurde.

Die chemischen und besonders auch die physikalischen Eigenschaften erweckten uns jedoch Zweifel an der von Suida aufgestellten Constitutionsformel und veranlassten uns zu einer revidirenden Untersuchung, deren Ergebniss entscheiden sollte, ob der aus Oxalsäure und Carbazol entstehende Körper in der That zur Begründung des anfangs erwähnten Satzes herangezogen werden durfte.

Auf Grund dieser Untersuchung — bei welcher wir übrigens Gelegenheit hatten, sämtliche Angaben Suida's ausser den Zahlen der Kohlenstoffbestimmung bestätigt zu finden — ist das Carbonylcarbazol der Classe der Triphenylmethanfarbstoffe einzufügen. Es bildet sich in gleicher Weise aus Oxalsäure und Carbazol wie sich Diphenylaminblau aus Oxalsäure und Diphenylamin bildet:



Carbonylcarbazol.



Base des Diphenylaminblau.²⁾

¹⁾ I. Aufl., pag. 1236.

²⁾ Diese Formel wird wohl — obgleich unseres Wissens nie analytisch begründet — von allen Chemikern angenommen.

ist

vier
Car
Rei
die
zuff

mit
sch
Ben
Abc
säu
lich
Ent
begi
von
wied
Grü

dem
aber
abde
erre
Alke
derje
der
sche
Unte

Benz
der
wied
etwa
die
mit
unlö

Die vom Entdecker gegebene Bildungsgleichung:



ist daher durch die folgende zu ersetzen:



Suida's analytische Werthe weichen beim Kohlenstoff um nahezu vier und ein halbes Procent von denjenigen ab, welche die Formel $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$ verlangt, wahrscheinlich ist die Differenz auf mangelhafte Reinheit des benutzten Analysenmaterials, zum Theil wohl auch auf die ungewöhnliche Schwerverbrennlichkeit der Substanz zurückzuführen.

Suida's Körper war durch Zusammenschmelzen von Carbazol mit der zehn- bis zwölffachen Menge Oxalsäure in einer Porzellschale, Extraction der erkalteten Schmelze mit heissem Wasser und Benzol, Auflösen des Rückstandes in warmem Alkohol, Filtriren und Abdunstung des Lösungsmittels bereitet.

Wir verfahren in gleicher Weise, doch verwendeten wir die Oxalsäure in wasserfreiem Zustande; dadurch wird die — auch dann freilich noch recht spärliche — Ausbeute erhöht und das äusserst lästige Entweichen von Carbazoldämpfen eingeschränkt. Die Reactionsmasse beginnt sich bei circa 150° grün zu färben, indem reichliche Mengen von Oxalsäure fortgehen, bläht sich stark auf, um bei ungefähr 200° wieder zusammenzusintern; die Farbe geht dabei von Grün durch Grünblau in Violett über.

Die Schmelze wurde nach Suida's Vorgang behandelt, nur mit dem Unterschied, dass wir den Rückstand der alkoholischen Lösung abermals mit heissem Alkohol aufnahmen, filtrirten, den Alkohol abdestillirten und diese Operation mehrere Male wiederholten; dadurch erreichten wir die Trennung des Carbonylcarbazols von einem in Alkohol sehr viel schwerer löslichen Nebenproduct, dessen Bildung derjenigen des Hauptproducts stets parallel lief und dessen Menge von der Temperatur und dem Tempo des Erhitzens abhängig zu sein scheint; wir haben dasselbe — weil ausserhalb des Zwecks unserer Untersuchung liegend — nicht weiter untersucht.

Das so geeinigte Product — die Extraction mit kochendem Benzol, worin es übrigens etwas löslich ist, muss ebenfalls zum Zweck der vollständigen Entfernung unveränderten Carbazols des öfteren wiederholt werden — wurde in heissem Alkohol aufgenommen, mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt und in viel Wasser gegossen, die dadurch ausgeschiedenen, voluminösen blauen Flocken sorgfältig mit kochendem Wasser — auch darin ist Carbonylcarbazol nicht ganz unlöslich — ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 120° analysirt.

0.1373 gaben 0.4165 g Kohlensäure und 0.0690 g Wasser.

	Berechnet für $C_{37}H_{25}N_3O$	Bamberger u. Müller	Gefunden Suida			Berechnet für Suida's Formel $C_{13}H_9NO$ 80.00 pCt.
			I.	II.	III.	
C	84.24	82.7	79.58	79.64	80.27	C 80.00 pCt.
H	4.74	5.57	4.45	4.61	4.21	H 4.61
N	7.97	—	7.51	—	—	N 7.18

Bei der grossen Schwierigkeit der Reindarstellung der Substanz und der enormen Schwerverbrennlichkeit durfte man sich mit approximativen Procentzahlen begnügen; um so mehr, als für die Beurtheilung der chemischen Natur des Carbonylcarbazols vor allem sein Reactionsverhalten entscheidend war.

Schon die von Suida mitgetheilte Beobachtung, dass es von alkoholischem Kali entfärbt wird und durch Säurezusatz seine blaue Farbe zurückerhält, deutet auf seine Zugehörigkeit zur Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe. Die blaue Farbe der freien Base ist nach unserer Ansicht nur oberflächlich und durch schwer zu entfernende Verunreinigungen verursacht; daher ist sie in der alkoholischen Lösung äusserst schwach, tritt dagegen auf Zusatz von Mineralsäure sofort intensiv hervor. Versetzt man aber die alkoholische Lösung mit schwefliger Säure, so tritt auf nachherigen Salzsäurezusatz keine Blaufärbung ein. Dieser Farbenschlag beruht jedenfalls auf gleicher Ursache wie der Uebergang der ungefärbten (jedoch meist durch Anwesenheit von Fremdkörpern rothen) Rosanilinbase in ihre gefärbten Salze. Das freie Carbonylcarbazol verwandelt sich unter dem wasserentziehenden Einfluss der Säure in sein tiefblaues Salz unter Bildung der den Farbcharakter bedingenden Kohlenstoffstickstoffbindung; die alkoholische Salzlösung lässt aber auf Wasserzusatz die freie, mit nur schwach basischen Eigenschaften ausgestattete Basis fallen. Die Basicitätsunterschiede zwischen dem Carbonylcarbazol und dem Diphenylaminblau entsprechen eben — wie es sich aus der Analogie der Formeln ergibt — denjenigen zwischen Carbazol und Diphenylamin.

Einen weiteren Beweis für die Berechtigung unserer Auffassung¹⁾ haben wir durch Darstellung der Leukobase erbracht. Die alkoholische, zweckmässig mit etwas Eisessig versetzte Lösung des Carbonylcarbazols wird beim Erwärmen mit Zinkstaub und Salzsäure entfärbt; filtrirt man in verdünnte Natronlauge, so scheidet sich die Leukobase in weissen Flocken ab, deren ätherische, prachtvoll blauviolett fluorescirende Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure mattglänzende, mikroskopische Nadelchen absetzt. Durch die üblichen Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd, Braunstein, Chloranil) werden sie in saurer Lösung leicht in den blauen Farbstoff zurückverwandelt.

¹⁾ Nach einer Privatmittheilung stimmt Hr. Suida mit dieser Auffassung der Constitution des Carbonylcarbazols überein. Bamberger.

Es mag noch hervorgehoben werden, dass gerade wie Diphenylaminblau beim Erhitzen Diphenylamin, so Carbonylcarbazol unter gleichen Umständen Carbazol liefert, welches — von Suida bereits am Geruch erkannt — von uns in Substanz isolirt und identificirt wurde. Auch bei der Zinkstaubdestillation entsteht Carbazol.

Die in so vielen Punkten hervortretende Analogie des Carbonylcarbazols mit dem Diphenylaminblau lud begreiflicherweise zu Versuchen ein, auch andere synthetische Methoden, welche zum Diphenylaminblau führen, auf das Carbazol zu übertragen und in der That ging aus der mit Sechsfach-Chlorkohlenstoff ausgeführten Schmelze ein Farbstoff hervor, welcher sich — obwohl von sehr viel rötherer Nuance — durch seine in allen Punkten mit dem Carbonylcarbazol übereinstimmenden Reactionen als naher Verwandter desselben zu erkennen gab.

Nach dem Mitgetheilten ist es wohl berechtigt, die von Beilstein gewählte Bezeichnung »Carbonylcarbazol« zu verlassen und durch die passendere »Carbazolblau« zu ersetzen, welche die Analogie mit dem Diphenylaminblau auszudrücken geeignet ist.

403. Christian Göttig: Notiz zur Krystallisation der Alkalien aus Alkohol.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Im Verlaufe weiterer Krystallisationsversuche¹⁾ mit verschiedenen alkoholischen Lösungen hat sich gezeigt, dass einige Stoffe bei der krystallinischen Abscheidung aus wasserhaltigem Alkohol ganz oder theilweise anstatt des Krystallwassers Krystallalkohol aufnehmen, ein Verhalten, das ich bisher bei den Alkalien mit Rücksicht auf deren grosse Affinität zum Wasser für ausgeschlossen hielt. Ich habe jedoch constatiren müssen, dass die durch Erhitzung der aus Alkohol krystallisirenden Aetzkali- und Aetznatronverbindungen isolirbare Flüssigkeit wenigstens theilweise aus Alkohol besteht, welchen ich durch fractionirte Destillation des condensirten Destillats annähernd rein erhielt. Hiernach war ich noch nicht berechtigt, aus den Resultaten der Kalium- und Natriumbestimmungen die chemischen Formeln zu folgern, und muss mir vorbehalten, die aufgestellten Formeln nach weiterer Untersuchung der erwähnten Verbindungen zu ändern.

Die Bewegungserscheinungen, welche sich bei Berührung der bisher beschriebenen Krystalle mit Wasser auf dessen Oberfläche zeigen, scheinen mit deren Gehalt an Alkohol in nahem Zusammenhang

¹⁾ Diese Berichte XX, 1094.

zu stehen, da, wie ich beobachtet habe, sich auch bei Berührung von reinem Alkohol mit Wasser eigenthümliche Bewegungsvorgänge kundgeben, und da ferner die ohne Alkohol aber mit Krystallwasser aus wasserhaltigen alkoholischen Lösungen sich abscheidenden Verbindungen dieses Verhalten nicht zeigen.

Berlin, den 16. Juni 1887.

404. W. v. Miller: Einwirkung von Anilin auf Gemische verschiedener Aldehyde der Fettreihe bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Die Chinolinderivate, welche Alkyle der Fettreihe als Substituenten aufweisen und auf dem Wege der Chinaldinsynthese gebildet wurden, verdanken ihre Entstehung der Einwirkung eines primären aromatischen Amins auf zwei Moleküle eines Aldehyds der Fettreihe, wobei, wie schon früher auseinandergesetzt worden ist¹⁾, die intermediäre Bildung eines homologen Acroleins oder eines aldolartigen Zwischenproducts angenommen wird.

Eine Erweiterung obiger Synthese lag in der Einwirkung des Amins auf ein Gemisch von verschiedenen Aldehyden und von Aldehyden und Ketonen.

Der letztere Versuch wurde von C. Beyer²⁾ mit schönem Erfolge durchgeführt. Die Basen, welche von C. Beyer hierbei gewonnen wurden, zeigten sich in der γ - oder α - γ -Stellung substituiert.

Es erübrigte daher noch die Einwirkung auf Gemische verschiedener Aldehyde zu studiren.

Hierbei konnten β oder $\alpha\beta$ oder auch α -Derivate entstehen; es war aber auch vorauszusehen, dass das Reactionsproduct ein Gemenge mehrerer Basen sein würde, da ja nicht nur 2 Moleküle ungleicher sondern auch gleicher Aldehyde in Reaction treten mussten. In der Trennung war eine Erschwerung der Arbeit selbstverständlich. So musste z. B. ein Gemisch von Acetaldehyd und Propionaldehyd ausser dem von der Theorie vorhergesehenen $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin aus dem Gemisch von Acetaldehyd und Propionaldehyd, noch weiter ergeben: Chinaldin (aus 2 Molekülen Acetaldehyd) ferner α -Aethyl-, β -Methyl-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1713.

²⁾ Journ. f. pract. Chemie 33, 393.

chino
Hydr
versi
butyl
wies
deriv

wart

der

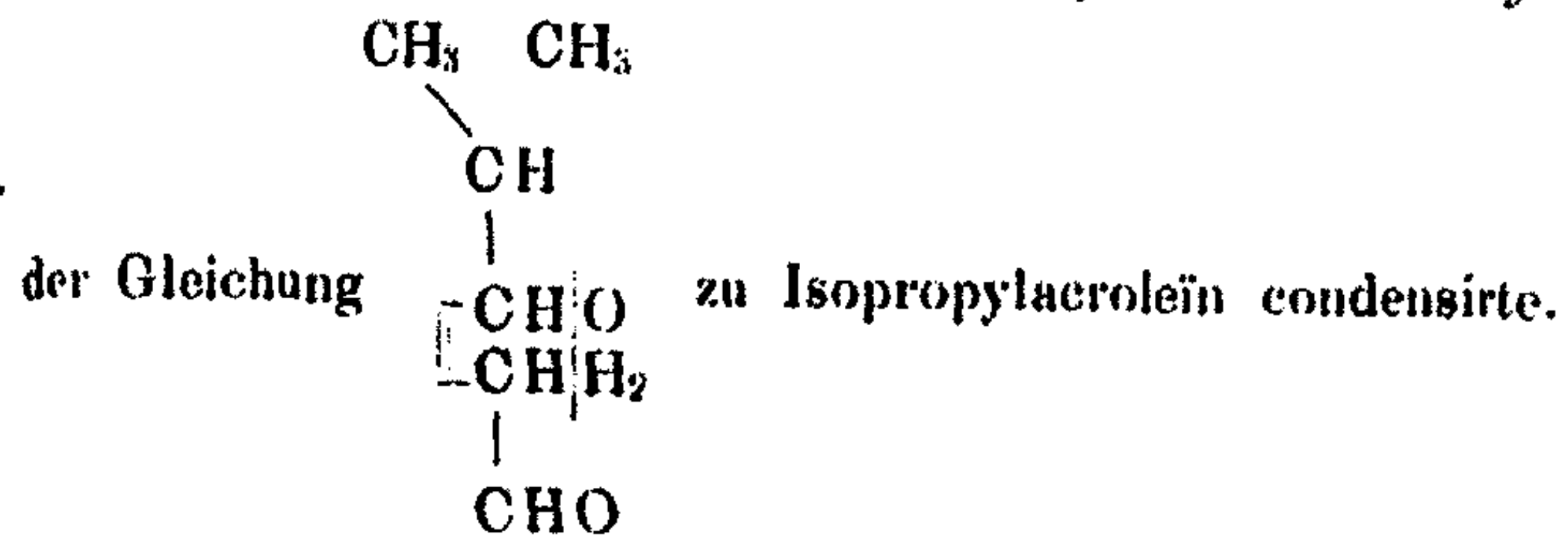
dant
Die
stän
Acet
klein
wäh
mus

Ein

hält
und
misch
geb
mer
chlc
wir
mit
abfi
schl
mit
beit
tion

chinolin (aus 2 Molekülen Propionaldehyd) endlich die entsprechenden Hydroproducte und Alkylaniline. Um nun die Reaction möglichst zu vereinfachen, ging ich von einem Gemisch von Acetaldehyd und Isobutylaldehyd aus, da ja letzterer für sich allein (wie früher nachgewiesen ¹⁾) unter diesen Verhältnissen mit Anilin kein Chinolin-derivat geben konnte.

Hier war demnach nur Chinaldin und α -Isopropylchinolin zu erwarten, vorausgesetzt, dass Isobutylaldehyd mit Acetaldehyd sich nach



Die weitere Umwandlung mit Anilin zu α -Isopropylchinolin ging dann voraussichtlich in schon früher auseinandergesetzter Weise vor sich. Die Condensation zu α -Isopropylacrolein war allerdings nicht selbstverständlich, da bei der Condensation, wie sie Lieben und Zeisel²⁾ mit Acetaldehyd und Propylaldehyd ausgeführt haben, der Aldehyd mit kleinerem Alkyl seinen Sauerstoff bei der Condensation abgibt, während hier das Gegentheil zum Gelingen der Reaction eintreten musste. Der Versuch verlief folgendermaassen:

Einwirkung von Anilin auf ein Gemisch von Isobutylaldehyd und Acetaldehyd.

50 g Isobutylaldehyd und 30 g Acetaldehyd (moleculares Verhältniss) wurden gemischt, bei 0° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und ohne die wässrige Schichte zu entfernen mit einem erkalteten Gemisch von 70 g Anilin und 140 g concentrirter Salzsäure zusammengebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur war keine Einwirkung zu bemerken, beim Erwärmen auf dem Wasserbad löst sich indess das Anilinchlorhydrat allmählich auf, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und wird dicklich. Nach 5 stündigem Erhitzen wird das Condensationsproduct mit Wasser verdünnt, von dem hierbei massenhaft auftretenden Harz abfiltrirt, mit salpetriger Säure behandelt, von dem neuerdings ausgeschiedenen Harz getrennt und nach dem Versetzen mit Natronlauge mit Dampf destillirt. Das übergegangene Oel wurde isolirt und ging beim Destilliren von 235 bis 260° über. Es liessen sich zwei Fractionen erhalten von 230° bis 250° und von 250° bis 260°. Aus der

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3372.

²⁾ Wiener Monatshefte 1883, 10.

ersten Fraction wie aus der zweiten liess sich unschwer Chinaldin mit all seinen Eigenschaften isoliren, die zweite ergab jedoch ausserdem die Anwesenheit des gesuchten Isopropylchinolins. Die Trennung dieser beiden Basen war ausserordentlich schwierig und es gelang erst, als dieselbe in Form der Platinsalze, welche in Wasser ungleich löslich sind, vorgenommen wurde. Die Fraction von 250—260° wurde in zwei weitere Fractionen zerlegt, in eine von 245—250° und eine von 250—259°. Diese letzte Fraction in Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt, lässt ein Platinsalz ausfallen, das sich schon mit blosserem Auge betrachtet, als ein Gemisch zweier Platinate erweist. Das wird auch durch die Analyse bestätigt, welche auf ein Gemisch der Platinate von Chinolin und einem Propylchinolin hindeutet. Es gelang indess durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter heisser Salzsäure unter Platinchloridzusatz die beiden Basen in Form der Platinsalze in fast reinem Zustande zu isoliren. Hierbei erweist sich das Salz des Chinaldins als das schwerer lösliche, das des Isopropylchinolins dagegen wird aus den letzten Mutterlaugen gewonnen. Ersteres krystallisirt in den bekannten schönen tieforangerothern, wasserfreien Prismen. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 27.91	27.68 pCt.

Das leichter lösliche Platinsalz schießt in gelben, äusserst feinen Nadelchen an, die wasserhaltig sind. Die Analyse ergab Zahlen, welche gut auf das Platinsalz eines Propylchinolins + 2 Molekülen Wasser stimmten.

Ber. für $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4 + 2 aq.$	Gefunden
H ₂ O 4.57	4.85 4.94 pCt.
Pt 24.6	24.25 24.25 »

Das wasserfreie Salz ergab einen Platingehalt von

	Berechnet
Pt 26.13	25.76 pCt.

Die geringe Menge, in welcher letztere Base bei dieser Reaction entsteht¹⁾, machte eine genauere Charakterisirung schwierig. Inzwischen ist aber eine Arbeit O. Döbner's²⁾ erschienen, in welcher α -Isopropylchinolin auf einem anderen Wege gewonnen und charakterisirt wurde. Mit diesen Angaben stimmen die Eigenschaften unserer Base wie ersichtlich genügend überein, um an einer Identität nicht zweifeln zu können.

¹⁾ Auf die Isolirung der in den verschiedenen Fractionen des Reactionproducts vorhandenen Hydrobasen und Alkylaniline wurde vorläufig verzichtet.

²⁾ Diese Berichte XX, 277.

die
dank
Basi
hinw
die
 α -N
bent
dars
erha
des
synt

4

Erf
das

HC
|
HC

Bas
war
Ger
alle
met

Es mag noch erwähnt werden, dass bei den vielen Versuchen, die angestellt worden sind und bei denen ich von Hrn. Fr. Seitz in dankenswerthester Weise unterstützt worden bin, auch einmal eine feste Basis erhalten wurde, deren Platinsalzanalyse auch auf Propylchinolin hinwies. Ob hier vielleicht Normalpropylchinolin vorlag, werden wohl die nächsten Versuche Döbner's ergeben, der auf anderem Wege α -Normalpropylchinolin darstellen wird.

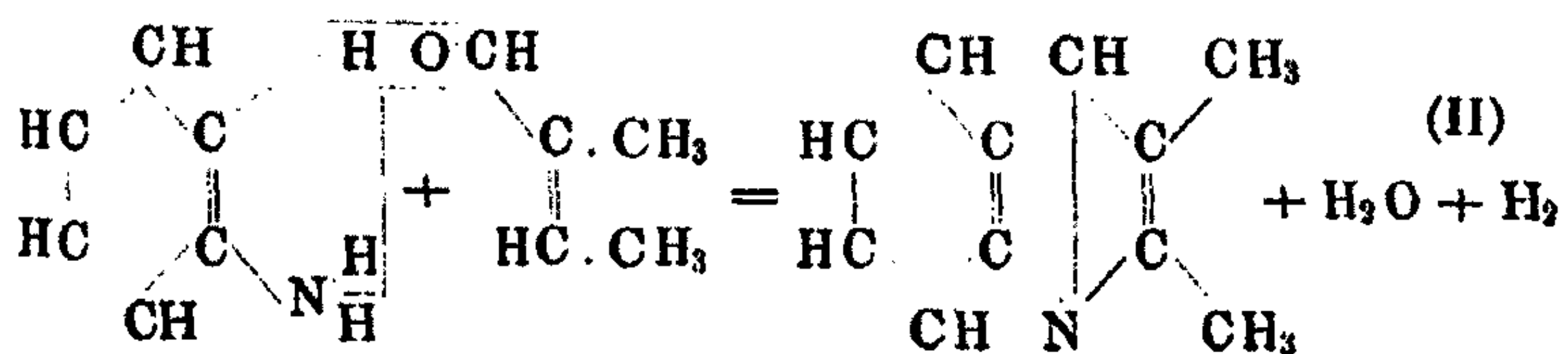
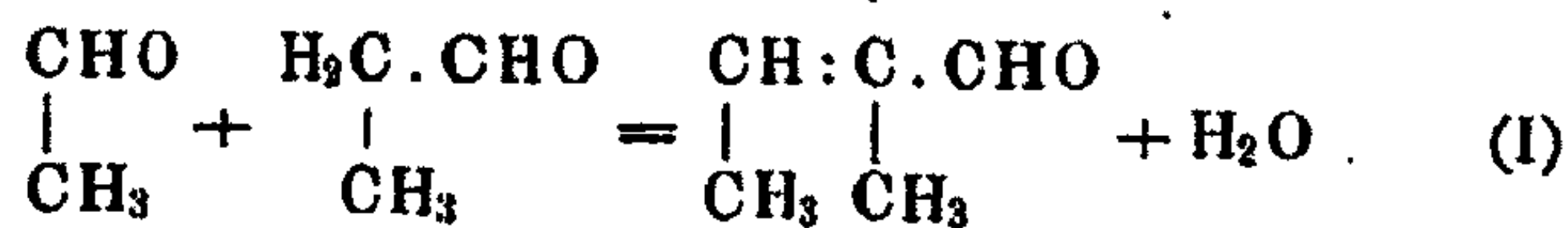
Das Gelingen obiger Reaction, wenn auch mit schlechten Ausbeuten ermutigte zu weiterer Ausdehnung, zumal sich dabei Basen darstellen liessen, die auf anderem Wege nicht oder nur schwer zu erhalten waren. Es konnten insbesondere in den $\alpha\beta$ (Py)-Derivaten des Chinolins die Lücken ausgefüllt werden, die von der Chinaldinsynthese noch frei gelassen waren.

München, Laboratorium der königl. technischen Hochschule.

405. G. Rohde: Einwirkung von Anilin auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Propylaldehyd

(Eingegangen am 14. Juni.)

Die im Titel genannten 2 Aldehyde mussten nach den bisherigen Erfahrungen bei der Condensation ein $\alpha\beta$ -Dimethylacrolein geben, das sich dann mit Anilin zu $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin umsetzen konnte:



Neben Dimethylchinolin war aber — abgesehen von secundären Basen — auch noch Chinaldin und α -Aethyl- β -Methylchinolin zu erwarten, da ja voraussichtlich Acet- und Propylaldehyd nicht nur als Gemisch mit Anilin reagierten, sondern auch jeder Aldehyd für sich allein.

Die Trennung dieser Basen konnte, da die Eigenschaften des Dimethylchinolins unbekannt waren, sehr schwierig werden.

Unter diesen Umständen bot sich in der Entdeckung des Tiglin-aldehyds, $\alpha\beta$ -Methylacrolein, durch Lieben und Zeisel¹⁾ ein werthvolles Hilfsmittel dar.

War die Ansicht richtig, dass der Condensation von Anilin mit einem Gemisch von Acet- und Propylaldehyd zunächst die Bildung von $\alpha\beta$ -Methylacrolein vorausgeht, so musste sich das Dimethylchinolin auch durch Condensation von Tiglinaldehyd mit salzsaurem Anilin erhalten lassen, und einmal bekannt mit den Eigenschaften des Dimethylchinolins durfte man mit grösserer Zuversicht daran gehen, letzteres auch in dem Basengemisch aufzufinden, welches bei der directen Condensation von Anilin, Acet- und Propylaldehyd resultirt.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Miller unternahm der Verfasser diese Arbeiten.

I. Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

Nach einer grossen Zahl von Vorversuchen wurde die Condensation in nachfolgender Weise ausgeführt:

Ein Gemenge von salzsaurem Anilin und Salzsäure, enthaltend 4 Moleküle salzsaures Anilin und 4 Moleküle Salzsäure von 38 pCt. wird auf 80—85° erwärmt und alsdann 1 Molekül Tiglinaldehyd langsam tropfenweise zugegeben. Es wird dann nach 2—3 Stunden auf 80—85° erwärmt, mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht. Da die Harzbildung unter genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen äusserst geringfügig ist, so ist eine Destillation mit Wasserdampf überflüssig. Man nimmt vielmehr gleich mit Aether auf, trocknet, destillirt den Aether ab und schafft durch mehrmaliges Fractioniren das überschüssige Anilin möglichst fort. Das Condensationsproduct wird alsdann angesäuert, durch Ausschütteln mit Aether von einer geringen Menge eines durchdringend riechenden Oeles befreit und in der Kälte mit salpetrigsaurem Natron behandelt. Es scheidet sich hierbei eine beträchtliche Menge eines dunkelbraunen Oeles ab, welches wahrscheinlich die Nitrosoverbindungen der bei der Condensation nebenher gebildeten secundären Basen darstellt. Durch Ausschütteln mit Aether wird das Oel entfernt und dann das übrige gekocht. Man filtrirt dann geringe Mengen harziger resp. kohligter Producte ab, macht alkalisch und destillirt mit Wasserdampf. Das übergehende Oel wird mit Aether aufgenommen, der Aether getrocknet und abdestillirt. Aus dem zurückbleibenden Oel scheiden sich beim Erkalten weisse Krystalle in Form dicker Tafeln oder kurzer Säulen ab, welche die gesuchte Basis darstellen.

¹⁾ Wiener Monatshefte 1886. Heft III.

Da der flüssig gebliebene Theil des Oeles sehr viel von der Basis zurückhält, so ist es zweckmässig, dasselbe noch einer wiederholten fractionirten Destillation zu unterwerfen.

Man erhält dabei 2 Fractionen, eine zwischen 240—250° siedende und eine zweite zwischen 255—260° siedende. Letzere erstarrt beim Erkalten und ist identisch mit der zuerst erhalten krystallisirten Base. Die andere Fraction, welche allen ihren Eigenschaften nach ebenfalls eine Chinolinbasis ist, wurde noch nicht näher untersucht.

Bemerkenswerth ist, dass die flüssige Basis in so beträchtlicher Menge auftritt, dass ihre Entstehung kaum auf einen Gehalt des Tiglinaldehyds an Crotonaldehyd zurückzuführen sein wird. Eine andere Vermuthung, dass der Tiglinaldehyd bei der Condensation eine partielle Spaltung in seine Componenten erfährt und so zur Bildung von Chinaldin führt, ist ebenfalls nicht sehr wahrscheinlich, da es bisher durchaus nicht gelang, auch α -Aethyl- β -Methylchinolin zu isoliren, das ja dann auch erhalten werden müsste.

Die Ausbeute an völlig reiner Basis beträgt nach dem angegebenen Verfahren 40 pCt. des verwendeten Tiglinaldehyds.

Durch Umkrystallisiren erhält man die Basis in sehr schön ausgebildeten Tafeln oder Säulen von rhombischem Habitus. Die angewendeten Lösungsmittel: Alkohol, Aether, Ligroin und Chinaldin hatten auf die Krystallform keinen Einfluss.

Die Basis schmilzt bei 66° (corr.) zu einem dem Chinaldin gleichenden Oel. Zwischen 255—260° geht dasselbe über.

Die Basis ist in Wasser etwas löslich und kann daraus in Form des Pikrates abgeschieden werden. Sehr leicht löslich ist sie in Alkohol, leicht löslich auch in Aether, Ligroin und Chinaldin.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	84.07	83.25	83.5	— pCt.
H	7.00	7.17	7.06	— „
N	8.92	—	—	9.28 „

Der etwas zu niedrige Ausfall der Zahlen für den Kohlenstoff ist auf Rechnung der schweren Verbrennlichkeit der Substanz zu setzen. Aus den Zahlen für Wasserstoff und Stickstoff folgt indessen mit Sicherheit die Formel: $C_{11}H_{11}N$ und mit Rücksicht auf die Synthese darf man die erhaltene Basis wohl schon jetzt als das γ - $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin betrachten.

Von Salzen wurden vorläufig dargestellt: das Platindoppelsalz und das Pikrat.

Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser in langen, orangegelben Nadeln. Bei raschem Erkalten der

Lösung erhält man es in Form eines Krystallpulvers, das sich unter dem Mikroskop als aus sehr schön ausgebildeten Prismen bestehend zeigt.

Die Analyse ergab für Pt = 25.65 pCt.; die Rechnung ergibt für: $[(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O]Pt = 25.85$ pCt.

Das Pikrat wird aus alkoholischer Lösung in Form eines gelben Krystallpulvers erhalten; unter dem Mikroskop zeigt sich dasselbe aus schön ausgebildeten Prismen zusammengesetzt. Der Schmelzpunkt wurde zu 224° (uncorr.) gefunden. Eine Analyse steht noch aus.

II. Einwirkung von Anilin auf ein Gemisch von Acet- und Propylaldehyd bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

Zu einem Gemenge von salzsaurem Anilin und Salzsäure, enthaltend 41.5 g Anilin (die 1½fache theoretische Menge) und 86 g Salzsäure von 38 pCt., wurden 25 g Propylaldehyd (1 Molekül) und 20 g Acetaldehyd (etwas mehr als 1 Molekül) gegeben und die Mischung in einer Druckflasche während dreier Stunden auf die Temperatur des siedenden Wassers erhitzt. Das mässig viel Harz enthaltende Product wurde mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende gelbe Oel verrieth durch seinen Geruch die Gegenwart von Chinolinbasen; ein Versuch, dasselbe durch Kälte theilweise zur Krystallisation zu bringen, misslang.

Um das überschüssige Anilin und die zu erwartenden secundären Basen fortzuschaffen wurde diazotirt und gekocht; die vom Harz abfiltrirte Lösung dann mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Oel wurde mit Aether aufgenommen, über Aetzkali getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel, welches jetzt nur noch tertiäre Basen enthalten konnte, fractionirt.

Nach wiederholtem Fractioniren wurden 3 Fractionen erhalten. Die eine zwischen 240—255°, eine zweite zwischen 255—260° und eine dritte, sehr geringe, über 265° (—272°).

Die Fraction 255—260° erstarrte beim Erkalten zu einer etwas gelblichen Krystallmasse, aus der durch wiederholtes Umkrystallisiren ein völlig weisses Product erhalten wurde, welches genau den Schmelzpunkt des aus Tiglinaldehyd erhaltenen Dimethylchinolins (66°) zeigte und sich auch seiner krystallographischen Beschaffenheit nach, sowie durch die Beschaffenheit seines Platindoppelsalzes und seines Pikrates als völlig identisch mit dem Py- α - β -Dimethylchinolin erwies. Die Ausbeute betrug 0.7 g an ganz reiner Basis.

Die Fraction 240—255°, die bei dem Bemühen, möglichst viel an krystallisirter Basis herauszubekommen, sehr oft fractionirt worden war und sich daher sehr verringert hatte, ist aller Wahrscheinlichkeit nach das aus dem Acetaldehyd zu erwartende Chinaldin gemengt mit geringen Mengen Dimethylchinolin.

bei
kr.
sel
un
Fr.
 β -
Ein
nic^h

Ver
unt
sch
auc
rea
geg
Kol

Bre
trat

erh
gell
sau
Lõe
brä

des

Die 3. Fraction — zwischen 265—272° übergegangen — welche beim Erkalten ebenfalls erstarrte, zeigte selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren keinen scharfen Schmelzpunkt. Der Umstand, dass derselbe zwischen 54—60° lag, sowie ferner der Siedepunkt über 265° und die Bildungsweise machen es sehr wahrscheinlich, dass diese Fraction ein Gemenge von Dimethylchinolin mit vorwaltendem α -Aethyl- β -Methylchinolin (Schmelzpunkt 59°, Siedepunkt 268°) repräsentirt. Eine genaue Untersuchung konnte wegen der geringen Menge vorläufig nicht ausgeführt werden.

Die Orthostellung der beiden Methylgruppen lud zu verschiedenen Versuchen ein.

Die Methylgruppe des Chinaldins tritt sehr leicht mit Aldehyden unter Austritt von Wasser in Reaction. Es war nun nicht ausgeschlossen, dass dies beide vorliegende Methylgruppen thaten und etwa auch mit einem Dialdehyd oder Diketon vermöge ihrer Orthostellung reagirten. Dabei musste ein Acridinderivat entstehen, und damit gegebenenfalls auch für die Chinolinbase die acridinartige Stickstoff-Kohlenstoffbindung wahrscheinlich gemacht werden.

Versuche wurden in dieser Richtung schon angestellt mit Glyoxal, Brenztraubensäure und Phenanthrenchinon; leider ohne Erfolg. Dagegen trat eine Condensation ein mit Benzil.

Beim Zusammenschmelzen beider Substanzen im Reagenzrohr erhält man eine in Säuren nach Art des Acridins sich mit prachtvoll gelbgrüner Fluorescenz lösende Basis, die durch Alkalien aus ihrer sauren Lösung in weissen Flocken gefällt wird und aus alkoholischer Lösung in kleinen, schön ausgebildeten, stark lichtbrechenden, etwas bräunlichen Kryställchen erhalten werden kann. Schmelzpunkt 173°.

Ausserdem wurden bei den Vorversuchen über die Condensation des Dimethylchinolins mit Benzil noch zwei weitere Basen gefunden:

- 1) eine Basis, hervorgegangen durch weitere Condensation der acridinartigen Basis mit Benzil (Schmelzpunkt 240°) und endlich
- 2) eine Basis vom Schmelzpunkt 120°, welche sich als Spaltungsproduct der vorigen Base erwiesen hat.

Die genauere Untersuchung dieser Verhältnisse ist im Gange.

München. Labor. der K. techn. Hochschule.

406. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Einwirkung von Anilin auf ein Gemisch von Propionaldehyd und Methylal.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Reagirte Methylal mit dem Propionaldehyd unter dem Einflusse von Salzsäure in der Weise, dass ein ungesättigter Aldehyd von

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COH} \end{array}$$

der Constitution: entstand, so war zu erwarten, dass derselbe

in bekannter Art mit salzsaurem Anilin condensirt, β -Methylchinolin liefern würde, eine Base die bisher nur auf mühsamen Wege¹⁾ erhältlich war. Ferner musste aus dem Propionaldehyd für sich das bereits beschriebene²⁾ α -Aethyl- β -methylchinolin entstehen. Die nachstehenden Versuche haben diese Voraussetzungen bestätigt.

50 g Propionaldehyd und 50 g Methylal wurden gemischt, kalt mit Salzsäuregas gesättigt und die Mischung sodann zu einem Kristallbrei von salzsaurem Anilin (aus 60 g Anilin und 120 g concentrirter Salzsäure) gegossen. Beim Schütteln trat sofort Reaction ein, die durch mehrstündiges Erhitzen am aufsteigenden Kühler beendet wurde. Aus der so erhaltenen dunkelbraunen Flüssigkeit fielen beim Verdünnen mit Wasser Harzmassen aus, von denen die Lösung durch Filtration getrennt und dann zur Entfernung von Anilin und eventuell vorhandener secundärer Basen mit Natriumnitrit behandelt wurde. Aus der aufgekochten und von den phenolartigen Harzen abgegossenen Lösung wurden nach geeigneter Concentration die tertiären Basen mit Natronlauge abgeschieden, mit Aether aufgenommen und nach Entfernung des Lösungsmittels der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil derselben ging von 250—280° über, ein geringer Rest, der nicht weiter untersucht wurde, von 280—300°. Das Destillat von 250—280° ist wesentlich ein Gemenge von β -Methylchinolin und α -Aethyl- β -methylchinolin. Um die Basen zu reinigen wurden sie in die Pikrate übergeführt; der Versuch jedoch, dieselben durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol zu trennen, gelang nicht vollständig, indessen bestand das schwerer lösliche Salz der Hauptsache nach aus β -Methylchinolinpikrat, während ein Gemisch beider Pikrate in den Mutterlaugen blieb. Die aus dem schwerer löslichen Salze regenerirten Basen wurden neuerdings fractionirt. Der bei 250—255° übergehende Antheil bestand aus reinem β -Methylchinolin. Die höheren Fractionen wurden mit den Basen aus den Pikraten der alkoholischen Mutterlaugen vereinigt und aus ihnen α -Aethyl- β -methylchinolin isolirt. Beim Einstellen in eine Kältemischung und

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1640.

Einwerfen eines Krystallfragmentes krystallisierte die genannte Base zum Theile aus, konnte abgesaugt und durch Pressen zwischen Filtrirpapier von dem anhängenden Oele getrennt werden.

Die Ausbeute an beiden Basen lässt zu wünschen übrig.

β -Methylchinolin.

Die erhaltene Base stimmte in ihren Eigenschaften vollkommen mit derjenigen überein, welche Doebner und v. Miller¹⁾ durch Destillation der β -Methylchinaldinsäure erhalten haben. Sie erstarrt bei 0° zu einer weissen Krystallmasse, schmilzt wieder bei Zimmertemperatur und destillirt, wie erwähnt, zwischen 250—255 bei 725 mm (uncorr.).

Analyse:

0.2755 g 0.2755 g Substanz gaben 0.8475 g Kohlensäure und 0.1705 g Wasser.

0.1860 g Substanz gaben bei 722 mm Barometerstand und 22° 16.5 cm Stickstoff.

	Ber. für C ₁₀ H ₉ N	Gefunden
C	83.92	83.89 pCt.
H	6.29	6.87 »
N	9.79	9.58 »

Zur weiteren Charakterisirung wurden noch das Platinat, Pikrat und Jodmethylat dargestellt und mit den entsprechenden Salzen des β -Methylchinolins aus β -Methylchinaldinsäure verglichen.

Das Platinat krystallisirt in Blättchen und enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

0.95 g Substanz verloren bei 100° 0.0475 g Wasser, 0.5125 g Substanz gaben 0.1845 g Platin.

	Ber. für (C ₁₀ H ₉ HC) ₂ PtCl ₄ + 2H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	4.91	5.00 pCt.
Pt	26.55	26.24 »

Das Pikrat bildet feine Nadeln, die bei 187° schmelzen, das Jodmethylat centimeterlange, spröde Prismen, die bei 218—219° schmelzen.

α Aethyl- β -methylchinolin.

Diese Base wurde mit der von F. Kugler aus Propionaldehyd und salzsaurem Anilin erhaltenen²⁾ identificirt, — durch den Schmelzpunkt, der bei 58—59° gefunden wurde durch die Analyse der freien Base und das Pikrat, welches bei 197° schmolz.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1715.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1715.

Analyse:

	Ber. für $C_{12}H_{13}N$	Gefunden
C	84.21	84.40 pCt.
H	7.62	7.70 „

Es wurde schliesslich noch versucht zu dem β -Methylchinolin zu gelangen durch Ersatz des Methylals durch den bedeutend billigeren Formaldehyd, wie er in 15procentiger Lösung nach dem Verfahren von O. Loew¹⁾ mit Leichtigkeit gewonnen wird.

Der Versuch selbst wurde in der Weise angestellt, dass man zu einem Krystallbrei von salzsaurem Anilin (aus 80 g Anilin und 40 g concentrirter Salzsäure) allmählich durch einen Tropftrichter eine Mischung von 50 g Propionaldehyd und 200 g einer 15procentigen Formaldehydlösung zufließen liess. Es trat unter Erhitzung Reaction ein, die ebenfalls durch mehrstündiges Erwärmen am aufsteigenden Kühler beendet wurde. Die resultirende, dunkelbraune Flüssigkeit wurde ebenso behandelt und die tertiären Basen in der gleichen Weise isolirt und gereinigt, wie oben beschrieben. Es wurde auch auf diesem Wege β -Methylchinolin gewonnen, welches in seinem Pikrate und Jodmethylate nachgewiesen wurde; die Ausbeute war aber schlechter als nach dem ersten Verfahren.

Ausser β -Methylchinolin war noch γ -Aethyl- β -methylchinolin vorhanden, aber ebenfalls in geringer Menge.

Es interessirte uns noch zu wissen, ob man nicht durch Anwendung von Formaldehyd und Acetaldehyd zum Chinolin selbst gelangen könnte. Alle dahin zielenden Versuche, die von Hrn. Seitz angestellt worden sind, sind aber bis jetzt misslungen. Es entstand immer nur Chinaldin.

Diese eben beschriebenen Erweiterungen der Chinaldinsynthese, wozu die in jüngster Zeit von O. Doebner²⁾ beschriebenen α -Alkylcinchoninsäuren aus Gemischen von Aldehyden und Brenztraubensäure ebenfalls gehören, führen indess wie überhaupt sämtliche bisher bekannten Synthesen von Chinolinderivaten nur zu α -, β -, γ - oder zu α - β - und α - γ -Derivaten. Keine Methode existirt, die β - γ -Derivate liefert.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem.

²⁾ Diese Berichte XX, 277.

407. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Ueber α -(*m*-Nitrophenyl)-*p*-methoxychinolin und dessen Derivate.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Wie in diesen Berichten ¹⁾ veröffentlicht wurde, gelingt es mit Hilfe von *m*-Nitrozimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure zu einem α -(*m*-Nitrophenyl)chinolin zu gelangen. Das Reductionsproduct desselben liefert nach der Skraup'schen Chinolinsynthese condensirt, zwei isomere Dichinolyline. Später ist vorstehende Reaction auf die Homologen des Zimmtaldehyds ausgedehnt worden und wurde zunächst mittelst α -Methylzimmtaldehyd und α -Methyl-*m*-nitrozimmtaldehyd ein α -Phenyl- β -methylchinolin und ein α -(*m*-Nitrophenyl)- β -methylchinolin erhalten ²⁾.

Es war nun von Interesse zu constatiren, ob sich die Reaction auch in der Anwendung der primären Basen variiren lasse und ist dieselbe vorläufig mit *p*-Anisidin durchgeführt worden. Diese Base wurde gewählt, weil sie *p*-methoxylirte Chinolin- und Dichinolylinerivate liefern musste, die mit dem Chinin, das ja nach den Untersuchungen von Skraup ebenfalls ein *p*-methoxylirtes Chinolinderivat (Dichinolylderivat?) ist, charakteristische Eigenthümlichkeiten gemeinsam haben konnten. Dass dies für das *p*-Methoxychinolin und seine Derivate in mancher Hinsicht der Fall ist, wurde bereits von Skraup ³⁾ nachgewiesen. Immerhin schien es wünschenswerth, analoge Verbindungen von höherem Moleculargewichte zu untersuchen, da sie in ihrem Verhalten dem Chinin näher stehen konnten, wie das *p*-Methoxychinolin. Die nachstehende Untersuchung wird zeigen, dass sich einige der hier zu beschreibenden Verbindungen dem Chinin in ihrem Verhalten nähern, die Dichinolyline jedoch mehr abweichende Eigenschaften zeigen.

 α -(*m*-Nitrophenyl)-*p*-methoxychinolin.

100 g *m*-Nitrozimmtaldehyd werden zu einem Krystallbrei von salzsaurem *p*-Anisidin (aus 80 g Anisidin und 150 g concentrirter Salzsäure) zugegeben und die nach dem Mischen entstehende Masse des salzsauren Anilins 3—4 Stunden im Schwefelsäurebade auf 160° erhitzt. Die resultirende Schmelze wird mit salzsaurem Alkohol ausgekocht und die Lösung mit concentrirter Natronlauge alkalisch gemacht. Es fällt eine harzige Masse aus, von der die dunkelbraune, alkoholische Lösung nach einigem Stehen abfiltrirt wird. Letztere

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1900.²⁾ Diese Berichte XIX, 526.³⁾ Wiener Monatshefte 6. 760.

enthält neben amorphen Substanzen Anisidin, welches wieder zurückgewonnen werden kann. Die ausgefallene Harzmasse wird nach dem Auswaschen und Trocknen fein gepulvert und dann mehrmals mit heissem Benzol ausgezogen. In dasselbe geht neben braunen Schmierern die Nitrobase über. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt ein Rückstand, der beim Erkalten grösstentheils krystallinisch erstarrt. Wird derselbe abgesaugt und mit Benzol vorsichtig gedeckt, so hinterbleibt die Nitrobase als hellbraunes Krystallmehl. Aus den abgesaugten Mutterlaugen krystallisirt bei geeigneter Concentration und längerem Stehen noch Base aus. Die Ausbeute beträgt 15—18 g.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, krystallisirt das α -(*m*-Nitrophenyl)-*p*-methoxychinolin in glänzenden, gelblichen Nadeln, die bei 130° schmelzen. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, leichter in Benzol.

0.2500 g Substanz gaben 0.6295 g Kohlensäure und 0.1045 g Wasser.

0.2540 g Substanz gaben bei 716 mm Bar. und 24° 24 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{15}H_{11}N_2O_2(OCH_3)$	
C	68.57	68.67 pCt.
H	4.29	4.64 »
N	10.00	10.04 »

Die Salze der Base werden von Wasser zersetzt und zeigen in alkoholischer Lösung keine Fluorescenz. Das salzsaure Salz und das Platinat krystallisiren aus heissem verdünnten, salzsauren Alkohol in langen, feinen Nadeln.

α -(*m*-Amidophenyl)-*p*-methoxychinolin.

Wird die Nitrobase in eine warme Lösung von Zinnchlorür in salzsaurem Alkohol eingetragen, so tritt quantitativ Reduction ein, unter Abscheidung eines in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirenden Zinnchloriddoppelsalzes. Der Krystallbrei desselben wird in concentrirte Natronlauge gegossen, wodurch die Base unter starker Erhitzung als Oel abgeschieden wird. Nach dem Verdünnen mit Wasser und einigem Stehen erstarrt sie krystallinisch, wird abgesaugt und gewaschen.

Aus heissem, verdünnten Alkohol krystallisirt die Base in farblosen, irisirenden Nadeln, die bei 127° schmelzen. Sie löst sich leicht in starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol, schwer in heissem Wasser, aus dem sie in feinen Nadelchen krystallisirt.

0.2460 g Substanz gaben 0.692 g Kohlensäure und 0.1370 g Wasser.

0.2410 g Substanz gaben bei 718 mm Bar. und 25° 25.3 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{15}H_{11}N_2(OCH_3)$	Gefunden
C	76.80	76.72 pCt.
H	5.60	6.18 »
N	11.20	11.13 »

Die Base scheint drei Salzreihen bilden zu können: basische, neutrale und saure Salze. Die neutralen Salze sind gelb gefärbt und besitzen ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. In Wasser lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe unter theilweiser Bildung von basischem Salz ohne Fluorescenz, in verdünnten Säuren jedoch farblos zu sauren Salzen mit ausgezeichneter blaugrüner Fluorescenz. Eine Ausnahme machen nur die halogensauren Lösungen, welche nicht fluoresciren.

Schwefelsaures Salz: Krystallisirt aus heisser, verdünnter Schwefelsäure in concentrisch gruppirten, gelben Nadelchen. Es löst sich schwer in Wasser, sehr schwer in verdünnter Schwefelsäure.

Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Wasser, welche bei 120° entweichen.

0.4420 g Substanz gaben 0.2700 g BaSO₄.

0.7335 g Substanz verloren 0.0710 g Wasser.

Berechnet		Gefunden	
für C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O, H ₂ SO ₄ + 2H ₂ O			
H ₂ O	9.36	9.67	pCt.
H ₂ SO ₄	25.52	25.69	»

Salzsaures Salz: Krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in glänzenden, gelben Prismen. Die salzsauren, verdünnten Lösungen fluoresciren nicht. Das Krystallwasser des Salzes entweicht bei 120°, bei längerem Erhitzen auch Salzsäure.

0.9265 g Substanz verloren 0.0475 g Wasser.

0.5330 g Substanz gaben 0.446 g Chlorsilber.

0.5690 g Substanz gaben 0.4780 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden	
für C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O(HCl) ₂ + H ₂ O			
H ₂ O	5.28	5.21	— pCt.
HCl	21.41	21.28	21.37 »

Platinchloriddoppelsalz. Wird eine heisse, verdünnte salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, so krystallisirt das Doppelsalz sofort in dünnen, glänzenden Prismen aus. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

Berechnet		Gefunden	
für C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O(HCl) ₂ PtCl ₄ + H ₂ O			
Pt	28.72	28.55	28.46 pCt.
C	28.34	—	28.79 »
H	2.65	—	2.92 »

α -(*m*-Amidophenyl)-*p*-methoxyhydrochinolin.

Das α -(*m*-Amidophenyl)-*p*-methoxychinolin wird beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure sehr leicht reducirt. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen krystallisirt das salzsaure

Salz der Hydrobase aus. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in verdünnter Salzsäure und krystallisirt in compacten, tafelförmigen Krystallen.

0.5285 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0.4630 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O(HCl)_2$	Gefunden
HCl	22.32	22.28 pCt.

Die aus dem salzsauren Salze freigemachte Base fällt als harzartiger Körper aus, der bei längeren Stehen krystallinisch erstarrt. Die feste Base schmilzt bei 87°.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	75.59	75.19 pCt.
H	7.09	7.11 „
N	11.02	— „

Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base einen braunen, amorphen Niederschlag, Eisenchlorid in stark saurer Lösung eine rothbraune, dann dunkelgrüne Färbung. Dieselbe Reaction zeigt das Methoxytetrahydrochinolin (Thallin) von Skraup.

α -(*m*-Hydroxyphenyl)-*p*-methoxychinolin.

Wird α -(*m*-Amidophenyl)*p*-methoxychinolin (5 g) in verdünnter schwefelsaurer Lösung ($\frac{1}{2}$ L) mit der berechneten Menge Natriumnitrit bei gewöhnlicher Temperatur versetzt und dann aufgeköcht, so bildet sich unter Stickstoffentwicklung nahezu quantitativ das Phenol. Die Lösung wird noch heiss von einer geringen Ausscheidung abfiltrirt und sofort mit Ammoniak versetzt. Das Phenol fällt harzig aus, wird aber bald krystallinisch. Nach dem Filtriren und Trocknen reinigt man das Product am besten durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Das Phenol krystallisirt in Blättchen, die bei 188° schmelzen. Die Analyse ergab:

0.3775 g Substanz bei 714 mm b und 22° 20.5 ccm Stickstoff.
0.2395 g Substanz gaben 0.672 g Kohlensäure und 0.1200 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	76.49	76.52 pCt.
H	5.18	5.56 „
N	5.58	5.72 „

Das Natriumsalz krystallisirt aus concentrirter Natronlauge in farblosen Blättchen.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind gelb gefärbt und in säurehaltigem Wasser sehr schwer löslich. Die sauren Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Wird eine verdünnte, schwefelsaure Lösung

mit
lau
so
bei

unc
kot

alk
salz
Flü
ver
heit
mal
salz
kry
es
noc
die
Sal

carl
nac
kry
die
lere
Zeit
Taf
seh

leic
Taf

mit Chlorwasser versetzt, die entstehende Trübung mit etwas Natronlauge wieder in Lösung gebracht und dann sofort Ammoniak zugesetzt, so entsteht die dem Chinin eigenthümliche dunkle Grünfärbung, die beim weiteren Verdünnen mit Wasser prächtig hervortritt.

Das Amidoprodukt zeigt diese Reaction nicht, die Nitroverbindung und die später zu beschreibenden Methoxydichinolyline nur unvollkommen.

α-(*m*-Hydroxyphenyl)-*p*-methoxyhydrochinolin.

Zur Darstellung der Hydrobase wird das Phenol mit Zinn und alkoholischer Salzsäure, in welcher das sich abscheidende Zinndoppelsalz desselben leichter löslich ist, einige Stunden erhitzt, bis die gelbe Flüssigkeit farblos geworden ist. Dieselbe wird nun mit viel Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Lösung kochend heiss filtrirt und das Schwefelzinn mit kochend heissem Wasser mehrmals nachgewaschen. Beim Abdampfen der Filtrate krystallisirt das salzsaure Salz der Hydrobase in kleinen Täfelchen aus. Durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure gereinigt, krystallisirt es in farblosen Blättern. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in kalter verdünnter Salzsäure. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung wie das Thallin eine intensiv grüne Färbung, die durch Salzsäure-Zusatz sich verstärkt.

0.5420 g Substanz gaben 0.2600 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2HCl$	Gefunden
HCl 12.52	12.20 pCt.

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumcarbonat versetzt, so fällt das Phenol harzförmig nieder, erstarrt jedoch nach einiger Zeit, namentlich bei Gegenwart von etwas fester Substanz, krystallinisch. Zur Reinigung wurde der Körper in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt, wobei die zuerst ausfallenden dunkleren Antheile entfernt wurden und die milchige Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlassen; es krystallisirt dann das Phenol in schiefen Täfelchen aus. Dieselben schmelzen bei $110-111^{\circ}$ und lösen sich sehr leicht in Alkohol und Aether.

0.2595 g Substanz gaben 0.7145 g Kohlensäure und 0.1590 g Wasser.

0.2715 g Substanz gaben bei 719 mm b und 22° 14 cem Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$	Gefunden
C 75.29	75.09 pCt.
H 6.67	6.81 »
N 5.49	5.54 »

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser und in verdünnter Säure leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Verdunsten in grossen Tafeln.

Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge und krystallisiert in farblosen Blättchen.

p-Methoxydichinolyline.

Sie wurden aus dem α -(*m*-Amidophenyl)-*p*-methoxychinolin in derselben Weise nach der Skraup'schen Chinolinsynthese erhalten, wie die Dichinolyline aus α -(*m*-Amidophenyl)-chinolin.

25 g Base wurden mit 90 g Glycerin, 75 g concentrirter Schwefelsäure und 20 g *o*-Nitrophenol in Reaction gesetzt. Nach Verlauf derselben wurde noch zwei Stunden erhitzt, dann das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und das noch vorhandene Nitrophenol mit Wasserdampf abgetrieben. Beim Alkalisiren mit Natronlauge fällt ein weiches Harz aus, das nach 12stündigem Stehen von der dunkelbraunen Lösung getrennt, mit Wasser durchgeknetet und dann getrocknet wurde. Es enthält die Dichinolyline. In der alkalischen Flüssigkeit wurde eine nicht unbeträchtliche Menge (3 g) von *o*-Oxychinolin nachgewiesen. Dasselbe wurde durch seine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, den Schmelzpunkt und die übrigen charakteristischen Eigenschaften als solches identificirt.

Die Analyse ergab:

0.2635 g Substanz gaben 0.7190 g Kohlensäure und 0.1235 g Wasser.

	Ber. für C_9H_7NO	Gefunden
C	74.48	74.42 pCt.
H	4.82	5.21 »

Das Phenol ist jedenfalls aus dem *o*-Nitrophenol durch Reduction zu Amidophenol und dessen sofortiger Condensation zu einem Chinolin-derivat entstanden.

Das die Dichinolyline enthaltende Harz wird mit heissem Alkohol ausgezogen, die dunkelbraune Lösung vom Rückstand abfiltrirt und auf ein geeignetes Volum concentrirt. Beim Erkalten und längeren Stehen krystallisiert das α -Dichinolylin, wie es der Kürze halber genannt werden soll, aus. Dasselbe wird abgesaugt und mit Alkohol gedeckt. Die Mutterlauge hiervon wird mit Aether versetzt, wodurch harzige Massen gefüllt werden und nach dem Abgiessen davon zum Syrup eingedampft. Beim Anrühren desselben mit Aether erhält man eine zweite Krystallisation, welche aus β -Dichinolylin neben wenig α -Dichinolylin besteht, durch Wiederholung der eben beschriebenen Operation mit der ätherischen Mutterlauge eine dritte, kleinere Krystallisation und in der nun verbleibenden ätherischen Lösung neben wenig β -Dichinolylin einen Syrup.

Um das α -Dichinolylin möglichst vom β -Dichinolylin zu trennen, werden die Gemische in wenig Alkohol gelöst; nach einigem Stehen krystallisiert dann das erstere neben etwas β -Dichinolylin aus, während

d

s

E

ä

a

l

 β

V

M

v

d

en

A

A

o

Zt

>

»

V

V

le

in

un

di

S:

sib

der Haupttheil des letzteren, welches aus Alkohol nur schwierig krystallisirt, in Lösung bleibt. Diese wird zum Syrup abgedampft, der Rückstand in Aether aufgenommen und die Lösung mit Petroleumäther versetzt. Aus der von geringen, ausfallenden Verunreinigungen abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten das β -Dichinolylin in glänzenden, weissen Blättchen.

Die Ausbeute an α -Dichinolylin betrug etwas über 9 g, an β -Dichinolylin ungefähr 6 g.

α -Dichinolylin vom Schmelzpunkt 151°.

Das Dichinolylin krystallisirt aus heissem Alkohol nach den Messungen des Hrn. Professor Haushofer in sehr dünnen Täfelchen von rhombischen Umrissen, die indess nach ihrem optischen Verhalten dem monoklinen System angehören. In heissem Wasser ist die Base etwas löslich, leichter löst sie sich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und sehr leicht in Benzol. Die Lösungen in Alkohol und Aether zeigen blaue Fluorescenz.

Die Base schmilzt bei 151°, destillirt aber nicht ohne theilweise Zersetzung.

0.2440 g Substanz gaben 0.7120 g Kohlensäure und 0.1140 g Wasser.

0.2630 g Substanz gaben bei 21° und 714 mm bei 24.5 cm Stickstoff.

	Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O$	Gefunden
C	79.72	79.58 pCt.
H	4.90	5.19 »
N	9.79	10.01 »

Die Salze des Dichinolylins sind gelb gefärbt, sie lösen sich in Wasser mit gelber Farbe und schwach blauer Fluorescenz. Von viel Wasser werden sie zersetzt.

Das schwefelsaure Salz ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Salzsaures Salz. Krystallisirt aus heissem salzsauren Alkohol in gelben, concentrisch verwachsenen Nadelchen. Es wird von Wasser und Alkohol zerlegt; lufttrocken enthält es 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° neben Salzsäure fortgehen. Es hinterbleibt ein basisches Salz, $C_{19}H_{14}N_2O \cdot HCl$, welches als solches bei 100° flüchtig ist.

0.4335 g lufttrockenes Salz gaben 0.309 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2O \cdot (HCl)_2 + 2H_2O$	Gefunden
HCl	18.48	18.13 pCt.

0.3860 g des bei 100° entstehenden basischen Salzes gaben 0.1880 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O, HCl$	Gefunden
HCl	11.32	12.06 pCt.

Das basische Salz löst sich in kaltem Wasser mit gelber Farbe, bei geringem Erwärmen aber scheidet sich ein Theil der Base in Blättchen aus.

Platindoppelsalz. Bei gewöhnlicher Temperatur fällt Platinchlorid aus der salzsauren Lösung der Base sofort einen eigelben Niederschlag, der aus mikroskopischen Nadelchen besteht. Das Salz enthält Krystallwasser, das bei 130° entweicht, und hat die normale Zusammensetzung: $C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.59	26.78 pCt.
H ₂ O	4.92	4.51 »

Wird das vorliegende Salz unter Zusatz von Salzsäure durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht, so krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz in schönen langen Nadeln von der anormalen Zusammensetzung: $[C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2]_2PtCl_4$.

0.468 g luft. Substanz gaben 0.0870 g Platin.

0.316 g » » » 0.0585 g »

0.3690 g Substanz gaben 0.5765 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser.

	Berechnet für $[C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2]_2PtCl_4$	Gefunden	
		I.	II.
Pt	18.45	18.51	18.59 pCt.
C	43.24	42.61	— »
H	3.03	3.31	— »

Das Jodmethylat bildet sich, wenn die Base im geschlossenen Rohr einige Zeit mit Methyljodid im Wasserbade erhitzt wird.

Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Beim Umkrystallisiren erleidet es Zersetzung. Die Analyse weist darauf hin, dass ein Monomethylat vorliegt.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2O \cdot JCH_3$	Gefunden	
		I.	II.
J	29.90	26.64	26.12 pCt.

β -Dichinolylin vom Schmelzpunkt 120°.

Die Base krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther in weissen Blättchen, aus Aether nach den Messungen des Hrn. Professor Haushofer in flachen Prismen des monoklinen Systems. Löst sich sehr leicht in Alkohol und Benzol, weniger in Aether. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen fluoresciren blau. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu nehmen. Die geschmolzene Substanz verharret lange Zeit im überschmolzenen Zustande.

0.2455 g Substanz gaben 0.7190 g Kohlensäure und 0.1155 g Wasser.

0.2400 g Substanz gaben bei 721 mm b und 23° C. t 22 cem Stickstoff.

in
mi
aus
sel
C₁₉
Mu

30
E

Z

mit
Chin
nun
einza
konn
Nitro
Prod
Um
Nitro
Synt

Maz
sali
salze

Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	79.72	79.87 pCt.
H	4.90	5.22 »
N	9.79	9.84 »

Salzsaures Salz. Krystallisirt aus heissem salzsauren Alkohol in gelben Nadelchen, die Krystallwasser enthalten.

Platindoppelsalz. Wird die salzsaure kalte Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so fällt sofort ein amorpher Niederschlag aus, der beim Stehen in ein krystallinisches Pulver übergeht. Dasselbe hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung: $C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2PtCl_4$. Das Platindoppelsalz ist in der heissen Mutterlauge löslich und fällt beim Erkalten als solches wieder aus. 0.4075 g Substanz gaben 0.1125 g Platin.

Berechnet		Gefunden
für $C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2PtCl_4$		
Pt	27.96	27.61 pCt.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

408. W. v. Miller: Ueber Nitrosalicylaldehyde.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Wie sich aus der vorhergehenden Abhandlung ergibt, war es mir mit Dr. Kinkelin gelungen, vom *p*-Anisidin ausgehend, in den einen Chinolinkern des Dichinolylin ein Methoxyl einzuführen. Es war nun unser Wunsch in den zweiten Chinolinkern eine Hydroxylgruppe einzufügen. Im Pyridinkern gelang es vorläufig nicht. Dagegen konnte man dies wohl im Benzolkern erreichen, wenn man einen Nitrooxyzimtaldehyd auf *p*-Anisidin einwirken liess und das Product nach der Reduction der Skraup'schen Synthese unterwarf. Um einen Nitrooxyzimtaldehyd zu erhalten, wollte ich von einem Nitrosalicylaldehyd ausgehen, und diesen mittelst der Claisen'schen Synthese in den entsprechenden Zimtaldehyd überführen.

Ueber die Nitrirung von Salicylaldehyd existirt eine Arbeit von Mazzara¹⁾, aus der hervorgeht, dass hierbei zwei isomere Nitrosalicylaldehyde entstehen, die sich am besten in Form ihrer Barytsalze trennen lassen. Der eine der Aldehyde soll bei 105—107°, der

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1876, 488.

andere bei 123—125° schmelzen. Ueber die Constitution dieser Nitroproducte war bisher nichts bekannt. Die obigen Angaben kann ich bestätigen, nur waren die Schmelzpunkte beiderseits um zwei Grad höher. Die Trennung mittelst der Barytsalze ist indess höchst unbequem, da, wenn auch das Baryumsalz des höher schmelzenden Aldehyds leichter löslich in Wasser ist als das des niedriger schmelzenden, doch beide verhältnissmässig schwer löslich sich erweisen. Viel rascher führt die Trennung mittelst der Natriumsalze zum Ziel.

Nitrirung des Salicylaldehyds.

Die Nitrirung des Aldehyds wurde in folgender Weise vorgenommen: 1 Theil Salicylaldehyd wird in 5 Theilen Eisessig gelöst und hierzu unter guter Kühlung (Eiskühlung) langsam 1.5 Theile rauchender Salpetersäure zugegeben. Die Temperatur darf nicht über 15° steigen. Nachdem alle Salpetersäure zugegeben ist, nimmt man das Gemisch aus dem Eis heraus und lässt die Temperatur langsam auf 40—45° steigen; alsdann giesst man schnell in Eiswasser; der Nitroaldehyd erstarrt sehr schnell. Die Ausbeute ist quantitativ. Wenn man gut kühlt, die Salpetersäure langsam einträgt und für rasches Ausgiessen sorgt, so kann man auf diese Weise 200 g Salicylaldehyd auf einmal nitriren. Die Trennung des so erhaltenen Nitroproducts in seine beiden Gemengtheile geschah folgendermaassen:

Trennung der Nitrosalicylaldehyde.

100 g des Gemisches der Nitroaldehyde wurden in 750 ccm Wasser, in welchem 25 g Natronhydrat gelöst waren, eingetragen. Dabei entstehen sofort die Natriumsalze der Nitro-Aldehyde, die sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad zu einer rothbraunen Flüssigkeit auflösen. Nach circa 12 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich dann rothgelbe Nadeln (80 g) aus, welche ein Gemenge der Natriumsalze der Nitrosalicylaldehyde sind. Durch Umkrystallisiren aus ebenso viel heissem Wasser, als zur Lösung erforderlich ist, erhält man ein in gelben feinen Nadeln krystallisirendes Natriumsalz, welches bei der Analyse folgende Resultate gab:

0.3831 g lufttrocknes Salz gaben 0.1210 g $\text{SO}_4\text{Na} = 0.0392$ g Natrium oder 10.24 pCt. Natrium.

0.6267 g lufttrocknes Salz gaben bei 100° getrocknet 0.1003 g Wasser oder 16.00 pCt. Wasser.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NNa} + 2\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
Na	10.22	10.24 pCt.
H ₂ O	16.00	16.00

Aus diesem Natriumsalz lässt sich mit Säuren ein Aldehyd freimachen, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure völlig weiss ist und scharf bei 126° schmilzt.

Dampft man die Mutterlauge der ersten Krystallisation circa auf $\frac{1}{4}$ des Volumens ein, so krystallisirt ein ziegelrothes Natriumsalz in feinen Nadeln aus. Dasselbe ist nach ein- bzw. zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein, besitzt dann eine mehr orange-rote Farbe und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1724 g lufttrocknes Salz gaben 0.0646 g $\text{SO}_4\text{Na}_2 = 0.0209$ g Natrium oder 12.12 pCt. Natrium.

Beim Erhitzen auf 100° verliert das Salz nicht an Gewicht. Der Natriumgehalt bestätigt es auch, dass das Salz wasserfrei ist.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NNa}$	Gefunden
Na 12.16	12.12 pCt.

Säuren machen aus diesem Salz einen Aldehyd frei, welcher nach Umkrystallisiren ebenfalls wie obiger weiss zu erhalten ist, in ganz ähnlichen Nadelchen krystallisirt, ebenso schwer in Wasser löslich ist, aber bei 109–110° schmilzt.

Wird die Mutterlauge noch weiter eingedampft, so erhält man eine geringe Menge einer schwarzen zum Theil schmierigen und harzigen Krystallmasse.

Aus dieser Masse liess sich trotz sorgfältigster Untersuchung ein dritter Aldehyd nicht mehr gewinnen, wohl aber ein Körper, der lufttrocken bei 123° und bei 100° getrocknet bei 140–145° schmolz und sich als Nitrooxybenzoësäure erwies. Um die Stellung der Nitrogruppe in diesen zwei Aldehyden zu erfahren, wurden sie zu den entsprechenden Nitrooxybenzoësäuren oxydirt.

Oxydation der Nitrosalicylaldehyde.

I. Aldehyd vom Schmelzpunkte 109°.

5 g Aldehyd wurden in heisser Essigsäure gelöst und dazu 5 g Chromsäure gegeben. Nach mehrtägigem Erhitzen über freiem Feuer bis fast zum Kochen wurde der Rest der unveränderten Chromsäure durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol zerstört. Beim Erkalten der grünen Lösung schieden sich gelbe harte mit einander verwachsene Krystalle aus. Zunächst wurde nun der Alkohol und der grösste Theil der Salzsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbad entfernt. Aus der concentrirten Lösung schieden sich beim Erkalten schmutzig gelb gefärbte Nadeln aus, welche mit etwas harziger Substanz verunreinigt waren. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält

man die Säure in gelben glänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 120° (lufttrocken). Die über Schwefelsäure getrocknete Säure schmilzt bei 135°. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem; sehr leicht in Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid giebt sie eine blutrothe Färbung.

Die Säure verliert über Schwefelsäure 1 Molekül Krystallwasser. Bei 90° getrocknet beträgt der Verlust schon bedeutend mehr als dem Wassergehalt entspricht.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen bestätigen das Vorliegen einer Nitrooxybenzoësäure.

Ber. für $C_7H_5O_5N$	Gefunden
C 45.90	45.96 pCt.
H 2.73	3.51 »
N 7.65	8.10 »
Ber. für $C_7H_5O_5N + H_2O$	Gefunden
H_2O 8.95	8.90 pCt.

Den Eigenschaften zufolge ist die Säure identisch mit der von Hübner¹⁾ beschriebenen *m*-(3)-Nitrosalicylsäure und in Folge dessen ist auch der ihr zu Grunde liegende Aldehyd: *m*-(3)-Nitrosalicylaldehyd.



II. Aldehyd vom Schmelzpunkt 126°.

5 g Aldehyd wurden in heisser Essigsäure gelöst, 5 g Chromsäure zugesetzt und nun mehrere Tage über freiem Feuer beinahe zum Kochen erhitzt. Aus der grünen Lösung schieden sich beim Erkalten (nach Verjagung des Alkohols) massenhaft feine, weisse, atlasglänzende Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmolzen sie bei 226°. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe (an die Reaction von Rhodanwasserstoffsäure erinnernde) Färbung.

In kaltem Wasser ist die Säure äusserst schwer löslich; leichter in kochendem; äusserst leicht in Alkohol und Aether. Sie erwiesen sich wasserfrei.

Bei der Verbrennung ergaben sich folgende Zahlen:

Ber. für $C_7H_5O_5N$	Gefunden
C 45.90	46.21 pCt.
H 2.73	3.34 »
N 7.65	8.11 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 95, 31.

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass vorliegende Säure, wie zu erwarten, eine Nitrooxybenzoësäure ist und infolge der obenerwähnten Eigenschaften erweist sie sich identisch mit der von Hübner (Ann. 195, 6) charakterisirten *m*-(5)-Nitrosalicylsäure; folglich ist auch der Aldehyd vom Schmelzpunkt 127° *m*-(5)-Nitrosalicylaldehyd.



In vorliegender kleiner Untersuchung wurde ich von den HH. Spady und Fr. Seitz auf's dankenswerthe unterstützt.

Weitere Nitrooxybenzaldehyde werden eben von Hrn. Luff dargestellt durch Oxydation verschiedener Nitrooxycinnamsäuren mit übermangansaurem Kalium.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

409. W. v. Miller und F. Kinkelin: Ueber nitrirte *o*-Cumaraldehyde.

(Eingegangen am 14. Juni.)

F. Tiemann und A. Kees¹⁾ beschreiben in einer Abhandlung über kohlenstoffreichere Glucoside aus dem Helicin den *o*-Cumaraldehyd und erwähnen zum Schlusse, dass es ihnen in keiner Weise gelang, denselben aus Salicylaldehyd und Acetaldehyd mit Hilfe saurer oder basischer Condensationsmittel zu gewinnen.

Es erscheint uns der Mittheilung werth, dass der Salicylaldehyd durch den Eintritt der Nitrogruppe in den Benzolkern wieder befähigt wird, sich mit Acetaldehyd nach der Methode von L. Claisen²⁾ zu nitrirten *o*-Cumaraldehyden zu condensiren, wiewohl die Reaction nicht mehr so gut verläuft, wie bei den Nitrobenzaldehyden.

Zur Condensation sind die in vorhergehender Abhandlung beschriebenen zwei Nitrosalicylaldehyde angewendet worden.

Werden die Natriumsalze der beiden Aldehyde unter den gleichen Verhältnissen mit Acetaldehyd condensirt, wie dies für den *m*-Nitrobenzaldehyd angegeben worden ist³⁾, so bleibt der grösste Theil der-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1955.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 223, 137.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 483.

selben unverändert. Man muss das Doppelte oder noch besser das Dreifache der berechneten Menge an käuflichem Acetaldehyde anwenden und das Wasserquantum reduciren, um einen Theil der Nitrosalicylaldehyde in die entsprechenden Cumaraldehyde überzuführen; allordings wird dadurch andererseits das Auftreten von schmierigen Producten in nicht unbeträchtlicher Menge herbeigeführt.

Vorläufig sind wir bei folgendem Verfahren stehen gelieben.

Nitrocumaraldehyd vom Schmelzpunkt 200°.



100 g des luftrocknen Natriumsalzes des höher schmelzenden Nitrosalicylaldehyds werden in 2½ Liter warmen Wassers gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit 60 g käuflichem Acetaldehyd und 150 g 10procentiger Natronlauge versetzt. Die orange Lösung färbt sich beim Stehen zwar allmählich dunkler, weiter aber ist keine Veränderung zu bemerken. Nach Verlauf von 6 Stunden werden unter Umschütteln 105 g 20procentige Salzsäure zugesetzt und dadurch ein Theil der in Lösung befindlichen Aldehyde gefällt. Die Fällung, welche anfangs harzig ist, bald aber krystallinisch erstarrt, wird nach 12 Stunden abfiltrirt und zuerst mit reinem dann etwas salzsaurem Wasser gewaschen. Sie enthält die Hauptmenge des entstandenen Nitrocumaraldehyds neben harzigen Producten. Aus dem Filtrate hiervon fällt überschüssige Salzsäure hauptsächlich Nitrosalicylaldehyd, der wieder in Condensation gezogen werden kann.

Zur Reinigung des rohen Nitrocumaraldehyds wurde derselbe mit Aether gewaschen, in welchen die harzigen Massen übergehen und das rückständige Pulver mehrmals unter Anwendung von Thierkohle aus heisser verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, wobei eventuell vorhandener Nitrosalicylaldehyd in den Mutterlaugen verbleibt.

Der reine Nitrocumaraldehyd löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwieriger in Aether, sehr schwer in heissem Wasser mit gelber Farbe. Aus letzterem krystallisirt er beim Erkalten in büschelförmig vereinigten gelben Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab:

0.3020 g Substanz gaben 0.6200 g Kohlensäure und 0.1055 g Wasser.

0.3090 g Substanz gaben bei 714 mm Barometerstand und 22° 21.8 ccm Stickstoff.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4$	Gefunden
C	55.96	55.95 pCt.
H	3.63	3.88 ›
N	7.25	7.53 ›

Der Aldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Phenylhydrazinverbindung: Wird eine alkoholische Aldehydlösung mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, so entsteht eine krystallinische Fällung, die, aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in orange, concentrisch gruppirte Blättchen übergeht. Dieselben schmelzen bei 235°.

0.1435 g Substanz gaben bei 712 mm Barometerstand und 21° 20 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_3$	Gefunden
N	14.84	14.92 pCt.

Das Natriumsalz ist in Wasser leicht, in verdünnter Natronlauge schwer löslich; es krystallisirt in rothen Täfelchen. Bei längerem Stehen mit Natronlauge wird der Nitrocumaraldehyd verändert.

Nitrocumaraldehyd vom Schmelzpunkt 133°.

(CH:CH.CO₂H; OH; NO₂ = 1, 2, 3)

Der Aldehyd wurde in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie der eben beschriebene. 100 g des wasserfreien, lufttrocknen Natriumsalzes des niedriger schmelzenden Salicylaldehyds wurden in 2³/₄ L Wasser gelöst, die Lösung mit 70 g Acetaldehyd und 180 g 10procentiger Natronlauge versetzt und nach 6 Stunden der Nitrocumaraldehyd mit 125 g 20procentiger Salzsäure gefällt. Die Reaction ist vollständiger, andererseits bilden sich aber auch mehr harzige Producte.

Dieser Nitrocumaraldehyd krystallisirt aus heisser, verdünnter Essigsäure in goldgelben, glänzenden Nadeln, die constant bei 133° schmelzen. Er löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, weniger in Aether, in heissem Wasser aber beträchtlich mit intensiv oranger Farbe und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, feinen Nadeln. Die wässrige Lösung färbt die Haut ziegelroth. Der Aldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2420 g Substanz gaben 0.4970 g Kohlensäure und 0.0805 g Wasser.

0.3430 g Substanz gaben bei 732 mm Barometerstand und 20° 23.5 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_9H_7N_3O_3$	Gefunden
C	55.96	56.01 pCt.
H	3.63	3.69 »
N	7.25	7.57 »

Die Phenylhydrazinverbindung wurde dargestellt wie die vorher beschriebene. Sie krystallisiert aus Alkohol in rothen Blättern, die bei 157° schmelzen.

0.2185 g Substanz gaben bei 730 mm Barometerstand und 21° 30 cem Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_3$	Gefunden
N 14.84	15.07 pCt.

Das Natriumsalz löst sich in Wasser mit rother Farbe; Natronlauge fällt es daraus in rothen Nadelchen, die sich beim Erwärmen der Lösung zersetzen.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

410. W. v. Miller und F. Kinkel: Condensation von Isobutylaldehyd und Methylal mit Anilin.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Nach den bisherigen Erfahrungen reagiert bei der Chinaldinsynthese das intermediär auftretende Aldol (Acrolein) von der allgemeinen

(OH) H

Formel $R \cdot CH \cdot C(R)_1 \cdot COH$ in der Weise mit dem Anilin, dass das mit dem Sauerstoff verbundene Kohlenstoffatom in den Benzolkern, das in der β -Stellung befindliche Kohlenstoffatom dagegen in die Amidogruppe eingreift. Dies wurde erwiesen durch die Charakterisierung des Chinaldins als α -Methylchinolin und der aus Propionaldehyd, *n*-Butylaldehyd, Valeraldehyd u. s. w. entstehenden Basen als α - β -alkylierte Chinolinderivate¹⁾.

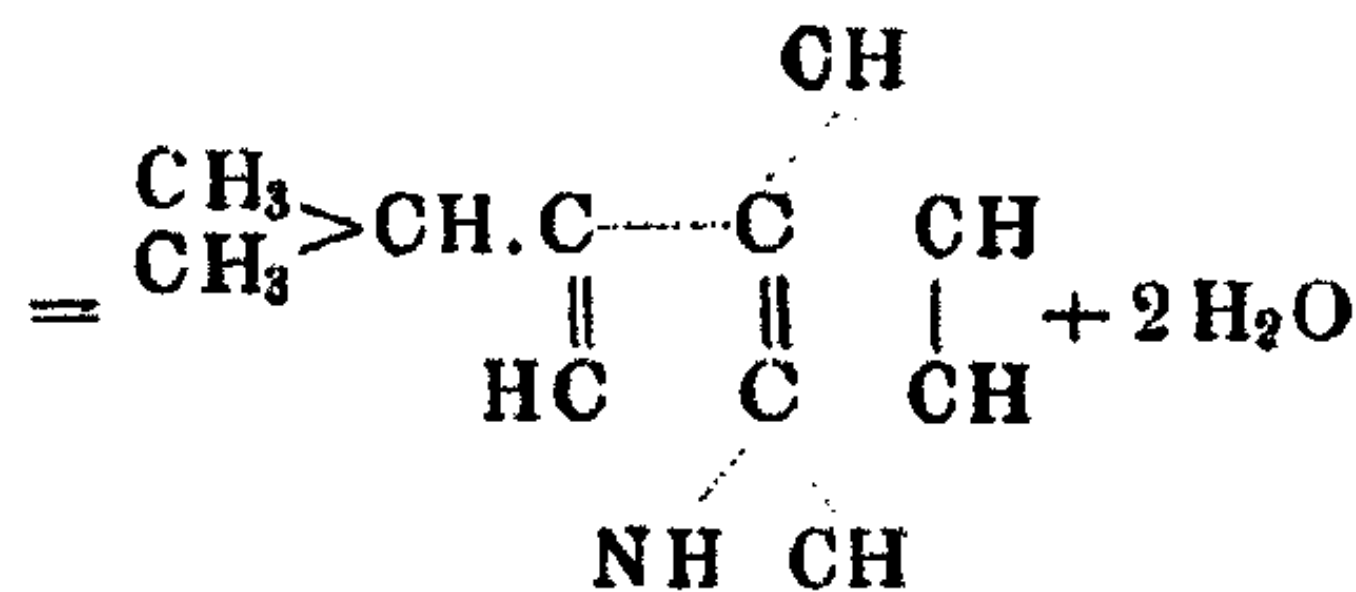
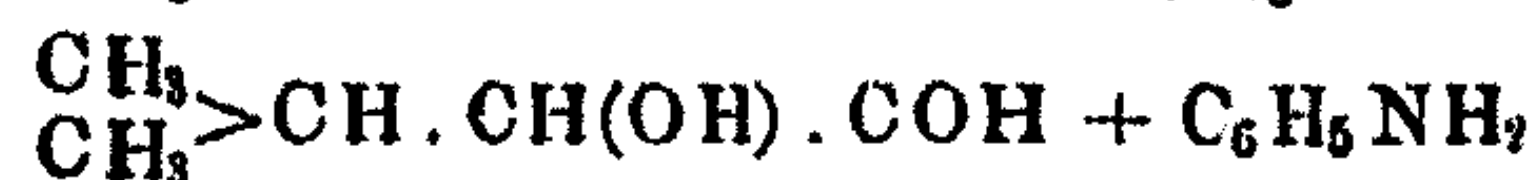
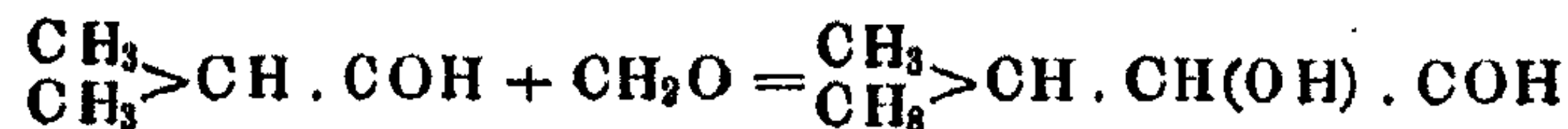
Wenn es nun gelang ein Aldol darzustellen, bei welchem das Hydroxylradical am α -Kohlenstoff sass, so sollte bei der Einwirkung auf Anilin in consequenter Weise ein Indolderivat entstehen.

¹⁾ Doebner u. v. Miller, diese Berichte XV, 3075 u. XVII, 1712.

Beyer glaubt (diese Berichte XX, 1769) auf Grund seiner Arbeiten eine Deutung der Chinaldinsynthese geben zu können. Mir scheint hier nur eins unzweideutig, dass nämlich der Aldehydsauerstoff in den Benzolkern eintritt und das wurde experimentell bewiesen durch die α -Stellung des Methyls im Chinaldin. Ob aber der Aldehyd als Aldol oder Acrolein eintritt, ob zuerst im Benzolkern oder Ammoniakrest, ob schliesslich eine acridinartige Kohlenstoffstickstoffbindung eintritt oder nicht, das sind alles Fragen, deren Discussion besser bis auf weitere experimentelle Thatsachen verspart bleibt.

W. v. Miller.

Ein solcher hydroxylierter Aldehyd konnte sich durch die Einwirkung von Formaldehyd auf Isobutylaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure bilden und mit Anilin zusammengebracht, ein Isopropylindol liefern nach folgendem Schema:



Der Versuch ergab nun, dass bei Wasserbadtemperatur aus den obigen Reagentien keine Indolbase sich bildet, sondern ein basisches, amorphes Zwischenproduct, welches erst bei höherer Temperatur unter Zuhilfenahme von Chlorzink in Basen der Indol- und Chinolinreihe übergeführt werden konnte.

Eine Mischung von 100 g Isobutylaldehyd und 100 g Methylal wurde unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt und das entstandene Condensationsproduct zu einem Krystallbrei von salzsaurem Anilin aus 120 g Anilin und 240 g concentrirter Salzsäure) zugegeben. Beim Umschwenken trat unter beträchtlicher Erhitzung Reaction ein, die von dem Auftreten einer blauen, dann grünen, später wieder verschwindenden Färbung begleitet war; sobald die Reaction nachliess, wurde sie durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und beendet. Die Lösung, auf der eine Oelschicht schwamm, blieb beim Verdünnen mit Wasser klar. Um die indifferenten und schwach basischen Producte zu isoliren, wurde sie wiederholt mit Aether durchgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Abdestilliren ein öliges Product, welches keinen Indolgeruch besass, auch keine Indolreaction gab und sich bei der Destillation theilweise zersetzte. Dasselbe haben wir bis jetzt nicht näher untersucht. Aus der salzsauren Lösung fiel beim Uebersättigen mit Natronlauge neben Anilin eine amorphe Base aus. Das Anilin wurde mit Wasserdampf abgetrieben und dadurch etwa der vierte Theil desselben wieder zurückgewonnen.

Die zurückbleibende amorphe Base aber haben wir nach dem Waschen und Trocknen, mit der vierfachen Menge Chlorzinks gemischt, in einer geräumigen Retorte auf dem Sandbade vorsichtig erhitzt. Es entstand unter bedeutendem Steigen und Schäumen eine hellbraune Schmelze, während in die Vorlage Wasser und ein nach Indol riechendes Oel überdestillirten. Das Erhitzen wurde unter Steigerung der Temperatur fortgesetzt, bis die dunkelbraun gewordene

Masse ruhig floss und Anilin überzugehen begann. Nach ungefähr 2 Stunden (die Schmelze zeigte über 360°) haben wir den Process unterbrochen. Nach dem Erkalten löste sich das Reactionsproduct nahezu vollständig in heissem schwefelsaurem Wasser. Die kalte Lösung wurde mit Aether durchgeschüttelt, ebenso die wässerigen Destillate nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure. Die nach dem Abdestilliren des Aethers in kleiner Menge hinterbleibenden öligen Producte rochen intensiv nach Indol.

Wir versuchten aus dem Rohproducte in benzolischer Lösung ein krystallinisches Pikrat zu erhalten, jedoch ohne Erfolg und so wurden die wieder frei gemachten Basen mit Dampf übergetrieben. Das übergegangene Oel zeigte sehr schön die bekannte Fichtenspanreaction und war stickstoffhaltig.

Eine Indolbase war zweifellos in geringer Menge vorhanden aber augenscheinlich mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt, so dass wir uns deren Analyse auf die Wiederholung des Versuches in grösserem Maassstabe versparen müssen.

Während nun die Reaction zum allergeringsten Theile nach der von uns gewünschten Richtung verlaufen war, hatten sich andere Basen in grösserer Menge gebildet, die nicht weniger unser Interesse in Anspruch nahmen.

Als die schwefelsaure Lösung der Chlorzinkschmelze mit so viel concentrirter Natronlauge versetzt wurde, dass alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen war, schied sich eine beträchtliche Menge nach Chinolin riechender Basen ab, die wir mit Aether aufnahmen. Da uns vorläufig nur die tertiären Chinolinbasen interessirten, so wurde der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, um Anilin und eventuell vorhandene secundäre Basen zu entfernen. Die aus der abfiltrirten Lösung mit Natronlauge ausgefällten und mit Aether aufgenommenen Basen wurden der fractionirten Destillation unterworfen. Der Haupttheil (gegen 14 g) destillirte von $265-285^{\circ}$, der Rest (gegen 8 g) zu gleichen Theilen von $285-300$ und von $300-360^{\circ}$, im Kolben blieb ein kohliges Rückstand. Zur Reinigung haben wir die Basen aller drei Fractionen in die Pikrate verwandelt. Wie sich ergab wird dadurch zugleich eine Trennung der niedriger siedenden Basen von den höher siedenden erreicht, indem die Pikrate der letzteren in Alkohol leicht löslich sind, während bei den ersteren das Umgekehrte der Fall ist.

Die aus den schwer löslichen Pikraten, die in grösster Menge vorhanden sind, wieder gewonnene Basen gingen grösstentheils von $265-285^{\circ}$ (10 g), ein kleiner Rest von $285-290$ und nur einige Tropfen bis 300° über. Die in den alkoholischen Mutterlaugen befindlichen, leicht löslichen Pikrate wurden nach der Entfernung des Alko-

lu
ge
ut
de
w
ni
(
m

m
K
ve
di
di
ar
D
O
th

n
b
n
b
g
st

d

k
2
g

hols mit Natronlauge zersetzt und die Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Das übergegangene Oel zeigte sich mit einem in Säuren unlöslichen Antheil, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffen gemengt, der durch Ausschütteln der sauren Lösung desselben mit Aether entfernt wurde. Von den wieder freigemachten Basen gingen bei der fractionirten Destillation ein kleiner Theil von 270—290°, der Haupttheil (3 g) von 290—310° und der Rest von 310—330° über. Die Gesamtmenge betrug 6 g.

Untersuchung der Fraction 265—285°.

In eine Kältemischung gesetzt, erstarrte dieselbe im Verlaufe mehrerer Stunden zu einem von Oel durchtränkten Krystallbrei. Die Krystalle wurden abgesaugt und das Oel in Fractionen von 265—275° von 275—280° und 280—285° destillirt. Von den einzelnen Fractionensetzen die erste in der Kältemischung wieder Krystalle ab, ebenso die zweite, die dritte aber bedeutend weniger. Es wurde wieder abgesaugt, wieder ausfrieren lassen und so fort, bis sich keine Krystalle mehr zeigten. Die feste Base wurde durch Pressen noch vollständig von anhängendem Oele befreit. Die Menge derselben betrug gegen 1.5 g, der Haupttheil der Fraction 265—285° blieb ölig.

Feste Base.

Die Base krystallisirt aus Ligroin beim Verdunsten desselben nach den Untersuchungen des Hrn. Prof. Haushofer in klinorhombischen Prismen, die bei 64—65° schmelzen. Der Siedepunkt liegt, nach dem von Silowoboff¹⁾ für kleine Flüssigkeitsmengen angegebenen Verfahren bestimmt, bei 267° (bei 713 mm uncorr.). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist die Base sehr leicht löslich.

0.2580 g Substanz gaben 0.7965 g Kohlensäure und 0.1725 g Wasser.

0.2275 g Substanz gaben bei 718 mm b und 17° 18.3 ccm Stickstoff.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₁ N	Gefunden
C	84.08	84.19 pCt.
H	7.01	7.43 >
N	8.91	8.84 >

Diese empirische Zusammensetzung wurde noch gestützt durch die Analyse des Platinats und Pikrats.

Platinat. Krystallisirt aus heisser, salzsaurer Lösung beim Frkalten in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln. Dieselben enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° weggehen und schmelzen ungenau bei 268°.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 795.

0.7540 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0355 g Wasser.

0.2930 g » » gaben 0.075 g Platin.

0.4625 g wasserfreie Substanz gaben 0.1230 g Platin.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$		
H ₂ O	4.74	4.71 pCt.
Pt	25.61	25.59 »

Berechnet		Gefunden
für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$		
Pt	26.88	26.60 pCt.

Pikrat. Krystallisiert aus heissem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in kleinen, tafelförmig angeordneten Krystallaggregaten. Es schmilzt bei 220°.

Berechnet		Gefunden
für $C_{11}H_{11}N, C_6H_3N_3O_7$		
N	14.51	14.56 pCt.

Nach diesem analytischen Befunde konnte die Basis, wenn man von den Toluchinaldinen absieht, nur ein (Py)-Aethyl- oder (Py)-Dimethyl-Chinolin sein.

Die Aethylchinoline sind sämtlich bekannt.

Das β -Aethylchinolin von A. Baeyer und O. Jackson¹⁾ ist flüssig; das Platinat enthält wahrscheinlich Wasser. α - und β -Aethylchinolin wurden dargestellt von L. Reher²⁾. Sie sind flüssig, siedeten bei 255—260° und bei 270—275°. Das Pikrat des γ -Aethylchinolins schmilzt bei 178—180°, das Platinat ist wasserfrei. Es ergibt sich demnach, dass unsere Basis mit keinem der Aethylchinoline identisch ist. Sie müsste also ein Dimethylchinolin sein.

Dimethylchinoline kennt man zwei: das γ -Methylchinaldin von C. Beyer³⁾. Es ist flüssig, siedet bei 264—265°, das Pikrat schmilzt bei 190° und das Platinat krystallisiert mit 2 Molekülen Wasser. Ferner das in einer der vorhergehenden Abhandlungen beschriebene β -Methylchinaldin von G. Rohde, welches sich zwar in dem Schmelz- und Siedepunkte nicht wesentlich, wohl aber nach den genauen Messungen des Hrn. Prof. Haushofer in der Krystallform unterscheidet. Es bleibt demnach für unsere Basis schlechterdings nur mehr die Formel eines β - γ -Dimethylchinolins über. Dagegen spricht nur die neben der krystallisierten Basis auftretende flüssige Basis, welche nach Analyse und Oxydation mit der ersteren isomer zu sein scheint; eine weitere Isomerie ist aber bei dem normalen Chinolin nur bei der Annahme

¹⁾ Diese Berichte XIII, 115.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2995.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 393.

möglich, dass der Pyridinkern in zwei Modificationen existirt, die sich in den Schemas ausdrücken:



Das erste Schema entspricht der alten Chinolinformel, das zweite der in neuerer Zeit von Riedel, Bernthsen, Hantzsch u. s. w. verfochtenen.

Die weitere Annahme, dass ein Isochinolinderivat vorliegt, scheint uns kaum denkbar, gleichwohl möchten wir auf die überraschende Aehnlichkeit aufmerksam machen, welche unsere Basis mit der kürzlich von S. Gabriel¹⁾ beschriebenen Isochinolinbasis, $C_{11}H_{11}N$ hat. Letztere schmilzt bei 63–65°, siedet unter 763 mm Bar. bei 274 bis 275° und giebt ein Platinat mit 2 Molekülen Wasser.

Ueber alle diese Verhältnisse wird die Oxydation der Basis Aufschluss geben.

Es schien nicht ausgeschlossen, dass die eben beschriebene Basis mit der bereits von M. Kahn²⁾ erwähnten identisch sei, welche derselbe aus einem bei der Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Anilin entstehenden amorphen Zwischenproducte durch Destillation mit Chlorzink gewonnen, aber nicht näher untersucht hat. Es wurde daher die letztere analysirt und durch das Pikrat und Platinat charakterisirt.

Die Base schmilzt bei 54° und siedet bei 294° (713 mm b) nach Silowoboff's Methode bestimmt.

Die Analyse ergab:

0.2645 g Substanz gaben 0.8160 g Kohlensäure und 0.2035 g Wasser.

0.2765 g Substanz gaben bei 717 mm b und 20° 18 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{17}N$	Gefunden
C	84.42	84.14 pCt.
H	8.54	8.55 „
N	7.04	7.05 „

Das Platinat krystallisirt aus heisser, salzsaurer Lösung in rothen, messbaren Prismen, die wasserfrei sind und bei 230° schmelzen.

0.3335 g Substanz gaben 0.0800 g Platin.

	Berechnet für $(C_{14}H_{17}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	24.09	23.98 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1205.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3372.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen Blättern, die bei 225° schmelzen.

0.1470 g Substanz gaben bei 715 mm Barom. und 20° 18 cem Stickstoff.

Ber. für $C_{14}H_{17}N$, $C_6H_3N_3O_7$		Gefunden	
N	13.08		13.24 pCt.

Die beiden Basen sind somit total verschieden.

Die flüssigen Basen, welche Kahn neben der krystallisirten erhielt, sind noch nicht näher untersucht worden. Sie dürften aber in den von uns erwähnten höheren Fractionen neben Kahn's fester Base enthalten sein, wenn wir auch die letztere bis jetzt nicht beobachtet haben.

Flüssige Basen der Fractionen 265—295°.

Bei der fractionirten Destillation des nach Möglichkeit von der festen Base befreiten Oeles ging etwas mehr als $\frac{1}{4}$ von 265—275°, ungefähr die Hälfte von 275—285° und der Rest von 285 bis gegen 295° über. Dieser letztere wurde mit der schon früher erhaltenen kleinen Fraction 285—290° vereinigt.

Um sich nun eine Ansicht über die empirische Formel der Basen dieser Fractionen bilden zu können, wurde jede einzelne noch einmal fractionirt und die daraus erhaltene mittlere Fraction analysirt.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{11}H_{11}N$	Fract. 268—73°	278—83°	288—95°
C	84.08	83.65	83.75	84.26 pCt.
H	7.01	7.06	7.45	7.88 »
N	8.91	9.28	8.76	8.49 »

Die angeführten Analysen beweisen unzweifelhaft, dass die Basen der Fractionen 265—295° grösstentheils die Formel $C_{11}H_{11}N$ besitzen und nur in den niedrigsten und höchsten Antheilen von homologen Basen etwas verunreinigt sind. Sie sind höchst wahrscheinlich eine gesättigte Lösung der festen Base in einer isomeren und höher siedenden flüssigen Basis.

Um diese Ansicht noch weiter zu stützen, wurde von dem Destillat 278—283° das Platinat dargestellt und fractionirt krystallisirt. Die vier gewonnenen Fractionen waren wasserhaltig und alle ergaben, bei 100° getrocknet, einen Plattingehalt, der mit der Formel $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ übereinstimmte (berechnet Platin 26.88 pCt.; gefunden Platin 26.82; 26.73; 26.94 und 26.78 pCt.).

Oxydation der Fraction 275—285°.

Mit dem noch zur Verfügung stehenden Material (5 g) wurde ein Oxydationsversuch mit Chromsäure vorgenommen, um vielleicht einen Aufschluss über die Natur der entstehenden Chinolincarbonsäuren zu

gew
mal
zeic
Rie
der
nac
dar
tägi
wur
star
und
Abc
klei

und
tret

ken
Sie
bone
bei
ting
Säu
ihr
Base

bitz
mitt
Woh
dopp
säure

Pikr
über

gewinnen. Der Versuch kann wegen der geringen Menge Ausgangsmaterials und der schlechten Ausbeuten nur als ein vorläufiger bezeichnet werden. Wir haben denselben ganz so durchgeführt, wie dies Riedel¹⁾ für die Oxydation des β -Aethylchinolins angiebt. Die Hälfte der Base blieb hierbei unverändert; das gewonnene Barytsalz ergab nach der quantitativen Zersetzung mit Schwefelsäure und dem Eindampfen der Säurelösung einen dünnen Syrup, aus dem bei mehrtägigem Stehen eine Säure in Kryställchen sich abschied. Dieselbe wurde abgesaugt und mit wenig Wasser gedeckt. Als die Substanz stark aschenhaltig sich erwies, wurde sie in Silbersalz verwandelt und dasselbe mit Schwefelwasserstoff wieder zersetzt. Nach dem Abdampfen des Filtrats vom Schwefelsilber hinterblieb die Säure in kleinen Kryställchen. Die Ausbeute war gering.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt glatt bei 190° unter Kohlensäureentwicklung und Auftreten des charakteristischen Chinolingeruchs.

0.1975 g Substanz gaben 0.5070 g Kohlensäure und 0.1000 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden
C	70.59	70.01 pCt.
H	4.81	5.62 „

Diese Zahlen deuten an, dass eine Methylchinolincarbonsäure vorliegt.

Methylchinolincarbonsäuren mit den Substituenten im Pyridinkerne kennen wir bis jetzt drei: die β -Methylchinaldinsäure von F. Kugler²⁾. Sie schmilzt bei 143° unter Zersetzung; die α -Methyl- β -Chinolincarbonsäure von P. Friedländer und C. Goehring³⁾; diese schmilzt bei 234° unter Zersetzung und die Aniluvitoninsäure von C. Böttinger⁴⁾; letztere schmilzt bei 142°. Hiernach wäre die vorliegende Säure mit keiner der schon bekannten identisch. Welche Constitution ihr aber zukommt, kann nur durch die bei der Destillation entstehende Base entschieden werden.

Aus dem von der festen Säure abgesaugten Syrup, der beim Erhitzen im Proberöhrchen starken Chinolingeruch verbreitete, konnte mittelst des Silbersalzes keine krystallinische Säure gewonnen werden. Wohl aber gelang es, ein schön krystallisirendes, wasserhaltiges Platindoppelsalz zu isoliren, dessen Analyse für eine Methylchinolincarbonsäure annähernde Werthe ergab.

Es crübrigt endlich noch die Basen aus den leicht löslichen Pikraten zu erwähnen. Bei denselben muss der hohe Siedepunkt gegenüber dem verhältnissmässig niedrigen Molekulargewichte etwas be-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1613.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1714.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1833.

⁴⁾ Siehe A. Küsel, diese Berichte XIX, 2249.

fremden. Wir haben bis jetzt nur die Fraction 290—310° (3 g) etwas untersucht. In eine Kältemischung gesetzt wurde sie ganz dickflüssig, aber nicht fest. Eine orientirende Analyse ergab auf die Formel $C_{13}H_{13}N$ stimmende Zahlen. Die schwefelsauren und salzsauren Lösungen fluoresciren beim Verdünnen mit Wasser schön blau. Das Pikrat und Platinat fallen sehr leicht harzig aus; beim langsamen Verdunsten der Lösungen erhält man jedoch krystallinische Salze, die noch zu analysiren sind.

Wir wollten diese Versuche, obwohl sie unvollständig sind, dennoch mittheilen, weil die Beschaffung neuen Materials noch geraume Zeit in Anspruch nehmen wird. Wir versagen es uns daher auch, über die Bildung der Basen aus ihren Componenten irgend welche Ansicht auszusprechen, obwohl dieselbe nahe liegend wäre, wenn die Basen, was wir aber noch nicht wissen, dem gewöhnlichen Chinolin angehören. Zum Schlusse möchten wir noch erwähnen, dass auf Grund der vorliegenden Resultate eine genaue vergleichende Untersuchung des Chinaldins von Doebner und v. Miller mit dem von G. Schultz¹⁾ der mittelst Chlorzinkschmelze gewonnenen nothwendig geworden und auch bereits in Angriff genommen worden ist.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

411. L. Duparc: Ueber Reduction der Orthonitrophenylglycolsäure.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Die Mittheilung von Ossian Aschan in diesen Berichten (S. 1523) veranlasst mich die Resultate einer angefangenen Arbeit hier anzuführen, über die ich schon kurz in den Archives des Sciences physiques et naturelles (1887, 340) berichtet habe.

P. Fritzsche²⁾ hat bekanntlich die aus Orthonitrophenol und Monochloressigsäure entstehende Verbindung



reducirt und hierbei ein Condensationsproduct $C_8H_7NO_2$ erhalten,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2600.

²⁾ Ich habe die *o*-Nitrophenylglycolsäure nach Fritzsche's Angaben dargestellt; es aber zweckmässig gefunden, noch etwas mehr Monochloressigsäure anzuwenden (2¹/₂—3 Mol. Chloressigsäure auf 1 Mol. Nitrophenol). Es wurden so 70—75 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

welc
als
von
bind
eine

welc
o-Ar
der
einen
In U
Redu
Um
könn
wirke
Röhr
troso
zwise

Einw
durch
säure.

I
stoff
aus 5
Destil
etwas
einer

I
rectif

I

erhalte

g) welches er als Orthoamidooxyphenyllessigsäureanhydrid bezeichnet und
 nz als dem Oxindol analog zusammengesetzt auffasst. Auf Veranlassung
 ie von Hrn. Prof. Graebe habe ich nun die Untersuchung dieser Ver-
 z- bindung aufgenommen und zwar wesentlich um zu entscheiden, ob sie
 u. eine der beiden folgenden Formeln entspricht:



l, Erstere Formel nimmt nun Aschan für die Verbindung an,
 z- welche er aus dem Condensationsproduct von Chloracetylchlorid und
 r- o-Amidophenol durch Behandeln mit Kalihydrat erhalten hat. Nach
 d der von Aschan gemachten Schmelzpunktsangabe (169°) hätte er aber
 s einen mit der Fritzsche'schen Verbindung isomeren Körper erhalten.
 n In Uebereinstimmung mit Fritzsche habe ich den Schmelzpunkt des
 s Reductionsproducts aus o-Nitrophenylglycolsäure bei 144° gefunden.
 z Um zwischen den beiden oben gegebenen Formeln entscheiden zu
 n können, habe ich Essigsäureanhydrid auf das Reductionsproduct ein-
 z wirken lassen, aber selbst beim Erwärmen auf 180° im zugeschmolzener
 Röhre trat keine Reaction ein. Ebenso wenig konnte ich eine Ni-
 troso- oder ein Methylderivat erhalten. Es lässt sich daher noch nicht
 zwischen obigen beiden Formeln entscheiden.

Versuche, in der Anhydro-Orthonitrophenylglycolsäure²⁾ durch
 Einwirkung von Ammoniak in ähnlicher Weise das eine Sauerstoffatom
 durch Imid zu ersetzen wie in der Chelidonsäure oder der Cumalin-
 säure, haben kein Resultat gegeben.

Dagegen lässt sich beim Erhitzen mit Zinkstaub ein Atom Sauer-
 stoff eliminiren. Leider ist die Ausbeute ausserordentlich gering;
 aus 50 g der Anhydroverbindung wurden nur etwa 1 g eines öligen
 Destillats erhalten, das wesentlich aus basischen Verbindungen und
 etwas Benzol besteht. Der Analyse nach entspricht das Hauptproduct
 einer Base, C_8H_9NO , der noch etwas Anilin beigemischt ist.

Das einmal destillierte Oel lieferte die Analyse I, das nochmals
 rectificirte die Werthe II.

Der Siedepunkt lag gegen 200° (uncorr.)

	I.	II.
C	73.88	72.12 pCt.
H	6.12	6.76 »
N	11.72	— »

¹⁾ Dieser Name ist schon in Beilstein's Lehrbuch für die von Fritzsche
 erhaltene Verbindung $C_8H_7NO_4$ angewandt.

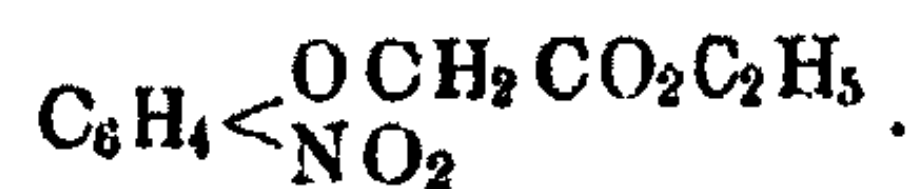
Der Formel C_8H_9NO entspricht:

C	71.1	pCt.
H	6.66	»
N	10.37	»

Versuche, dieses Product auf andere Weise in reichlicherer Menge zu erhalten, waren bisher resultatlos.

Reduction des *o*-nitrophenylglycolsäuren Aethyls.

Um weitere Gesichtspunkte zu finden, welche die Entscheidung der oben aufgestellten Frage herbeiführen können, habe ich die Reduction des Aethyläthers der Nitrophenylglycolsäure versucht. Derselbe lässt sich leicht durch Behandeln der in Alkohol gelösten Säure mit Salzsäuregas bei Wasserbadtemperatur erhalten. Er ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser und krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 49° schmelzen¹⁾. Die Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet	
C	53.33	53.19	53.06 pCt.
H	4.88	4.98	4.84 »
N	6.22	6.47	— »

Der Aether wurde mit überschüssigem Zinn und Salzsäure mässig erwärmt bis die Reaction anfing. Die Reduction schreitet denn voran, ohne dass weiteres Erhitzen nöthig ist und der Aether geht nach und nach in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser kein Zinn enthält. Durch Auflösen in Alkohol und Füllen mit Wasser wurde er gereinigt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet er lange farblose Nadeln, die bei 195° schmelzen. Er lässt sich unzersetzt sublimiren und bildet so dem Phtalsäureanhydrid ähnliche Nadeln. Er löst sich in Säuren und Alkalien ohne Salze zu bilden. Der Analyse nach hat diese Verbindung die Zusammensetzung $C_8H_9ClO_2N$.

	Berechnet		Gefunden	
C	52.45	52.66	52.90	pCt.
H	3.27	3.30	3.39	»
Cl	19.12	19.00	—	»
N	7.65	7.44	—	»

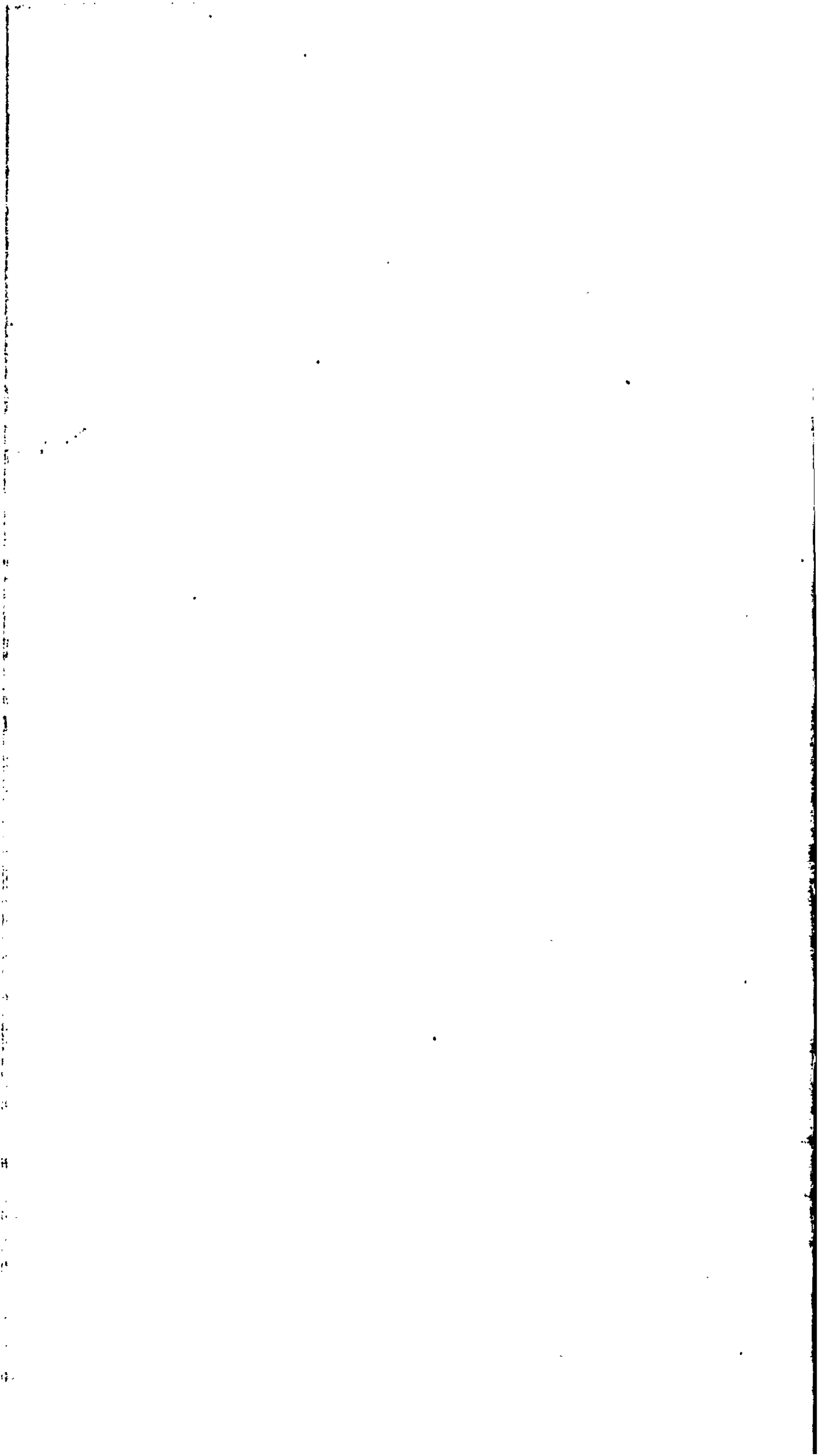
¹⁾ Der Methyläther der *o*-Nitrophenylglycolsäure schmilzt bei 58° .

1945

Sie entspricht also der von Fritzsche erhaltenen Anhydroverbindung, in der ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Bei der Reduction und Condensation des Aethers ist also das Aethyl eliminirt worden, zugleich ist an Stelle eines Wasserstoffs Chlor eingetreten. Ich beabsichtige diese Verbindung weiter zu untersuchen.

Genf. Universitätslaboratorium.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Juni 1887, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.





Sitzung vom 27. Juni 1887.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Weber, Julius,
Bratschkoff, Georgi, } Zürich;
Paganini, Robert, }
Fehrlin, Carl, }
Bentz, Ernst, Manchester;
Böttinger, Director Henry F., Elberfeld;
Hölbling, Victor, } Wien;
Zsigmondy, Richard, }
Bechhold, Jacob, Berlin;
Prinz, Dr. H., Bockenheim bei Frankfurt a./M.;
Radau, Carl,
Röhrig, Armin, } Berlin.
Hausmann, Julius, }
Cummerer, Joh. Bapt. }
Knebel, W., }
Kofahl, Henry, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wheeler, E. J., Schiefer Weg 11, } Göttingen (durch V. Meyer
Maisch, H. C. C., Papendiek 6, } und R. Leuckart);
Seliwanoff, Th., Hainholzweg 5, } Göttingen (durch
Bergreen, Henry, Untere Masch 17, } V. Meyer and L.
Bischoff, Ernst, Untere Masch 11, } Gattermann);
Hall, T. S. B., M. D., C. M., New Westminster, Province of
British Columbia, Canada (durch F. Tiemann und J.
Biedermann);
Henschke, Dr. A., } Marburg (durch
Assist. am pharm. chem. Institut, } E. Schmidt und C.
Schreiber, H., Apotheker, } Denner);

Brentani, Joseph, Lugano (durch C. Graebé und S. Levy);

Spilker, Adolf, Linienstr. 94/95, Berlin (durch F. Tiemann und J. Biedermann);

Wolfenstein, R., Victoriastrasse 15, Berlin W. (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).

Der Vorsitzende:
C. Scheibler.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

412. Flawian Flawitzky: Ueber die Beziehung zwischen Siedetemperaturen der einatomigen Alkohole zu ihrer chemischen Constitution.

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

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

Von allen physikalischen Eigenschaften ist es die Siedetemperatur, die am meisten beeinflusst zu sein scheint durch die chemische Constitution, d. h. durch die Bindungsart der Elemente im chemischen Molekül. Dieser Einfluss wird natürlich dadurch bedingt, dass der Zustand der Atome in verschiedenen Verbindungen sehr verschieden sein kann. Deswegen können auch gleiche Unterschiede in der Zusammensetzung ganz verschiedene Bedeutung haben. — Streng genommen müsste dieser Satz für alle physikalischen Eigenschaften Geltung haben, d. h. in dem Einfluss der chemischen Constitution müssen alle physicochemischen Beziehungen ihren Ausdruck finden. Andererseits werden manchmal die physikalischen Eigenschaften so wenig beeinflusst von dem verschiedenen Zustande der Atome, dass man veranlasst werden kann, den Einfluss der Atome eines bestimmten Elementes als constant anzunehmen und diese constante Grösse als »atomig« zu bezeichnen. Die Unmöglichkeit, solche Atomgrössen für die Siedetemperaturen zu finden, ist längst constatirt, und man ist daher gezwungen, den Einfluss der Constitution auf die Siedetemperaturen zu prüfen.

Nach der Constitutionstheorie wird die Isomerie durch verschiedene Bindung der Atome und der Atomgruppen oder Radicale erklärt. Diese Bindung hängt ihrerseits von dem Bildungsmodus der verschiedenen Isomeren ab. In Folge der Mannigfaltigkeit des Bildungsmodus

eines und desselben Körpers hilft sich die Constitutionstheorie mit der Annahme einer Bildung aus den bekannten Typen durch Substitution. So z. B. wird die Constitution der einatomigen Alkohole durch Substitution des Wasserstoffs des Methylalkohols durch verschiedene Alkoholradicale erklärt. In Folge dessen ist es möglich, den Siedepunkt eines Alkohols mit den Siedepunkten derjenigen Verbindungen zu vergleichen, in welchen diese Radicale¹⁾ enthalten sind. Theoretisch ist es zwar gleichgiltig, von welchen Verbindungen der betreffenden Radicale man bei dem Vergleiche ausgeht, es ist aber bequemer, den Siedepunkt des betreffenden Isomeralkohols mit denselben Werthen niedrigerer Alkohole, die die substituierenden Radicale enthalten, zu vergleichen. So habe ich¹⁾ im Jahre 1871 gezeigt, dass die primären Alkohole CRH_2OH um 20° höher, die secundären CR_2HOH um 41° niedriger sieden, während die tertiären $CRR'R''OH$ um 101.5° niedriger sieden, im Vergleich mit denjenigen Alkoholen, welche die substituierenden Radicale enthalten. Diese Beziehungen wurden festgestellt auf Grund von nicht vollkommen genauen Bestimmungen der Siedepunkte der damals bekannten isomeren Alkohole. Gegenwärtig verfügen wir besonders durch die Untersuchungen von Prof. Saitzeff und seiner Schüler über zahlreiche Daten, welche es ermöglichen, die von mir erschlossene Abhängigkeit der Siedetemperaturen der einatomigen Alkohole von ihrer Constitution zu controliren und genauere Constanten aufzustellen, die nicht nur theoretische, sondern auch praktische Bedeutung haben für Controle und Vorhersagung bei Experimentalbestimmungen der Siedetemperaturen.

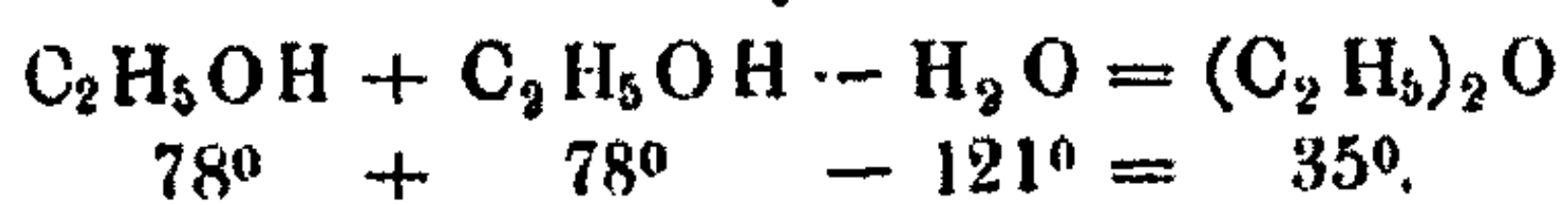
Bei der Bestimmung dieser Constanten werde ich auch die Abhängigkeit von dem Siedepunkte des Typus der einatomigen Alkohole d. h. des Methylalkohols berücksichtigen. Obgleich die Abhängigkeit aller von uns geprüften Alkohole durch denselben beständigen Werth ausgedrückt wird, weswegen ich letzteren bis jetzt auch nicht berücksichtigt habe, so will ich doch auf diesen im Folgenden Rücksicht nehmen, weil es dadurch möglich wird, die Alkoholbildung mit der Aetherbildung in Analogie zu stellen.

Jede Substitution kann man als Resultat einer Paarung (Copulation) der gegebenen Verbindung mit den anderen ansehen, die die substituierenden Radicale enthält. Deswegen kann man die 4 Fälle von Wasserstoffsubstitution im Methylalkohol durch folgende Paarungsgleichungen ausdrücken:

- I. $CH_3OH + ROH = CH_3OR + H_2O$
- II. $CH_3OH + ROH = CRH_2OH + H_2O$
- III. $CH_3OH + ROH + R'OH = CRR'HOH + 2H_2O$
- IV. $CH_3OH + ROH + R'OH + R''OH = CRR'R''OH + 3H_2O$.

¹⁾ Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 1871, III, 115.

Diese Gleichungen drücken aus I. die Bildung von Methyläther, II. der primären, III. der secundären und IV. der tertiären Alkohole. Auf Grund dieser Gleichungen müssen die Differenzen zwischen den Summen der Siedetemperaturen der gegebenen gepaarten Verbindung und der Siedetemperaturen der diese Verbindung hervorbringenden Alkohole den Einfluss der Ausscheidung der Wasserelemente ausdrücken. Die Bedeutung dieses Einflusses für die Siedetemperaturen der Aether wurde bereits 1853 von Prof. Heketow¹⁾ festgestellt. Er wies auch die bestimmten Beziehungen zwischen den Siedetemperaturen der sich paarenden Verbindungen und der daraus sich bildenden Methyl- und Aethylgruppen enthaltenden Aether nach, und bestimmte gemäss dem Austritt der Wassermolekel die Differenz der Siedetemperaturen auf 121°. Zum Beispiel:



Später zeigte Hr. Berthelot²⁾ im Jahre 1856 dieselbe Abhängigkeit.

Eine ähnliche Vergleichung der Siedetemperaturen der isomeren Alkohole stösst jedoch auf Hindernisse namentlich in Bezug auf Methylalkohol. Er weicht, wie bekannt, sehr stark vom Gesetze der Homologie ab, da sein Siedepunkt 67.1°³⁾ nur um 11.2° niedriger ist als der des Aethylalkohols, während letzterer um 19.1° niedriger siedet als der Propylalkohol. Diese Abweichung des Methylalkohols von seinen Homologen hat keine Analogie zwischen anderen Derivaten, z. B. Haloid- und anderen Aethern. Daher kann die Abweichung des Methylalkohols nicht von dem Einflusse der Methylgruppe abhängen, sondern muss von einem besonderen Zustande abhängen, vielleicht in Form eines polymeren Moleküls nur des Hydroxylderivats des Methyls. Und da man beim Feststellen der Abhängigkeit des Siedepunktes von der Constitution im Wesentlichen den Einfluss der substituierenden Gruppen auffindet, so muss dieser Einfluss ganz unabhängig sein von einem zufälligen Einfluss, der sich nur in einem einzelnen Factum geltend macht. Auf Grund dieser Erwägung nehme ich bei der Feststellung der Regelmässigkeit der Siedetemperaturen den hypothetischen Siedepunkt des Methylalkohols = 60° an. Diese Zahl stimmt so ziemlich mit dem Gesetze der Homologie der einatomigen Alkohole, sowie mit dem Gesetze der Paarung der Aether, weil mit diesem Werthe, wie dies Prof. Heketow erwiesen hat, die Methyläther dieselbe Differenz geben wie die Aethyläther.

¹⁾ Ueber einige neue Fälle der chemischen Paarung und allgemeine Bemerkungen über diese Erscheinungen. St. Petersburg 1853, S. 43.

²⁾ Ann. de chim. et de phys. 1856, 3. ser., t. 48, p. 322.

³⁾ Ann. Chem. Pharm., Bd. 145, 41.

In folgender Tabelle sind Daten für primäre Alkohole angeführt, deren Paarungsgleichung



ist. Die angeführten Zahlen haben folgende Bedeutung: in Columne I die Summe der Siedetemperaturen des Methylalkohols 60° und desjenigen Alkohols ROH, dessen Radical das Wasserstoffatom im Typus substituiert; in Columne II die Siedetemperatur des Alkohols, dessen Name und Constitution angeführt ist CRH_2OH ; in Columne III ist die Bedeutung der dem Wassermolekül entsprechenden Differenz I und II ausgedrückt. Nach der Mittelzahl dieser Differenzen kann man die Siedetemperatur eines Alkohols berechnen, wenn seine Constitution bekannt ist, indem man diese Mittelzahl entsprechend der Gleichung



von den Werthen der Columne I abzieht. Diese berechneten Siedetemperaturen sind in Columne IV angeführt und in V die Differenzen zwischen diesen und den beobachteten in II angeführten Zahlen.

Primäre Alkohole.						
Name	Formel	I	II	III	IV	V
A. mit normalen Radicalen.						
Methylcarbinol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	120	78.3°	41.7	79.4°	+ 1.1°
Ethylcarbinol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	138.3	97.4°	40.9	97.7°	+ 0.3°
Propylcarbinol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$	157.4	116.9°	40.5	116.8°	- 0.1°
Butylcarbinol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH}$	176.9	137°	39.9	136.3°	- 0.7°
Amylcarbinol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{OH}$	197	157.2°	39.8	156.4°	- 0.8°
Hexylcarbinol	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{OH}$	217.2	175.5°	41.7	176.6°	+ 1.1°
Heptylcarbinol	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$	235.5	195.5°	40.0	194.9°	- 0.6°
			Mittel	40.6		
B. mit Isoradicalen						
Isobutylcarbinol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	168.4	132°	36.4		
C. mit secundären Radicalen.						
Isopropylcarbinol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	142.8	108.4°	34.4	109.7°	+ 1.3°
Secundärbutylcarbinol	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCH}_2\text{OH}$	159.8	128°	31.8	126.7°	- 1.3°
			Mittel	33.1		

Aus dieser Tabelle ist es ersichtlich, dass die dem Austritt der Elemente der Wassermoleküle entsprechenden Werthe der Alkohole mit normalen Radicalen sich nahe stehen und gleichzeitig von denselben

Werthen der Alkohole mit isoprimären und secundären Radicalen sich unterscheiden.

Es erweist sich somit, dass bei derselben Paarungsgleichung der Einfluss des Austritts der Wasserelemente von der Constitution der Radicale der sich vereinigenden Alkohole abhängt, was, wie wir unten sehen werden, auch durch secundäre und tertiäre Alkohole bestätigt wird. Aus diesen werden wir ersehen, dass die Saturation der Radicale keinen Einfluss ausübt, da die Alkohole mit einem Allylradical keine sichtbare Abweichung von den gesättigten primäre Radicale enthaltenden Alkoholen aufweisen.

Secundäre Alkohole.						
Name	Formel	I	II	III	IV	V
A. mit primären Radicalen						
Dimethylcarbinol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	180.0	82.8°	97.2	80.0°	-2.8°
Methyläthylcarbinol	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHOH}$	198.3	99.8°	98.5	98.3°	-1.5°
Methylpropylcarbinol	$(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CHOH}$	217.4	118.5°	98.9	117.4°	-1.1°
Methylbutylcarbinol	$(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CHOH}$	236.9	138°	98.9	136.9°	-1.1°
Methylamylcarbinol	$(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CHOH}$	257.0	156°	101.0	157.0°	+1.0°
Methylhexylcarbinol	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CHOH}$	277.2	177.5°	99.7	177.2°	-0.3°
Diäthylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	216.6	116.5°	100.1	116.6°	+0.1°
Aethylpropylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CHOH}$	235.7	135°	100.7	135.7°	+0.7°
Aethylhexylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CHOH}$	295.5	195°	100.5	195.2°	+0.2°
Dipropylcarbinol	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CHOH}$	254.8	154.5°	100.3	154.8°	+0.3°
Propylhexylcarbinol	$(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CHOH}$	314.6	212.5°	102.1	214.6°	+2.1°
Diallylcarbinol	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	253.0	151°	102	153.0°	+2.0°
			Mittel	100.0		
B. mit secundären Radicalen:						
Methylisopropylcarbinol	$(\text{CH}_3)[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]\text{CHOH}$	202.8	112.5°	90.3		
Diisopropylcarbinol	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CHOH}$	225.6	131.5°	94.1		
C. mit tertiärem Radical:						
Methylpseudobutylcarbinol (Pinacolinalkohol)	$(\text{CH}_3)[(\text{CH}_3)_3\text{C}]\text{CHOH}$	202.5	120.5°	82.0		

Da die Paarungsgleichung der secundären Alkohole



ist, so entsprechen die Differenzen in Columnne III dem Einflusse des Austritts der Elemente $2\text{H}_2\text{O}$. Diese Differenzen stehen sich sehr

nahe in den Alkoholen mit primären Radicalen. In Bezug auf die Bedeutung der Isoradicale kann man keine bestimmte Folgerung machen, da das gegenwärtig bekannte Methylisoamylcarbinol (Siedepunkt 149°) und das Aethylisobutylcarbinol (Siedepunkt 147.5°) augenscheinlich in Bezug auf Constitution keine gleichartigen Substanzen darstellen. Die Mitteldifferenz für Alkohole mit primären Radicalen —100, ist beträchtlich grösser, als für Alkohole mit secundären und tertiären Radicalen, und diese Differenz nimmt successive ab, bis zu den Alkoholen mit tertiären Radicalen.

Der Vergleich der einem Wassermolekül entsprechenden Werthe $-100 : 2 = 50$ mit dem entsprechenden Werthe für primäre Alkohole -40.6 zeigt, dass bei secundären Alkoholen dieser Einfluss bedeutend grösser ist. Durch solche Vergleiche erhält man bei secundären Radicalen für secundäre Alkohole, indem man 50 von der Differenz für Methylisopropylcarbinol abzieht

$$90.3 - 50 = 40.3,$$

während die entsprechende Differenz für die primären Alkohole $= 33.1$ ist. Es ist bemerkenswerth, dass die auf solche Weise erhaltenen Differenzen für secundäre Alkohole den der primären ungefähr proportional sind:

$$50 : 40.6 = 40.3 : 33.1.$$

Für das Wassermolekül bei secundären Alkoholen mit tertiären Radicalen berechnen wir aus der Differenz bei dem Pinacolinalkohol:

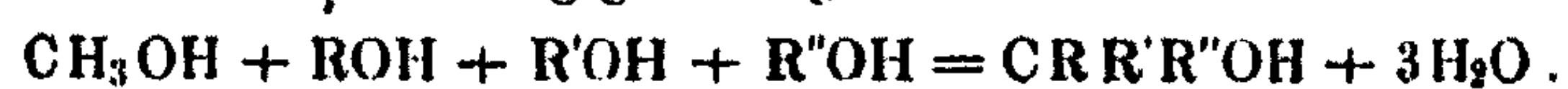
$$82 - 50 = 32.$$

Auf Grundlage dieser Zahlen kann man für die übrigen möglichen Constitutionsfälle secundärer Alkohole approximative Werthe aufstellen und zwar

$$\begin{aligned} \text{für disecundäre} & - 2 \times 40.3 = 80.6, \\ \text{für secundärtertiäre} & - 40.3 + 32 = 72.3, \\ \text{für ditertiäre} & - 2 \times 32 = 64. \end{aligned}$$

Diese Werthe sind freilich nur annähernde, da sie auf Grund einzelner Daten berechnet sind. Doch kann man von ihnen Gebrauch machen, um sich ein Urtheil zu bilden über die Zuverlässigkeit der Siedetemperatur des Diisopropylcarbinols. Dieser Alkohol muss, als disecundärer, eine Differenz von $2 \times 40.3 = 80.6$ geben. Nun hat aber Münch den Siedepunkt dieses Alkohols auf 131.5° bestimmt; die Differenz ist also 94.1, d. h. um 13.5 grösser als vorauszusetzen war. Daher glaube ich, dass Diisopropylcarbinol bedeutend höher siedet.

Wenden wir uns nun zur Prüfung der Siedetemperaturen tertiärer Alkohole mit der Paarungsgleichung



Tertiäre Alkohole.

N a m e	Formel	I	II	III	IV	V
A. mit primären Radicalem:						
Trimethylcarbinol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	240	82.9°	157.1	84.7°	+ 1.8°
Dimethyldiethylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}$	258.3	102.5°	155.8	103.0°	+ 0.5°
Dimethylpropylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COH}$	277.4	123.0°	154.4	122.1°	- 0.9°
Methyldiäthylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COH}$	276.6	123.0°	153.6	121.3°	- 1.7°
Methyldipropylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{COH}$	314.8	161.3°	153.5	159.5°	- 1.8°
Methyldiäthylpropylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COH}$	295.7	140.3°	155.4	140.4°	+ 0.1°
Triäthylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{COH}$	294.9	141.7°	153.2	139.6°	- 2.1°
Diäthylpropylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COH}$	314.0	160.2°	153.8	158.7°	- 1.5°
Aethyldipropylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{COH}$	333.1	179.5°	153.6	177.8°	- 1.7°
Allyldimethylcarbinol	$(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COH}$	276.5	119.5°	157.0	121.2°	+ 1.7°
Allylmethylpropylcarbinol	$(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COH}$	313.9	159.0°	154.9	158.6°	- 0.4°
Allyldiäthylcarbinol	$(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COH}$	313.1	156.0°	157.1	157.8°	+ 1.8°
Allyldipropylcarbinol	$(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{COH}$	351.3	192°	159.3	196.0°	+ 4.0°
Diallylmethylcarbinol	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}$	313.0	158.4°	154.6	157.7°	- 0.7°
Diallylpropylcarbinol	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COH}$	350.4	194°	156.4	195.1°	+ 1.1°
			Mittel	155.3		
B. mit sekundärem Radical:						
Dimethylisopropylcarbinol	$(\text{CH}_3)_2[(\text{CH}_2)_2\text{CH}]\text{COH}$	262.8	117.0°	145.8		
Methyldiäthylisopropylcarbinol	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)[(\text{CH}_2)_2\text{CH}]\text{COH}$	281.3	125.5°	153.8		
Diallylisopropylcarbinol	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}]\text{COH}$	335.8	183.5°	151.8		
C. mit tertiärem Radical:						
Dimethylpseudobutylcarbinol (Pentamethyläthol)	$(\text{CH}_3)_3[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}]\text{COH}$	262.9	131.5°	131.4		

^{*)} Die Siedetemperaturen des Methyläthylpropyl- und Diäthylpropylcarbinols sind mir von Hrn. E. Sokoloff mitgeteilt aus den von ihm im Laboratorium von Prof. Sützeff ausgeführten Untersuchungen.

Für die tertiären Alkohole erhält man folglich Differenzen desselben Charakters, wie für die secundären. — Die dem Austritt eines Wassermoleküls bei primären Radicalen entsprechende Differenz

$$155.3 : 3 = 51.8$$

gibt die Möglichkeit, die übereinstimmende Grösse bei secundären Radicalen aus der am meisten glaubwürdigen Differenz bei Dimethylpropylcarbinol

$$145.8 - 2 \times 51.8 = 42.2$$

zu bestimmen.

Diese Grösse verhält sich zu der Differenz bei den primären Radicalen, ebenso wie die correspondirenden Differenzen bei primären und secundären Alkoholen, da ungefähr

$$51.8 : 42.2 = 40.3 : 33.1 = 50 : 40.6.$$

Aus der Differenz des Pentamethyläthols finden wir für die tertiären Alkohole mit den tertiären Radicalen

$$131.9 - 2 \times 51.8 = 28.3.$$

Diese Grösse ist kleiner, als die bei den secundären Alkoholen gefundene, während man das Umgekehrte erwarten kann, wenn man die Differenzen für die primären und tertiären Radicale in Betracht zieht.

Auf Grund der für tertiäre Alkohole erhaltenen Grössen, welche den Einfluss des Austritts der Wassermoleküle ausdrücken, kann man die wahrscheinlichen, den 3 Wassermolekülen entsprechenden Differenzen auch für die noch unbekanntenen Constitutionsfälle voraussehen. So

für die primär-disecundären Radicale	$51.8 + 2 \times 42.2 = 136.2$
» » dreimal secundären »	$3 \times 42.2 = 126.6$
» » primär-secundär-tertiären »	$51.8 + 42.2 + 28.3 = 122.3$
» » disecundär-tertiären »	$2 \times 42.2 + 28.3 = 112.7$
» » primär-ditertiären »	$51.8 + 2 \times 28.3 = 108.4$
» » secundär-ditertiären »	$42.2 + 2 \times 28.3 = 98.8$
» » dreimal tertiären »	$3 \times 28.3 = 84.9$

Auf Grund dieser Auseinandersetzungen glauben wir behaupten zu können, dass ungeachtet dessen, dass die eruirten Thatsachen wegen ihrer Gleichförmigkeit für die Feststellung einer allgemeinen Abhängigkeit der Siedetemperaturen der Alkohole von ihrer Constitution unzulänglich sind, wir dennoch schon jetzt im Stande sind, annähernd genau die Siedepunkte für bekannte Constitutionsfälle vorherzusagen. Und daraus folgt, dass man auf diesem Wege dazu kommen wird, die Beziehungen zwischen den Siedetemperaturen und der chemischen Constitution genau festzustellen.

418. Flawian Flawitzky: Ueber die Umwandlungen des rechtsdrehenden Terpens, aus dem russischen Terpentinöl vermittelt Hydratation und Dehydratation.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kasan.]
(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das rechtsdrehende, den unten beschriebenen Umwandlungen unterworfenen Terpen wurde aus dem mit Wasserdampf abdestillirten russischen Terpentinöl durch Fractioniren mit dem Deflegmator von Glinsky, darauf durch Behandlung mit trockenem Aetzkali bei gewöhnlicher sowohl als auch erhöhter Temperatur so lange, bis Aetzkali nicht mehr braun wurde, und zuletzt durch Erwärmen mit metallischem Natrium ausgeschieden. Auf solchem Wege wurde das Terpen mit dem Siedepunkt $155.5 - 156.5^{\circ}$ (corr.) ausgeschieden, völlig frei von brenzlichem Geruche und dem Geruche nach sich von dem linksdrehenden Terpen nicht unterscheidend.

Bei der Analyse gaben 0.2142 g der Substanz 0.6903 g Kohlensäure und 0.2287 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	88.24	87.89 pCt.
H ₁₆	16	11.76	11.86 »
	136	100.00	99.75

Bei der Dichtebestimmung wurde erhalten

	bei 0°	bei 20°
Gewicht des Terpens	2.6398	2.5911
» » Wassers	3.0122	3.0083.

Es ist daher die auf Wasser bei 4° bezogene und auf den leeren Raum reducirte Dichtigkeit

$$\text{bei } 0^{\circ} - d_4^0 = 0.8764$$

$$\text{bei } 20^{\circ} - d_4^{20} = 0.8600.$$

Der Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 20° ist 0.00095.

Bei 100 mm und 20° fand ich $\alpha_D = +27.5^{\circ}$, woraus das spezifische Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D = \frac{+27.5^{\circ}}{0.8600} = +32.0^{\circ}$$

berechnet wird.

Bei der Bestimmung der Brechungsindices mit dem Spectroniometer von Fuess, der bis auf 15" abzählen gestattete, bediente man sich als Lichtquellen der Natrium- und Lithium-Flammen und des elektrischen Lichtes Geissler'scher Wasserstoffröhren. In der folgenden Tabelle sind die Winkelgrößen des Minimums der Ablenkung angeführt, die bei $20.1^{\circ} - 20.2^{\circ}$ durch zweifaches Abzählen beim Be-

stimmen mit einem Prisma von $60^{\circ} 15'$ brechendem Winkel erhalten sind, ebenso auch die Brechungsindices:

	Minimum	Brechungsindices
Na	$34^{\circ} 32' 30''$	1.46656
Li _α	$34^{\circ} 15' 30''$	1.46322
H _α	$34^{\circ} 17' 45''$	1.46366
H _β	$35^{\circ} 8' 0''$	1.47350
H _γ	$35^{\circ} 38' 30''$	1.47944.

Aus den Brechungsindices der Wasserstofflinien α und γ und den diesen Zahlen entsprechenden Wellenlängen nach der zweigliedrigen Formel von Cauchy erhält man den Dispersionscoefficienten $B = 0.52900$ und den Brechungsindex für den Strahl mit der unendlichen Wellenlänge $A = 1.45139$. Es ist daher die Molecularbrechung des rechten Terpens

$$P \frac{A-1}{d^{2.07}} = 136 \frac{0.45139}{0.8598} = 71.24.$$

Diese Grösse ist der für das linke Terpen des französischen Terpentins erhaltenen nahe, für welches aus den Daten von Riban von mir ¹⁾ $P \frac{A-1}{d} = 71.52$ berechnet worden ist und aus den Daten von Kanonnikoff ²⁾ — 71.65.

Wenn man für das Atombrechungsvermögen $C = 4.86$, $H = 1.29$ annimmt, so erhält man für $C_{10}H_{16}$ das Molecularbrechungsvermögen 69.24, folglich um 2 weniger, als das aus den Brechungsindices berechnete. Dieser Unterschied entspricht der Zweiatomigkeit des Kohlenwasserstoffs, was dem von mir ³⁾ gefundenen Verhältnisse des rechten Monochlorhydrates $C_{10}H_{16}HCl$ mit dem spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +24.5^{\circ}$ zu Brom völlig entspricht, zu welchem dieses Derivat des rechten Terpens als gesättigte Verbindung sich verhält.

Um das Product der Hydratation des rechten Terpens zu erhalten, wurde das letztere mit dem doppelten Gewichte alkoholischer Schwefelsäure (3 Th. 90procentigen Alkohols und 1 Theil Schwefelsäure spec. Gewicht 1.64) behandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur und öfterem Umschütteln geht die Auflösung vor sich vollständig ebenso wie bei dem linken Terpen aus dem französischen Terpentinsöl ⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte XV, 15.

²⁾ Diese Data beziehen sich auf das linke Terpen, das ich aus dem französischen Terpentinsöl ausschied, wie es Hr. Kanonnikoff diese Berichte XIV, 1699 zeigt. An den anderen Stellen, z. B. im Journ. f. pract. Chem. 1885, B. 32, S. 516 und 520 heisst dasselbe Terpen irrig Linksterpen aus dem russischen Terpentinsöl.

³⁾ Diese Berichte XV, 16.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 2354.

Zur Gewinnung eines Products mit dem grösstmöglichen Drehungsvermögen wurde die Auflösungszeit des rechten Terpens in der alkoholischen Schwefelsäure um die Hälfte abgekürzt, d. h. die Lösung wurde von der unlöslichen Schicht nicht nach 12, wie bei dem linken, sondern nach 6 Tagen abgeschieden. Dem entsprechend löste sich auch kaum mehr, als ein Drittel des ursprünglichen Terpenvolumens auf. Die sehr schwach braun gefärbte Lösung wurde durch Wasser beim Abkühlen mit Eis zersetzt und die ausgeschiedene unlösliche Schicht mit Wasser und zuletzt mit Aetzkali gewaschen. Das durch Potasche getrocknete Product zeigte das Drehungsvermögen bei 100 mm $\alpha_D = +35.6^\circ$, d. h. um 8.1° mehr, als bei dem angewandten Terpen. Das aus der Lösung ausgeschiedene Product löste sich von Neuem in alkoholischer Schwefelsäure nur bis auf die Hälfte. Seine Ungleichartigkeit zeigte sich auch bei der Destillation mit Wasserdampf über Aetzkali, wobei drei Destillate gesammelt wurden, von denen das erste sich in alkoholischer Schwefelsäure wenig löste, das letzte aber sich in allen Verhältnissen mit derselben mischte. Die Drehungsgrössen dieser drei Destillate waren auch verschieden, und das Drehungsvermögen des letzten übertraf das des ersten anderthalbmal. Die weitere Ausscheidung der in alkoholischer Schwefelsäure löslichen Substanz wurde durch gewöhnliches Fractioniren aller drei Destillate in Anwesenheit von Aetzkali oder metallischem Natrium ausgeführt, ohne welche das Sieden mit Stossen vor sich ging und eine Zerlegung mit Verminderung der optischen Activität bemerkt wurde. Auf solchem Wege wurde die Substanz mit dem Siedepunkt $209^\circ - 213^\circ$ gewonnen, wobei die Scala des Thermometers bis -10° in den Dampf eingetaucht war, ein benachbartes Thermometer zeigte 65° , also ist der corrigirte Siedepunkt $213.7^\circ - 217.7^\circ$ bei 760 mm. Die Drehung war bei 100 m $\alpha_D = +44.5^\circ$ bei 19.5° .

Bei der Analyse gaben 0.2505 g der Substanz 0.7145 g Kohlensäure und 0.2695 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	77.92	77.79 pCt.
H ₁₈	18	11.69	11.95 »
O	16	10.39	—
	154	100.00.	

Die Zusammensetzung der gewonnenen Substanz entspricht der Verbindung des Terpens C₁₀H₁₆ mit einem Wassermoleküle, folglich stellt es das Hydrat dar; weshalb ich auf Grundlage des Drehungszeichens für diese Substanz den Namen rechtes Terpenhydrat vorschlage. Diese Substanz stellt ähnlich dem linken Terpenhydrat eine ziemlich dicke, in Wasser unlösliche, mit alkoholischer Schwefelsäure mischbare Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichen Geruche und bitterem, stark brennendem Geschmacke dar.

Bei der Dichtigkeitsbestimmung des rechten Terpenhydrats wurde gefunden:

	bei 0°	bei 19.5°
Gewicht des Hydrats	2.8121	2.7688
» » Wassers	3.0122	3.0083

Daraus die Dichtigkeit bei

$$0^\circ - d_4^0 = 0.9335$$

$$19.5^\circ - d_4^{19.5} = 0.9189$$

Ausdehnungscoefficient — 0.00081.

Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = \frac{+44.5^\circ}{0.9189} = +48.4^\circ$.

Bei der Bestimmung der Brechungsindices mit einem Prisma, dessen brechender Winkel $60^\circ 14' 30''$ war, bei 16° wurde gefunden:

	Minimum	Brechungsindices
Na	$35^\circ 20' 30''$	1.47622
Li $_{\alpha}$	$35^\circ 5' 30''$	1.47310
H $_{\alpha}$	$35^\circ 8' 30''$	1.47388
H $_{\beta}$	$35^\circ 56' 30''$	1.48321
H $_{\gamma}$	$36^\circ 25' 30''$	1.48862

Aus den Brechungsindices der Wasserstofflinien α und γ berechnet man den Dispersionsindex $B = 0.49413$ und den des Strahles mit unendlicher Wellenlänge $A = 1.46242$, daraus das Molecularbrechungsvermögen:

$$P \frac{A-1}{d} = 154 \frac{0.46242}{0.9215} = 77.28.$$

Diese Grösse ist nahe 77.16, der für das linke Terpenhydrat von Hrn. Kanonnikoff und mir gefundenen. Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der rechten und linken Hydrate zeigt ihre vollkommene Aehnlichkeit, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, in welcher die nach zwei Formeln berechneten Grössen der Molecularbrechung angeführt sind, wobei in allen Fällen die auf Wasser bei 4° bezogenen und auf Wägen in der Luft corrigirten Dichtigkeiten angenommen worden sind.

Spec. Drehung — $[\alpha]^D$	+48.4°	—56.2°
Siedepunkt	213.7° — 217.7°	217.7° — 220.7°
Dichtigkeit bei 0°	0.9335	0.9340
Ausdehnungscoefficient	0.00081	0.00083
$P \frac{A-1}{d}$	77.28	77.16
$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$	45.98	45.93

Der Unterschied in den Siedepunkten kann durch mehr bemerkbare Zerlegung beim Destillieren des rechten Terpenhydrats im Vergleich mit dem linken erklärt werden.

Beim Sättigen des rechten Terpenhydrats mit gasförmiger Salzsäure wurde starkes Erwärmen und Erscheinen einer dichten bräunlich violetten Färbung bemerkt. Gegen Ende trübte sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung wässriger Tropfen. Beim Abkühlen in Eis erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, tafelförmige, perlmutterglänzende, unter dem Mikroskope im polarisierten Lichte stark gefärbt erscheinende Krystalle, mit dem Schmelzpunkt 49.5° , lieferte

Bei der Analyse dieser Krystalle wurde gefunden:

- 1) 0.1772 g gaben 0.2390 g Chlorsilber.
- 2) 0.2163 g gaben 0.2942 g "

	Berechnet für $C_{10}H_{16}2HCl$	Gefunden	
		1.	2.
Cl	33.97	33.37	33.65 pCt.

Sowohl die Zusammensetzung, als auch die äusserlichen Merkmale weisen darauf hin, dass beim Sättigen des rechten Terpenhydrats mit Salzsäure Dichlorhydrat sich bildet, folglich dasselbe Product, welches bei denselben Bedingungen aus dem linken erhalten wird.

Auf Grundlage vollkommener Aehnlichkeit der beschriebenen Eigenschaften und Umwandlungen der rechten und linken Hydrate, erschien es natürlich zu erwarten, dass sie sich auch zu Essigsäureanhydrid ähnlich verhalten würden und in diesem Falle aus dem rechten Terpenhydrat die Bildung des rechten Isoterpens vorausgesehen werden konnte. Der directe Versuch bestätigte dieses.

Die Lösung des rechten Terpenhydrats in Essigsäureanhydrid wurde im Verhältnisse eines Moleküls des ersten zu zwei des zweiten, in einer zugeschmolzenen Röhre bei 120° — 140° 18 Stunden lang erwärmt. Beim Erwärmen wurde die Lösung ein wenig braun und nach Behandlung mit Wasser schied sich eine in alkoholischer Schwefelsäure fast unlösliche Substanz von angenehmem Geruche aus, folglich mit Eigenschaften, die scharf verschieden von dem angewandten Hydrate waren. Das gewonnene Product erwies sich nach der Analyse von einer zwischen dem Terpen und dem Essigsäureäther des Terpenhydrats liegenden Zusammensetzung.

- 1) 0.1726 g gaben 0.5113 g Kohlensäure und 0.1858 g Wasser.
- 2) 0.1800 g " 0.5355 g " " 0.1925 g "

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{17}(C_2H_3O_2)$
		1.	2.	
C	88.24	80.79	81.13	73.47 pCt.
H	11.76	11.96	11.83	10.20 "

Die analysirte Substanz mit der Drehung bei 100 mm $\alpha_D = +35.6^\circ$ hatte keine beständige Siedetemperatur und das bis 210° gesammelte Destillat gab bei 100 mm $\alpha_D = +40.0^\circ$. Dieser flüchtigere Theil veränderte beim Destilliren über trockenem Aetzkali seinen vorigen Geruch und erwarb einen bitteren stark brennenden Geschmack. Sowohl Geruch als auch Geschmack waren völlig jenen ähnlich, welche dem Terpenhydrat eigenthümlich sind, dessen Bildung bei der Einwirkung von Aetzkali auf Aether ganz natürlich ist. Nach häufig wiederholten Destillationen über trockenem Aetzkali und metallischem Natrium wurde die Substanz mit dem Siedepunkt $173-176^\circ$ erhalten, aber dieselbe war nicht ganz gleichartig, da sie bitteren Geschmack besass und das Destillat beim Abkühlen sich trübte. Bei gewöhnlicher Temperatur verschwand diese Trübung. Auf diese Beobachtung hin fassend, unterwarf ich die Substanz einer Abkühlung unter -25° mittelst Schnee und käuflicher Salzsäure, wobei die trübe Flüssigkeit nach einiger Zeit klar wurde und auf den Röhrenwänden eine krystallinische Substanz sich ausschied. Nach solcher Behandlung und Destillation über metallischem Natrium wurde eine geschmacklose Substanz von einem an das rechte Hydrat erinnernden Geruche mit dem Siedepunkt $173-176^\circ$ ausgeschieden, wobei das Quecksilber des Thermometers in den Dämpfen bis -20° sich befand, ein benachbartes Thermometer zeigte 40° , folglich war die mittlere Siedetemperatur 178.3° beim Barometerstande 771.7 mm.

Die Analysen der Substanz führen zu einer den Terpenen ziemlich nahen Zusammensetzung, besonders wenn man die Schwierigkeit der Abtrennung der Sauerstoff enthaltenden Beimischungen in Betracht zieht.

- 1) 0.2440 g gaben 0.7821 g Kohlensäure und 0.2622 g Wasser.
- 2) 0.2153 g gaben 0.6905 g Kohlensäure. (Die Wasserbestimmung ging verloren.)

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C ₁₀	120	88.24	87.42	87.47 pCt.
H ₁₆	16	11.76	11.94	—
	136	100.00	99.36	

Dieses Terpen ergab bei 100 mm $\alpha_D = +49.1^\circ$ bei 15° .

Bei der Bestimmung der Dichtigkeit wurde gefunden:

	bei 0°	bei 20°
Gewicht des Terpens	2.5985	2.5550
» » Wassers	3.0122	3.0083
Daraus die Dichtigkeit bei 0° $d_4^0 = 0.8627$		
» » » » 20° $d_4^{20} = 0.8480$		
Ausdehnungscoefficient	0.00059	

$$\text{Specitische Drehung } [\alpha]_D = \frac{+49.1^\circ}{0.8517} = +57.6^\circ.$$

Nach der Grösse der Drehung, Dichtigkeit und Siedetemperatur unterscheidet das neue Terpen sich scharf vom ursprünglichen Terpen, im Gegentheil erscheint es nach allen diesen Eigenschaften, das Drehungszeichen ausgenommen, dem linken Isoterpen nahe, wie aus der folgenden Gegeneinanderstellung ersichtlich ist.

Specifiche Drehung $[\alpha]_D$	+ 57.6°	— 61.1°
Siedepunkt	178.3°	179.3°
Dichtigkeit bei 0°	0.8627	0.8641
" " 20°	0.8480	0.8487
Ausdehnungscoefficient	0.00089	0.00091.

Auf Grund solcher Aehnlichkeit und der Bildung desselben aus dem rechten Terpen, durch dieselben Umwandlungen, wodurch man aus dem linken Terpen das linke Isoterpen erhält, schlage ich für das neue Terpen den Namen rechtes Isoterpen vor.

Mit der Gewinnung des rechten Isoterpens haben wir eine vollständige Reihe optisch activer Isomeren, die durch künstliche Umwandlungen der rechten und linken Terpene erhalten werden können. Ebenso wie Berthelot die rechten und linken Camphene aus den entsprechenden Terpenen erhalten, ist auch die Gewinnung der Isoterpene mit den Drehungszeichen der ursprünglichen Terpene von mir gezeigt worden. Die Bedingungen ihrer Umwandlungen in die Camphene und Isoterpene sind um so viel verschieden, als die Bildungsbedingungen der krystallinischen Monochlorhydrate einerseits und der Producte der Hydratation anderseits unter einander verschieden sind. Als Endproducte der Hydratation der Terpene erscheinen das optisch inactive Dichlorhydrat und Terpinhydrat, die dem rechten sowohl als auch dem linken Terpen gemein sind. Das Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}2HCl$, sowie das Terpinhydrat, $C_{10}H_{20}O_2H_2O$, stellen zweifellos vieratomige Derivate der Terpene vor. Auf dem Wege der Umwandlung der Terpene in diese Producte entdecken wir auch diese optisch activen, vieratomigen Derivate. Die Bestimmung der Brechungsindices des neuen Isoterpens wurde bei 15° mit dem Prisma dessen Brechungswinkel 60° 21' war, ausgeführt, dabei wurde gefunden

	Minimum	Brechungsindices
Na	35° 26' 15"	1.47600
Li α	35° 7' 45"	1.47241
H α	35° 10' 0"	1.47285
H β	36° 7' 30"	1.48398
H γ	36° 43' 0"	1.49080.

Aus den Brechungsindices der Wasserstofflinien α und γ berechnet man den Dispersionsindex $B = 0.60174$ und den des Strahles mit unendlicher Wellenlänge $A = 1.45890$, daraus die Molecularbrechung

$$P \frac{A-1}{d} = 136 \frac{0.4589}{0.8517} = 73.28.$$

Ein Vergleich mit der theoretischen Molecularbrechung für die Formel $C_{10}H_{16} = 69.24$ gibt einen Unterschied von 4.04, was zu der Schlussfolgerung über die Vieratomigkeit des rechten Isoterpens führt.

Nach der Grösse der Molecularbrechung ist das neue rechte Isoterpen dem rechten Isoterpen aus dem Citronenöle gleich. Die Aehnlichkeit dieser beiden Isoterpene wird auch in anderen physikalischen Eigenschaften bemerkt, wie man aus der folgenden Zusammenstellung der Eigenschaften der von mir gewonnenen rechten Isoterpene aus dem rechten Hydrat und Citronenöle sehen kann.

Specifische Drehung $[\alpha]_D$	+ 57.6°	+ 109.3°
Siedepunkt	178.3°	177°
Dichtigkeit bei 0°	0.8627	0.8597
» 20°	0.8480	0.8441
Ausdehnungscoefficient	0.00089	0.00092
$P \frac{A-1}{d}$	73.28	73.59
$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$	43.64	43.86

Das Zusammentreffen der Eigenschaften, die Grösse der Drehung ausgenommen, ist ein so vollständiges, wie man es nur erwarten kann, wenn man die Unvollkommenheit der Ausscheidungsmethoden derartiger Körper, dazu noch die leichte Veränderlichkeit derselben in Betracht zieht.

Die Aehnlichkeit beider rechten Isoterpene in Bezug auf Salzsäure ist aus folgendem Versuche ersichtlich. Beim Sättigen des neuen rechten Isoterpens mit Salzsäure wird es bedeutend erwärmt, aber das krystallinische Monochlorhydrat bildet sich nicht. Allein, nachdem ich das neue in Eisessig gelöste Isoterpen gesättigt und die Lösung durch Wasser zersetzt hatte, erhielt ich eine krystallinische Masse, welche aus Alkohol umkrystallisirt Krystalle mit Schmelzpunkt 49° und allen Merkmalen des Dichlorhydrats lieferte, dessen Zusammensetzung durch folgende Analysen festgestellt wurde.

- 1) 0.1774 g gaben 0.2409 g Chlorsilber.
- 2) 0.2207 g gaben 0.3010 g Chlorsilber.

	$C_{10}H_{16}2HCl$	1.	2.
Cl	33.97	33.59	33.74 pCt.

Die Bildung des Dichlorhydrats aus dem neuen rechten Isoterpen durch Einwirkung der Salzsäure bei den so unvollständigen Hydratationsbedingungen, wie in Gegenwart von Eisessig, bei welchen die Terpene vorzugsweise das krystallinische Monochlorhydrat liefern, charakterisirt auch das rechte Isoterpen aus dem Citronenöle, das,

wie von mir¹⁾ gezeigt worden ist, das feste Monochlorhydrat zu liefern unfähig ist und das Dichlorhydrat nicht nur in Gegenwart von Wasser und Alkohol, sondern auch von Aether und Essigsäure bildet. Die Isomerisirung des rechten Terpens vermittelt Hydratation und Dehydratation führt auf solche Weise zur Gewinnung des Isoterpens, das vom natürlichen rechten Isoterpen durch nichts verschieden ist, ausgenommen die Grösse des Drehungsvermögens und den Geruch.

Betrachten wir zuerst die Bedeutung des Geruchs. Wie die Terpene, so besitzen auch die Isoterpene, die aus den verschiedenen ätherischen Oelen ausgeschieden werden, gewöhnlich den eigenthümlichen Geruch derjenigen ätherischen Oele, aus welchen diese Kohlenwasserstoffe gewonnen sind. Doch der Geruch des Kohlenwasserstoffs ist mit dem des ursprünglichen ätherischen Oeles durchaus nicht identisch, da eine einfache Theilung seiner Bestandtheile durch Destillation, sogar mit Wasserdampf, verschiedene Portionen von verschiedenem Geruche und gewöhnlich von schärferem für die höheren, sauerstoffhaltige Substanzen enthaltenden Destillationsportionen liefert. Mit der Zunahme der Reinheit des ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffs wird eine Geruchsverminderung bemerkt, wie von mir bei der Ausscheidung der Terpene aus dem Citronenöle beobachtet wurde, welche, obgleich sie den Geruch ihrer Entstehungsquellen beibehielten, dies doch nur in sehr geringem Grade thaten. Wenn man die Schwierigkeit der Trennung der höher siedenden sauerstoffhaltigen Beimischungen, welche gewöhnlich starken Geruch besitzen, von den Terpenen in Betracht zieht, so ist die Verschiedenheit der Gerüche natürlicher Terpene durch die Anwesenheit von Spuren dieser fremden Substanzen, die sogar durch die Analyse nicht nachgewiesen werden können, leicht zu erklären. Auf Grund derartiger Erwägungen und der Unvollkommenheit der Ausscheidungsmethoden der Terpene im Zustande völliger chemischer Reinheit kann der Geruch nicht als Hauptkennzeichen, sondern im Gegentheil nur als ein rein zufälliges angesehen werden.

Zur Erörterung der Bedeutung eines anderen Merkmales, der optischen Activität, übergehend, so muss in Betracht gezogen werden, dass die Drehungsgrössen der Isoterpene aus den Terpenhydraten, indem sie von den Drehungsgrössen sowohl der ursprünglichen Terpene, als auch der Hydrate und ausserdem von den Umwandlungsbedingungen der letzteren in Isoterpene abhängen, natürlich nur zufällige Grössen darstellen können, die von allen, den verschiedenen Darstellungsarten eigenen Einflüssen abhängig sind. Deshalb stellen die von mir gefundenen Grössen der specifischen Drehung $[\alpha]_D = + 57.6^\circ$ und

¹⁾ Ueber einige Eigenschaften der Terpene und ihre gegenseitigen Beziehungen. Kasan 1880. S. 152. (In russischer Sprache.)

— 61.1° in keinem Falle vollgültige, dem rechten und linken Isoterpen eigene Grössen dar, in Folge der die Drehung vermindern den Bedingungen, z. B. die Einwirkung eines so starken Reagens, wie Schwefelsäure und ausserdem der Einfluss der ziemlich hohen Temperatur bei der Behandlung der Hydrate mit Essigsäureanhydrid. Bei den natürlichen Bedingungen der Isomerisierung der Terpene können die Bedingungen bedeutend abweichende und in einigen Fällen zur Wahrung der optischen Activität unvergleichlich günstigere sein, folglich ohne Bildung der optisch inactiven Isomeren verlaufen. Hieraus ist die Möglichkeit von Bildungsfällen der natürlichen Isoterpene mit doppelt grösserer specifischer Drehung klar. Nach diesen Erwägungen können die von mir durch Isomerisierung der Terpene dargestellten Isoterpene von den natürlichen Isoterpenen sich allein nur durch grösseren oder geringeren Gehalt an inactivem Isoterpen unterscheiden.

Kasan, ^{16.}_{28.} Mai 1887.

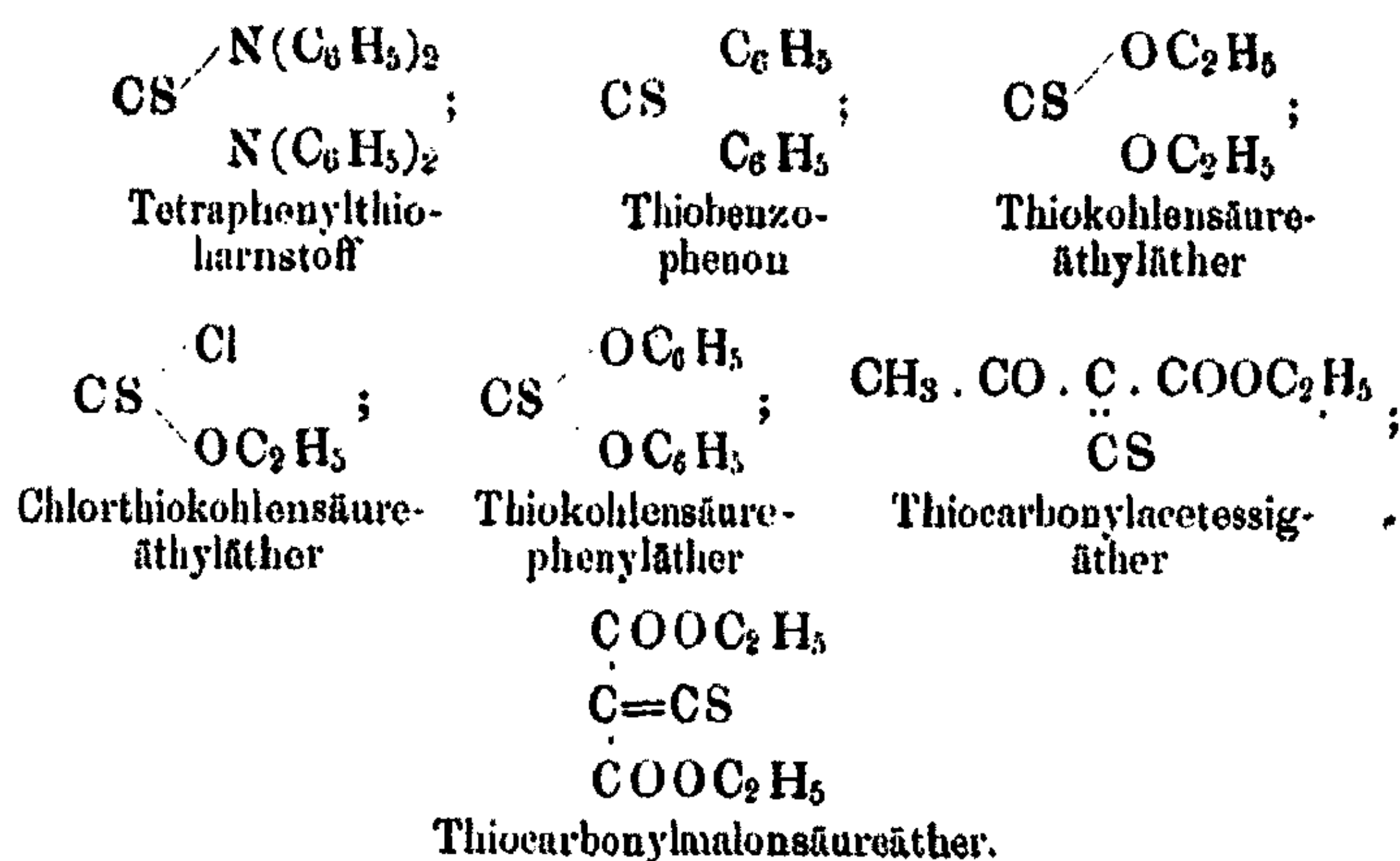
414. Henry Bergreen: Ueber Thiophosgen.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem soeben erschienenen Heft IX dieser Berichte (S. 1629) ersehe ich, dass Hr. Prof. Billeter in Neuchâtel z. Z. die Einwirkung von Thiophosgen auf secundäre Amine untersucht.

Seit längerer Zeit mit einem eingehenden Studium des Thiophosgens beschäftigt — von welchem Hr. Prof. V. Meyer grössere Mengen durch die Firma Kern & Sandoz in Basel erhalten hat — erlaube ich mir mitzutheilen, dass auch ich die Einwirkung dieser Körper auf ein secundäres Amin — das Diphenylamin — untersucht habe und dass ferner die Umsetzungen des Thiophosgens mit folgenden Substanzen von mir studirt worden sind: Wasser, Ammoniak, Salmiak, Zinkäthyl, Benzol (bei Gegenwart von Aluminiumchlorid), Natriumalkoholat, Phenolnatrium, Natriumacetessigester, Natriummalonsäureester.

Die Reactionen nehmen einen sehr glatten Verlauf und liessen mich eine Anzahl von Verbindungen isoliren, unter welchen ich hier nur die folgenden nennen will:



Weitere Untersuchungen über das Thiophosgen sind begonnen, und werde ich demnächst eine ausführliche Beschreibung meiner Versuche folgen lassen. Selbstverständlich werde ich die von Hrn. Prof. Billeter bearbeiteten Gebiete nicht betreten.¹⁾

Göttingen, Universitäts-Laboratorium, den 15. Juni 1887.

415. R. Wolfenstein: Ueber die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf α -Oxynaphtoessäure.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Heft der Annalen²⁾ veröffentlichte Untersuchung von Anschütz und Moore über die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf *m*-, *p*- und *o*-Oxybenzoesäure veranlasst mich, über einen von mir in analoger Richtung ausgeführten Versuch über die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Oxynaphtoessäuren im Folgenden kurz zu berichten, um mir dadurch das Recht auf Fortsetzung meiner Arbeit zu sichern.

Ein Molekül aus α -Naphtol nach Schmitt's Verfahren dargestellte α -Oxynaphtoessäure wurde unter Zusatz von wenig Phosphor-

¹⁾ Auch das Thioketon $\text{CS} = (\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array})_2$, über welches Herr Baither in Heft IX berichtet hat, wird von demselben weiter studirt.

Victor Meyer.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239. 314.

oxychlorid mit etwas mehr als dem doppelten Moleculargewicht Phosphorpentachlorid in der Kälte versetzt. Die dadurch eintretende Reaction wurde unter schwacher Erwärmung auf dem Drahtnetz so lange weiter geführt, bis die Reactionsproducte eine homogene bräunliche Flüssigkeit bildeten. Diese wurde nach dem Erkalten auf Eis gegossen, wobei unter Salzsäureentwicklung sich ein gelber Kuchen abschied, der sofort auf der Saugpumpe mit etwas eiskaltem Wasser ausgewaschen und auf verglühtem Porzellan getrocknet wurde. Die Masse wurde alsdann mit Ligroin so oft ausgekocht, als sich noch beim Erkalten oder beim Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle abschieden. Bei nochmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man schöne Krystalle, welche farblos, wasserklar von prismatischem Habitus sind und bei 115° schmelzen.

Bei der Analyse ergaben sie die folgenden Werthe, welche mit den für die Formel $C_{11}H_6PCl_5O_2$ berechneten gut übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_6PCl_5O_2$
C	34.83	34.87 pCt.
H	1.69	1.58 »
P	8.36	8.19 »
Cl	46.53	46.89 »

Diese Verbindung ist also analog derjenigen zusammengesetzt, welche Anschütz und Moore aus dem ersten Einwirkungsproduct des Phosphorpentachlorids auf Salicylsäure, dem *o*-Chlorcarbonylphenyl-orthophosphorsäuredichlorid, bei nochmaliger Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhielten.

Die Analogie beider Verbindungen zeigen folgende Formeln:



Durch kochendes Wasser wird die Substanz glatt in Salzsäure, Phosphorsäure und α -Oxynaphtoësäure zersetzt.

β -Oxynaphtoësäure, aus β -Naphthol, gab mit Phosphorsuperchlorid keine derartige Verbindung.

Org. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

416. F. Mylius: Ueber die Cholsäure.

(IV. Mittheilung.)

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

I. Die Zusammensetzung der Cholsäure.

Bei der Untersuchung der Cholsäure, über welche ich der Gesellschaft mehrere Mittheilungen gemacht habe¹⁾, diente mir die Voraussetzung als Grundlage, dass die Zusammensetzung der Cholsäure durch die Formel $C_{24}H_{40}O_5$ wiedergegeben werde, welche von Strecker vor vielen Jahren eingeführt und seitdem von den meisten Chemikern benutzt worden ist. Ich habe nachgewiesen, dass der daneben von einigen Forschern gebrauchte Ausdruck $C_{25}H_{40}O_5$ den bekannten Thatsachen nicht entspricht. Latschinoff hat sich dadurch veranlasst gesehen, die von ihm bisher benützte Formel $C_{25}H_{40}O_5$ aufzugeben. In einer kürzlich erschienenen bemerkenswerthen Abhandlung²⁾ gelangt er zu dem Ergebniss, dass auch die Strecker'sche Formel unrichtig sei. Er hält an der Ansicht fest, dass die Cholsäure 25 Kohlenstoffatome enthält. Der russische Forscher bringt eine dritte Formel, nämlich den Ausdruck $C_{25}H_{42}O_5$ in Vorschlag, welche sich von seiner bis jetzt verwendeten, $C_{25}H_{40}O_5$, durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet. Der Strecker'schen Formel erscheint die neue homolog.

Man darf wohl annehmen, dass gewichtige Gründe den Urheber zu der neuen Formel hindrängen.

Die von Latschinoff vor Jahresfrist³⁾ in der Galle aufgefundene Choleinsäure enthält nach der Analyse des Entdeckers 25 Kohlenstoffatome, und da er der Ansicht ist, dass die Choleinsäure mit der Cholsäure im Zusammenhange steht, so ist es natürlich anzunehmen, dass die Zahl der Kohlenstoffatome in der Cholsäure keine geringere sei. Die beiden Säuren stehen dann zu einander in sehr einfacher Beziehung.



Es liegt mir fern daran zu zweifeln, dass die Choleinsäure die ihr von ihrem Entdecker zugeschriebene Zusammensetzung besitzt, und ich würde daher die neue Formel für die Cholsäure freudig begrüßen, wenn wirklich ein Zusammenhang der beiden Säuren nachgewiesen worden wäre. Allein dies ist meiner Ansicht nach bis jetzt nicht der Fall.

¹⁾ F. Mylius, diese Berichte XIX, 369 und 2000, XX, 633.

²⁾ Latschinoff, diese Berichte XX, 1043.

³⁾ Latschinoff, diese Berichte XVIII, 3039.

Man wird sich erinnern, dass nach meinen Versuchen die Cholsäure bei der Fäulniss durch Reduction ein Atom Sauerstoff verliert und in eine Substanz übergeht, welche ich Desoxycholsäure genannt habe.



Latschinoff glaubt nun, dass Choleinsäure und Desoxycholsäure mit einander identisch sind. Ich kann mich nicht überzeugen, dass dies der Fall ist, so sehr ich mich bemüht habe, selbst einen Beweis dafür zu liefern. Auch ersehe ich aus Latschinoff's Abhandlung, dass er selbst eine Verschiedenheit beider Substanzen zugiebt, welche sich sogar in ihren Salzen ausspricht. Wenn dort die Anschauung geäußert wird, dass diese Verschiedenheit durch einen kleinen Gehalt an Wasser verursacht werde, so kann ich dem nicht beistimmen; ich glaube vielmehr, dass auch die Desoxycholsäure, welche von Latschinoff wasserhaltige Choleinsäure genannt wird, eine wasserfreie Verbindung ist und dass ihre Verschiedenheit von der Cholsäure chemische Ursachen hat¹⁾.

¹⁾ Ich vormag mir nicht vorzustellen, dass ein kleiner Rest von Krystallwasser, welchen die Choleinsäure zurückhält, die Substanz in der Weise verändern soll, dass diese nun Salze liefert, welche von den aus dem wasserfreien Material erzeugten verschieden sind, wie von dem Blei- und dem Baryumsalz angegeben wird. Wir sehen auch bei der Schwefelsäure, welche Latschinoff als ein Beispiel für seine Theorie anführt, den entgegengesetzten Fall.

Der Gehalt an Wasser, welchen Latschinoff in der Desoxycholsäure annimmt, entspricht keiner stöchiometrischen Quantität, da die Differenz beider Verbindungen im Kohlenstoff nur 0.3—0.5 pCt. beträgt, der Gehalt an $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser aber schon eine solche von 1.2 pCt. bedingen würde.

Wenn Latschinoff nachweist, dass die Substanz beim starken Erhitzen kohlenstoffreicher wird, so kann man noch zweifeln, ob sie Krystallwasser verloren hat; ich bin geneigt aus seinem Versuch den Schluss zu ziehen, dass sie angefangen hat Anhydride zu bilden.

Es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass es wünschenswerth ist, für die Desoxycholsäure bessere Kriterien der Einheitlichkeit zu besitzen, als ich sie bisher habe verzeichnen können, und es scheint mir im Interesse der Sache zu liegen, dass Latschinoff seine bewährte Arbeitskraft auch der Prüfung dieser Substanz widmet; allein seine Untersuchung ist mir lediglich eine Bestätigung dafür, dass die beiden genannten Säuren von einander verschieden sind.

Ich möchte hier nochmals ausdrücklich hervorheben, dass ich in dem Präparat von Desoxycholsäure, welches ich aus reiner Cholsäure erhalten habe, trotz eifrigen Suchens die sonst leicht nachweisbare Choleinsäure nicht habe auffinden können. Es war mir auch nicht möglich, daraus das schon in meiner ersten Mittheilung erwähnte in Alkohol unlösliche Baryumsalz zu

Wenn aber die Choleinsäure bisher nicht aus der Cholsäure erhalten werden konnte, so darf man auch aus der Zusammensetzung der Choleinsäure keinen Schluss auf diejenige der Cholsäure ableiten, sondern dieselbe muss aus der Analyse der Substanz ermittelt werden. Ich habe früher geäußert, die Strecker'sche Formel $C_{24}H_{40}O_3$ sei so gut fundirt, dass in einer weiteren Begründung durch neues analytisches Material nicht bedarf. Dies ist auch der bisher nicht bräuchlich angewandten Formel $C_{25}H_{40}O_3$ gegenüber vollkommen richtig, denn die Differenz beider Formeln beträgt für den Kohlenstoff 0.9 pCt. Der neuen Formel jedoch entspricht eine viel geringere Verschiedenheit der Zusammensetzung.

Bei der Wichtigkeit der Frage nach der Zusammensetzung der Cholsäure habe ich nicht unterlassen, dieselbe nochmals zu ana-

erhalten. Dies Baryumsalz, welches früher aus gefaulter Galle gewonnen worden war, schien mir anfangs eine Doppelverbindung zu sein, allein ich habe jetzt gefunden, dass hier reines choleinsaures Baryum vorliegt. Das Salz kann auch aus krystallisirter Choleinsäure erhalten werden.

Latschinoff beschreibt das choleinsaure Baryum als eine in Nadeln krystallisirende Substanz, welche in Alkohol löslich sei und sich daraus umkrystallisiren lasse. Es wird für das Salz die Zusammensetzung $C_{25}H_{41}baO_4 + 3H_2O$ angegeben. Meine Beobachtungen stimmen hiermit vollkommen überein. Das Umkrystallisiren kann jedoch ausschliesslich mit verdünntem Alkohol vorgenommen werden; versucht man es mit absolutem Alkohol zu thun, so zeigt sich das Salz zunächst in der Wärme leicht löslich, um in der Kälte als eine amorphe spröde Masse sich auszuschcheiden. Wird der Process einige Male wiederholt, so löst sich die Masse schwieriger auch in heissem Alkohol, und nach und nach scheiden sich aus der heissen Lösung mikroskopische Blättchen aus, welche zuletzt die ganze Flüssigkeit erfüllen und in heissem wie in kaltem Alkohol unlöslich sind. Abfiltrirt, mit heissem Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet stellen sie das wasserfreie Baryumsalz der Choleinsäure dar.

Die Analyse ergab:

Theorie		Versuch						
C_{25}	300	63.36	62.87	62.42	—	—	—	—
H_{41}	41	8.66	8.90	8.90	—	—	—	—
ba	68.5	14.46	—	—	14.70	14.73	14.73	14.84
O_4	64	13.52	—	—	—	—	—	—
	473.5	100.00						

Es liegt bei diesem Salze der merkwürdige Fall vor, dass eine Substanz, welche in absolutem Alkohol sowie in Wasser unlöslich ist, sich in verdünntem Alkohol mit grosser Leichtigkeit löst. Es bleibt für diese Thatsache, wie ich glaube, nur eine Erklärung übrig; die Annahme nämlich, dass in einer durch verdünnten Alkohol bewirkten Lösung nicht das beschriebene Salz vorhanden sei, sondern sein Hydrat $C_{25}H_{41}baO_4 + 3H_2O$. Die Begierde, mit welcher das unlösliche Salz sich mit Wasser verbindet, ist sehr merkwürdig. Bringt man dasselbe mit etwas Wasser zusammen, so zerfliesst es zunächst zu einer

lysiren, um ein Urtheil zu gewinnen, inwieweit die neu vorgeschlagene Formel begründet ist.

Die Cholsäure ist ein Substanz, welche leicht in vollkommener Reinheit hergestellt werden kann. Man krystallisirt sie zu diesem Zweck aus absolutem Alkohol, und gewinnt so das Alkoholat, dessen einheitliche Beschaffenheit durch seine Krystallform gewährleistet ist.

Beim Erhitzen der Alkoholverbindung auf 120—130° bleibt die Cholsäure als ein schneeweisses Pulver zurück, welches keinen weiteren Gewichtsverlust mehr erleidet, wenn man es bis auf etwa 150° erhitzt. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass auf die Reinigung der Cholsäure die grösste Sorgfalt verwendet wurde.

Bei der nahen Verwandtschaft der beiden hier in Betracht kommenden Formeln war zwischen ihnen eine Entscheidung nur zu treffen, wenn aus einer ganzen Reihe von Analysen das Mittel gezogen wurde.

viscosen Masse; nach einigen Augenblicken erstarrt dieselbe jedoch zu einem Brei von Krystallen, und nun hat man es mit dem Hydrat zu thun, welches in Alkohol löslich ist.

Um zu prüfen was für Säureelemente in diesem Salz vorhanden sind, habe ich es in verdünntem Alkohol gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Aus der ausgeschiedenen Substanz konnte durch Krystallisiren aus Alkohol leicht Choleinsäure erhalten werden.

	Theorie	Versuch
C ₂₅	73.89	73.77 pCt.
H ₄₉	10.34	10.40 »
O ₄	15.77	— »
	100.00	

Die Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthielt ein wenig Anhydrocholeinsäure, welche unter dem Einfluss der Salzsäure erzeugt worden war; mit Hilfe von Benzol liess sich diese Verunreinigung leicht entfernen. Der darin nicht lösliche Theil wurde sodann aus Eisessig krystallisirt. Es entstanden dabei gut ausgebildete Nadeln. Eine Prüfung mit Alkohol ergab, dass hier wiederum reine Choleinsäure vorlag; die Substanz liess sich leicht aus Alkohol krystallisiren und ergab eine Mutterlauge, welche bei freiwilligem Verdunsten bis auf den letzten Tropfen zu Choleinkrystallen erstarrte. Eine Analyse der aus Eisessig gewonnenen Substanz ergab:

	Theorie	Versuch
C ₂₅	73.89	73.56 pCt.
H ₄₉	10.34	10.85 »
O ₄	15.77	— »
	100.00	

Nach Latschinoff gelingt es, Choleinsäure und Desoxycholsäure durch Erhitzen mit Eisessig ineinander überzuführen; ich habe mich davon nicht überzeugen können, sondern glaube bei meinen Versuchen gefunden zu haben, dass der Eisessig auf Choleinsäure nicht wasseraddirend, sondern wasserentziehend wirkt.

Die Verbrennungen wurden ohne Zuhilfenahme von Sauerstoff, theils mit Kupferoxyd, theils mit Bleichromat, zur Ausführung gebracht. Folgendes sind die dabei erhaltenen procentischen Werthe:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	70.77	70.72	70.46	70.46	70.33	70.16	70.15	70.10
Wasserstoff	9.98	9.96	9.85	9.82	10.00	9.97	9.86	10.00

Das Mittel dieser Analysen stelle ich den für die in Betracht kommenden Formeln der Cholsäure berechneten Werthen gegenüber.

		Theorie				Mittel der Versuche
		für $C_{24}H_{40}O_5$		für $C_{25}H_{42}O_5$		
C_{24}	288	70.59	C_{25}	300	71.09	70.39 pCt.
H_{40}	40	9.80	H_{42}	42	9.95	9.93 »
O_5	80	19.61	O_5	80	18.96	— »
	408	100.00		422	100.00	

Ein Blick auf diese Zahlen lehrt, dass dieselben bei weitem besser mit der Strecker'schen Formel $C_{24}H_{40}O_5$ als mit der homologen, jetzt von Latschinoff vorgeschlagenen $C_{25}H_{42}O_5$ übereinstimmen.

Auch die analytischen Werthe aus dem ursprünglichen Alkoholat schliessen sich dieser Thatsache an.

		Theorie				Versuch
		für $C_{25}H_{42}O_5 + C_2H_6O$		für $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$		
C_{27}	324	69.23	C_{26}	312	68.72	68.56 pCt.
H_{48}	48	10.25	H_{46}	46	10.13	10.25 »
O_6	96	20.52	O_6	96	21.15	— »
	468	100.00		454	100.00	

Die Cholsäure ist in neuerer Zeit auch von C. Schotten¹⁾ zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht worden. Dieser Forscher fand für die Cholsäure im Mittel von 3 Analysen 70.32 pCt. Kohlenstoff und 10.00 pCt. Wasserstoff, also Zahlen, welche nur auf die Formel $C_{24}H_{40}O_5$ gedeutet werden können. Strecker selbst fand im Durchschnitt 70.52 pCt. Kohlenstoff und 9.87 pCt. Wasserstoff. Die höchsten Zahlen wurden von Latschinoff gefunden. Er erhielt im Durchschnitt 70.73 pCt. Kohlenstoff und 10.08 pCt. Wasserstoff.

Zieht man aus den von den genannten Forschern und von mir erhaltenen Zahlen das Mittel, so erhält man 70.49 pCt. Kohlenstoff und 9.97 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{24}H_{40}O_5$ 70.59 pCt. Kohlenstoff und 9.80 pCt. Wasserstoff erfordert.

Man darf es nach diesem Ergebniss für wahrscheinlich halten, dass Strecker die Zusammensetzung der Cholsäure richtig erkannt habe. Strecker leitete übrigens die Moleculargrösse der Substanz aus der sehr sorgfältigen Analyse des Baryumsalzes ab.

¹⁾ C. Schotten, Zeitschr. für physiolog. Chem. X, 175.

Um für die von mir gehegte Auffassung noch eine Bestätigung zu erhalten, habe ich auch das Silbersalz der Cholsäure analysirt, für welches Strecker keine Analysen anführt; Gorup-Besanez, welcher dasselbe untersuchte, fand dabei Werthe, welche mit den von mir erhaltenen ungefähr übereinstimmen.

Das cholsaure Silber wurde aus einer ammoniakalischen Lösung der Cholsäure durch Silbernitrat gefällt und im Wasserbade längere Zeit erwärmt, bis es unter dem Mikroskop betrachtet aus feinen Nadeln zusammengesetzt erschien. Auf das Auswaschen des Niederschlages wurde besondere Sorgfalt verwendet. Das Salz färbt sich beim längeren Erwärmen mit Wasser nicht braun; im Vacuum getrocknet stellt es ein weisses Pulver dar, welches beim Erhitzen auf 120° nichts an Gewicht verliert, sich dabei aber mit der Zeit gelblich färbt. Die im Vacuum getrocknete Substanz lieferte folgende analytische Werthe, welche mit der Theorie der Verbindung $C_{24}H_{39}AgO_5$ genügend übereinstimmen.

Versuche ¹⁾									
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	55.97	55.78	55.72	55.68	55.49	—	—	—	— pCt.
H	8.10	7.87	7.65	8.16	8.17	—	—	—	„
Ag	—	—	—	—	—	21.25	21.02	20.99	20.43 „

Theorie					
für $C_{25}H_{41}AgO_5$			für $C_{24}H_{39}AgO_5$		
C_{25}	300	56.71	C_{24}	288	55.92 pCt.
H_{41}	41	7.75	H_{39}	39	7.57 „
Ag	108	20.41	Ag	108	20.97 „
O_5	80	15.13	O_5	80	15.54 „
	529	100.00		515	100.00 pCt.

Wenn ich auch der Ansicht bin, dass die analysirte Substanz reines cholsaures Silber gewesen ist, so darf man nicht verkennen, dass die scharfen Kriterien der Einheitlichkeit, welche der Cholsäure zukommen, ihrem Silbersalz fehlen²⁾, und dass aus diesem Grunde die hier erhaltenen Zahlen an beweiskräftigem Werth den für die Cholsäure erhaltenen nachstehen.

Nach dem Ausfall der mitgetheilten Analysen glaube ich zur Formulirung der Cholsäure und ihrer Derivate den Ausdruck $C_{24}H_{40}O_5$

¹⁾ Es ist hier zu bemerken, dass das Ergebniss einiger Bestimmungen, deren Ausführung mit Fehlern behaftet war, nicht mitgetheilt ist.

²⁾ Es könnte der Einwand erhoben werden, das Silbersalz sei mit Silberoxyd verunreinigt; ich würde kein Mittel sehen, diesen Einwand zu entkräften, zumal die Substanz einen Stich ins Gelbliche hatte.

beibehalten zu sollen, welcher seit Strecker sich vielfach bewährt hat¹⁾.

II. Alkoholate der Cholsäure.

In meiner ersten Mittheilung über die Cholsäure wurde hervorgehoben, dass sich diese leicht mit Alkoholen zu krystallisirenden Verbindungen vereinigt, und es wurden die Verbindungen mit Aethylalkohol und mit Allylalkohol beschrieben. Die folgenden Angaben mögen das Mitgetheilte vervollständigen.

Das Cholsäure-Methylat, $C_{24}H_{40}O_5 + CH_4O$, kann leicht durch Krystallisiren der Cholsäure aus Methylalkohol gewonnen werden; es bildet farblose Teträder, die oft den Durchmesser eines Centimeters erreichen; der Methylalkohol entweicht aus der Substanz beim Erhitzen auf 120° . Es wurden darin 8.45 pCt. gefunden, während die Theorie 7.28 pCt. erfordert.

Aus Cholsäure und normalem Propylalkohol entsteht das Propylat, $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_8O$, den übrigen Alkoholverbindungen sehr ähnlich. Man fand darin 13.88 pCt. Propylalkohol; die Theorie verlangt 12.82 pCt.

Mit Isopropylalkohol konnte keine feste Verbindung gewonnen werden. In der Propylreihe hört die Fähigkeit der Alkohole, sich mit der Cholsäure zu verbinden, auf. Die glänzenden Krystalle, welche sich aus einer Lösung in Isobutylalkohol abscheiden, sind alkoholfrei und stellen reine Cholsäure dar.

Die Verbindung der Cholsäure mit Aethylenalkohol, $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O_2$, entsteht leicht in farblosen Krystallen, wenn man eine warme gesättigte Lösung der Cholsäure in Glycol erkalten lässt. Die Substanz lässt sich im Vacuum bis zum constanten Gewicht trocknen.

Ihre Analyse ergab:

	Theorie		Versuch
C_{28}	312	66.38	66.55 pCt.
H_{48}	46	9.79	9.85 »
O_7	112	23.83	— »
	470	100.00	

Der Gehalt an Aethylenalkohol, welcher sich bei 120° verflüchtigt, betrug beim Versuch 13.48 pCt.; die Theorie erfordert 13.19 pCt.

¹⁾ Man möge diese Aeußerung nicht so deuten, als glaubte ich, dass die Zusammensetzung der Cholsäure mit absoluter Sicherheit festgestellt sei. Gewiss liegt die Möglichkeit vor, dass die Formel $C_{25}H_{42}O_5$ die richtige ist, da einige Male mehr Kohlenstoff gefunden worden ist, als die Strecker'sche Formel verlangt. Wahrscheinlich bedarf es noch sorgfältigerer und zahlreicherer Analysen als die bisher mitgetheilten, um die Frage nach der Zusammensetzung der Cholsäure definitiv zur Entscheidung zu bringen.

Die Cholsäure, welche nach dem Verjagen der Alkohole aus den Verbindungen zurückbleibt, ist eine reine Substanz. Die Substanz aus dem Methylat hat bei der Analyse folgende Werthe geliefert:

	Theorie		Versuch
C ₂₄	288	70.59	70.41 pCt.
H ₄₀	40	9.80	9.77 „
O ₅	80	19.61	— „
	408	100.00	

Die Alkoholate der Cholsäure sind von Herrn Dr. J. Beckenkamp¹⁾ zum Gegenstand einer vergleichenden krystallographischen Untersuchung gemacht worden. Indem ich in Betreff der krystallographischen Details auf die Originalmittheilung verweise, erlaube ich mir, über das Gesammtergebniss mit den folgenden Schlussbemerkungen des Verfassers zu referiren:

»Sowohl die wasserfreie, als die wasserhaltige und die verschiedenen alkoholhaltigen Krystalle der Cholsäure gehören demselben System an (dem rhombischen). Auf das Achsenverhältniss hat der Eintritt des Wassers keinen nennenswerthen Einfluss. Der Eintritt des Alkohols bewirkt eine bemerkbare Veränderung, und zwar bis zum Propylalkohol einschliesslich in der Weise, dass das Verhältniss a : c nahezu constant bleibt, während sich das Verhältniss b : c der Einheit nähert. Die Art der Ausbildung und das Achsenverhältniss der Cholsäure mit Propylalkohol ist dem tetragonalen System täuschend ähnlich. Die Cholsäure ohne Wasser und ohne Alkohol ist auffallend hemiedrisch und hemimorph. Die höheren Glieder der Reihe werden stufenweise symmetrischer.«

Früher hatte ich erwähnt, die Cholsäure verbinde sich auch mit Aceton. Diese Angabe ist irrig; es war zu dem Versuch das käufliche Aceton verwendet worden, welches grosse Mengen von Alkoholen enthält. Bei Anwendung von Aceton, welches aus seiner Bisulfitverbindung abgeschieden worden war, konnte keine Vereinigung mit Cholsäure beobachtet werden. Ich bemerke dies namentlich darum, weil Latschinoff²⁾ aus der Cholefinsäure mit Aceton eine Verbindung $C_{25}H_{42}O_4 + \frac{1}{2}C_3H_8O$ erhalten hat.

Dagegen habe ich gefunden, dass die Cholsäure sich mit Seifenölen verbindet. Die Verbindungen tragen einen ähnlichen Charakter als diejenigen mit Alkoholen; es wurden Versuche mit Aethylseifenöl und mit Allylseifenöl angestellt. Die Verbindungen lassen sich im Vacuum bis zum constanten Gewicht trocknen, sind dann geruchlos und verlieren beim Erhitzen auf 120° ihr Seifenöl, welches im Molecularverhältniss mit der Cholsäure vereinigt ist; vielleicht verdankt die

¹⁾ J. Beckenkamp, Zeitschr. f. Krystallographie XII, 165.

²⁾ Latschinoff, diese Berichte XX, 1046.

Cholsäure ihre Eigenschaft, Seiföle zu fixiren, ihrem Gehalt an Alkoholgruppen, da man ja weiss, dass Seiföl und Alkohol zu geschwefeltem Urethan zusammentritt.

III. Cholsäureamid.

Das Amid der Cholsäure, $C_{24}H_{39}O_4 \cdot NH_2$, wurde im krystallisirten Zustande zuerst von Hüfner¹⁾ durch sechstägiges Erhitzen des Aethyläthers mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhalten. Es entsteht nach meinen Versuchen auch, wenn man einen Theil Cholsäure mit vier Theilen alkoholischem Ammoniak 3—4 Stunden lang auf 250° im geschlossenen Rohr erhitzt. Erwärmt man das Reactionsproduct mit Natronlauge, so wird die anfangs ausgeschiedene harzige Masse gelöst, während das Amid sich im Zustande der Reinheit in Form mikroskopischer Nadeln niederschlägt. Es wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Folgendes sind die Werthe der Analyse:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₂₄	288	70.76	70.66	—	
H ₄₁	41	10.07	10.65	—	»
N	14	3.44	—	4.03	»
O ₄	64	15.73	—	—	»
	407	100.00			

Hüfner beschreibt das Cholamid als in Wasser schwer lösliche hygroskopische Nadeln. Es liegt in diesen Worten kein Widerspruch, wenn man daran denkt, dass das Cholamid Krystallwasser enthalten kann, welches durch die getrocknete Substanz mit Begierde aus der Luft angezogen wird. Dies ist in der That der Fall. Das Cholamid enthält, aus wässrigen Lösungen abgeschieden (es wurde aus Wasser umkrystallisirt, von welchem es gegen 5000 Th. zur Lösung bedarf), 3 Mol. Krystallwasser. Nach dem Trocknen im Vacuum bis zum constanten Gewicht verloren die Krystalle beim Erhitzen auf 110° 11.57 und 12.36 pCt. ihres Gewichtes. Die Verbindung $C_{24}H_{41}NO_4 + 3H_2O$ enthält 11.71 pCt. Wasser. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei $125-130^\circ$ unter Verlust des Krystallwassers.

Der Schmelzpunkt des Cholamids ist von Hüfner zu 130° angegeben worden. Nach meinen Beobachtungen zeigt die wasserfreie Substanz folgendes bemerkenswerthe Verhalten: sie schmilzt, im Capillarrohr erhitzt, nicht plötzlich, sondern allmählich, zwischen 130 und 140° zu einer klaren Flüssigkeit zusammen. Erwärmt man nun stärker, so erstarrt das geschmolzene Amid gegen 180° zu einer

¹⁾ Hüfner, Journ. f. prakt. Chem. XIX, 308.

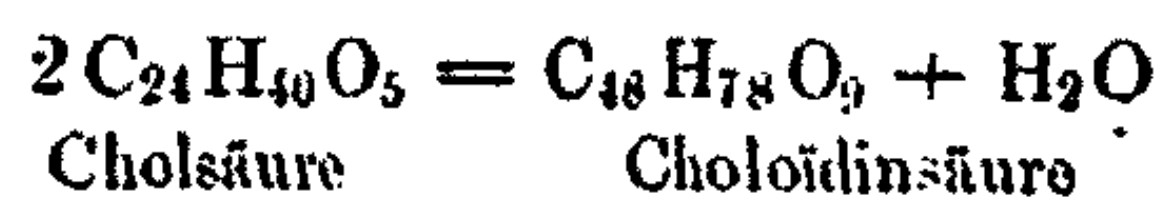
strahlig krystallisirten farblosen Masse, welche nun erst gegen 222°, und zwar ohne Zersetzung, schmilzt. Es wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen, dass bei diesem eigenthümlichen Vorgange kein Wasser frei wird und kein Gewichtsverlust stattfindet. Man wird daher die Vorstellung nicht von sich weisen können, dass aus dem Cholsäureamid beim Erhitzen eine polymere Verbindung erzeugt wird. Krystallisirt man die erstarrte Masse aus Alkohol um, so gewinnt man wieder das niedrig schmelzende Amid. In ähnlicher Weise, wie oben für das Cholsäureamid angegeben, kann man auch die substituirtten Amide gewinnen. So wurde z. B. das Dimethylcholamid durch Erhitzen von Cholsäure mit wässriger concentrirter Dimethylaminlösung auf 250° erhalten und wie das Cholamid gereinigt; es ist diesem sehr ähnlich und schmilzt bei 170—171°, ohne jedoch die beim Cholamid beschriebene Erscheinung zu zeigen.

Das Amid der Cholsäure ist in der Hoffnung dargestellt worden, man werde daraus bei der Einwirkung von alkalischer Bromlösung nach Hofmann's schöner Reaction eine kohlenstoffärmere Base erzeugen können. Die Reaction scheidet jedoch an der Schwerlöslichkeit (nicht an der Zersetzbarkeit) des Amids. Einige Male wurden kleine Mengen einer festen Base erhalten, welche ein schwer lösliches Golddoppelsalz lieferten. Die Ausbeuten waren aber so gering, dass sie nicht zur Fortsetzung der Versuche ermunterten.

IV. Die Anhydride der Cholsäure.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass die Cholsäure leicht geneigt ist, Wasser zu verlieren und in Anhydride überzugehen. Man hat sich vielfach bemüht, dieselben zu isoliren, allein man muss bekennen, dass die Producte, welche als Anhydride beschrieben worden sind, nicht die Kennzeichen der Einheitlichkeit besitzen. Man hat zwischen sauren und neutralen Anhydriden zu unterscheiden.

Von der Choloïdinsäure Strecker's, welche beim Erhitzen der Cholsäure nach der Gleichung



entstehen sollte, hat Hoppe-Seyler¹⁾ nachgewiesen, dass ein Gemisch verschiedener Substanzen vorliegt.

Die Substanz, welche Latschinoff²⁾ jüngst durch Erhitzen der Cholsäure auf 150—165° erhalten hat, besitzt nach seinen Analysen dieselbe Zusammensetzung, wie die Choloïdinsäure Strecker's; auch bei dieser Substanz werden die Kriterien der Einheitlichkeit vermisst.

¹⁾ Hoppe-Seyler. Journ. für prakt. Chem. LXXXIX, 83.

²⁾ Latschinoff, diese Berichte XX, 1044.

denn die Substanz ist amorph, gelblich gefärbt und besitzt keine bestimmte Schmelztemperatur.

Durch Erhitzen der Cholsäure mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 250–300° kann man ein Product erhalten, für welches man ebenfalls die Zusammensetzung der Choloïdinsäure in Anspruch nehmen könnte, denn es wurden darin 72.1 pCt. Kohlenstoff und 9.8 pCt. Wasserstoff gefunden, während die Choloïdinsäure von der Zusammensetzung $C_{48}H_{78}O_9$ 72.2 pCt. Kohlenstoff und 9.8 pCt. Wasserstoff verlangt. Es liegt aber auch hier kein einheitliches Individuum vor, denn die Zusammensetzung und somit die Natur der Substanz wechselt mit der Zeitdauer und dem Grade der Temperatur, welche zu ihrer Bildung geführt haben, und von Krystallen ist in dem Reactionsproduct nirgends etwas zu erkennen. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass beim Kochen mit Kalilauge daraus in kleiner Menge eine Säure entsteht, welche der Cholsäure in mancher Beziehung ähnlich ist, jedoch erst jenseits 300° schmilzt. Sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, besitzt einen bittersüssen Geschmack und liefert ein leicht lösliches Baryumsalz.

Die harzige Masse, welche sich abscheidet, wenn man eine in der Kälte gesättigte Auflösung der Cholsäure in concentrirter Salzsäure erwärmt, enthält sowohl saure als neutrale Anhydride. Es gilt für dieselbe das, was Berzelius¹⁾ über das Dyslisin sagt. Der in Ammoniak lösliche Theil dieses Harzes ergab mir bei der Analyse 76.8 pCt. Kohlenstoff und 9.5 pCt. Wasserstoff; diese Zusammensetzung kommt derjenigen des in Ammoniak unlöslichen Dyslisis von Strecker, $C_{24}H_{36}O_3$, nahe, in welchem 77.4 pCt. Kohlenstoff und 9.6 pCt. Wasserstoff vorhanden sind. Auch hier verwahre ich mich dagegen, eine einheitliche Verbindung analysirt zu haben. Die Säuren welche in der Substanz enthalten sind, besitzen einen intensiv bitteren Geschmack; sie lieferten in Wasser unlösliche Baryumsalze, welche eine körnige Beschaffenheit zeigten, jedoch amorph waren, wie das Gemisch der Säuren selbst.

C. Schotten²⁾ hat bekanntlich nachgewiesen, dass die Cholsäure bei der Destillation allen in ihr, außer der Carboxylgruppe, enthaltenen Sauerstoff (d. h. 3 Atome) als Wasser verliert, und dass die Vereinigung von 2 auf solche Weise entstandenen Complexen $C_{24}H_{34}O_2$ unter nochmaligem Austritt von Wasser zu einem Körper von der Zusammensetzung $C_{48}H_{66}O_3$ führt, welcher wohl als das wasserärmste der Cholsäureanhydride bezeichnet werden darf.

Nach dem Mitgetheilten erscheint es zweifellos, dass es eine ganze Reihe von Anhydriden der Cholsäure giebt, welche mit den Eigen-

¹⁾ Berzelius, Lehrbuch, III. Aufl., IX, 255.

²⁾ C. Schotten, Zeitschr. für physiol. Chem. X, 175.

schaften von Säuren begabt sind, welche man aber ebenso wenig im krystallisirten Zustande hat gewinnen können, wie die in Alkali unlöslichen Anhydride.

Denkt man daran, dass sich in der Cholsäure 3 Hydroxyle in der Form von Alkoholgruppen befinden, welche sowohl mit einander, als mit der Carboxylgruppe in Reaction treten können, dass die Wasserabspaltung ferner erfolgen kann wie bei der Bildung des Aethylens aus dem Alkohol, und dass die Abspaltung von Wasser auch zu einer Vereinigung mehrerer Moleküle führen kann, so wird es sehr wahrscheinlich, dass von der Unzahl der auf solche Weise möglichen Anhydride stets mehrere zugleich gebildet werden, wodurch sich die Schwierigkeit, sie zu isoliren, in genügender Weise erklärt¹⁾.

V. Zur Frage nach der Constitution der Cholsäure.

Vor einiger Zeit ist nachgewiesen worden²⁾, dass in der Cholsäure drei Atome Sauerstoff in Form von Hydroxylen enthalten sind. Für die Dehydrocholsäure, welche aus ihr durch Oxydation entsteht, wurde gezeigt, dass dieselbe nicht, wie man bisher glaubte, 4, sondern 6 Atome Wasserstoff weniger enthält als die Cholsäure. Wenn nun die letztere die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5$ besitzt, so muss die Dehydrocholsäure durch die Formel $C_{24}H_{34}O_5$ ausgedrückt werden³⁾. Es wurde ein Hydroxylaminderivat der Dehydrocholsäure beschrieben, welchem die Zusammensetzung $C_{24}H_{37}O_5N_3$ zukommt. Es wurde bereits angedeutet, dass auch Phenylhydrazin sowie Mercaptane mit der Dehydrocholsäure in Reaction treten. Zur Verbindung mit Phenylhydrazin gelangt man, wenn eine warme essigsäure Lösung von Dehydrocholsäure mit einer essigsäuren Lösung von Phenylhydrazin schwach erwärmt wird: die Verbindung scheidet sich dabei als eine pulverige Masse ab, welche in Alkohol, in Eisessig, in Aether und in Benzol leicht löslich ist; alle Versuche, die Substanz in den krystallisirten

¹⁾ Die Anhydride bilden sich stets, wenn wasserentziehende Mittel auf die Cholsäure einwirken. Sie entstehen zum Theil auch beim Erwärmen derselben mit Essigsäureanhydrid. Die Acetylverbindung, welche sich hierbei bilden sollte, ist stets mit mehr oder weniger Cholsäureanhydrid verunreinigt: die von mir (diese Berichte XIX, 2000) beschriebene Verbindung scheint daher nicht eine Diacetylcholsäure, sondern eine Triacetylcholsäure zu sein und mag künftighin als solche bezeichnet werden. Dies würde auch dem Sinne Latschinoff's entsprechen, dessen Argumenten ich jedoch nicht völlig beipflichten kann.

²⁾ F. Mylius, Diese Berichte XIX, 2000.

³⁾ Die von Hammarsten der Substanz beigelegte Formel $C_{25}H_{38}O_5$ erscheint dieser homolog, und sie ist richtig, wenn der Cholsäure die Zusammensetzung $C_{25}H_{42}O_5$ zukommt.

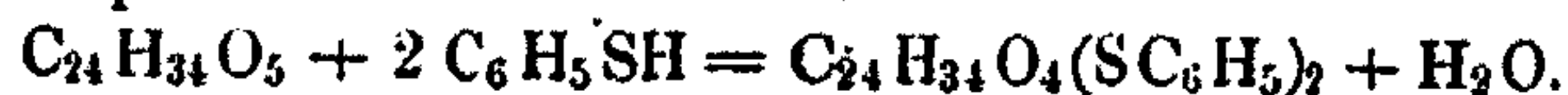
Zustand überzuführen, sind fehlgeschlagen. Die Substanz wurde nach dem Trocknen im Vacuum analysirt, aber da sie keine genügenden Merkmale der Einheitlichkeit besass, unterlasse ich es, die Analysen mitzuthellen. Es sei nur gesagt, dass die erhaltenen Zahlen darauf schliessen lassen, dass mindestens 2 Moleküle Phenylhydrazin mit dem Molekül der Dehydrocholsäure in Reaction treten.

Phenylmercaptan-Dehydrocholsäure.

Dehydrocholsäure löst sich leicht in Phenylmercaptan. Wird in die kalt gehaltene Lösung ein Strom von Chlorwasserstoffgas geleitet, so trübt sich die Flüssigkeit in wenigen Minuten unter Ausscheidung von Wasser; ein kleiner Zusatz von Alkohol lässt die Mischung zu einem Krystallbrei erstarren. Die neue Verbindung ist in Alkohol sehr schwer löslich. Sie lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und erscheint dann in Gestalt farbloser glänzender Nadeln, welche gegen 220° schmelzen und stärker erhitzt ein Destillat liefern, welches neben anderen Producten Mercaptan enthält. Die Substanz besitzt die Eigenschaften einer Säure. Sie ist jedoch in Natronlauge unlöslich, da ihre Salze sich in Wasser nicht lösen. Man erhält das Natriumsalz, wenn man die Mercaptanverbindung in warmer alkoholischer Natronlauge löst; beim Erkalten scheidet sich das Salz in haarfeinen Nadeln aus der Flüssigkeit ab. Das Mercaptan ist in der Substanz fest gebunden. Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₃₆	432	71.53	71.14	—
H ₄₄	44	7.29	7.52	—
O ₄	64	10.59	—	—
S ₂	64	10.59	—	10.44
	618	100.00		

Es ist demnach ein Sauerstoffatom der Dehydrocholsäure durch zwei Mercaptanreste ersetzt worden:



Nach Baumann's Forschungen¹⁾ kommt sowohl den Aldehyden als den Ketonen die Fähigkeit zu, in dieser Weise mit Mercaptanen zu reagiren. Es ist zu beachten, dass von den drei Sauerstoffatomen der Dehydrocholsäure, welche an der Hydroxylaminreaction theilhaft sind, nur eins durch Mercaptanreste substituirt wird.

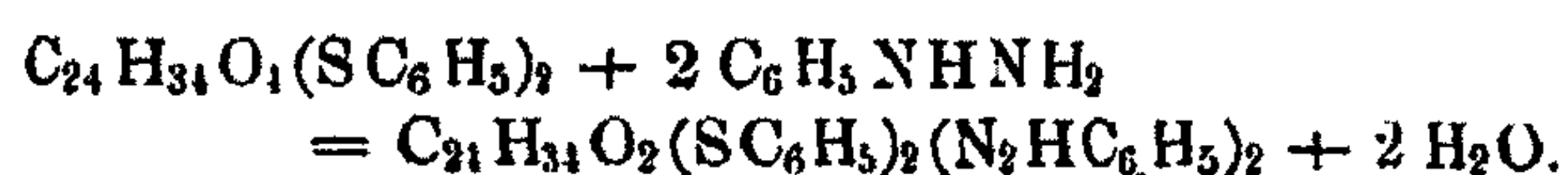
Phenylmercaptan-Phenylhydrazin-Dehydrocholsäure.

Es lag nahe zu versuchen, ob die beschriebene Mercaptanverbindung noch befähigt ist, mit Phenylhydrazin in Reaction zu treten. Dies ist in der That der Fall. Während die Hydrazinverbindung der

¹⁾ E. Baumann, Diese Berichte XIX, 883.

Dehydrocholsäure selbst nur im amorphen Zustande erhalten worden ist, gelangt man hier leicht zu einem gut definierten Individuum, wenn man die Mercaptanverbindung in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin erwärmt. Es scheiden sich in wenigen Minuten farblose Nadeln aus, welche in Eisessig und in Alkohol nahezu unlöslich sind und nach dem Waschen damit einer weiteren Reinigung nicht bedürfen. Sie zersetzen sich beim Erhitzen auf 210–220°, indem Phenylmercaptan in Freiheit gesetzt wird. Die Substanz besitzt die Zusammen-

setzung $C_{23}H_{33} \begin{matrix} \text{COOH} \\ | \\ (\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \\ | \\ (\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$, und ist aus der Mercaptanverbindung in folgender Weise entstanden:



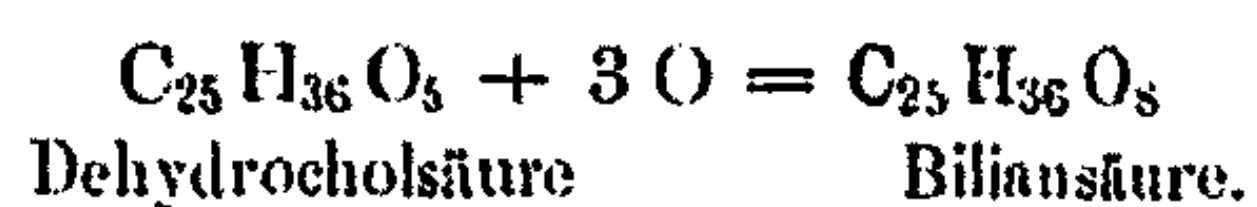
Dass wirklich ausser den Mercaptanresten zwei Phenylhydrazinreste in dem Körper vorhanden sind, zeigt eine Stickstoffbestimmung. Es wurden darin 7.12 pCt. Stickstoff gefunden, eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{48}H_{56}O_2S_2N_4$ verlangt 7.14 pCt.

Es sind zahlreiche Verbindungen von Ketonen und Aldehyden mit Mercaptanen und mit Hydrazinen bekannt; die beschriebene Verbindung ist, wie ich glaube, der erste Repräsentant einer gemischten Mercaptan-Hydrazinverbindung.

Die angeführten Reactionen erlauben nicht zu beurtheilen, ob in der Dehydrocholsäure eine Aldehydsäure oder eine Ketonensäure vorliegt. Die Entscheidung darüber musste dem Studium derjenigen Producte überlassen bleiben, welche durch weitere Oxydation der Dehydrocholsäure entstehen. Enthält dieselbe Aldehydgruppen, so werden sie in Carboxyle übergeführt werden; sind Ketongruppen vorhanden, so bleiben diese entweder unverändert, oder die Kohlenstoffkette wird gesprengt, indem Säuren niedrigeren Kohlenstoffgehaltes entstehen.

Biliansäure.

Die Dehydrocholsäure geht nach Latschinoff's Versuchen bei weiterer Oxydation unter Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff in Biliansäure über. Nach Latschinoff's Schreibweise:



Man geht zur Gewinnung der Biliansäure nach Latschinoff's Vorschlage zweckmässig von der Cholsäure aus, welche man in folgender Weise verarbeitet: 20 g fein gepulverte durch Erhitzen bei 100 g vom Alkohol befreite Cholsäure wird in eine Mischung von 60 g Schwefelsäure, 160 g Wasser und 40 g Kaliumbichromat eingetragen. Innerhalb einer halben Stunde erwärmt sich die Mischung

beträchtlich, die Gallensäure wird jedoch nicht gelöst, sondern bleibt in Suspension. Man hat durch Umschwenken dafür zu sorgen, dass sie gleichmässig in der Mischung vertheilt bleibe. Indem man eine stürmische Reaction zu vermeiden sucht, erwärmt man zuletzt auf dem Wasserbade, bis die Farbe der Mischung in Grün übergegangen ist. Das Oxydationsproduct wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, zur Entfernung des anhaftenden Chromsalzes in Natronlauge gelöst und aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällt. Auch für die Reinigung der Biliansäure habe ich das Verfahren von Latschinoff im Princip innegehalten. Um die Biliansäure von der daneben vorhandenen Dehydrocholsäure zu befreien, führt man sie in ein in Alkohol unlösliches saures Salz über. Latschinoff hat sich des sauren Baryumsalzes bedient; mir schien es zweckmässiger, die Kaliumverbindung als Trennungsmittel zu benutzen. Eine Lösung des Oxydationsproductes in absolutem Alkohol wird mit einer beschränkten Menge alkoholischer Kalilauge versetzt; es fällt ein pulveriges, kaum in Alkohol lösliches Kaliumsalz aus, welches mit heissem Alkohol gewaschen werden kann. Im Filtrat befindet sich die Dehydrocholsäure, deren Kaliumverbindung in Alkohol leicht löslich ist. Die aus dem sauren Kaliumsalz in wässriger Lösung mit Hilfe von Salzsäure abgeschiedene Biliansäure ist aber noch keineswegs rein; sie lässt sich aus Lösungsmitteln nicht krystallisirt erhalten und wird darum zunächst in ihren Diäthylester übergeführt. Latschinoff bewirkt dies, indem er das Bleisalz mit Jodäthyl behandelt; ich habe es vorgezogen, die Verbindung durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure herzustellen. Man kühle die Mischung dabei; ist dieselbe concentrirt, so erhält man nach kurzer Zeit eine Ausscheidung gut ausgebildeter Nadeln, welche abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisirt werden können. Sie schmelzen bei 190° und stellen den reinen Diäthylester der Biliansäure dar, $C_{24}H_{32}O_8 (C_2H_5)_2$ ¹⁾.

	Theorie		Versuch
C ₂₈	336	66.40	66.34 pCt.
H ₄₂	42	8.30	8.39 „
O ₈	128	25.30	— „
	506	100.00	

Obwohl es mir zweifellos ist, dass die so gewonnene Substanz identisch ist mit dem von Latschinoff mit Hilfe von Jodäthyl erhaltenen Körper, so will ich erwähnen, dass die hier vorliegende Estersäure, mit verdünnter Natronlauge übergossen, ein unlösliches, jedoch sehr leicht zersetzbares Natriumsalz liefert, während nach Latschinoff's

¹⁾ Vergl. weiter unten die Biliansäure.

Angabe die Diäthylbiliansäure sich als solche in Natronlauge löst. Ein kurzes Erwärmen mit Natronlauge genügt, die Verbindung völlig zu verseifen. Versetzt man die noch warme alkalische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich alsbald die Biliansäure in ansehnlichen platten Nadeln aus, welche nach dem Waschen mit Wasser völlig rein sind.

Die Biliansäure ist von Cleve entdeckt, und von ihm sowie von Latschinoff mit einer solchen Sorgfalt untersucht worden, dass ich die Beobachtungen dieser Forscher lediglich bestätigen kann.

Nach Latschinoff's Ansicht ist die Biliansäure gemäss dem Ausdruck $C_{25}H_{36}O_8 + \frac{1}{4}H_2O$ zusammengesetzt. Wenn man von dem $\frac{1}{4}$ Molekül Wasser absieht, gegen dessen Gegenwart in den Gallensäuren ich mich schon bei einer früheren Gelegenheit ausgesprochen habe, ist dieser Ausdruck gleichsinnig mit der Formel $C_{24}H_{34}O_8$, welche nach meiner Ansicht der Biliansäure zukommt. Die von mir bei der Analyse gefundenen Werthe sind folgende:

	Theorie		Versuch	
C ₂₄	288	64.00	63.66	63.65 pCt.
H ₃₄	34	7.55	7.63	7.47 „
O ₈	128	28.45	—	— „
	450	100.00		

Die Biliansäure ist dreibasisch. Wird ihre ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat versetzt, so erhält man das krystallisirte Silbersalz, dessen Analyse die Anwesenheit von drei Atomen Silber im Molekül beweist. $C_{24}H_{34}O_8Ag_3$ ergab Silber:

Theorie	Versuch
42.02	41.44 pCt.

Es ist anzunehmen, dass bei der Darstellung des Silbersalzes in ammoniakalischer Mischung alle durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome durch Silber ersetzt werden. Wäre die Biliansäure vierbasisch, so würde ihr Silbersalz 49.2 pCt. Silber enthalten müssen.

Bei der Oxydation der einbasischen Dehydrocholsäure zur dreibasischen Biliansäure sind mithin zwei Carboxylgruppen entstanden. Da die Oxydation in einer einfachen Addition von Sauerstoff besteht, so kann man nur annehmen, dass diese beiden Carboxylgruppen der Biliansäure aus zwei Aldehydgruppen der Dehydrocholsäure hervorgegangen sind.



Enthielte die Biliansäure noch eine vierte Carboxylgruppe, so wäre der Schluss gerechtfertigt, dass auch das letzte Sauerstoffatom

der Dehydrocholsäure in Gestalt einer Aldehydgruppe darin vorhanden sei. Da sie nur dreibasisch ist, so war es nicht unwahrscheinlich, dass es einer Ketongruppe angehöre. In diesem Fall dürfte man darauf rechnen, die Ketongruppe unverletzt in der Biliansäure wiederzufinden. Einige Versuche haben gelehrt, dass dies wirklich der Fall ist. Die Biliansäure verbindet sich sowohl mit Hydroxylamin als mit Phenylhydrazin. Da die Biliansäure das Endproduct der Oxydation der Dehydrocholsäure mit Chromsäure darstellt, so scheint der Einwand nicht gerechtfertigt, es liege hier doch vielleicht eine dritte Aldehydgruppe vor, welche als solche in die Biliansäure übergeht. Zudem findet sich in der Biliansäure noch ein weiteres Sauerstoffatom, welches eine vorhandene Aldehydgruppe gewiss eher zum Carboxyl oxydirt hätte, als dass es unabhängig von dieser in den Kern der Verbindung eingetreten wäre; anfangs glaubte ich, dies Sauerstoffatom sei als Hydroxyl in der Biliansäure enthalten, es hat sich aber gezeigt, dass es zur Bildung einer zweiten Ketongruppe in der Biliansäure Veranlassung gegeben hat. Dies geht unzweifelhaft aus der Analyse ihrer stickstoffhaltigen Derivate hervor.

Isonitrosobiliansäure.

Fügt man zu einer schwach alkalischen Lösung von Biliansäure eine Lösung von Hydroxylamin (Hydrochloratlösung mit Natronlauge), so erhält man beim Erwärmen der Mischung sogleich eine Abscheidung weisser Krystallblättchen, welche ein saures Natriumsalz darstellen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und kann leicht durch Filtration isolirt werden. Die Mutterlauge enthält die Hauptmenge der Hydroxylaminverbindung in alkalischer Lösung. Auf vorsichtigen Zusatz verdünnter Salzsäure wird dieselbe in Form glänzender Täfelchen fast im Zustande der Reinheit niedergeschlagen. Sie ist fast unlöslich in Wasser und in absolutem Alkohol, löst sich dagegen in verdünntem Alkohol und kann daraus umkrystallisirt werden. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C ₂₄	288	60.00	59.27	—	pCt.
H ₃₆	36	7.50	7.81	—	»
N ₂	28	5.83	—	5.76	»
O ₆	128	29.67	—	—	»
	480	100.00			

Es geht aus der Analyse hervor, dass auf die Biliansäure zwei Moleküle Hydroxylamin eingewirkt haben:



Die Substanz verkohlt beim Erhitzen auf hohe Temperatur; sie zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure unter Aufnahme von

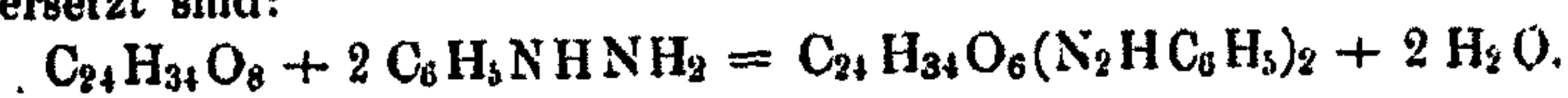
Wasser leicht in ihre Componenten und besitzt im Uebrigen die Eigenschaften einer Säure. Das bei der Darstellung der Substanz erhaltene saure Natriumsalz besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{33}NaO_8$ $(NOH)_2$. Es wurden darin nach dem Trocknen bei 100° 4.77 pCt. Natrium gefunden; die genannte Formel verlangt 4.50 pCt.

Das Hydroxylaminderivat der Biliansäure löst sich sowohl in Natronlauge als in Ammoniak leicht auf. Die Lösungen sind geschmacklos.

Die ammoniakalische Lösung wird weder durch Chlorbaryum noch durch Chlorcalcium getrübt; während also die sauren Salze zum Theil unlöslich sind, lösen sich die normalen leicht in Wasser.

Phenylhydrazinderivat der Biliansäure.

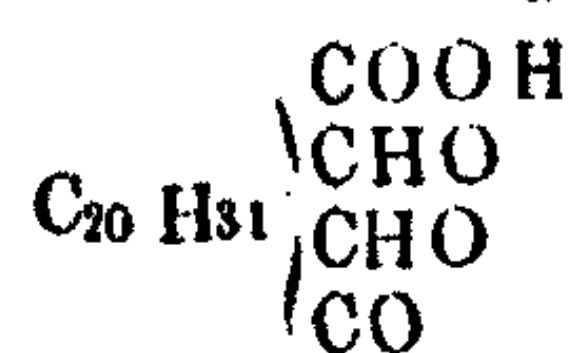
Diese Verbindung bildet sich sehr leicht, wenn man Biliansäure und Phenylhydrazin in Eisessiglösung einige Minuten lang erwärmt. Es bilden sich dann in der Lösung farblose Krystallnadeln, deren Menge der angewandten Biliansäure entspricht. Abfiltrirt und mit Eisessig gewaschen stellen sie eine reine Verbindung dar. Dieselbe ist fast unlöslich in Essigsäure und selbst heissem Alkohol, unlöslich in Wasser; sie löst sich in Natronlauge und in Ammoniak auf; aus der ammoniakalischen Lösung gewinnt man mit Chlorbaryum und mit Silbernitrat das Baryum- und das Silbersalz als unlösliche Niederschläge. Durch Säuren wird der Körper unzersetzt aus den Salzlösungen abgeschieden. Nach der Analyse erscheint die Substanz als Biliansäure, in welcher zwei Atome Sauerstoff durch Hydrazinreste ersetzt sind:



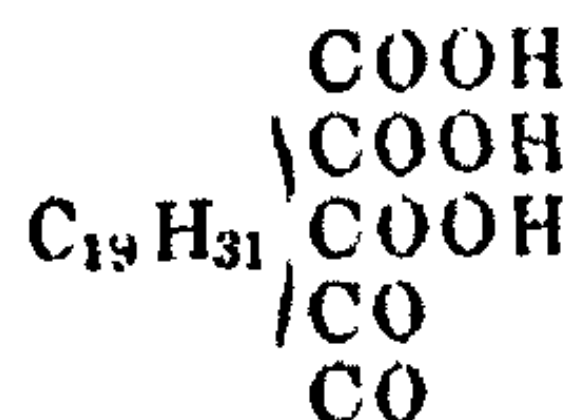
	Theorie		Versuch		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C ₃₆	432	68.57	68.11	—	
H ₄₆	46	7.31	7.95	—	›
N ₄	56	8.88	—	8.56	›
O ₆	96	15.24	—	—	›
	630	100.00			

Eine Verbindung der Biliansäure mit Phenylmercaptan konnte nicht erhalten werden.

Durch die beschriebenen Versuche kann es als bewiesen gelten, dass die Biliansäure eine dreibasische Diketonsäure ist, welche man der Dehydrocholsäure in folgender Weise gegenüberstellen kann.



Dehydrocholsäure



Biliansäure.

Bei der Oxydation der Dehydrocholsäure zu Biliansäure ist demnach eine neue Ketongruppe gebildet worden. Um sich dies zu erklären, kann man annehmen, dass das hierzu erforderliche Sauerstoffatom zunächst als Hydroxyl eintritt, und dass die so erzeugte Oxyssäure in die beständigere Ketonverbindung übergeht; ein Uebergang, welcher bereits öfters beobachtet worden ist.

Zugleich mit der Biliansäure bildet sich bei der Oxydation der Cholsäure noch eine mit der ersteren isomere Säure. Man kann diese Isobiliansäure isoliren, indem man die rohe Biliansäure (siehe oben) in Barytwasser löst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich dabei das Baryumsalz der Isobiliansäure, noch etwas gefärbt, als ein krystallischer Niederschlag ab. Er besitzt die äusserst charakteristische Eigenschaft, in heissem Wasser fast unlöslich zu sein, während er sich in kaltem Wasser reichlich löst. Man kann dies Verhalten vortheilhaft zur Reinigung benutzen, ohne Gefahr zu laufen, dass der Niederschlag das Baryumsalz der Biliansäure enthalte, denn dieses ist auch in heissem Wasser sehr leicht löslich. Die aus dem erwähnten Baryumsalz in Freiheit gesetzte Säure lieferte bei der Analyse 63.66 pCt. Kohlenstoff und 7.90 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C_{24}H_{34}O_8$ der Biliansäure erfordert 64.00 pCt. Kohlenstoff und 7.55 pCt. Wasserstoff; es ist demnach sicher, dass hier eine mit der Biliansäure isomere Substanz vorliegt.

Unter dem Namen Isobiliansäure hat bereits Latschinoff¹⁾ eine Säure beschrieben, welche er mit Hilfe des schwer löslichen Baryumsalzes isolirte. Wenn er auch des oben angeführten Characteristicums nicht erwähnt, ist wohl an der Identität seiner Säure mit der von mir gewonnenen Substanz nicht zu zweifeln. Es scheint nicht ausgeschlossen, dass man es hier mit der hypothetischen hydroxylierten Ketonsäure zu thun hat; ich habe jedoch noch keine Gelegenheit gehabt, diese Frage zu prüfen²⁾.

VI. Schlussfolgerungen.

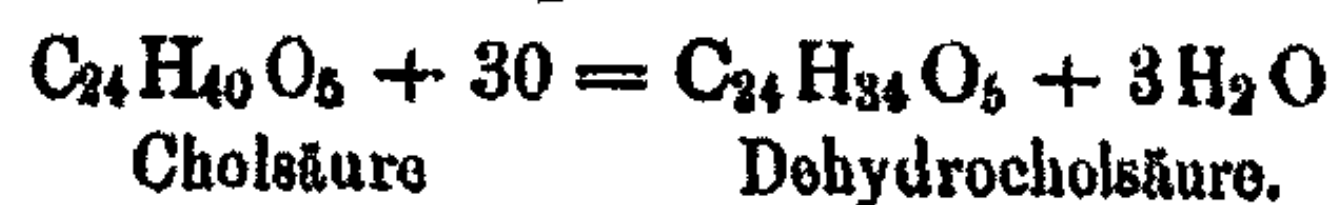
Bis vor kurzer Zeit wusste man wohl, dass die Cholsäure zwei Atome Sauerstoff innerhalb einer Carboxylgruppe enthält, es war dagegen unbekannt, welche Rolle die übrigen drei Sauerstoffatome in ihrem Molekül spielen. Die durch meine Untersuchung nachgewiesene

¹⁾ Latschinoff, diese Berichte XIX, 1529.

²⁾ Das normale Oxydationsproduct sollte nicht die Biliansäure, $C_{24}H_{34}O_8$, sondern die hypothetische Monoketonsäure, $C_{24}H_{34}O_7$, sein. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung hat bisher neben der Biliansäure nicht aufgefunden werden können. Die Cholansäure, $C_{25}H_{38}O_7$, von welcher man früher glaubte, dass sie bei der Oxydation der Cholsäure entstehe, bildet sich nach Latschinoff bei der Oxydation der Choleinsäure (diese Berichte XIX, 474).

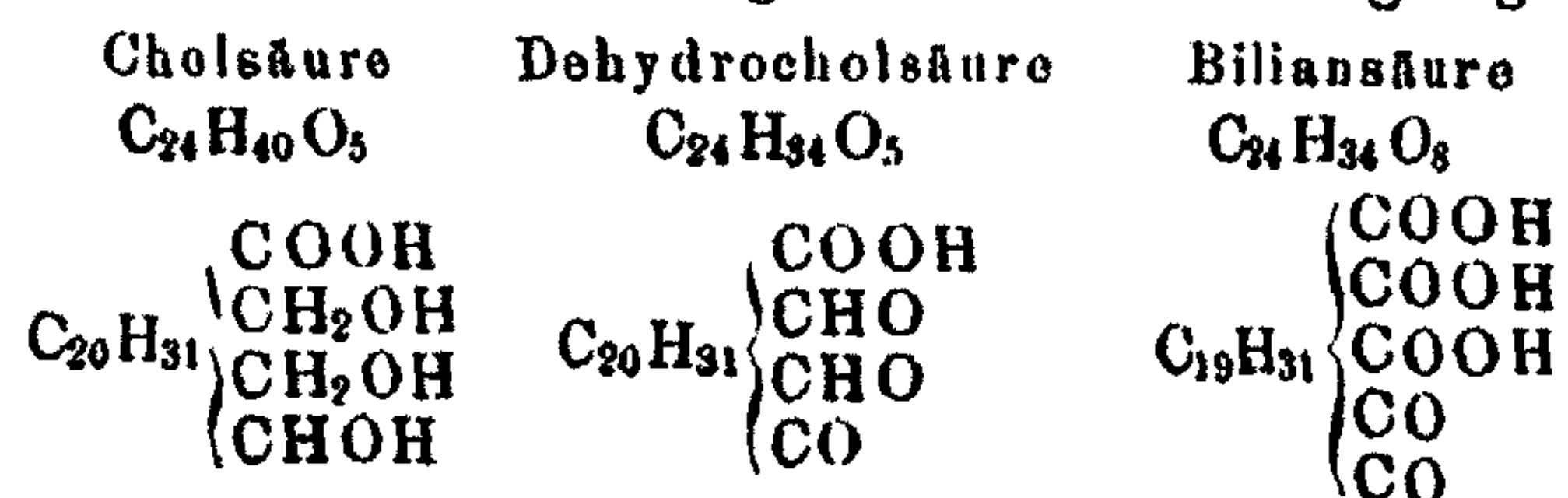
Thatsache, dass dieselben in Gestalt von Hydroxylen darin vorhanden sind, begründet die längst ausgesprochene Vermuthung, dass keines dieser Sauerstoffatome den Zusammenhang der Kohlenstoffglieder in der Cholsäure vermittelt. Es ist dadurch auch nachgewiesen, dass die Cholsäure nicht in dem Sinne einen Säurerest enthält, wie etwa die Hippursäure die Benzoylgruppe. Die Cholsäure enthält ihre 24 Kohlenstoffatome in gegenseitiger fester Bindung. Damit steht im Einklange, dass es augenscheinlich sehr schwierig ist, kohlenstoffärmere Spaltungsproducte aus ihr zu gewinnen. Die Frage, ob diese Kohlenstoffatome eine ununterbrochene Kette bilden, wie in den normalen Fettsäuren, muss nach den folgenden Betrachtungen verneint werden:

Der Uebergang der Cholsäure in die Dehydrocholsäure bedeutet die Oxydation eines dreiwertigen Alkohols:



Die beiden Aldehydgruppen der Desoxycholsäure können daher nur aus zwei primären Alkoholgruppen der Cholsäure gebildet worden sein. Da die Dehydrocholsäure ausserdem noch eine Ketogruppe enthält, welche wie jede der Aldehydgruppen durch Hinwegnahme zweier Wasserstoffatome entstanden ist, so ist es klar, dass sie nur aus einer secundären Alkoholgruppe der Cholsäure hervorgegangen sein kann. Diese letztere ist also eine einbasische Alkoholsäure mit einer secundären und zwei primären Alkoholgruppen, wie sie z. B. im Glycerin vorhanden sind. Auf diese Alkoholgruppen muss auch der süsse Geschmack der Cholsäure zurückgeführt werden; derselbe verschwindet, wenn die Hydroxyle zerstört werden, sei es durch Einführung von Acetylgruppen, sei es durch Oxydationseinflüsse, sei es durch Abspaltung von Wasser. Sowohl die Acetylcholsäure als die Dehydrocholsäure schmecken intensiv bitter; ebenso die Anhydrosäuren, welche sich durch Verlust von Wasser aus der Cholsäure bilden. Die Biliansäure ist geschmacklos.

Die rationellen Formeln der drei miteinander in Beziehung stehenden Säuren sind nach der oben geschilderten Auffassung folgende:



Die Cholsäure enthält also drei einwertige Atomgruppen, welche für den Zusammenhang einer Kette nicht verwendbar sind; sie müssen sich darum an den Enden der Kette befinden. Der Cholsäure kann daher keine einfache Kette zu Grunde liegen, sondern es muss

darin mindestens eine Seitenkette vorhanden sein. Ob es deren mehrere giebt, ist aus den mitgetheilten Beobachtungen nicht abzuleiten; vielleicht enthält sie noch Methylgruppen; dies würde möglicherweise aus dem Studium der mit Hülfe von Salpetersäure entstehenden Oxydationsproducten beurtheilt werden können.

Welcher Art der Kohlenwasserstoff sei, von welchem sich die Cholsäure ableitet, kann nur vermuthet werden. Es kann als sicher gelten, dass darin kein aromatischer Kern vorkommt, denn niemals ist ein Benzolderivat aus der Cholsäure erhalten worden. Es wäre zeitgemäss, zu fragen, ob nicht andere »ringförmige Gebilde« das Molekül der Cholsäure zusammensetzen. Dies ist nicht wahrscheinlich, da die Cholsäure bei der Oxydation leicht völlig zerstört wird; festere beständige Gruppen würden zu Zwischenproducten Veranlassung geben. In den Destillationsproducten¹⁾ der Cholsäure freilich könnten derartige Gruppen angenommen werden, allein dieselben sind sauerstoffhaltig, und ohne Zweifel finden bei der Destillation tiefgreifende Zersetzungen statt. So bleibt denn nur die Annahme übrig, die Cholsäure leite sich von Kohlenwasserstoffkernen ab, wie sie der Fettreihe zu Grunde liegen. Dafür spricht, dass man, wie ich beobachteté, bei der Destillation der Cholsäure Fettsäuren erhält, und dass nach Gorup-Besanez bei dem Schmelzen mit Kali Essigsäure und Propionsäure gebildet werden. Bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung wird die Cholsäure leicht zerstört; als Zwischenproduct erscheint häufig das feste Bromid eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes.

Man kann die Cholsäure als einen Kohlenwasserstoffcomplex $C_{20}H_{36}$ betrachten, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die Carboxylgruppe $COOH$, zwei andere durch je eine primäre Alkoholgruppe CH_2OH , und endlich zwei durch die secundäre Alkoholgruppe $CHOH$ ersetzt wird. Es fehlen diesem Complex 6 Wasserstoffatome, damit er der Grenzreihe angehöre. Unter der Voraussetzung, dass keine Ringschliessungen vorhanden sind, würde daher die Cholsäure in ihrem Molekül drei Doppelbindungen (oder 2 dreifache) enthalten.

Da ich nicht weiss, ob ich in der Lage sein werde, die von mir vor zwei Jahren begonnene Arbeit über die Cholsäure weiter führen zu können, so möge es erlaubt sein, zum Schlusse die bemerkenswerthesten Ergebnisse meiner Untersuchung in folgenden Sätzen zusammenzufassen:

1. Die aus Alkohol krystallisirte Cholsäure ist kein Hydrat, sondern ein Alkoholat.
2. In der Cholsäure kann durch einen Reductionsprocess ein Sauerstoffatom eliminirt werden; es entsteht so die Desoxychol-

¹⁾ F. Mylius, diese Berichte XIX, 379.

C. Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chem. X, 175.

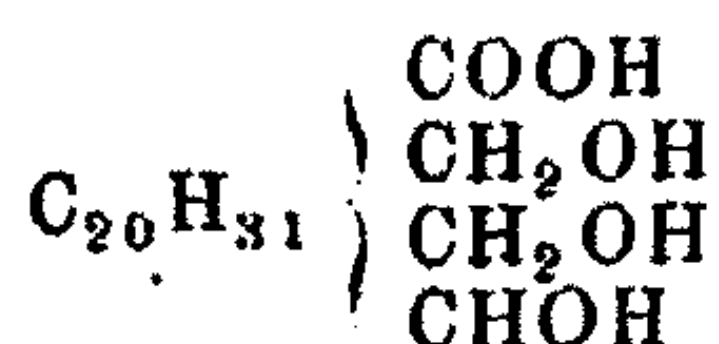
säure. Der Uebergang ist der Bildung der Bernsteinsäure aus Aepfelsäure zu vergleichen.

3. Es ist eine Acetylverbindung der Cholsäure herstellbar, in welcher drei Acetylgruppen enthalten sind. Die Cholsäure stellt daher einen dreiwertigen Alkohol dar.

4. Die Dehydrocholsäure enthält drei durch Hydroxylaminreste vertretbare Sauerstoffatome.

5. Die Biliansäure enthält drei Carboxyle und zwei Ketongruppen, da sich in ihr zwei mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagierende Sauerstoffatome befinden.

6. Die Cholsäure enthält eine Carboxylgruppe, zwei primäre Alkoholgruppen und eine secundäre Alkoholgruppe. Man kann ihre empirische Formel $C_{24}H_{40}O_8$ auflösen in den rationellen Ausdruck:



Die Anregung zu dieser Untersuchung erhielt ich durch Hrn. Professor E. Baumann. Derselbe möge mir gestatten, ihm an dieser Stelle meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen für das warme Interesse und das freundliche Wohlwollen, welches er meinen wissenschaftlichen Bestrebungen stets entgegengebracht hat.

Freiburg i. Br., 19. Juni 1887.

Laboratorium des Professor Baumann.

417. P. T. Cleve: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Acet- β -naphthylamin.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Acetmonochlor- β -naphthylamin, $C_{10}H_7ClNHCOCH_3$. Wenn man in eine Lösung von Acet- β -naphthylamin in verdünntem Eisessig einen Strom von 1 Molekül Chlorgas einleitet, erhält man beim Zusatz von Wasser einen krystallinischen Niederschlag von Acetmonochlornaphthylamin. Durch Krystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung in radial gruppirten, sehr feinen, farblosen Nadeln, die bei 147° constant schmelzen. Die Verbindung löst sich schwierig in kochendem Wasser, aber sehr leicht in Alkohol.

Analyse:	Gefunden	Berechnet
C	65.31	65.60 pCt.
H	4.90	4.56 "
N	6.82	6.38 "
Cl	16.31	16.17 "
O	(6.66)	7.29 "

Monochlor- β -naphthylamin, $C_{10}H_7ClNH_2$. Die Acetverbindung wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Man erhält so einen dicken Krystallbrei, welcher beim Erhitzen sich allmählich löst. Beim Erkalten schiessen glänzende Krystallnadeln von chlorwasserstoffsäurem Monochlornaphthylamin an. Erhitzt man das chlorwasserstoffsäure Salz mit Ammoniak, so scheidet sich das Monochlornaphthylamin als ein beim Erkalten fest werdendes Oel ab. Man löst in verdünntem Weingeist und erhält beim Erkalten der Lösung feine farblose Nadeln, die bei 59° schmelzen. Die Base hat keinen unangenehmen Geruch wie die bekannten Chlor- α -naphthylamine.

Analyse:	Gefunden	Berechnet
N	7.78	7.89 pCt.
Cl	19.92	20.01 "

Das chlorwasserstoffsäure Salz, $C_{10}H_7ClNH_2HCl + H_2O$, bildet glänzende, farblose, in kochendem, salzsäurehaltigem Wasser ziemlich lösliche Nadeln, welche in kaltem Wasser schwerlöslich sind. Von reinem kochendem Wasser wird das Salz zersetzt.

Analyse:	Gefunden	Berechnet
Fällbares Chlor	15.58	15.27 pCt.
Totalmenge von Chlor	30.37	30.54 "

α -Monochlornaphthalin aus Monochlor- β -naphthylamin. Der Monochlor- β -naphthylamin wurde mit Schwefelsäure angerührt und ein Strom von Stickstofftrioxyd in die breiartige Masse eingeleitet. Es resultirte eine dunkelgefärbte Lösung, welche nach und nach zu absolutem Alkohol zugesetzt wurde. Das Gemenge wurde auf dem Wasserbad erhitzt und mit Wasser versetzt. Ein schwarzes Oel schied sich ab und wurde durch Destilliren im Wasserdampf gereinigt. Das erhaltene Chlornaphthalin bildete ein gelbliches Oel, welches nicht fest wurde. Die Analyse gab 21.72 pCt. Chlor und die Formel $C_{10}H_7Cl$ fordert 22.08. Es war somit α -Monochlornaphthalin.

Phtalsäure aus Monochlor- β -naphthylamin. Monochlornaphthylamin wurde mit Salpetersäure gekocht. Es bildete sich eine rothe oder rothbraune harzige Masse und die davon getrennte Lösung

gab beim Verdampfen einen bräunlich gelben Rückstand, aus dem durch Sublimiren eine kleine Menge Phthalsäureanhydrid von dem Schmelzpunkt 128° erhalten wurde. Die daraus dargestellte Säure schmolz bei 184° .

Dichlornaphtalin aus Monochlor- β -naphtylamin. 10 g chlorwasserstoffsäures Monochlor- β -naphtylamin wurde in kochender Salzsäure gelöst, und die Lösung mit 5 g Kupferchlorür versetzt. Eine Lösung von 4 g Kaliumnitrit in 20 g Wasser wurde in die kochende Lösung eingetröpfelt. Es resultirte ein schwarzes Oel, welches mit Wasserdampf destillirt wurde. Das Destillat enthielt ein gelbliches Oel, welches nach einigen Tagen zu einem festen Kuchen, der 4 g wog, erstarrte. Durch Krystallisiren aus Alkohol wurden ziemlich grosse, sehr gut entwickelte rhombische Tafeln erhalten. Sie schmolzen nach mehreren Krystallisationen bei $34-35^{\circ}$.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$
Cl	35.99	35.98 pCt.

Hr. Helge Bäckström hat die Krystalle gemessen und darüber folgendes mitgetheilt:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

»Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.5196 : 1 : ?; \beta = 76^{\circ} 46'$$

Tafelförmige, oder dick prismatische Combinationen von $oP(001)$ und $xP(110)$

$$110 : 110 = 68^{\circ} 7'$$

$$110 : 001 = 82^{\circ} 38'$$

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene; auf oP tritt eine Axe ein wenig ausserhalb des Gesichtsfeldes, im spitzigen Winkel- β aus.*

Dieses Dichlornaphtalin kommt am nächsten dem α -Dichlornaphtalin, welches nach Widman bei 38° constant schmilzt, aber es krystallisirt ganz verschieden in grossen, wohlausgebildeten rhombischen Tafeln, während das α -Dichlornaphtalin spiessige Nadeln bildet.

Naphtase aus α -Monochlor- β -naphtylamin. Beim Erhitzen von Monochlornaphtylamin, behufs Chlorbestimmung, mit Kalk sublimirten in dem Rohr gelbe, feine Nadeln, welche bei 275° schmolzen. Sie lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe, die beim Verdünnen in Orange übergieng. Bei weiterer Verdünnung verschwand die Farbe. Der Schmelzpunkt wie diese Reaction

zeigen, dass die Krystalle Naphtase oder nach Witt¹⁾ α -, β -Naphtazin waren.

Es ist oben gezeigt, dass beim Chloriren von Acet- β -naphtylamin, ein Chloratom in α -Stellung in demselben Kern, welcher Amid in β -Stellung enthält, eingeht. Die Bildung von Naphtase zeigt, dass die Chloratom- und die Amidogruppe die Stellungen α , und β einnehmen. Somit ist auch gezeigt, dass das bei 34.5° schmelzende Dichlornaphtalin ein α -, β -Derivat ist.

Früher hat Meldola durch ein ganz analoges Verfahren ein Dibromnaphtalin von dem Schmelzpunkt 63° erhalten, welches er auch als α -, β -Derivat betrachtet²⁾.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung ist Hr. stud. N. A. Langlet mir behülflich gewesen und sage ich ihm dafür meinen besten Dank.

-Upsala. Universitätslaboratorium.

418. Edward Divers und Tamemasa Haga: Die Reaction zwischen Sulfiten und Nitriten.

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

Unsere Darstellung von Hydroxylamin aus Nitriten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, welche wir früher (Journ. Chem. Soc. 51, 48) beschrieben haben, führte uns zu Versuchen mit Nitriten und Sulfiten. Durch die Arbeit von Claus über die Fremy'sche Serie der Kaliumsalze war bereits bekannt, dass, wenn Kaliumsulfit in Lösung zu Kaliumnitrit gebracht wird, sich unter den Producten der Reaction ein Salz $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ befindet, das durch Erhitzen in $\text{HONH}(\text{SO}_3\text{K})$ und HKSO_4 übergeht. Claus zeigte, dass das letztere stickstoffhaltige Salz Kaliumhydroxylaminmonosulfonat ist, und seit der Publication dieser Arbeit wurde die erstere Verbindung $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, im Lichte der V. Meyer'schen Untersuchungen über das Oximidioradical, als Kaliumhydroxylamindisulfonat erkannt³⁾. Da die Entstehung dieser Salze jedoch an die Kaliumverbindungen ge-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2791.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1883, Transaction p. 5.

³⁾ Raschig constatirt (diese Berichte XX, 584), dass Claus dem Disulfonat die Formel $\text{ONH}(\text{SO}_3\text{K})_2$ giebt, ist hierin jedoch nicht ganz genau, indem Claus ausdrücklich erwähnt (Annalen 158, 83), dass er keine Entscheidung getroffen habe zwischen der eben genannten Formel und $(\text{HO})\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$.

knüpft zu sein schien, so blieb noch übrig, zu untersuchen, wie die Reaction verläuft, wenn die Base der Nitrite und Sulfite nicht Kalium ist.

Zunächst fanden wir, dass sowohl Silber- als Mercuronitrit¹⁾ durch Zusatz eines mässigen Ueberschusses von schwefliger Säure zersetzt werden, indem sofort das Sulfit des unlöslichen Metalls und etwas Stickoxyd nebst Schwefelsäure entsteht, wobei nach dem Verdampfen der überschüssigen schwefligen Säure durch Kochen die Lösung auf Zusatz von Alkali und schwefelsaurem Kupfer einen Niederschlag von Kupferoxydul giebt, ein Beweis der Gegenwart von Hydroxylamin. Wenn jedoch, anstatt den Ueberschuss der schwefligen Säure bald zu verdampfen, die Lösung mehrere Stunden stehen gelassen und erst dann die schweflige Säure weggekocht wurde, so konnte die Hydroxylaminreaction nicht mehr erhalten werden. (In Gegenwart von schwefliger Säure ist die Probe mit Alkali und Kupfer nicht anwendbar.) Wir untersuchten dann die Einwirkung von schwefliger Säure auf salzsaures Hydroxylamin und fanden, dass das Hydroxylamin langsam aus der Lösung verschwand. In einer Abhandlung, die ganz kürzlich erschien (diese Berichte XX, 584), stellte Raschig fest, dass, wenn Hydroxylamin und schweflige Säure zusammengebracht werden, Aminosulfonsäure, H_2NSO_3H , gebildet wird, wodurch das von uns beobachtete Verschwinden des Hydroxylamins erklärt ist. Indessen ist es bemerkenswerth, dass aus einer Lösung noch unveränderten salzsauren Hydroxylamins die schweflige Säure durch Kochen entfernt werden kann, ohne das Hydroxylamin zu zerstören.

Wir erhitzen sodann eine Lösung von Natriumnitrit und schwefliger Säure und erhielten auch hier etwas Stickoxyd und Schwefelsäure; nach dem Verkochen der überschüssigen schwefligen Säure fand sich viel Hydroxylamin vor. In diesem Falle war es leichter, die Reaction weiter zu verfolgen, als mit den unlöslichen Nitriten. Wir modificirten unseren Versuch dahin, dass wir Natriumnitrit zu einer Lösung von schwefliger Säure hinzufügten, bis die letztere gerade sämmtlich zerstört war, wodurch wir in den Stand gesetzt waren, in der Kälte auf Hydroxylamin zu prüfen. Das Resultat war durchaus negativ, während nach dem Kochen derselben Lösung sehr grosse Mengen von Hydroxylamin gefunden wurden. Hierdurch wurde es gewiss, dass in der Reaction ein intermediärer Körper gebildet wird.

Es wurde sodann die Reaction zwischen Natriumnitrit und Natriumsulfit als auch -Metasulfit geprüft. Lösungen von Natriumsulfit und -Nitrit mit einander gemischt, dann angesäuert und gekocht, geben Hydroxylamin, und wenn das Sulfit im Verhältniss von 2 Molekülen

¹⁾ Ueber die Darstellung und Eigenschaften dieses neuen Salzes werden wir später berichten.

auf 1 Molekül des Nitrits angewandt und die Salzsäure sehr langsam zugefügt wird, so findet sich bei der Titration mit Jod, dass fast der gesamte Stickstoff in Hydroxylamin übergegangen ist: $\text{NaNO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl} = \text{HONH}_2\text{HCl} + 3\text{NaCl} + 2\text{NaHSO}_4$. Nach der Verdampfung der sauren Lösung, Trennung der Natronsalze durch Alkohol und Verdampfung des letzteren krystallisiert Hydroxylaminsulfat heraus. Wenn zu der Mischung des Nitrits und Sulfits die Säure plötzlich auf einmal zugesetzt wird, so entweichen Schwefeldioxyd und Stickoxydul unter Schäumen, und wenn die Salze in anderen Verhältnissen angewandt werden, so wird durch die Salzsäure entweder schweflige oder salpetrige Säure (Stickoxyd und Stickoxydul) freigemacht. Unter diesen Verhältnissen wird viel weniger Hydroxylamin gefunden.

Fügt man Metasulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, zu einer Lösung von Natriumnitrit, so tritt eine deutliche Temperaturerhöhung, aber keine Gasentwicklung auf. Die Mischung wird stark alkalisch und Hydroxylamin wird nicht gebildet, selbst beim Kochen nicht; erst wenn die Mischung angesäuert und gekocht wird, lässt es sich nachweisen. Metasulfit scheint das beste Salz für die Darstellung von Hydroxylamin zu sein.

Raschig weist darauf hin — was von Claus übersehen war —, dass Kaliumhydroxylaminsulfonat durch Erhitzen mit Wasser in die sauren Sulfate des Kaliums und Hydroxylamins übergeführt wird und dass das Sulfonat deshalb als ein billiges Material zur Bereitung von Hydroxylamin benutzt werden kann. Wir glauben, dass die Anwendung der Natriumsalze an Stelle der Kaliumverbindungen diese Darstellungsmethode wesentlich erleichtern wird.

Die Entstehung von Hydroxylamin aus den Nitriten des Silbers, Quecksilbers und Natriums war uns seit länger als einem Jahr bekannt, doch beabsichtigten wir, dies nicht eher vor die Oeffentlichkeit zu bringen, als bis wir in die Lage gekommen sein würden, die verschiedenen Phasen der Reaction zwischen den beiden Natriumsalzen zu beschreiben. Nach der Publication Raschig's zögern wir jedoch nicht länger, eine Thatsache von erheblichem Interesse zu veröffentlichen, die wir beobachtet haben und gegenwärtig weiter verfolgen.

Es zieht sich durch die chemische Literatur hindurch, dass Fremy seinen Kaliumverbindungen entsprechende Natriumsalze nicht erhalten konnte¹⁾. Wir finden indessen, dass sowohl Natriumhydro-

¹⁾ Indem wir hier ausser Stande sind Fremy's Originalabhandlung, die 1845 publicirt wurde, zu Ratho zu ziehen, beschränken wir uns darauf folgenden Auszug aus Miller's Chemie (1864) 2, 196 und späteren Auflagen wiederzugeben: »It is remarkable that if nitrite of sodium be substituted for nitrite of potassium, no sulpharotized salts are formed. Indeed Fremy was unable to procure any such compound which contained sodium.«

xylaminsulfonat als auch Natriumaminsulfonat sich direct aus dem Sulfit und Nitrit des Natriums erzeugen lassen. Es ist zwar richtig, dass wenn selbst etwas concentrirte Lösungen von Natriumsulfit und Nitrit vermischt werden, eine Ausscheidung von Krystallen nicht eintritt wie bei den entsprechenden Kalisalzen, und dass das Sulfit grösstentheils wieder von dem Nitrit getrennt werden kann durch Ausfällen als Baryumsalz. Letzteres muss aber schnell geschehen. Bald nachdem die Lösungen gemischt sind, macht sich gewöhnlich eine kleine Temperaturerhöhung bemerkbar, und die Mischung hat die Eigenschaft, Kohlensäure zu absorbiren, was weder das Sulfit noch das Nitrit im Stande ist. Wir erwähnten bereits, dass Metasulfit und Nitrit, welche einzeln beide neutral sind, eine stark alkalische Mischung geben. Die Fähigkeit, Kohlensäure zu absorbiren, entwickelt sich allmählig, erst etwas rasch, dann langsamer und langsamer. 8.5 ccm einer Normallösung des Sulfits wurde vermischt mit 4.25 ccm einer Normallösung des Nitrits, nachdem beide Lösungen mit Kohlensäure gesättigt worden waren. Die Mischung wurde in einem graduirten, mit Kohlensäure gefüllten Cylinder über Quecksilber stehen gelassen. An den beiden ersten Tagen wurden ungefähr 200 ccm, in den nächsten 8 Tagen nur 75 ccm und später nichts mehr von der Kohlensäure absorbirt. Die Lufttemperatur schwankte beträchtlich, war jedoch im Mittel ca. 14°. Das Gas und die Lösung wurden häufig geschüttelt, wobei bemerkenswerth war, dass die Lösung, welche sich durch Schütteln schnell mit dem Gas sättigen liess, durch Stehen die Fähigkeit wiedergewann, bei erneutem Schütteln Kohlensäure zu absorbiren. Es war auf diese Weise möglich, den Verlauf der Reaction zwischen dem Sulfit und Nitrit zu beobachten. Mit Chlorbaryum gab die erhaltene Lösung einen Niederschlag von Carbonat und einem anderen Salz. Der Niederschlag löste sich fast vollständig in Salzsäure, ohne irgend welchen Geruch von Schwefeldioxyd, und diese Lösung liess beim Erhitzen Baryumsulfat ausfallen und enthielt nachher Hydroxylamin, obwohl letzteres vor dem Erhitzen nicht nachgewiesen werden konnte. Das Filtrat von dem ursprünglichen Baryumniederschlag enthielt sehr wenig unverändertes Nitrit und gab auch nach dem Ansäuern und Kochen nur eine sehr schwache Reaction auf Hydroxylamin. Freies Ammoniak war nicht vorhanden, doch löste sich Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe. Die ursprüngliche Lösung, welche nicht mit Chlorbaryum versetzt war, oxydirte sich nicht beim Stehen an der Luft, was Sulfit gethan hätte, und gab beim Verdunsten Krystalle eines Salzes, welches sich durch seine Reactionen unzweifelhaft als Natriumhydroxylaminsulfonat erkennen liess.

Weiter haben wir die Reaction noch nicht verfolgt, doch lassen uns die vorgeführten Resultate sicher schliessen, dass sowohl Hydro-

xylamindisulfonat als Amintrisulfonat bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf Nitrit entstehen, obwohl langsamer, als wenn die Kaliumsalze angewandt werden ¹⁾. Die Reaction zwischen den Natriumsalzen verläuft eine Zeit lang ohne die Mitwirkung von Kohlensäure, indessen sicher langsamer als in Gegenwart der letzteren; es ist aber zweifelhaft, ob sich der Process ohne Kohlensäure bis zu Ende abwickeln kann, worüber wir weitere Versuche in Angriff genommen haben. Die Mengenverhältnisse der Salze und Kohlensäure, welche im obigen Experiment verbraucht wurden, deuten an, dass die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$\text{NaNO}_2 + 2\text{SO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 3\text{CO}_2\text{NaH}$$

und dass darnach bis zu einem Grade die nachstehende Gleichung Geltung hat:



Raschig macht mit Recht darauf aufmerksam, dass die Darstellung der Fremy'schen Salze für die Hemihaloid-Natur der Sulfite spreche. Der Eine von uns hat in früheren Abhandlungen in der Londoner chemischen Gesellschaft bereits behauptet, dass die Gründe, welche man aus den Reactionen der rein unorganischen Verbindungen der schwefligen Säure ableiten kann, genügen, um die Constitution dieser Säure zu bestimmen, und im Vorliegenden unterbreiten wir dem Urtheil Anderer den aus den oben formulirten Reactionen abzuleitenden überzeugenden Beweis, dass die Sulfite nicht dioxydirte Salze sind, sondern die Hälfte des Metalls unoxydirt und in directer Verbindung mit dem Sulfuryl enthalten. Denn man sieht dass in diesen Reactionen das Nitrit desoxydirt wird, nicht dadurch, dass das Sulfit in Sulfat übergeführt würde, sondern durch die Oxydation der Hälfte des Natriums im Sulfit, welche mit dem Sauerstoff aus Nitrit verbunden als Carbonat oder Hydroxyd auftritt. Wenn das Sulfit ein dioxylirtes Salz $\text{SO}(\text{ONa})_2$ wäre, würde dann das Natrium den Sauerstoff des Sulfits verlassen und mit dem des Nitrits in Verbindung treten?

Wir werden Gelegenheit nehmen, die Resultate unserer Untersuchung über die beiden Natriumsalze der Gesellschaft vorzulegen, indem wir inzwischen hoffen, dass Hr. Raschig in seinen in Aussicht gestellten ferneren Arbeiten über die Reaction zwischen salpetriger und schwefliger Säure diesen Theil des Gegenstandes unserer Bearbeitung überlässt.

Kaiserl. Universität Tokio, den 6. Mai 1887.

¹⁾ Selbst bei den Kalisalzen kann die Reaction nach Claus länger als eine Woche andauern, wenn dieselben verdünnt sind.

419. S. Salzmänn: Zur Frage über die Constitution der Anilsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Vor etwa zwei Jahren hat Levy¹⁾ durch Identificirung zweier aus *m*- und *p*-Dichlorbromchinonen dargestellten Chlorbromanilsäuren den Beweis für die Orthostellung der Halogenatome in den Anilsäuren geliefert, zu derselben Ansicht gelangten auch Nietzki und Benckiser²⁾ durch Studium des Tetraoxychinons. Vor Kurzem aber machte Hantzsch³⁾ die überraschende Beobachtung, dass die durch Bromiren von Chinondioxy-*p*-dicarbonsäure erhaltene Säure, in welcher die beiden Bromatome die *p*-Stellung einnehmen, mit der gewöhnlichen Bromanilsäure identisch ist. Zu diesen auffallenden Thatsachen kann ich noch diejenige hinzufügen, dass auch die drittmögliche Bromanilsäure, mit *m*-Stellung der Bromatome, mit der gewöhnlichen Bromanilsäure scheinbar identisch ist.

Es gelang mir nämlich, die Bromanilsäure durch eigenthümlicherweise bloss oxydirend verlaufende Einwirkung von geschmolzener Pyroschwefelsäure auf symmetrisches Tribromphenol zu gewinnen. Vollständig trockenes Tribromphenol wurde in die sechsfache Menge geschmolzener Pyroschwefelsäure eingetragen und das Gemisch im Oelbade erwärmt; bei 110—115° erfolgte Auflösung unter Schwärzung der Reaktionsmasse und reichlicher Entwicklung von Schwefel- und Schwefligsäureanhydrid. Eine herausgenommene Probe in Wasser gebracht, ertheilte diesem eine purpurrothe Farbe unter Abscheidung eines rothen Niederschlages; beim Stehenlassen der wässerigen Probe schieden sich die dunkelrothen Schuppen der Bromanilsäure aus. Wenn das Kochen der Reaktionsmasse nachgelassen hat und das Erwärmen fortgesetzt wird, so entsteht als Endproduct Bromanil. Um beide Substanzen von einander zu trennen, wird das Reactionsproduct in einer Schale unter Kühlung mit wenig Wasser behandelt, am besten durch Hinüberstreichenlassen eines nicht zu starken Wasserdampfstromes; man bekommt so ein festes Gemisch beider Substanzen, die mittelst wärmen Alkohols oder heissen Wassers, in welchen das Bromanil unlöslich ist, getrennt werden. Manchmal gelingt die Trennung auch durch direktes Eintragen der Reaktionsmasse in viel Alkohol, Abfiltriren des Bromanils und nachheriges Eindampfen der alkoholisch-schwefelsauren Lösung; es scheiden sich dann schwarze Krystallmassen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2366.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1838.

³⁾ Diese Berichte XX, 1303.

aus, die von anhaftender Schwefelsäure möglichst befreit und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden können.

Die Eigenschaften der entstandenen Verbindungen stimmen vollständig mit denjenigen der Bromanilsäure resp. des Bromanils überein. Die rothe Substanz löst sich in Alkohol mit gelber Farbe, in Wasser mit purpurrother, aus verdünnten wässerigen Lösungen krystallisirt sie in broncefarbenen Blättchen, aus concentrirten in dunkelrothen Schuppen oder gelblich rothen Nadelbüscheln. Durch Salz- und Schwefelsäure wird sie aus den wässerigen Lösungen unter Entfärbung dieser, in Form röthlicher Blättchen gefällt. Beim Erhitzen sublimirt sie ohne zu schmelzen. Das Kaliumsalz ist in Alkohol unlöslich, aus Wasser krystallisirt es in schönen dunklen prismatischen Nadeln¹⁾; durch doppelte Umsetzung mit anderen Metallsalzen entstehen die von Hantzsch angegebenen Fällungen. Es liess sich überhaupt beim Vergleichen der Substanz mit der aus Bromanil dargestellten Bromanilsäure kein Unterschied wahrnehmen. Eine Brombestimmung ergab 53,51 pCt. Brom; berechnet 53,69 pCt.

Die Bromanilsäure krystallisirt aus Eisessig in gelblichen Nadeln mit 2 Molekülen Krystall-Essigsäure, die an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch entweichen; bei höherer Temperatur krystallisirt sie, sogar unter Eisessig, nur essigsäurefrei.

Die goldgelbe Substanz zeigte ebenfalls alle Eigenschaften des Bromanils; sie ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, löslich in kochendem Eisessig und Essigäther und krystallisirt aus ihnen beim Erkalten in gelben Blättchen, aus Benzol in sehr gut ausgebildeten Krystallen. Sie schmilzt beim Erhitzen und sublimirt. Durch Kalilauge wird sie zu bromanilsaurem Kali aufgelöst. — Eine Brombestimmung ergab 75,6 pCt. Brom, berechnet 75,47 pCt.

Es ist hierdurch festgestellt, dass das symmetrische Tribromphenol durch Pyroschwefelsäure in Bromanilsäure übergeführt wird und der Entstehungsweise nach sollten in dieser die Bromatome die Metastellung einnehmen.

Trotz der angeführten Thatsachen kann die chemische Identität der drei Bromanilsäuren nicht als sicher festgestellt gelten. Dass Uebereinstimmung in physikalischen Eigenschaften bei chemischer Verschiedenheit möglich ist, wird genügend durch das Verhalten der Derivate der α - und β -Thiophencarbonsäuren bewiesen²⁾. Speciell die Anilverbindungen zeigen aber besonders oft diese Eigenthümlichkeit; ich erinnere an die täuschende Aehnlichkeit der Chlor-, Brom- und Chlorbromanile untereinander; ebenso einiger Hydranile und der

¹⁾ Die Kaliumsalze beider Bromanilsäuren krystallisirten mit je vier Molekülen Krystallwasser. Siehe die oben citirte Abhandlung von Hantzsch.

²⁾ V. Meyer, diese Berichte XIX, 628.

Anilsäuren. In derselben Abhandlung, wo Levy die Structur der Anilsäuren aufzuklären versucht, werden zwei chemisch verschiedene Chlorbromhydranile beschrieben, welche (bis auf einen geringen Unterschied in den Schmelzpunkten, — um 3° — der vielleicht auf verschiedenen Reinheitsgrad zurückgeführt werden könnte) völlige physikalische Uebereinstimmung zeigen. Käme nicht die Elementaranalyse zu Hülfe, so wäre es vielleicht unmöglich, irgend welche Verschiedenheit zwischen einigen Anilverbindungen nachzuweisen. Im vorliegenden Falle liesse sich ein directer Beweis für die Identität oder Verschiedenheit der drei Bromanilsäuren nur durch deren Ueberführung in Di-halogenverbindungen von bekannter Structur führen.

Es sind vorläufig Versuche in Angriff genommen, die Bromanilsäuren in Dibromtetrachlorbenzole überzuführen und diese zu vergleichen. Ich beabsichtige auch die Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Trichlorphenol und Pikrinsäure zu untersuchen.

Bern, Universitätslaboratorium.

420. Oscar Jacobsen: Ueber die Reinigung des Schwefelwasserstoffs von Arsenwasserstoff.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock.)
(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wiederholt ist seit einer Reihe von Jahren auf den bedenklichen Fehler hingewiesen worden, welcher bei der Aufsuchung kleiner Mengen Arsens durch einen Arsenwasserstoffgehalt des angewandten Schwefelwasserstoffgases verursacht werden kann. Die Vorschläge, welche die Ausschliessung jenes Fehlers bezwecken, laufen meistens darauf hinaus, dass an Stelle des althergebrachten, billigen und in seiner Anwendung besonders bequemen Schwefeleisens ein anderes Sulfid für die Schwefelwasserstoffentwicklung benutzt werden soll. Nur v. d. Pfordten ¹⁾ hat ein Verfahren zur nachträglichen Reinigung des auf gewöhnliche Weise entwickelten Schwefelwasserstoffs von etwa beigemengtem Arsenwasserstoff angegeben. Er lässt das Gas über käufliches Schwefelkalium leiten, welches während der Operation auf einer zwischen 350 und 360° liegenden Temperatur erhalten werden muss.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2897.

Gerichtliche Untersuchungen, welche sich auf eine in grossem Maassstabe vorgekommene Vergiftung von Brot mit arseniger Säure bezogen und wegen verschiedener Nebenumstände einen ganz aussergewöhnlichen Umfang annahmen, wurden für mich die fast zwingende Veranlassung, nach einem sicheren und möglichst einfachen Weg zur Dearsenirung des aus Schwefeleisen und gewöhnlicher Schwefelsäure entwickelten Schwefelwasserstoffs zu suchen.

Das Verfahren, welches ich jetzt als allen Anforderungen völlig entsprechend empfehlen kann, gründet sich auf die längst bekannten Thatsachen, dass Arsenwasserstoff und Jod sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit zu Arsenjodür und Jodwasserstoff umsetzen, während Schwefelwasserstoff auf festes oder in starker Jodwasserstoffsäure gelöstes Jod überhaupt nicht einwirkt.

Dasselbe besteht einfach darin, dass man das einigermaassen trockene, rohe Schwefelwasserstoffgas über etwas festes Jod leitet, bevor es durch Wasser gewaschen wird.

Bei einem Versuch, der hier als Beispiel mitgetheilt werden mag, wurde das arsenhaltige Schwefelwasserstoffgas aus 80 g käuflichem Schwefeleisen und dem durch Erhitzen von 15 g Eisenpulver mit 1.5 g Arsen erhaltenen Arseneisen entwickelt, und zwar mittelst 480 g verdünnter Schwefelsäure (1:5), in welcher 0.5 g Arsensäureanhydrid gelöst waren. Das Gas passirte in raschem Strom einen Chlorcalciumapparat und dann drei mit je 5 g gröblich zerriebenem Jod beschickte Glasröhren, in welchen das zwischen langen Propfen von Glaswolle liegende Jod je eine 5—6 cm lange Schicht bildete. Das darauf durch Wasser gewaschene Gas wurde in warm gehaltene reine, rauchende Salpetersäure geleitet. Nach anderthalb Stunden war die Entwicklung nahezu beendet.

Der in der Vorlage noch unoxydirt gebliebene Schwefel wurde durch anhaltendes Kochen mit der Salpetersäure vollständig oxydirt. Die nach dem vollständigen Verdampfen der letzteren zurückbleibende Schwefelsäure gab im Marsh'schen Apparat binnen anderthalb Stunden nicht die leiseste Spur eines Arsenspiegels.

Das Jod aus jeder der drei Röhren wurde in Wasser vertheilt und mit überschüssigem reinem Schwefelwasserstoff behandelt, der ausgeschiedene Schwefel in gewöhnlicher Weise auf eine Beimengung von Schwefelarsen untersucht.

Nur der Inhalt des von dem Gase zuerst passirten Jodrohrs erwies sich als arsenhaltig. Er lieferte 0.0554 g arsensaure Ammoniakmagnesia, entsprechend 0.0219 g Arsen.

In dem zweiten und dritten Jodrohr war keine Spur von Arsen mehr zurückgehalten worden.

Selbstverständlich wendet man bei der praktischen Benutzung dieses Verfahrens viel geringere Mengen Jod an, als diejenigen, mit

welchen in dem beschriebenen Versuch operirt wurde. 2 bis 3 g Jod genügen vollständig, um einem selbst tagelang andauernden Strom des aus den gewöhnlichen arsenhaltigen Materialien entwickelten Schwefelwasserstoffs mit voller Sicherheit jede Spur von Arsenwasserstoff zu entziehen. Man vertheilt das gröblich zerriebene, lufttrockene Jod schichtweise zwischen Glaswolle, mit welcher ein 30—40 cm langes, ziemlich enges Glasrohr locker gefüllt wird.

Um bei gerichtlichen Untersuchungen auch den nachträglichen Beweis dafür zu ermöglichen, dass der angewandte Schwefelwasserstoff völlig arsenfrei war, schaltet man noch ein zweites, kürzeres, ebenfalls etwas Jod enthaltendes Rohr ein, welches nach der Benutzung zugeschmolzen und aufbewahrt wird.

Das Jod vollständig auszutrocknen, empfiehlt sich nicht, da es für die beabsichtigte Reaction nur förderlich ist, wenn sich die Jodpartikelchen während der Operation mit einer schwachen Schicht einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure überziehen.

Die kleine Menge mitgerissenen Joddampfes wird natürlich bei der Desarsenirung von Schwefelwasserstoff in dem Waschwasser als Jodwasserstoffsäure zurückgehalten. Handelt es sich etwa um die Reinigung von Wasserstoffgas, so lässt man dieses nach der Behandlung mit Jod noch über Glaswolle streichen, die mit concentrirter Jodkaliumlösung benetzt ist und wäscht schliesslich mit Kalilauge.

Einer meiner Schüler, Hr. Brunn, ist damit beschäftigt, die Reaction von Jod auf Arsen- und Antimonwasserstoff eingehender zu studiren und sie auf ihre anderweitige analytische Verwendbarkeit zu prüfen.

421. E. Cahn und M. Lange: Ueber die Einwirkung der Aldehyde auf Amidosulfosäuren.

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

Bekanntlich reagiren die Aldehyde mit primären Aminen in der Weise, dass sich unter Austritt von Wasser Condensationsproducte vom Typus $R - NCH - R^1$ bilden. In ganz analoger Weise lassen sich die Aldehyde mit den sulfosauren Salzen der aromatischen Amido- und Diamidokörper vereinigen. Diejenigen dieser Condensationskörper, welche aus den aromatischen Aldehyden entstehen, sind mit grosser Krystallisationsneigung ausgestattet. Die Krystallform derselben wird durch die Stellung der Sulfogruppe wesentlich beeinflusst. Sie können

daher zur Charakterisirung der isomeren Amidosulfosäuren benutzt werden.

Zur Darstellung des Condensationsproductes aus naphthionsaurem Natron und Benzaldehyd verfahren wir wie folgt: 1 Molekül naphthionsaures Natron wird in wenig Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge Benzaldehyd unter lebhaftem Umschütteln versetzt. Die Flüssigkeit löst zunächst den Benzaldehyd auf, trübt sich alsdann und scheidet nach einigen Secunden das Condensationsproduct



in strohgelben Blättchen ab.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man den Körper analysenrein. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird Benzaldehyd und naphthionsaures Natron regenerirt. Dieser Umstand wurde zur Analyse des Körpers benutzt.

0.2685 g trockne Substanz gaben nach zweimaligem Abdampfen mit Wasser 0.1980 g trocknes, wasserfreies Naphthionat.

Berechnet	Gefunden
73.57	73.74 pCt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2190 g trockne Substanz lieferten 8.5 ccm Stickstoff bei 23° und 766.7 mm.

Gefunden	Berechnet
4.44	4.20 pCt.

Aus der der Naphthionsäure isomeren, von Schmidt und Schaal¹⁾ entdeckten, später von Clève²⁾ und schliesslich von Witt³⁾ untersuchten α -Naphthylaminsulfosäure erhält man die Benzilidenverbindung am besten in der Weise, dass man das Natronsalz derselben in Alkohol löst und dann die äquivalente Menge Benzaldehyd hinzugefügt. Der so erhaltene Körper krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Die analoge Verbindung aus der β - β -Naphthylaminsulfosäure und Benzaldehyd erhält man aus der concentrirten wässrigen Lösung des Natronsalzes in gut ausgebildeten blassgelben, langen Prismen.

Auch die Benzidindisulfosäure sowie die Sulfosäuren der Amidoazokörper liefern analoge Verbindungen.

Grünau, den 17. Juni 1887.

¹⁾ Schmidt und Schaal, diese Berichte VII, 1367.

²⁾ Clève, Bul. 24, 511.

³⁾ Witt, diese Berichte IXX, 578.

422. Lasser-Cohn: Ueber Natrium und Kaliumweinsäureäther.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mononatriumweinsäureäther, $C_8H_{13}O_6Na$, ist bereits von Perkin dargestellt aber nicht genauer untersucht worden¹⁾. Man erhält diese Verbindung durch Lösen der betreffenden Menge Natrium in mit etwa dem sechsfachen Gewicht Benzol verdünntem Weinsäureäther. Das Gemisch erwärmt sich stark, trübt sich alsdann durch die entstehende Natriumverbindung und destilliert man nach beendeter Reaction das Benzol ab, so hinterbleibt der Ester als leichtes schwachgelbes Pulver, welches, wenn benzolfrei, ziemlich luftbeständig ist.

Ausserdem kann man den Natriumweinsäureäther auch nach dem Verfahren von Conrad und Limpach gewinnen. Versetzt man nämlich den mit Aether verdünnten Weinsäureäther mit der berechneten Menge Natriumalkoholates, so gesteht das Ganze zu einer seifenähnlichen Masse, aus der durch Zugabe von sehr wenig Wasser die Natriumverbindung abgeschieden wird. Man erhält sie auf diese Art als rein weisses Pulver. Eine Natriumbestimmung ergab 11.2 pCt. Natrium, während $C_8H_{13}O_6Na$ 10.1 pCt. verlangt.

In Aether gelöstes Jod wirkt weder bei monatelangem Stehen noch beim Erwärmen auf den festen Natriumweinsäureäther ein, auch wenn er mit Benzol, Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff übergossen ist.

Scheinbar bessere Resultate werden bei Anwendung von Brom erhalten, indem sehr bald die Ausscheidung von Bromkalium beginnt. Das hiervon Abfiltrirte hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers eine Flüssigkeit, die sich aber durch ihr ganzes Verhalten als regenerirter Weinsäureäther erwies.

Analyse:

	Ber. für $C_8H_{14}O_6$	Gefunden
C	46.60	46.21 pCt.
H	6.79	7.01 >

Der erwartete Körper $C_{16}H_{26}O_6$ würde $C = 46.83$, $H = 6.34$ verlangen. Sehr viel ausschlaggebender als die Analyse ist aber, dass der Siedepunkt der Flüssigkeit mit dem des Weinsäureesters übereinstimmt, und dass der Ester beim Spalten mittelst Kaliumhydroxyds saures weinsaures Kalium liefert.

0.2243 g Kaliumsalz ergaben 0.1032 g Kaliumsulfat entsprechend 0.04628 g Kalium.

	Ber. für $C_4H_5O_6K$	Gefunden
K	20.80	20.68 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 293.

Da alle angewandten Materialien vollkommen trocken waren, ist die Rückbildung des Weinsäureäther nur so zu erklären, dass bei längerer Dauer der Einwirkung die ätherische Bromlösung Bromwasserstoff abgespalten hat, welcher die Regenerirung bewirkte.

Nunmehr wurde versucht, Natriumweinsäureäther mit Jodmethyl oder Bromäthyl umzusetzen, beides mit negativem Erfolge. Perkin giebt an, dass er auf diese Art wahrscheinlich Aethylweinsäureäther erhalten habe. Er hat wohl, mit nicht vollkommen trockenen Materialien arbeitend, etwas durch die Feuchtigkeit regenerirten Weinsäureäther für die erwartete Verbindung gehalten.

Es wurde nun statt des Natriumesters Kaliumweinsäureester dargestellt, und zwar ergaben 150 g Weinsäureäther nach der Methode von Conrad und Limpach 97 g der Kaliumverbindung. Sie ist an der Luft zerfliesslicher aber nicht reactionsfähiger als die Natriumverbindung.

Nachdem mit den festen Körpern Umsetzungen nicht zu erreichen waren, wurde nunmehr Natriumweinsäureäther in seinem 15fachen Gewicht Benzol gelöst angewandt. Giebt man hierzu in Benzol gelöstes Jod, so entfärbt sich das Gemisch rasch bis $\frac{3}{4}$ der theoretischen Menge eingetragen ist. Es fällt ein harzartiger Körper, der sich mit Hinterlassung von Jodkalium in Alkohol löst. Aus dieser Lösung krystallisirt in reichlicher Menge ein gelber Körper, der nach mehrfachem Umkrystallisiren sich als Jodoform erwies.

0.7205 g Substanz gaben 1.1936 g Jodsilber entsprechend 0.645 g Jod.

Ber. für C_2H_3J	Gefunden
J 89.43	89.52 pCt.

Ausserdem zeigte er den richtigen Schmelzpunkt 119° und den charakteristischen Geruch. Unter diesen Umständen tritt also ein vollständiger Zerfall der Weinsäure ein.

Ausser den Monoverbindungen können auch noch der Dinatrium- und Dikaliumweinsäureäther erhalten werden, und zwar in der Art, dass man zu dem mit sehr viel Benzol verdünntem Weinsäureäther die erforderliche Menge Kalium oder Natrium zugiebt. Fast alles löst sich in der Kälte, der Rest beim Erwärmen. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleiben die Körper als schwach röthliche, leichte, an der Luft sehr zerfliessliche Pulver. Zu Umsetzungen scheinen sie ebenso wenig brauchbar wie die Monoverbindungen.

Schliesslich wurde noch versucht, die Natriumverbindung mittelst Silbernitrat in ein reactionsfähigeres Silbersalz überzuführen. Die erhaltene weisse Silberverbindung zerfällt aber auch beim Aufbewahren im Dunkeln sehr bald von selbst.

428. Victor Meyer. Notiz über den Isophtalaldehyd.

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

F. Münchmeyer hat vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium die eigenthümliche Thatsache constatirt, dass das Isophtalaldoxim durch Chloracetyl glatt in Meta-Dicyanbenzol verwandelt wird, während die isomere Paraverbindung, ganz abweichend von diesem Verhalten, bei gleicher Behandlung einen Diacetyläther liefert. Da dies Ergebniss mir nach einigen, von mir neuerdings gemachten Beobachtungen in hohem Maasse auffallend erschien, habe ich die Versuche des Herrn Münchmeyer wiederholt, bin aber zu genau demselben Ergebniss gekommen. Das erhaltene Isophtalnitril schmolz bei 158° C. und ergab den für die Formel $C_8H_4N_2$ berechneten Stickstoffgehalt. Bei diesem Anlasse habe ich die Schmelzpunkte des Isophtalaldehyds und seines Aldoxims neu bestimmt und dabei Zahlen gefunden, welche von denen in Münchmeyer's Abhandlung angegebenen abweichen. Ich theile dieselben hier mit:

Reiner Isophtalaldehyd, welchen auch ich der Güte seines Entdeckers, Dr. A. Faust, verdanke, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei $89-90^{\circ}$. Die Verbrennung desselben ergab die Formel $C_8H_6O_2$. Er riecht sehr schwach aromatisch, reducirt Silberlösung nur schwierig und giebt mit Fuchsinchwefligsäure eine sehr schön violettrothe Färbung. In kleinen Proben destillirt er unzersetzt. Durch übermangansaures Kali wird er zu Isophtalsäure oxydirt, die in allen Eigenschaften mit der bekannten Säure übereinstimmt und deren Methylester bei 64° schmolz. Das Oxim des Aldehyds bildet sich momentan und unter starker spontaner Erhitzung beim Eintragen des Aldehyds in concentrirte wässrige Hydroxylaminlösung. Zuerst löst der Aldehyd sich klar auf, bald darauf erstarrt die Flüssigkeit zum Krystallbrei. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Aldoxim in hübschen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 180° C. liegt. Durch Chloracetyl wird dasselbe schon in der Kälte glatt in Dicyanbenzol verwandelt. Dieses erhält man am besten durch 12stündiges Stehenlassen des Oxims mit dem doppelten Gewichte Acetylchlorid bei Zimmertemperatur. Das Cyanid krystallisirt alsdann aus dem Chloracetyl in zu Drüsen vereinigten Nadeln.

Göttingen, Universitätslaboratorium, 20. Juni 1887.

424. Paul Becker: Chlorirung mittelst Acetylchlorid.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, die Acetylgruppe in das Azobenzol einzuführen, erhitzte ich letzteres mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohre bei einer Temperatur von 160—170° 3—4 Stunden lang, nach welcher Zeit eine dunklere Färbung des Reactionsproductes wahrnehmbar war. Beim Oeffnen der Röhren war unerwarteter Weise kein Salzsäuredruck vorhanden, wesswegen ich anfänglich glaubte, dass ein basischer Körper entstanden sei, an den sich die Salzsäure angelagert habe. Das dunkelroth gefärbte flüssige Einwirkungsproduct löste sich leicht in heissem Spiritus und krystallisirten daraus nach dem Erkalten seidenglänzende, röthlichgelbe Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 183—184° zeigten. In reinem Zustande sind die Krystalle selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Bei näherer Untersuchung des Körpers ergab sich, dass kein salzsaures Salz vorlag, sondern ein chlorhaltiges Product entstanden war, welches auf Grund der Analysen als das schon von Heumann¹⁾ dargestellte *p*-Dichlorazobenzol erkannt wurde:

	Berechnet für $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	Gefunden
C	57.37	57.39 pCt.
H	3.18	3.45 »
N	11.16	11.33 »
Cl	28.29	28.10 »

Zum Vergleiche stellte ich mir auch *p*-Dichlorazobenzol nach den Angaben Heumann's durch Eintragen von *p*-Dichlorazoxybenzol in rauchende Schwefelsäure dar. Der nach dieser Methode erhaltene Körper hatte dasselbe Aussehen und die gleichen Eigenschaften, wie der durch Einwirkung von Chloracetyl auf Azobenzol gewonnene. Ergänzend bemerke ich noch, dass *p*-Dichlorazobenzol in Wasser unlöslich ist, schwer löslich auch in heissem Alkohol, leichter dagegen in Aether, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, concentrirter Schwefelsäure und Eisessig.

Ausser dem Dichlorazobenzol lässt sich noch ein zweiter chlorhaltiger Körper aus dem Einwirkungsproduct isoliren. Um denselben zu erhalten, verdampfte ich nach dem Abfiltriren des Dichlorazobenzols den Alkohol und schüttelte das durch Zersetzung des nicht angegriffenen Acetylchlorids essigsauer gewordene Product mit schwacher Sodalösung, welches ich dann nach Aufnahme in Aether und Trocknen mit kohlen-saurem Kali der Destillation unter vermindertem Druck unterwarf.

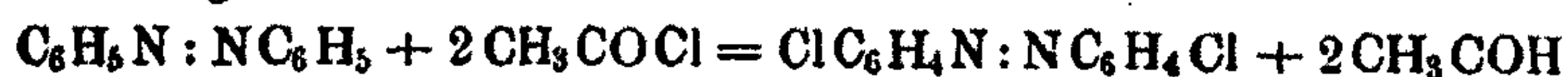
¹⁾ Diese Berichte V, 913.

Das hell überdestillirende Oel erstarrte zum grössten Theile in der Vorlage und konnte aus Aether in kleinen weissen Krystallen erhalten werden. Nochmals aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisirt, führten die Analysen zu Zahlen, die auf *p*-Chloracetanilid stimmen:

	Berechnet für $C_8H_7ClNH \cdot COCH_3$	Gefunden
C	56.63	56.22 pCt.
H	4.71	4.89 »
N	8.25	8.32 »
Cl	20.94	21.39 »
O	9.43	— »

Beilstein und Kurbatow¹⁾ geben für das *p*-Chloracetanilid 172.5° als Schmelzpunkt an, ich fand ihn zwischen 175.5 und 176° liegen, welche Abweichung wohl darin ihre Erklärung findet, dass dieser Körper aus heissem Wasser, in dem er sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt in grösserer Reinheit erhalten wird als aus verdünnter Essigsäure, welches Lösungsmittel die genannten Forscher anwandten. Um den Körper noch genauer zu charakterisiren, führte ich ihn durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade in *p*-Chloranilin über.

Bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Azobenzol sind also hauptsächlich (aus den zuletzt übergehenden Theilen konnte ich nur unverändertes Azobenzol isoliren) 2 Körper entstanden: *p*-Dichlorazobenzol und *p*-Chloracetanilid. Die Bildung letzteren Körpers lässt vermuthen, dass die Reaction in zwei Phasen verläuft; es entsteht zunächst Dichlorazobenzol unter Austritt von Acetaldehyd nach der Gleichung:



und zum Theil durch Einwirkung letzteren Körpers auf Dichlorazobenzol in folgendem Sinne *p*-Chloracetanilid:



Meines Wissens ist eine Chlorirung mittelst Acetylchlorid noch nicht bekannt; dieselbe erscheint nicht so unwahrscheinlich, wenn man sich erinnert, dass Schmitt²⁾ schon durch Erhitzen von Azobenzol mit Salzsäure auf 130° ausser Benzidin und Anilin einen chlorhaltigen Körper, nämlich das *p*-Chloranilin, erhalten konnte. Der bei dieser Reaction durch Eintritt des Chlors freiwerdende Wasserstoff scheint dann sofort unter Bildung von Benzidin, Anilin und *p*-Chloranilin verbraucht zu werden. Analog tritt dann in dem hier besprochenen Falle die durch Eintritt des Chlors freiwerdende Acetylgruppe mit dem aus-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 99.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 19, 314.

treitenden Wasserstoffatom unter Spaltung des Dichlorazobenzols zum *p*-Chloracetanilid zusammen. Versuche, letzteren Körper aus *p*-Dichlorazobenzol und Acetaldehyd bei einer Temperatur von 160—170° zu erhalten, ergaben jedoch ein negatives Resultat, was wohl dadurch zu erklären ist, dass die Bildung des *p*-Chloracetanilids nur bei Einwirkung genannter Körper in statu nascendi möglich ist.

Karlsruhe. Chem. techn. Laboratorium. Juli 1887.

425. Alfred Delisle: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlauf von Untersuchungen über schwefelhaltige Verbindungen, womit ich mich seit einiger Zeit beschäftigt habe, ist meine Aufmerksamkeit auf das Studium von Abkömmlingen der Thiodiglykolsäure gelenkt worden. In der Absicht ein Diaceterivat derselben zu erhalten, liess ich auf Acetessigester (2 Moleküle) Zweifach-Chlorschwefel (1 Molekül) einwirken. Die Reaction ist eine sehr energische; es entweichen Ströme von Salzsäuregas und die Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer festen, krystallinischen Masse. Aus heissem Alkohol ein- bis zweimal umkrystallisirt, liefert dieselbe wunderschön glänzende, dünne, farblose Prismen. Die vorliegende, neutrale Verbindung wird von Aether nur in geringer Menge aufgenommen, von Wasser garnicht. In Barytwasser löst sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines Baryumsalzes. Es war mir bis jetzt nicht möglich, einen bestimmten Schmelzpunkt der Krystalle zu beobachten; sie werden schon bei 75° weich, sind jedoch erst bei 90—91° vollständig geschmolzen.

Es seien hier die Resultate einiger Analysen angeführt:

I. 0.2651 g der Substanz lieferten nach der Schmelze mit Kali und Salpeter 0.2432 g Baryumsulfat.

II. 0.6080 g der Substanz lieferten nach der Schmelze mit Kali und Salpeter 0.5393 g Baryumsulfat.

III. 0.2537 g ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0.4233 g Kohlensäure und 0.1236 g Wasser.

Es ergibt sich hieraus:

	I.	II.	III.	Berechnet für die Formel $C_{10}H_{14}O_6S$
C	—	—	45.51	45.80 pCt.
H	—	—	5.41	5.34 „
S	12.59	12.18	—	12.21 „

Ich erspare mir es, schon jetzt Vermuthungen über innere chemische Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen aufzustellen; dagegen hoffe ich, einen zusammenhängenden Bericht über die Darstellungsmethode und das chemische Verhalten desselben in Bälde bringen zu können. Was diese kleine Mittheilung anbetrifft, so bezwecke ich damit nur, mir das eingehende Studium der Reaction und der dabei hervorgehenden Verbindungen zu sichern. Versuche über die Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf die Ester anderer organischer Säuren der Fettreihe sind bereits in Angriff genommen.

Paris, den 20. Juni 1887.

Laboratoire de la Chimie de l'École de Medicine.

426. Paul Friedländer und Ferd. Müller: Ueber einige Derivate des Pseudocarbostyrils.

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

(Eingegangen am 24. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XVIII, 1528) wurde hervorgehoben, dass sich Carbostyril je nach der Wahl der Versuchsbedingungen in Lactam- oder Lactimäther überführen lässt. Wir haben diese Verhältnisse etwas näher untersucht und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

In Wasser fein vertheiltes Carbostyril, wie man es durch schnelles Abkühlen einer heissen 1procentigen Lösung erhält, bedarf zur völligen Lösung nahezu 4 Moleküle Aetznatron, weil das entstehende Natronsalz durch Wasser in Natronhydrat und Carbostyril dissociirt wird und in Lösung nur bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge existenzfähig ist. Aus demselben Grunde krystallisirt auch aus einer heisse gesättigten alkoholischen Lösung nach Zusatz der berechneten Menge Natronhydrat fast sämmtliches Carbostyril als solches wieder heraus. Beim Digeriren mit Jodmethyl in der Hitze liefert nun diese Lösung wesentlich den Lactamäther des Carbostyrils neben wenig Lactimäther und zwar um so mehr von ersterem, je verdünnter die alkalische Lösung von Carbostyril ist d. h. je mehr freies Carbostyril sie enthält. (Beide Aether lassen sich leicht durch Destillation mit Wasserdampf und durch die Löslichkeitsdifferenz ihrer Quecksilberchloriddoppelsalze von einander trennen.)

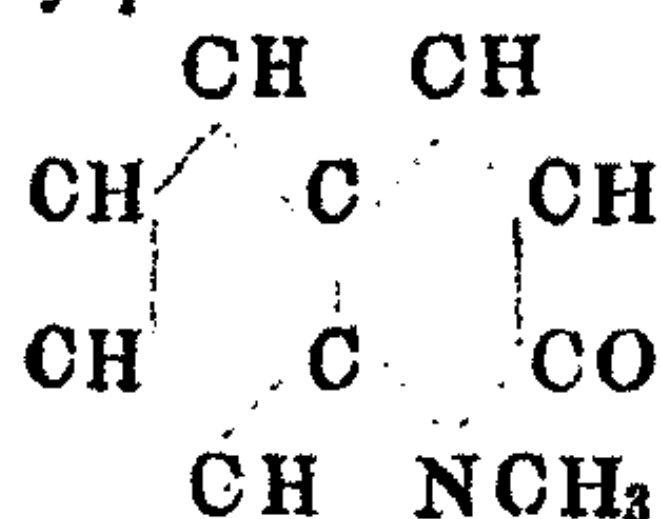
Umgekehrt erhält man durch Einwirkung von Jodmethyl auf das unlösliche in Alkohol nicht dissociirende Silbersalz des Carbostyrils fast nur den Lactimäther. Hiernach bilden sich:

Lactamäther, (NCH_3), bei Einwirkung von Jodalkylen auf freies Carbostyril bei Gegenwart von Alkalien.

Lactimäther, (OCH_3), durch Behandeln der nicht dissociirten Salze des Carbostyrils mit Jodalkylen.

Dieselben Verhältnisse scheinen bei einer grossen Zahl von sauerstoffhaltigen Py-Derivaten des Chinolins und auch des Pyridins vorzuliegen, so dass es unzulässig ist nach der gebräuchlichen Art des Methylirens (Jodalkyl, Alkohol und die berechnete Menge Natronhydrat) einen Schluss auf die Lactam- oder Lactimnatur solcher Verbindungen zu ziehen.

Methylpseudocarbostyril,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Carbostyril in 12 Theile Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von soviel Wasser, dass in der Wärme alles eben noch gelöst bleibt, und etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl (1 Molekül) unter allmählicher Zugabe einer concentrirten wässerigen Lösung (1 : 5) von 1 Molekül NaOH am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit etwas Natronlauge versetzt und mit Chloroform aufgenommen, welches das Methylpseudocarbostyril beim Verdunsten als gelbliche Krystallmasse zurücklässt. In der alkalischen Mutterlauge bleibt regenerirtes Carbostyril gelöst; die Ausbeute ist nach Abzug desselben nahezu quantitativ.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man die Verbindungen in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 71.5° , die sich leicht in Aceton, Alkohol und Chloroform, schwieriger in Ligroïn und Wasser lösen und mit letzterem schon in der Kälte zu einem Oel zerfliessen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$	Gefunden
C	75.48	75.56 pCt.
H	5.65	5.63 »
N	8.80	9.12 »

Die Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften; sie bildet mit Salzsäure ein im Ueberschuss letzterer schwer lösliches durch

Wasser dissociirbares Salz, das sich mit Platinchlorid in saurer Lösung zu einem schwer löslichen Doppelsalz von der Zusammensetzung $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ vereinigt.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4.21	3.98 pCt.
Pt	25.86	25.35 "

Die wässrige Lösung des Aethers lässt auf Zusatz von Quecksilberchlorid eine schwerlösliche Doppelverbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO} + \text{HgCl}_2$ (berechnet 46.50 pCt. Hg, gefunden 46.77 Hg; pCt.) fallen, die aus heissem Wasser in kleinen glänzenden Pyramiden krystallisirt und bei 189° schmilzt. Phenylhydrazin und Hydroxylamin scheinen ohne Einwirkung auf die Verbindung zu sein, ebenso wenig gelang es ein quaternäres Ammoniumsalz durch Anlagerung von JCH_3 darzustellen, doch erhält man leicht Jod- und Bromadditionsproducte, welche 2 Atome Halogen an fünfwerthigen Stickstoff gebunden enthalten. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Körpers mit alkoholischer Jodlösung, so fallen nach kurzer Zeit grünbronceglänzende Nadelchen aus, welche sich aus Alkohol ohne erhebliche Zersetzung umkrystallisiren lassen, mit Wasser gekocht dagegen allmählich Jod verlieren und durch schweflige Säure oder Alkalien wieder in die Componenten gespalten werden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NOJ}_2$.

	Berechnet	Gefunden
	61.45	61.59 pCt.

Der Nachweis, dass die Verbindung in der That obiger Constitutionsformel entspricht und ein Methyl an Stickstoff gebunden enthält, lässt sich auf verschiedene Weise führen.

Bei energischer Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhält man ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel, welches durch seinen charakteristischen, stechenden Geruch, sowie durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure mit Methylhydrochinolin identificirt werden konnte, beim Behandeln der wässrigen Lösung mit Kaliumpermanganat bei 30—40° dagegen bildet sich ein Körper, der durch Kochen mit Barytwasser in Methylamin und eine leicht lösliche Säure zerfällt, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, und in welchem vermuthlich ein methyirtes Säureamid vorliegt. Die Analyse des nicht umkrystallisirten Platindoppelsalzes des so gewonnenen Methylamins ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	41.70	41.25 pCt.

Natriumamalgam führt das Methylpseudocarbostyrl bei mehrtägigem Stehen in der Kälte in verdünnter alkoholischer Lösung in

zwei Reductionsproducte über, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht von einander trennen lassen. Die leicht lösliche ölige Verbindung scheint mit Methylhydrocarbostyryl $C_{10}H_{11}NO$ identisch zu sein (vergl. diese Berichte XV, 2103), während der schwer löslichen die Formel $C_{10}H_{10}NO$ resp. ein vielfaches derselben zukommt. Man erhält sie aus heissem Eisessig in kleinen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt $275-276^{\circ}$, die sich in Alkohol und Aether fast gar nicht lösen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO$	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{10}NO$
C	74.54	74.66	74.82	75.00 pCt.
H	6.83	6.70	6.55	6.25 »
N	8.69	8.72	—	8.75 »

Dieses Verhalten veranlasste uns Carbostyryl selbst in derselben Weise zu behandeln. Auch hier erhielten wir in annähernd gleicher Menge ein leicht lösliches Reductionsproduct, das aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 163° krystallisirt und als Hydrocarbostyryl erkannt wurde, und einen in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen, über 300° schmelzenden, indifferenten Körper, der nur durch Lösen in heissem Phenol und Ausfällen mit Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Die Analyse gab Zahlen, die auch hier am besten auf die um 1 Wasserstoffatom reichere Formel C_9H_8NO stimmten.

	Ber. für C_9H_8NO	Gefunden	Ber. für C_9H_8NO
C	73.50	73.72	73.97 pCt.
H	6.10	5.81	5.47 »
N	9.51	9.20	9.59 »

Wir erinnern hier an das analoge Verhalten des Aethoxycarbostyryls, das bei der Reduction ebenfalls zwei Hydroproducte liefert, den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Lactimäther des Hydrocarbostyryls (diese Berichte XV, 1424) und einen festen nicht flüchtigen Körper, dem die Formel eines Dihydroäthylcarbostyryls $C_{11}H_{13}NO$ zugeschrieben wurde (diese Berichte XV, 336). Indessen stimmen die gefundenen Zahlen fast besser auf die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}NO$.

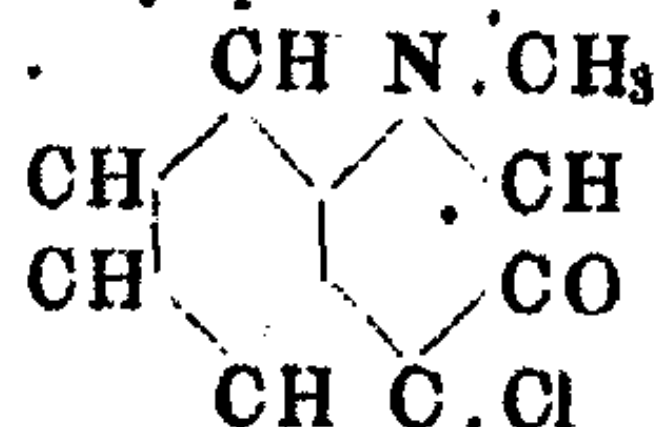
	Ber. für $C_{11}H_{13}NO$	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}NO$
C	75.43	75.58	75.85 pCt.
H	7.45	7.44	6.89 »
N	8.00	8.11	8.04 »

Diese Verbindung wurde durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure unter Bildung eines äusserst schwer löslichen Körpers verseift und wir haben uns überzeugt, dass letzterer mit dem Reductionsproduct des Carbostyryls identisch ist.

Die schwere Löslichkeit, der hohe Schmelzpunkt und das indifferente Verhalten aller dieser Reductionsproducte macht es wahr-

scheinlich, dass hierbei wenigstens 2 Moleküle zusammentreten; der Umstand, dass analoge Verbindungen sowohl aus den Lactam wie Lactimäthern entstehen spricht dafür, dass die Verkettung der Moleküle nicht durch Sauerstoff oder Stickstoffbindungen zu Stande kommt.

γ -Chlormethylpseudocarbostyryl.



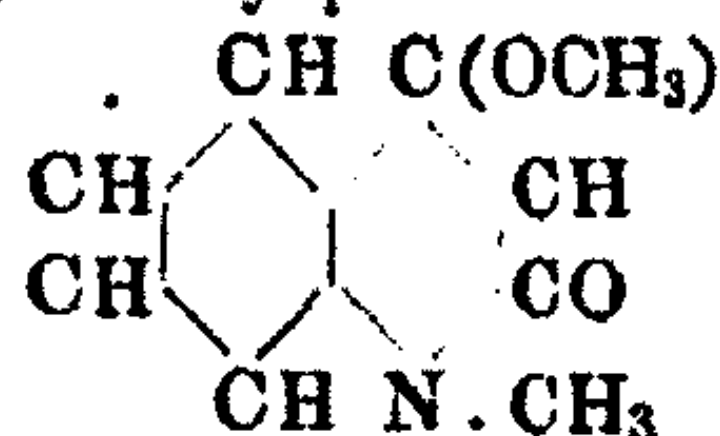
Die Darstellung dieser Verbindung aus γ -Chlorcarbostyryl¹⁾ erfolgt in derselben Weise wie beim Methylpseudocarbostyryl. Wir erhielten sie nach einmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol in haarförmigen weissen Nadeln, vom Schmp. 117.5°, die von Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht, von Ligroin und Wasser nur schwierig aufgenommen werden und mit letzterem zu einem Oel zerfliessen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ ClNO	Gefunden	
C	62.10	62.40	62.50 pCt.
H	4.12	4.35	4.60 »
Cl	18.32	18.78	— »
O	7.23	—	7.02 »

Die Verbindung schliesst sich in ihrem Verhalten durchaus dem chlorfreien Product an. Hervorzuheben ist nur die Reactionsfähigkeit, welche das γ -Chloratom nach dem Eintritt der Methylgruppe in das γ -Chlorcarbostyryl erlangt hat. Während letzteres nämlich beim Kochen mit Natriumalkoholaten nicht angegriffen wird und erst beim Schmelzen mit Aëtznatron Oxycarbostyryl liefert, genügt beim γ -Chlormethylpseudocarbostyryl kurzes Erwärmen mit alkoholischem Natron, um das Chloratom durch die Aethoxyl oder Methyloxylgruppe zu ersetzen. Offenbar sind die Spannungsverhältnisse im Pyridinring des Carbostyryls durch die partielle Umlagerung der tertiären Kette in eine sekundäre N = C(OH) in NCH₃ — CO wesentlich verändert.

Das bei Einwirkung von Natriummethylat auf Chlorcarbostyryl entstehende

γ -Methoxymethylpseudocarbostyryl



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln vom

¹⁾ A. Baeyer und Fr. Bloem, diese Berichte XV, 2117.

Schmp. 68°, die sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Wasser, schwer in kaltem und in Ligroin lösen. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_2$.

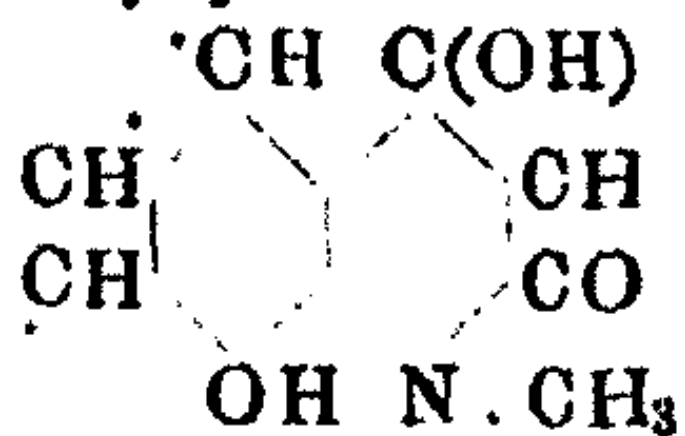
	Berechnet	Gefunden
C	68.84	69.50 pCt.
H	5.82	6.18 »
N	7.40	7.30 »

Die Verbindung zeigt stärker basische Eigenschaften, als das Methylpseudocarbostyryl, sie löst sich leicht in ganz verdünnter Salzsäure und liefert ein in überschüssiger Säure schwer lösliches Salzsäuresalz. Die Platinchloriddoppelverbindung krystallisiert in schönen, länglichen Pyramiden ohne Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{11}H_{11}NN_2HCl)_2PtCl_4$		
· Pt	25.00	24.70 pCt.

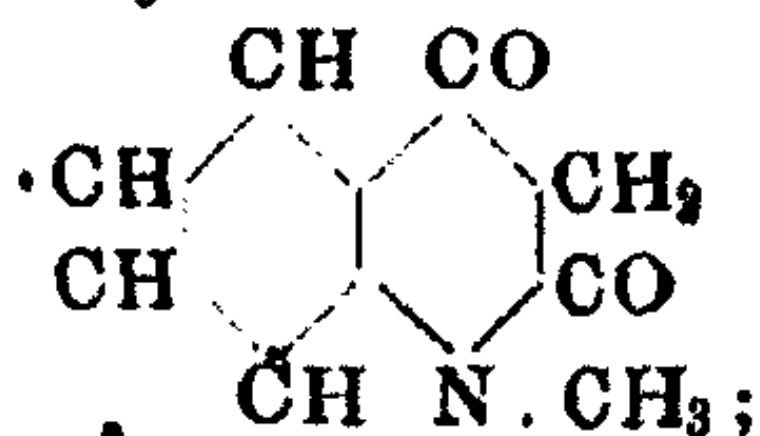
Die entsprechende γ -Aethoxyverbindung aus γ -Chlorpseudocarbostyryl und äthylalkoholischem Natron dargestellt, krystallisiert aus Wasser in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 87.5°. Beide Körper werden durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, bei 120° im Rohr unter Abspaltung von Chlormethyl resp. Chloräthyl verseift und liefern hierbei

γ -Oxymethylpseudocarbostyryl



oder das isomere

N-Methyl-Py-1.3-diketonchinolin



eine sichere experimentelle Entscheidung zwischen beiden Formeln konnte nicht erzielt werden, scheint uns übrigens auch von geringerer Bedeutung. Die Verbindung bildet weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 259—60°, löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sowie in kaustischen Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder abgeschieden.

	Gefunden	Berechnet
C	68.19	68.55 pCt.
H	5.42	5.16 »
N	7.91	8.00 »

Sie zeigt im Wesentlichen das beim γ -Oxycarbostryl (A. Baeyer und Bloem, diese Berichte XV, 2151) beobachtete Verhalten, als dessen am Stickstoff methylirtes Derivat sie aufzufassen ist.

So erhielten wir bei Einwirkung von salpetriger Säure eine schwer lösliche Nitrosoverbindung, welche aus Eisessig in rothen Nadeln krystallisirt, sich bei ca. 188° zersetzt und einen der Formel $C_{10}H_8NO_2(NO)$ entsprechenden Stickstoffgehalt besitzt.

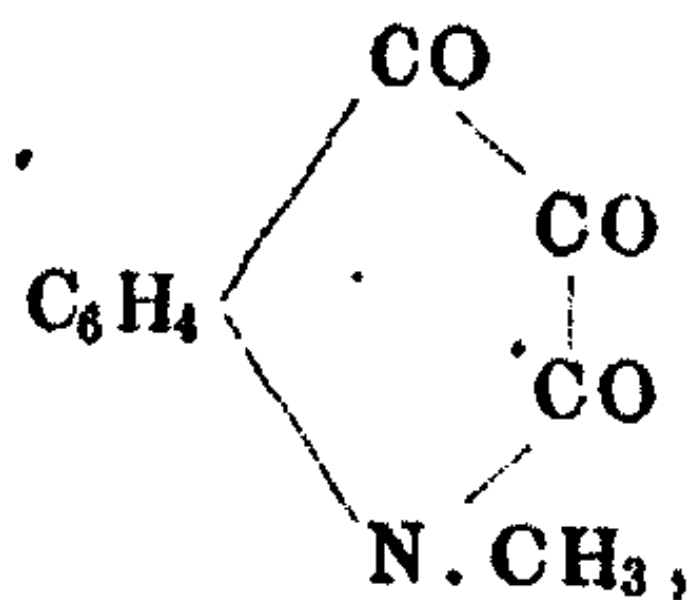
	Berechnet	Gefunden
N	13.72	13.59 pCt.

Dieselbe löst sich in kaustischen oder kohlensauren Alkalien mit grüner Farbe, wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120° unter Bildung von Methylpseudoisatin zersetzt und von Zinnchlorür schon bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung von Ammoniak zu β - γ -Dioxymethylpseudocarbostryl reducirt; letzteres bildet aus Alkohol umkrystallisirt in Wasser, Benzol und Chloroform schwer lösliche weisse Nadeln, die sich gegen 200° ohne zu schmelzen unter Bräunung zersetzen.

Die Analyse* ergab:

	Ber. für $C_{10}H_8NO_2$	Gefunden
C	62.84	62.66 pCt.
H	4.73	5.16 "
N	7.32	7.11 "

Die alkoholische Lösung lässt auf Zusatz eines Tropfens Natron einen grünblauen Niederschlag fallen, der allmählich mit gelber Farbe in Lösung geht, auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sie sich zuerst smaragdgrün, bei gelindem Erwärmen rothgelb und enthält dann ein am Stickstoff methylirtes Pseudochinisatin



das sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löst, bei ca. 120 — 122° schmilzt und von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen wird.

427. A. L. Guitermann: Notiz über *o*-Azoxytoluol.

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

Im Jahre 1884 erwähnt G. Schultz¹⁾, dass er bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf *o*-Azotoluol, eine stickstoffhaltige Verbindung erhielt, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist, aus Alkohol leicht in langen Nadeln krystallisirt, bei 59° schmilzt und eine gelbliche Farbe besitzt. Er sprach die Vermuthung aus, es hätte sich ein dem Carbazol analoger Körper gebildet, und diese Vermuthung gewann an Wahrscheinlichkeit durch die später von Nietzki und Goll²⁾ beobachtete Thatsache der Bildung von Dinaphthylcarbazol aus Azonaphthalin resp. Dinaphtylin.

Durch Dr. Nietzki in den Besitz einer grösseren Menge des fraglichen Körpers gestellt, beschloss ich, denselben näher zu untersuchen, und ging dabei ebenfalls von der Voraussetzung aus, dass der Körper dem Carbazol ähnlich sei. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt.

Die Analyse ergab das unerwartete Resultat, dass ein sauerstoffhaltiger Körper, und zwar Azoxytoluol vorlag.

	Gefunden		Berechnet für (C ₇ H ₇ N) ₂ O
	I.	II.	
C	74.13	73.95	74.33 pCt.
H	6.38	6.35	6.19 »
N	12.64	12.82	12.38 »

Die Verbindung musste also mit dem von Klinger und Pitschke³⁾ dargestellten *o*-Azoxytoluol identisch sein. Ein Versuch, dasselbe nach Klinger mittelst Natriummethylat und *o*-Nitrotoluol darzustellen, ergab nur ein sehr schmieriges Oel als Reactionsproduct. Es könnte dies daher rühren, dass die Bedingungen, unter denen Klinger arbeitete, nicht richtig getroffen wurden. Durch partielle Reduction mit der berechneten Menge Zinkstaub in alkoholischer Natronlauge, lassen sich jedoch beliebige Mengen von *o*-Azoxytoluol darstellen. Das Product ist durch etwas *o*-Azotoluol röthlich gefärbt, lässt sich aber durch kurze Digestion mit concentrirter Salzsäure und Zinnchlorür in der Wärme vollkommen reinigen.

Sowohl das Ausgangsmaterial als die auf die ebengenannte Weise erhaltene Substanz lassen sich durch anhaltende Reduction successive in *o*-Azotoluol (vom Schmelzpunkt 55°)⁴⁾ und *o*-Hydrazotoluol ver-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 468.²⁾ Diese Berichte XVIII, 3259.³⁾ Diese Berichte XVIII, 2553.⁴⁾ Schultz, diese Berichte XVII, 467.

wandeln. Durch saure Reductionsmittel wird letzteres sofort in *o*-Tolidin vom Schmelzpunkt 129° übergeführt. Den Schmelzpunkt vom *o*-Tolidin giebt Schultz irrthümlich zu 112° an.

Merkwürdigerweise ist das Azoxytoluol gegen Reductionsmittel ziemlich beständig. Es wird sowohl durch Zinkstaub in alkalischer, als auch durch Zinnchlorür in saurer Lösung nur langsam reducirt, und dieses ist wohl der Grund, dass dasselbe bei der Darstellung von Toluidin und in den folgenden Behandlungen theilweise unverändert geblieben war.

Basel. Universitätslaboratorium.

428. Nicolaus Zelinsky: Zur Kenntniss der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz vielfacher Versuche hat es bis jetzt auf keine Weise gelingen wollen, eine zweite der vier denkbaren Thiophendicarbonsäuren zu erhalten. Bei allen darauf abzielenden Versuchen wurde die bekannte α - α -Säure erhalten oder es trat totale Zerstörung ein. Vorliegende Arbeit sollte nun entscheiden, ob überhaupt eine isomere Thiophendicarbonsäure existenzfähig ist. Um diese Frage zu lösen, musste ich zur Erhaltung einer Dicarbonsäure von solchen Biderivaten des Thiophens ausgehen, bei denen die Lage der Seitenketten bereits sicher festgestellt ist. Durch die Oxydation dieser Seitenketten wollte ich dann zu der betreffenden Dicarbonsäure gelangen. Ein solches Biderivat ist ein Thioxen, welches wahrscheinlich aus der α -Methylävalinsäure in der Weise erhalten werden könnte, wie das von Paal¹⁾ aus Lävulinsäure dargestellte α -Thiotolen.

Ich musste also zuerst grössere Mengen eines solchen Thioxens darstellen. In Hinsicht auf die Stellung der Methylgruppen sei es mir gestattet dasselbe Metathioxen zu nennen.

Die α -Methylävalinsäure, welche mir als Ausgangsmaterial diente, stellte ich im wesentlichen nach den Angaben von C. Bischoff²⁾ dar. Der durch Umsetzung von Natriumacetessigester und α -Brompropionsäureester erhaltene Methylacetsuccinsäureester wurde mit verdünnter Salzsäure so lange verseift, bis eine Probe mit Wasser versetzt sich nicht mehr trübte. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade

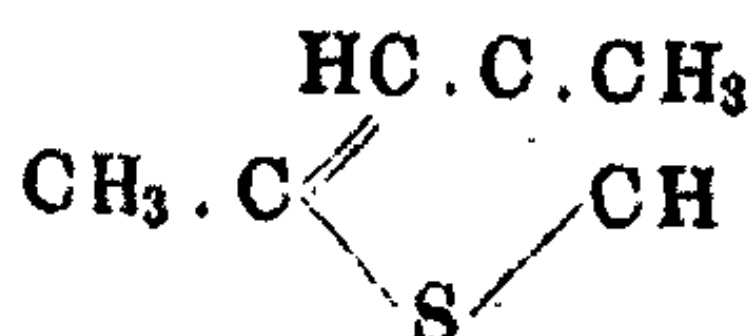
¹⁾ Diese Berichte XIX, 555.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 319.

eingengt, mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid schnell getrocknet und der Aether abdestillirt. Die α -Methylävalinsäure blieb als fast farbloser, dicker Syrup zurück. Was die Ausbeute betrifft, so erhielt ich aus 300 g Acetessigester und 416 g α -Brompropionsäurerester circa 250 g α -Methylävalinsäure. Die Säure hat die Structur:



und das daraus zu erhaltende Thioxen ist demnach eine Metaverbindung:



Darstellung des Metathioxens.

Je 20 g α -Methylävalinsäure wurden mit 30—35 g Phosphor-trisulfid innig gemischt und vorsichtig aus geräumigen Retorten destillirt. Man hat nur nöthig die Reaction durch gelindes Erwärmen einzuleiten. Es entweicht zunächst viel Schwefelwasserstoff, nachher geräth die Masse ins Sieden und es geht ein gelb gefärbtes Oel über. Aus 220 g α -Methylävalinsäure erhielt ich 130 g Rohdestillat. Beim weiteren Fractioniren wurde das bis 160° (Siedepunkt der Hauptmasse 136 bis 142°) und das von 160—220° (Siedepunkt der Hauptmasse 205 bis 215°) Uebergende getrennt aufgefangen. Der höher siedende Antheil ist phenolartig. Der bis 160° übergehende Theil wurde einige Stunden mit gepulvertem, festem Kali gekocht. Das auf diese Weise erhaltene, vollkommen farblose und mit Chlorcalcium getrocknete Oel wurde fractionirt, wobei fast alles bei 135—141° überging. Nach wiederholtem Fractioniren über metallischem Natrium war das Metathioxen absolut rein und besass den Siedepunkt 137—138° (corr.)

Schwefelbestimmung:

0.1075 g Substanz gaben 0.2216 g Baryumsulfat entsprechend 0.03043 g = 28.37 pCt. Schwefel.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$
28.37	28.57 pCt.

Damfdichtebestimmung:

0.0348 g Substanz verdrängten 7.6 cem Luft bei 24° C. und 753 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$
Dichte 4.02	3.9

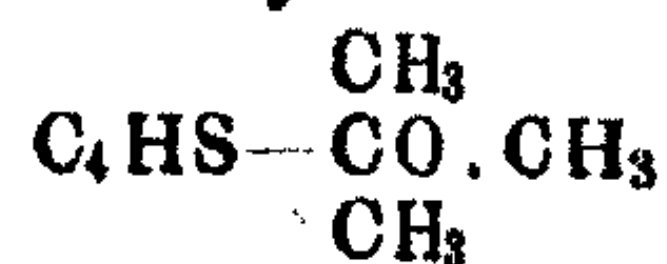
Das Metathioxen bildet ein farbloses, wasserhelles und stark lichtbrechendes Oel von petroleumartigen Geruch. Sein spec. Gewicht bei 20° C. beträgt 0.9956 g. Was die Ausbeute anbetrifft, so habe

ich aus je 100 g α -Methylävalinsäure etwas über 20 g reines Metathioxen bekommen.

Farbenreactionen giebt der Körper in ganz ähnlicher Weise wie das Thiophen und andere seiner Homologen. Löst man eine Spur des Metathioxens in concentrirter Schwefelsäure, fügt dann ein Körnchen Isatin hinzu, so erhält man nach wenigen Secunden eine intensiv smaragdgrüne Färbung. Die Laubenheimer'sche Reaction in Eisessiglösung liefert eine dunkelviolette Färbung. In Wasser ist der so entstehende Farbstoff unlöslich, in Aether aber mit rothvioletter Farbe löslich.

Von den Derivaten des Metathioxens habe ich noch folgende dargestellt:

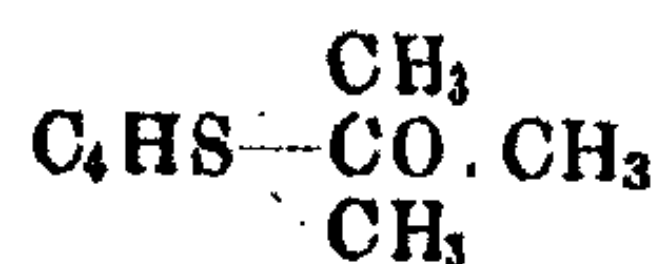
Metadimethylacetothiënon,



Eine Mischung von 6 g Metathioxen, 6 g Acetylchlorid und 15 g Petroleumäther wurde langsam vermittelst eines Tropftrichters in einen Kolben fließen gelassen, welcher circa 20 g Petroleumäther und darin suspendirt, 8 g Aluminiumchlorid enthielt. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung scheidet sich am Boden des Gefässes die Doppelverbindung von Acetothioxen und Aluminiumchlorid ab. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, und giesst den Petroläther von der Reactionsmasse ab. Die festen Reactionproducte werden mit kaltem Wasser versetzt und das Acetothioxen daraus mit Wasserdampf übergetrieben. Es schied sich ein schweres Oel auf dem Boden ab, welches ohne weiteres destillirt wurde.

Das Metadimethylacetothiënon ist eine wasserklare Flüssigkeit vom Siedepunkt 226—228° (uncorr.), besitzt acetophenonartigen Geruch und färbt sich nach einiger Zeit an der Luft dunkel.

Die Analyse bewies die Formel:



0.1972 g Substanz gaben 0.2968 g Baryumsulfat entsprechend 0.04076 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}$
S	20.67	20.78 pCt.

Wird eine Spur dieses Acetothioxens mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, so tritt eine rothe Färbung ein, ebenso erhält man mit Phenantrenchinon in Eisessig gelöst, die Laubenheimer'sche Reaction.

Metadimethylacetothiënon und Hydroxylamin.

Metadimethylthiënylacetoxim,



1.5 g Acetylthoxen wurden in wenig Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin und Natriumalkoholat unter Rückfluss einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, ergiebt eine Ausscheidung eines Krystallbreies. Er wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. So erhielt ich weisse, dicke Nadeln vom Schmelzpunkt circa 70° unter vorherigem Erweichen.

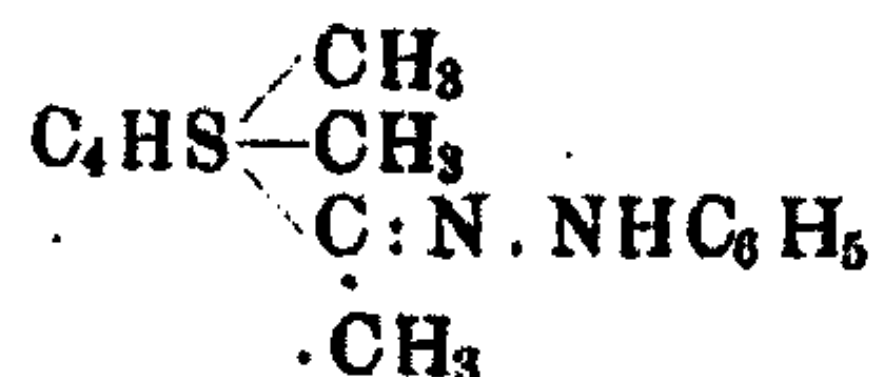
Die Analyse bestätigte die obige Formel:

0.1174 g Substanz gaben 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei 26° C. und 748 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₁ SN O
N	8.64	8.28 pCt.

Metadimethylacetothiënon und Phenylhydrazin.

Metadimethylacetothiënonphenylhydrazid,



1 g Metadimethylacetothiënon und 2.5 g salzsaures Phenylhydrazin und essigsaures Natron werden in wässriger Lösung zusammengebracht, öfters umgeschüttelt und auf dem Wasserbade erwärmt. Auf dem Boden des Gefässes befindet sich ein Oel, welches beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Dimethylacetothiënonphenylhydrazid hellgelb gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt 70° C.

Eine Analyse ergab:

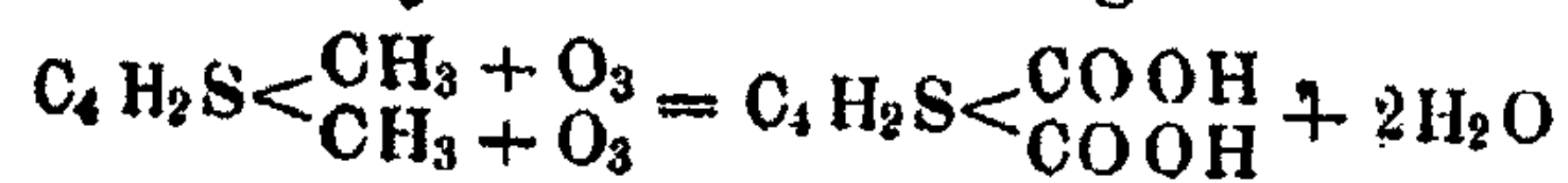
0.1506 g Substanz gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 741 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₆ SN
N	11.13	11.47 pCt.

Dimethylacetothiënonphenylhydrazin ist wenig beständig, färbt sich und zersetzt sich nach kurzer Zeit vollständig. Das Metathioxen lässt sich leicht bromiren, da ich aber die Bromsubstitutionsproducte nicht krystallinisch erhalten konnte, so unterliess ich die nähere Untersuchung derselben.

Oxydation des Metathioxens.

Zur Oxydation des Thioxens setzte ich je 1 g dieses Körpers zu einer Auflösung von 12 g Aetznatron und 5.7 g Kaliumpermanganat in 800 g Wasser, entsprechend der Gleichung:



und liess das Gemisch unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur 2—3 Tage stehen. Nach dieser Zeit waren fast alle Öltröpfchen verschwunden und die gebildete Säure wurde alsdann auf dem üblichen Wege isolirt.

Aus 9 g Thioxen erhielt ich 2.5 g eines krystallinischen Säuregemenges, welches theils bei 120°, theils unter Zersetzung über 200° schmolz. Dasselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, wodurch sich die Schmelzpunkte nicht änderten, und vorläufig ohne eine weitere Trennung der einzelnen Körper zu versuchen analysirt.

Schwefelbestimmung:

0.0864 g Substanz gaben 0.1328 g Baryumsulfat entsprechend 0.0182 g = 21.06 pCt. Schwefel.

Gefunden
S 21.06 pCt.

Thiophendicarbonsäure würde aber 18.6 pCt. erfordern.

Die Analyse, sowie der nicht einheitliche Schmelzpunkt zeigte, dass ich es hier mit einem Gemisch der Mono- und Dicarbonsäure zu thun hatte. Zur Trennung der beiden Säuren behandelte ich das Product mit Wasserdämpfen, wobei Methylthiophencarbonsäure überging. Letztere wurde aus der wässerigen Lösung mit Aether extrahirt, aus heissem Wasser umkrystallisirt und ihr Schwefelgehalt bestimmt.

0.081 g Substanz gaben 0.1342 g Baryumsulfat entsprechend 0.01843 g = 22.75 pCt. Schwefel.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$
S 22.75	22.53 pCt.

Die Säure krystallisirt in dünnen Nadeln, ist sublimirbar und in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 118—119°.

Von ihren Salzen stellte ich in üblicher Weise das Silber- und Calciumsalz dar.

Analyse des Silbersalzes:

0.1170 g Substanz gaben 0.0670 g Chlorsilber entsprechend 0.0504 g = 43.07 pCt. Silber.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOAg} \end{matrix}$
Ag 43.07	43.37 pCt.

Das Calciumsalz bildet hübsche Krystallblättchen mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser.

0.1604 g lufttrockenes Salz verloren im Xylolkocher 0.0198 g Wasser.

0.1406 g wasserfreies Salz gaben 0.0586 g CaSO_4 entsprechend 0.0172 g = 12.25 pCt. Metall.

	Gefunden	Ber. für	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{CH}_3) \cdot \text{COO} \\ \text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{CH}_3) \cdot \text{COO} \end{matrix} > \text{Ca}$
Ca	12.25		12.42 pCt.

Die Lösung der mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sie als fast farblose Krystallmasse zurückbleibt. Von den 2.4 g Säuregemisch gehörten nur 0.4 g dieser letzteren Säure an. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat geht also nicht regelmässig vor sich, und zur Erhaltung grösserer Mengen der Dicarbonsäuren musste ich die Methylmonocarbonsäure einer nochmaligen Oxydation unterwerfen.

Ich will hier bemerken, dass eine vollständige Oxydation der zweiten Methylgruppe auch jetzt nicht gelang, immer blieb ein Theil als Methylmonocarbonsäure zurück.

Die nicht flüchtige Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert; sie stellt wie eine Schwefelbestimmung zeigte, die Dicarbonsäure dar.

0.0821 g Substanz gaben 0.1132 g Baryumsulfat entsprechend 0.01554 g = 18.92 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für	$\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$
S	18.92		18.6 pCt.

Diese neue Dicarbonsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem dagegen leicht löslich. Beim Erhitzen auf 260° schmilzt sie noch nicht, bei 280° zersetzt sie sich und sublimiert zum Theil. (Die bekannte Parathiophendicarbonsäure schmilzt noch nicht bei 350°). Zur weiteren Charakterisirung stellte ich das Silbersalz dar.

Thiophendicarbonsaures Silber.

Die Säure wurde in wenig verdünntem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt, und die Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz fällt als weisser, käsiger Niederschlag aus; es wurde gut gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0.1390 g gaben 0.0776 g = 55.82 pCt.

0.1248 g gaben 0.0925 g Chlorsilber entsprechend 0.0696 g = 55.76 pCt. Silber.

	Gefunden		Ber. für	$\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \begin{matrix} \text{COOAg} \\ \text{COOAg} \end{matrix}$
	I.	II.		
Ag	55.82	55.76		55.96 pCt.

Das Ammoniumsalz dieser Thiophendicarbonsäure giebt mit folgenden Metallsalzlösungen Fällungen:

- Mit Calciumchlorid einen weissen Niederschlag,
- » Baryumchlorid » » »
- » Kupfersulfat einen grünen Niederschlag,
- » Bleinitrat eine weisse voluminöse Fällung,
- » Eisenchlorid einen gelben Niederschlag,
- » Uranylchlorid einen hellgelben Niederschlag.

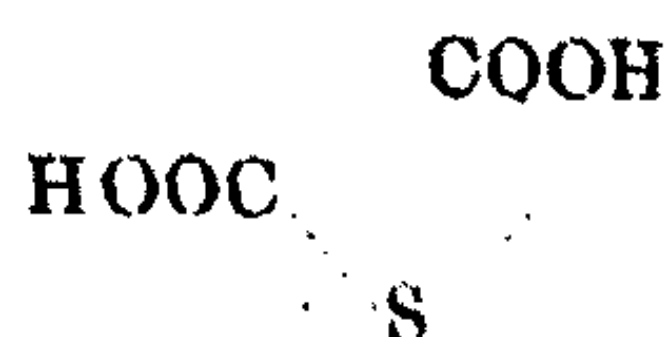
Von besonderer Wichtigkeit war es, die Methyl- und Aethylester dieser Thiophendicarbonsäure darzustellen, um so durch ihre Schmelzpunkte noch sicherer die Verschiedenheit dieser Säure von den bereits bekannten zu erweisen.

Die Ester wurden in üblicher Weise aus dem Silbersalze mittelst der betreffenden Jodalkyle dargestellt, wobei durch verdünnte Natronlauge die etwa nebenher entstehenden primären Ester entfernt wurden.

Der Methylester krystallisirte gleich nach dem Verdunsten des Aethers in kleinen Blättchen, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus 60 pCt. Alkohol den constanten Schmelzpunkt 120—121° besaßen. (Der entsprechende Aether der Parathiophendicarbonsäure schmilzt bei 151°.)

Den Aethylester erhält man zunächst als schweres Oel, welches erst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure krystallisirte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 35—36°. (Der Aethylester der Paradicarbonsäure schmilzt bei 50°).

Aus der Structur des Metathioxens, aus welchem diese Dicarbonsäure erhalten wurde, ergiebt sich, dass dasselbe folgende Constitution besitzt:



und es also die Metathiophendicarbonsäure ist.

Die geringe Ausbeute an Dicarbonsäure glaubte ich zu vermehren, wenn ich die beiden Methylgruppen successive oxydirte. Allein der Versuch ergab, dass nach der Oxydation des Thioxens zu Monomethylcarbonsäure die letztere durch weitere Oxydation nicht vollkommen oxydirt werden kann. Die eine der Methylgruppen scheint viel widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel zu sein als die andere. Die beständigere Methylgruppe ist natürlich diejenige, welche in der Monomethylcarbonsäure enthalten ist.

Die Structur dieser Monomethylcarbonsäure kann durch folgende zwei Formeln ausgedrückt werden:



Um zu entscheiden, welche von ihnen die richtige ist, liess ich auf β -Thiolen Harnstoffchlorid¹⁾ bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken.

β -Thiolen und Harnstoffchlorid.

3 g β -Thiolen wurden in etwa 10 g Schwefelkohlenstoff gelöst, dazu 5 g Harnstoffchlorid zugesetzt, und in dies Gemisch allmählich 5 g fein zerriebenes Aluminiumchlorid eingetragen. Es beginnt sofort eine starke Salzsäureentwicklung; nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade, giesst die Schwefelkohlenstofflösung ab und zersetzt die festen Reactionproducte mit kaltem Wasser, wobei sich das entstandene Amid in Krystallen abscheidet. Da dieses Amid in Wasser ziemlich löslich ist, so wurde die Lösung mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben wurden die Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt; sie bilden sehr schöne Nadeln mit dem Schmelzpunkt 119°. Bei der Verseifung des Amides mit concentrirtem alkoholischem Kali bildet sich eine Säure, welche aus 60procentigem Alkohol in sehr schönen dünnen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 143° krystallisirt und durch ihre äusserst leichte Sublimation (schon bei Wasserbadtemperatur) sich auszeichnet.

Schwefelbestimmung:

0.1109 g Substanz gaben 0.1856 g Baryumsulfat entsprechend 0.02544 g = 22.93 pCt. Schwefel.

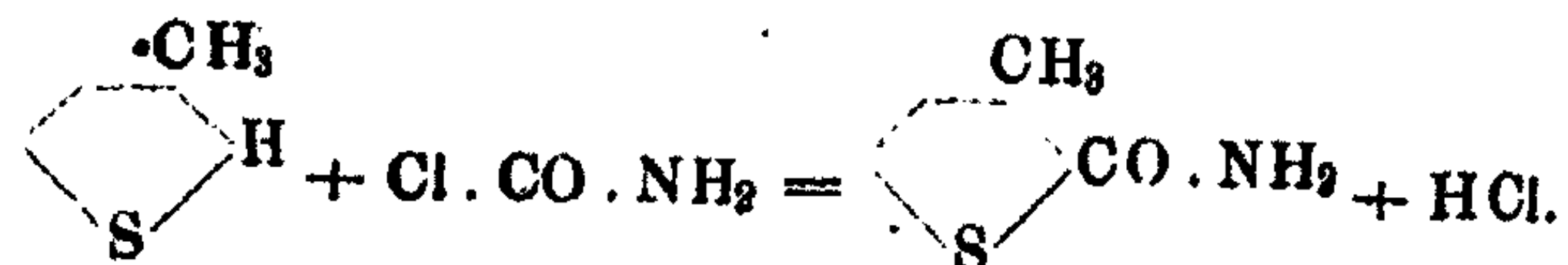
Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$
S 22.93	22.53 pCt.

Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit derjenigen, welche L. Levi²⁾ aus Volhard'schem Thiolen mittelst der Würtz'schen Synthese erhalten hat; Levi giebt den Schmelzpunkt seiner Säure zu 144° an.

¹⁾ Die Gattermann'sche Synthese organischer Säuren mittelst Harnstoffchlorid $\text{CO} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{NH} \end{array}$ hat sich als eine äusserst fruchtbare Reaction erwiesen, die in aromatische Kohlenwasserstoffe, Thiophen, Anisole u. s. w. die Carboxylgruppe mit grosser Leichtigkeit einzuführen erlaubt. Victor Meyer.

²⁾ Diese Berichte XIX, 658.

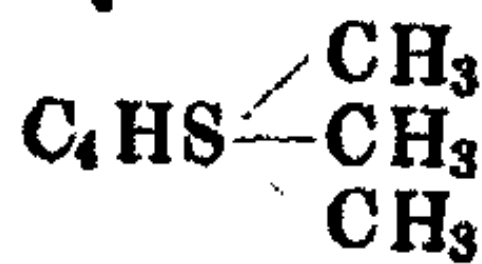
Die Reaction von Harnstoffchlorid auf β -Thiotolen verläuft demnach folgendermaassen:



Diese Thatsache wurde noch dadurch bestätigt, dass ich durch Oxydation dieser Thiotolenmonocarbonsäure eine Dicarbonsäure von hohem Schmelzpunkt bekommen habe, welche nicht identisch mit meiner aus Metathioxen erhaltenen Säure ist, was sich aus ihrem Verhalten gegen Resorcin ergibt. Eine Spur dieser Säure mit etwas Resorcin geschmolzen und mit Ammoniak versetzt giebt sehr schön die Fluoresceinreaction. Man darf daher annehmen, dass diese Säure ein Orthoderivat ist. Meine Metathiophendicarbonsäure giebt die Fluoresceinreaction nicht.

Ich habe ferner eine Dimethylävalinsäure dargestellt und aus ihr das

Trimethylthiophen



erhalten.

Ich gedenke es demnächst ausführlicher zu beschreiben. Mittelst der Gattermann'schen Synthese, d. h. durch Einwirkung von Harnstoffchlorid lässt es sich in das Amid der Säure



überführen, aus welcher ich durch Oxydation die Tetracarbonsäure $\text{C}_4\text{S}(\text{COOH})_4$ (Thiophenmellithsäure) zu erhalten denke.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Victor Meyer, für die mir bei diesen Versuchen gütigst gewährte Unterstützung auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

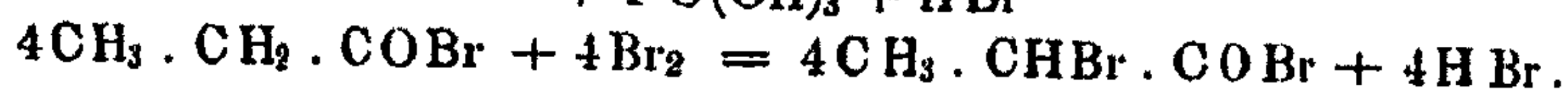
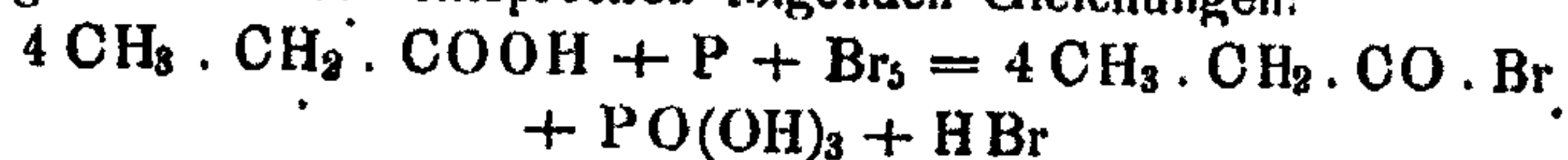
429. Nicolaus Zelinsky: Ueber eine bequeme Darstellungsweise von α -Brompropionsäureester.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da ich bei der Darstellung der α -Methylävalinsäure¹⁾ grössere Mengen von α -Brompropionsäureester nöthig hatte, und die Methode der Darstellung von Friedel und Machuca²⁾ sich als unpraktisch erwies, erlaube ich mir eine Abänderung der Darstellung des Esters dieser Säure anzugeben.

Von der Thatsache ausgehend, dass die Säureanhydride resp. Chloride und Bromide viel leichter sich chloriren resp. bromiren lassen als die Säuren selbst, verfuhr ich bei der Darstellung des α -Brompropionsäureesters folgendermassen:

Zu 300 g Propionsäure wurden 31 g amorphen Phosphors zugegeben und 400 g Brom tropfenweise zufließen gelassen, bis sich keine Bromwasserstoffsäure mehr entwickelte. Dann wurde das Gemisch in demselben Kolben auf dem Wasserbade an einem langen Rückflusskühler erwärmt und noch 640 g Brom langsam hinzugefügt. Diese Mengenverhältnisse entsprechen folgenden Gleichungen:



Die Bromirung geht sehr rasch bei einer Temperatur von 40 bis 50° vor sich. Wenn im Rückflussrohr keine Bromdämpfe mehr zu sehen sind, ist die Reaction beendet. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol zersetzt, der Ester mit Wasser abgetrennt, gewaschen und fractionirt. Aus 300 g Propionsäure erhielt ich auf diese Weise 640 g α -Brompropionsäureester, welcher unzersetzt bei 156—160° überging. Nach diesem Verfahren kann man in einem Tage 500 g und mehr Propionsäure verarbeiten.

Diese Methode wurde im Anfang des vorigen Wintersemesters ausgearbeitet und hat sich nach vielfachen Versuchen als sehr praktisch der früheren Methode gegenüber erwiesen, da man nicht genöthigt ist, in geschlossenen Röhren bei 150—160° zu arbeiten, sondern bei niedriger Temperatur in offenen Gefässen viel grössere Mengen gleichzeitig in Arbeit nehmen kann. Ueberdies ist die Ausbeute eine viel bessere, da bei der angewandten Temperatur ausschliesslich das gewünschte α -Bromsubstitutionsproduct gebildet wird, während bei jener hohen Temperatur neben dieser Verbindung auch in beträchtlicher Menge β -Bromsubstitutionsproducte entstehen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Vorherg. Abhandlung.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 286.

430. J. U. Nef: Nitranilsäure aus Chloranil.

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

(Eingegangen am 29. Juni.)

Schon Erdmann¹⁾, der Entdecker des Chloranils, machte die interessante Beobachtung, dass zwei Chloratome in demselben leicht zersetzbar sind. Es gelang ihm durch Behandlung dieses Körpers

mit Kalilauge denselben in Chloranilsäure, $C_6 \begin{matrix} O_2 \\ \diagup \\ Cl_2 \\ \diagdown \\ (OH)_2 \end{matrix}$, überzuführen.

Später fand Laurent²⁾, dass auch alkoholisches Ammoniak darauf einwirkt, und zwar unter Bildung von Dichlordiamidochinon,

$C_6 \begin{matrix} O_2 \\ \diagup \\ Cl_2 \\ \diagdown \\ (NH_2)_2 \end{matrix}$; A. W. Hofmann³⁾ stellte dann noch mit Anilin das

Dichlordianilidochinon, $C_6 \begin{matrix} O_2 \\ \diagup \\ Cl_2 \\ \diagdown \\ (NH C_6 H_5)_2 \end{matrix}$, daraus dar.

Sehr interessant ist auch die Einwirkung von Natriumsulfit auf Chloranil, die von Hesse⁴⁾ zuerst beobachtet, und von Gräbe⁵⁾ genauer untersucht wurde.

Es entstehen Dichlorhydrochinondisulfosäure, $C_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ \diagup \\ Cl_2 \\ \diagdown \\ (SO_2 OH)_2 \end{matrix}$

und Thiochronsäure, $C_6 \begin{matrix} OH \\ \diagup \\ SO_2 OH \\ \diagdown \\ (SO_2 OH)_2 \end{matrix}$. Letztere geht leicht in Euthio-

chronsäure, $C_6 \begin{matrix} O_2 \\ \diagup \\ (OH)_2 \\ \diagdown \\ (SO_2 OH)_2 \end{matrix}$, über.

Ich habe nun gefunden, dass die Chloratome im Chloranil noch durch verschiedene andere Radikale leicht ersetzbar sind, und zwar reagirt es mit Kalium- und Natriumnitrit, wie auch mit Cyankalium; genauer wurden bis jetzt die durch erstere Reaction erhaltenen Producte untersucht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 37, 343; Ann. Chem. Pharm. 48, 315. Mit wässerigem

Ammoniak erhielt er Chloranilaminsäure, $C_6 \begin{matrix} O_2 \\ \diagup \\ Cl_2 \\ \diagdown \\ NH_2 \\ OH \end{matrix}$

²⁾ Berzelius, Jahresberichte 25, 850.

³⁾ Lond. R. Soc. Proc. XIII, 4.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 114, 324.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 40.

Einwirkung von Nitriten auf Chloranil.

Setzt man allmählich, unter Umschütteln, eine heisse gesättigte Lösung von 4 g Chloranil in Aceton zu einer auf 80—90° erwärmten concentrirten wässrigen Lösung von 10 g Natriumnitrit, so entsteht zunächst immer eine dunkelrothbraune Färbung, und dann fällt sehr bald ein schweres gelbes, krystallinisches Pulver aus.

Da das Chloranil in Aceton nicht besonders leicht löslich ist, so ist es zweckmässig, von Zeit zu Zeit die Nitritlösung durch Erhitzen über freiem Feuer oder auf dem Wasserbade von überschüssigem Aceton zu befreien. Natürlich kann man das Aceton auch zurückgewinnen. Anstatt Aceton kann auch Alkohol benutzt werden, doch ist Chloranil in heissem Alkohol noch viel schwerer löslich als in Aceton, und ist daher letzteres vorzuziehen.

Das gelbe Pulver wurde abfiltrirt, und wenig noch in Lösung bleibendes Salz durch Zusatz von Natronlauge ausgefällt. Die Gesamtmenge wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, und es zeigte sich, dass eine vollkommen einheitliche Substanz vorlag. Man erhält so besonders charakteristische dunkelrothe Oktaeder. Zur Analyse wurden die Krystalle fein zerrieben und dann bei 140° getrocknet. Das Salz verpufft heftig auf dem Platinblech, und wurde deshalb sorgfältig mit Bleichromat gemischt. Die erhaltenen Zahlen stimmen genau auf nitranilsaures Natrium.

0.1693 g Substanz gaben 0.0081 g Wasser und 0.1619 g Kohlensäure.
0.1435 g Substanz gaben 13.3 ccm Stickstoff bei 20° und 720 mm.
0.1664 g Substanz gaben 0.0865 g Natriumsulfat.

	Ber. für $C_7Na_2N_2O_8$	Gefunden
C	28.26	26.08 pCt.
H	—	0.53 „
N	10.22	10.03 „
Na	16.79	16.70 „

Behandelt man Chloranil mit Kaliumnitrit genau nach oben beschriebenen Verfahren, so erhält man ebenfalls ganz glatt die entsprechende Kaliumverbindung als gelbes Pulver, welches aus Wasser umkrystallisirt, in schönen gelben Nadeln sich ausscheidet, die oft zu Warzenformen vereinigt sind.

Eine Kaliumbestimmung der bei 130° getrockneten Substanz, welche noch heftiger verpufft als das Natriumsalz, ergab:

0.1585 g Substanz gaben 0.0893 Kaliumsulfat.

	Ber. für $C_7K_2N_2O_8$	Gefunden
K	25.5	25.3 pCt.

Hr. Dr. W. Muthmann, im Laboratorium der mineralogischen Staatssammlung hier, stellte eine optische Untersuchung derselben an.

»Die mikroskopischen Krystalle sind wahrscheinlich monosymmetrisch; meistens sind sie nach einer Fläche mit gerader Auslöschung ausgebildet. Auf dieser zeigen sie schwachen Dichroismus, hellgelb, dunkelgelb, und es tritt durch dieselbe eine Axe aus.

Die Doppelbrechung ist ausserordentlich stark, so dass man die Interferenzringe nur durch ganz dünne Blättchen sieht.

Ausser dieser Fläche sind noch andere mit schiefer Auslöschung an den Krystallen vorhanden, die meistens eine Auslöschung von 37° zeigen, und wohl Prismenflächen sind.

Auf der Symmetrieebene, die auch meistens auftritt, bildet die Schwingungsrichtung einen Winkel von 42° mit der Prismenkaute, was mit Hantzsch's¹⁾ Angaben für nitranilsaures Kalium übereinstimmt. Die Axenebene ist der Symmetrieebene parallel. Nähere Angaben können nicht gemacht werden, da die wenigen grösseren Krystalle nicht messbar sind.«

Hingegen konnte eine goniometrische Bestimmung oben erhaltenen Natriumsalzes der Nitranilsäure ausgeführt werden.

»Krystallsystem, monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.9463 : 1 : 0.98489$$

$$\beta = 87^\circ 51'.$$

Beobachtete Flächen: positive und negative Hemipyramide. Habitus der gut ausgebildeten Krystalle genau wie reguläre Oktaëder, doch wurden meist verzerrte Formen beobachtet, die sich zu schuppenförmigen Aggregaten regelmässig zusammenlagern²⁾.

	Beobachtet	Berechnet
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	* $67^\circ 36'$	—
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	* $110^\circ 10'$	—
$\bar{1}\bar{1}\bar{1} : 111$	* $69^\circ 34'$	—
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$73^\circ 7'$	$73^\circ 7' 20''$

Sehr starker Dichroismus, röthlichgelb und tief braunroth.«

Was die anderen Eigenschaften meines Productes anbetrifft, so fand ich vollkommene Uebereinstimmung mit Nietzki's Angaben über Nitranilsäure (Ann. Chem. Pharm. 215, 138). Besonders charakteristisch ist das Baryumsalz, welches sich durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer wässrigen Lösung des Natrium- oder Kaliumsalzes (und auch selbst bei Gegenwart von Salpeter oder Salzsäure) in Gestalt feiner, dem Jodblei ähnlichen Blättchen ausscheidet.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2399.

²⁾ Nietzki (Ann. Chem. Pharm. 215, 140) beschreibt die Krystalle als gelbe Blättchen.

Einen noch weiteren Beweis für die vollkommene Identität des Productes mit Nietzki's Nitranilsäure lieferte die Ueberführung desselben, nach dem Verfahren von Nietzki und Benckiser¹⁾, in Diamidotetraoxybenzol, Krokonsäure, und in $C_6O_6 + 8H_2O$. Ich habe von jedem dieser Körper grössere Quantitäten in den Händen gehabt, und kann alle Angaben obiger Forscher betreffs Darstellung und Eigenschaften dieser interessanten Substanzen vollkommen bestätigen.

Ferner wurde das Diamidotetraoxybenzolchlorhydrat nochmals analysirt.

0.1468 g Substanz gaben 0.0577 g Wasser und 0.1564 g Kohlensäure.

0.1460 g Substanz gaben 15.5 cem Stickstoff bei 20° und 723 mm.

0.1240 g Substanz gaben 0.1437 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6(OH)_4(NH_3Cl)_2$		Gefunden
C	29.39	29.06 pCt.
H	4.08	4.36 "
N	11.43	11.54 "
Cl	28.98	28.67 "

Durch diese Thatsachen scheint mir die vollkommene Identität des Productes aus Chloranil mit Nitranilsäure einwurfsfrei, und somit sind Krokonsäure, Hexaoxybenzol etc. leicht zugängliche Körper geworden.

Was die Bildung der Nitranilsäure $C_6 \begin{matrix} O_2' \\ (OH)_2 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}$ aus Chloranil an-
betrifft, so ist es sehr auffallend, dass je zwei Chloratome sich verschieden gegen Nitritsalzen verhalten.

Ich habe viele Versuche schon gemacht das braune oben erwähnte Zwischenproduct zu isoliren; dasselbe zersetzt sich aber fast momentan, selbst bei 15°, in nitranilsaure Salzen, so dass meine Bemühungen bis jetzt erfolglos gewesen sind.

Einwirkung von Cyankalium auf Chloranil.

Durch Zusatz einer Lösung von Chloranil in Aceton zu einer concentrirten Cyankaliumlösung tritt lebhafte Reaction ein und es entstehen mehrere Producte, mit deren Isolirang ich eben beschäftigt bin. Von dem einen derselben, einer farblosen aus Eisessig prachtvoll krystallisirenden Substanz wurde eine kleine Menge in reinem Zustande erhalten und analysirt; die erhaltenen Zahlen stimmen ziemlich genau

auf die Formel $C_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ Cl_2 \\ (CN)_2 \end{matrix}$.

Der Körper wird natürlich noch näher untersucht werden; vorläufig sei nur erwähnt, dass die Lösungen eine auffallende blaugrüne

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 499, 1833; diese Berichte XIX, 293.

Fluorescenz zeigen, welche an die des Dioxypropion- und Dioxyterephthalsäure-Esters erinnert.

Es sei mir noch erlaubt zu bemerken, dass Hr. Dr. Homolka schon vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium beobachtet hat, dass Benzochinon, wie auch sehr viele andere Chinone, mit Cyankalium reagiren unter Bildung von fluorescirenden Farbstoffen, über deren Natur er sich keine Vorstellung machen konnte. Vielleicht bilden sich hier auch Cyan-Derivate des Chinons oder Hydrochinons.

Die Versuche über die Ersetzbarkeit der Chloratome im Chloranil durch verschiedene andere Radicale werden fortgesetzt, sowie auch über Durylsäurechinon und Pyromellithsäurechinon¹⁾.

München, den 27. Juni 1887.

431. G. Lunge: Ueber die Nachweisung von Stickstoffverbindungen in selenhaltiger Schwefelsäure.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Ein früherer Schüler, Hr. C. Kappeler in New-York, fragte vor kurzem bei mir an, ob mir etwas darüber bekannt sei, dass das in der Schwefelsäure als Verunreinigung vorkommende Selen eine der Salpetersäure-Reaction ähnliche Reaction mit Diphenylamin gebe. Er interessire sich für diesen Gegenstand aus technischen Gründen, habe aber in der Literatur keine Angabe darüber gefunden.

Da auch mir hierüber nichts bekannt war, so habe ich diese Sache näher untersucht und erlaube mir in Folgendem meine Beobachtungen mitzutheilen. Ich habe dieselben zum Theil mit selbst dargestellter seleniger Säure, zum Theil mit solcher angestellt, welche ich durch die Güte des Hrn. Prof. Hantzsch aus der Sammlung des hiesigen chemisch-analytischen Laboratoriums erhalten hatte. Die erstere stellte ich mir dar, durch Auflösen von Selen in Königswasser, dreimaliges Eindampfen mit grossem Ueberschuss von Salzsäure zur staubigen Trockniss und Kochen mit völlig reiner, concentrirter Schwefelsäure. Das zweite Präparat war durch Verbrennen von Selen und Sublimiren der erhaltenen selenigen Säure als schöne weisse Krystallnadeln erhalten worden: und wurde in wässriger Lösung der concen-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 1.

trirten Schwefelsäure zugesetzt. In beiden Fällen konnte Salpetersäure etc. nicht vorhanden sein.

Diese selenhaltige Schwefelsäure gab folgende Reactionen. Beim Zusatz einer Lösung von Diphenylamin in ziemlich concentrirter Schwefelsäure entstand zunächst keine Färbung. Wenn man aber auf das Säuregemisch etwas Wasser schichtete, so entstand genau dieselbe kornblumenblaue Färbung wie bei einer Stickstoffsäuren enthaltenden Schwefelsäure (auch diese giebt die Reaction erst bei Zusatz von Wasser).

Mit Eisenvitriollösung überschichtet, entsteht bei selenhaltiger Schwefelsäure zunächst dieselbe Erscheinung wie bei Anwesenheit von Stickstoffsäuren, nämlich ein braungelber oder gelbrother Ring an der Berührungsstelle. Dieser verschwindet aber beim Erwärmen nicht, sondern wird dadurch oder auch schon bei längerem Stehen dunkler und erfüllt bald die Flüssigkeit mit rothem reducirtem Selen. Diese, zur Nachweisung von Selen ja schon längst angewendete, Reaction fällt besonders schön aus, wenn man statt Eisenvitriol das diesem auch in anderer Beziehung als Reagens oft vorzuziehende Eisenchlorür anwendet; dann bringt nämlich das in der grünen Lösung äusserst fein vertheilte rothe Selen die Täuschung einer Fluorescenz hervor.

Es ist also klar, dass man bei Gegenwart von seleniger Säure weder mit Diphenylamin noch mit Eisenoxydsalz auf Stickstoffsäuren reagiren kann. Auch auf die Indigoreaction kann man sich nicht verlassen, da die Selensäure den Indigo reducirt und man daher, um etwa vorhandene Selensäure zu zerstören, vorher mit etwas Salzsäure versetzen müsste, wobei Spuren von Stickstoffsäuren ebenfalls zerstört werden würden.

Ich habe auch die grüne Lösung geprüft, welche man durch Erwärmen von Selen mit concentrirter Schwefelsäure erhält. Wenn man diese mit mehr Schwefelsäure bis beinahe zur Farblosigkeit verdünnt, mit schwefelsaurer Diphenylaminlösung vermischt und mit Wasser überschichtet, so entsteht zunächst nur eine rothe Färbung von ausgeschiedenem Selen an der Berührungsstelle. Nach einiger Zeit aber, zuweilen erst nach einer Viertelstunde, zeigt sich unter der rothen Färbung erst schwach, dann stärker, die kornblumenblaue Färbung der Lösung. Man wird wohl annehmen müssen, dass dies davon herührt, dass kleine Spuren von seleniger Säure im Selen vorhanden sind oder nach einiger Zeit entstehen und dann auf das Diphenylamin wirken.

Wie das Diphenylamin und die selenige Säure hierbei aufeinander wirken, ist klar. Es ist längst bekannt, dass ausser den Stickstoffsäuren auch die Chlorsäure und andere oxydirende Körper das Diphenylamin bläuen. Nun muss man ja auch die selenige Säure als eine unter Umständen oxydirende Substanz ansehen, da sie so leicht zu

Selen reducirt wird z. B. von schwefliger Säure oder Eisenoxydulsalzen. Während aber die anderen oxydirenden Substanzen in concentrirter Schwefelsäure unter gewöhnlichen Umständen nicht vorkommen und daher die Diphenylaminreaction nicht beeinflussen, ist dies bei seleniger Säure recht häufig der Fall, und lassen bei Gegenwart von solcher auch die Eisenvitriol- und Indigoreactionen im Stiche. Dagegen führt die Brucinreaction zum Ziel. Eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Brucin, welche mit gewöhnlicher, unreiner Schwefelsäure eine sehr starke Reaction auf Stickstoffsäuren gab, zeigte sich ganz ohne Wirkung bei reiner, mit ziemlich viel seleniger Säure versetzter Schwefelsäure, während bei Zusatz von Diphenylaminlösung sofort eine prachtvolle blaue Färbung entstand.

Man wird also in Zukunft, ehe man die Diphenylaminreaction auf Stickstoffsäuren bei Schwefelsäure anwendet, sich erst durch die oben beschriebene Eisenoxydulsalz-Reaction von der Abwesenheit von Selen überzeugen müssen; oder aber man verzichtet überhaupt auf die Anwendung von Diphenylamin und wendet gleich das ebenso zugängliche Brucin an. In Fabriken, welche stets mit absolut selenfreiem Material arbeiten, ist dies natürlich nicht nöthig; hier wird man nach wie vor das Diphenylamin an Stelle des wegen seiner grossen Giftigkeit von Manchem gescheuten Brucins anwenden können.

Zürich, im Juni 1887.

432. A. Hantzsch und K. Schniter: Zur Kenntniss der Einwirkungsproducte von Chlor und Brom auf Pyrogallol.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen des Einen von uns entsteht durch Einwirkung von Chlor auf gewöhnliches Phenol in alkalischer Lösung eine den Fettkörpern zugehörige Säure mit sechs Kohlenstoffatomen. Auch einige Derivate des Phenols gehen auf ähnliche Weise in Spaltungsproducte der aliphatischen Reihe über.

Von dem Gesichtspunkte aus, auch mehrwerthige Phenole in derselben Richtung zu untersuchen, richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf das Pyrogallol¹⁾, dessen Verhalten gegenüber Chlor und Brom

¹⁾ Die ersteren Versuche sind zur Zeit noch nicht veröffentlicht, die letzteren werden schon jetzt publicirt aus Anlass der im letzten Heft dieser Berichte, pag. 1779, enthaltenen Notiz von Prof. Zincke, nach welcher in seinem Laboratorium ebenfalls eine ähnliche Untersuchung in Angriff genommen worden sei.

allerdings schon mehrfach studirt worden ist. Die erste hierauf bezügliche Angabe rührt von Rösing¹⁾ her, nach welchem trockenes Pyrogallol bei der Behandlung mit Chlor unter Entwicklung von Salzsäure schwarz werde und 27 pCt. Chlor aufnehme, indess hierbei sehr unerquickliche und daher nicht weiter untersuchte Producte liefere.

Mehrere Jahre später nahmen Stenhouse und Groves²⁾ das Studium der Reaction von Neuem auf. Während sie in wässriger Lösung aus Pyrogallol durch Chlor nur schwer zu fassende amorphe Körper, und Oele erhielten, gelang es ihnen, beim Chloriren in Eisessig zwei scharf charakterisirte Körper zu isoliren, die sie in Ermangelung rationeller Namen als Leukogallol und Mairogallol bezeichneten, und für welche sie die Formeln $C_{18}H_{10}Cl_{12}O_{14}$ oder $C_{18}H_8Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$, resp. $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$ aufstellten. Weitere Versuche, z. B. Chloriren in Lösung von Alkali, Salzsäure, Tetrachlorkohlenstoff, blieben erfolglos.

Ebenso nur theilweise von Erfolg waren ihre Bromirungsversuche. Auf trockenes Tribrompyrogallol wirkt Brom nicht weiter ein, hingegen entstand ein sehr schön krystallisirter Körper durch Bromirung von Pyrogallol in Gegenwart von Wasser, das Xanthogallol von der Formel $C_{18}H_4Br_{14}O_6$, indess von ebenfalls nicht zu ermittelnder Constitution. Stenhouse und Groves nahmen an, dass zwischen den Chlorirungs- und Bromirungsproducten ein organischer Zusammenhang bestehe, und wiesen auf die Möglichkeit hin, dass die drei Körper Derivate eines Kohlenwasserstoffes der Anthracenreihe C_nH_{2n-18} seien.

Das weitere Studium dieser Körper wurde vor Allem in der Hoffnung unternommen, dass die in Rede stehenden Verbindungen, wenigstens theilweise, und namentlich das Leukogallol, von einfacherer Zusammensetzung sein könnten, und dass vielleicht bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft ihre Constitution eher zu bestimmen sein würde.

Einwirkung von Chlor auf Pyrogallol in wässriger Lösung.

Wird Chlor bei gewöhnlicher Temperatur in eine wässrige, circa 5 bis 10 procentige Pyrogallollösung eingeleitet, so färbt sich diese zuerst gelb, dann braun, bis fast schwarz, bei fortgesetztem Einleiten aber wieder heller und zuletzt hellgelb. Nach dem Vertreiben des mechanisch gelösten Chlors durch Einblasen von Luft erhält man nach dem Ausschütteln mit Aether als Rückstand ein braunes, chlorhaltiges, wasserlösliches Oel von saurer Reaction. Die Lösung desselben wird durch Schwefelsäure nicht verändert, durch Alkali und

¹⁾ Compt. rend. 44, 1149.

²⁾ Ann. Chem. 179, 235, und 177, 190.

Ammoniak, nicht dagegen durch Natriumnitrit gebräunt, ein Beweis, dass sie kein unverändertes Pyrogallol mehr enthält. Das Oel selbst lässt sich nicht destilliren, giebt aber bemerkenswerther Weise mit Zink und Schwefelsäure wieder Pyrogallol, nachgewiesen durch die Reaction mit Natriumnitrit, und den Schmp. von 115° . Das Chlorirungsproduct steht demnach zum Ausgangsmaterial in nächster Beziehung, und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Ganz ähnliche Producte resultiren beim Chloriren des Pyrogallols in alkalischer Lösung, im Gegensatz zu dem Phenol, welches nach den einleitenden Bemerkungen hierbei total verändert wird.

Nach der Erfolglosigkeit dieser Versuche wandte ich mich zum Studium der Körper von Stenhouse und Groves, und zwar zunächst zum Leukogallol, dessen Eigenschaften und Formel $C_{18}H_6Cl_{12}O_{19} + 2H_2O$ die Möglichkeit einer einfacheren Zusammensetzung besonders nahe zu legen schienen.

Das Leukogallol selbst wurde dargestellt im Allgemeinen nach der Vorschrift von Stenhouse und Groves, freilich mit einigen die Ausbeute erhöhenden kleinen Modificationen; das Gemisch von 10 g Pyrogallol und 20 g Eisessig ist nach dem Sättigen mit Chlor in der Kälte nicht mit 5 cem, sondern mit circa 10 cem Salzsäure zu versetzen, ehe wieder Chlor bis zur Sättigung durchgeleitet wird. Auch kann die ätherische Lösung minder umständlich ganz gut durch ein gewöhnliches Faltenfilter filtrirt werden.

Von dem so erhaltenen, wiederholt aus Aether und Benzol umkrystallisirten, ganz reinen Producte glaubten wir zuerst noch eine Chlorbestimmung ausführen zu sollen, da eine solche am ehesten erkennen lässt, ob dem Leukogallol wirklich die Stenhouse'sche Formel $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$ oder vielleicht eine einfachere mit C_6 , vor Allem $C_6H_6Cl_4O_5$ oder $C_6H_4Cl_4O_5$ zukommt. Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet nach Stenhouse
Cl. 48.5	48.6 pCt.

befindet sich also in genauer Uebereinstimmung mit der ersten Formel, während die beiden letzteren 47.3 resp. 47.7 pCt. verlangt hätten.

Das Leukogallol ist also demnach allerdings doch kein einfaches Benzolderivat. Indessen erhält man ein solches leicht durch

**Einwirkung von Zinkstaub und Schwefelsäure auf
Leukogallol.**

Löst man Leukogallol im 50- bis 100fachen seines Gewichtes Wasser, und trägt unter Vermeidung jeder Erwärmung Zinkstaub in kleinen Portionen ein, erhitzt dann zur besseren Trennung vom unveränderten Zinkstaub einige Zeit auf dem Wasserbad mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt ab, äthert aus und lässt den Aether verdunsten, so erhält man Krystalle, welche aus wenig heissem Wasser bis zum

constanten Schmelzpunkt 75° umkrystallisirt der einfachsten Formel $C_2H_3ClO_2$ entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
C	25.39	25.49 pCt.
H	3.17	3.32 „
Cl	37.57	37.16 „

Der Körper enthält Krystallwasser, welches bei 110° entweicht,
Ber. für $C_2HClO + H_2O$ Gefunden
 H_2O 19.04 19.03 pCt.

ist indess nicht nach dieser einfachsten Formel zusammengesetzt, sondern repräsentirt, wie schon aus der Aehnlichkeit mit dem bereits bekannten Tribrompyrogallol hervorgeht, das bisher noch nicht dargestellte

Trichlorpyrogallol, $C_3H_3Cl_3O_3 + 3H_2O$.

Es krystallisirt aus Wasser in langen weissen Nadeln und schmilzt dann schon bei 75° , vorsichtig entwässert bräunt es sich ein wenig und schmilzt alsdann erst gegen 185° unter Zersetzung. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und auch in Ammoniak mit hellgelber Farbe. Die reducirenden Eigenschaften des Pyrogallols sind noch vorhanden, so erhält man z. B. mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel. Mit den meisten Metallsalzen giebt die wässerige Lösung amorphe Niederschläge: Kupfer- und Nickelsulfat geben blaugrüne, Zinnchlorür weisgelbe, Bleiacetat dunkelgelbe, Silbernitrat braungraue Fällungen. Eisenvitriol erzeugt eine schwarzbraune, Kalk- und Barytwasser eine sehr charakteristische, haltbare, blaue Färbung.

Von den Salzen des Trichlorpyrogallols wurde die Baryum- und die Kupferverbindung näher untersucht.

Das Baryumsalz, $(C_3Cl_3O_3)_2Ba_3 + 6H_2O$, dargestellt durch Auflösen des Trichlorpyrogallols in Baryhydrat und Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, scheidet sich aus dem eingedampften Filtrat allmählich in undentlichen gelben Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren zwar weiss erhalten werden, sich aber bald wieder gelb färben.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_3Cl_3O_3)_2Ba_3 + 6H_2O$		
H_2O	11.1	11.6 pCt.
Ba	43.2	42.3 „

Das Kupfersalz, $(C_3Cl_3O_3)_2Cu_3 + 6H_2O$, bildet sich beim Fällen mit Kupfersulfatlösung als amorphes grünes Pulver und wird beim Trocknen gelblich-grün.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	14.4	14.0 pCt.
Cu	25.3	24.9 „

Triacetyltrichlorpyrogallol, $C_6Cl_3O_3(C_2H_3O)_3$, entsteht durch Kochen des Trichlorpyrogallols mit Essigsäureanhydrid und Umkristallisieren aus wässrig-essigsaurer Lösung in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 122° .

	Ber. für $C_{12}H_9Cl_3O_6$	Gefunden
C	40.50	40.09 pCt.
H	2.53	2.72 „
Cl	29.98	29.72 „

Die Verbindung ist in Wasser vollständig unlöslich, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure ist sie sehr beständig.

Trichlorpyrogallol ist übrigens auch diejenige Substanz, welche schon Stenhouse und Groves durch anhaltendes Erwärmen des Leukogallols auf 100° erhielten, ohne indess seine Natur zu erkennen. Wir identificirten das unter diesen Bedingungen allerdings nur in minimalen Mengen entstehende Product mit dem oben beschriebenen.

Durch die leichte Reducirbarkeit des Leukogallols, $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$, zu Trichlorpyrogallol ist bewiesen, dass in dem ersteren jedenfalls kein Derivat eines Kohlenwasserstoffs, $C_{18}H_{18}$, sondern ein durch Sauerstoffbindung triplirtes Benzolmolekül vorliegt.

Andere Versuche zur Klärung der Constitution des Leukogallols hatten wenig positiven Erfolg, bewiesen aber wenigstens die Anwesenheit eines wohl nach der Art der Chinone gebundenen Carbonyls. Wird nämlich Leukogallol mit salzsaurem Hydroxylamin in weingeistiger Lösung einige Zeit stehen gelassen, so bildet sich ein stickstoffhaltiger Körper, welcher die Liebermann'sche Reaction giebt. Ebenso reagirt das Leukogallol mit essigsauerm Phenylhydrazin. Wegen der grossen Unbeständigkeit beider Producte wurde auf ihre Reindarstellung verzichtet. Uebrigens ist auch das Leukogallol selbst so unbeständig, dass es auch im reinsten Zustande in wässriger Lösung schon bei 30° massenhaft Salzsäure abscheidet, ebenso aus seiner Lösung in Benzol und Aether bei längerem Stehen.

Aus Anlass der kürzlich publicirten Notiz von Nietzki¹⁾, welcher aus einem Oxydationsproduct des Pyrogallols, dem sogenannten Purpurogallin durch Destillation mit Zinkstaub Naphtalin erhalten hat, wurde das Leukogallol ebenfalls derselben Behandlung unterworfen; es entstand indess keine Spur von Naphtalin, sondern unter heftiger Reaction eine geringe Menge eines nicht näher untersuchten Oeles.

Der zweite von Stenhouse und Groves aus dem Pyrogallol durch Chloriren unter nur wenig veränderten Bedingungen erhaltene Körper, das Mairogallol, $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$, unterscheidet sich vom Leukogallol unter anderem durch seine Unlöslichkeit in Wasser und

¹⁾ Diese Berichte XX, 1277.

grössere Beständigkeit. Trotzdem ist es jedenfalls ein naher Verwandter des letzteren, es giebt nämlich unter den gleichen Bedingungen wie das Leukogallol bei der Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure ebenfalls Trichlorpyrogallol, wie durch den Schmelzpunkt von 75° und die Reaction mit Barytwasser nachgewiesen wurde und reagirt auch mit Phenylhydrazin.

Der dritte hierher gehörige Körper, das Xanthogallol, $C_{18}H_4Br_{14}O_6$ (nach Stenhouse), entsteht durch eine etwas anders geleitete Bromirung des Pyrogallols und unterscheidet sich schon in der Formel von den beiden ersteren Körpern durch höheren Halogen- und niederen Sauerstoffgehalt. Dementsprechend konnte die Substanz weder mit Zinkstaub und Schwefelsäure, noch mit Natriamalgam zu Tribrompyrogallol reducirt werden.

Auch sonst verhält sich das Xanthogallol, wie schon Stenhouse und Groves gefunden haben, abweichend. Es liefert durch verdünnte Sodalösung unter Austausch dreier Bromatome durch drei Hydroxylgruppen eine Verbindung, $C_{18}H_7Br_{11}O_9$, die ich Xanthogallolsäure nennen will. Stenhouse und Groves erwähnen zwar deren saure Reaction bereits, meinen aber aus den Analysen der durch Alkali entstehenden Salze schliessen zu müssen, dass dieselben in keinem engeren Zusammenhang mehr zur Muttersubstanz stände. Wir konnten denselben indess durch die Analyse des Baryumsalzes, dargestellt aus der Natriumverbindung mit Chlorbaryum nachweisen; das Baryumalz ist wirklich der Formel $(C_{18}H_4Br_{14}O_6)_2Ba_3$ entsprechend zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
Ba	14.2	13.7 pCt.

Die Xanthogallolsäure erinnert nun zwar ihrer Formel nach an das Mairogallol, besitzt aber doch wesentlich andere Eigenschaften; sie lässt sich ebensowenig wie das Xanthogallol zu Tribrompyrogallol reduciren, wohl aber acetyliren und enthält also auch hiernach unzweifelhaft 3 Phenolhydroxyle. Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entstanden und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigte

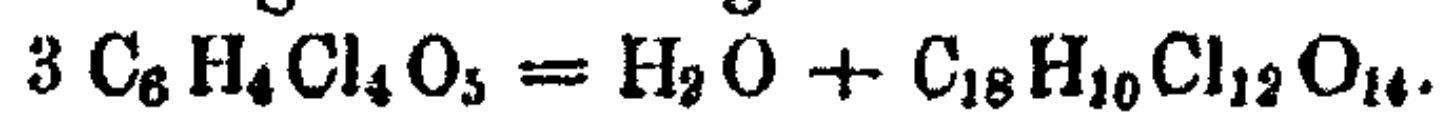
Acetylxanthogallolsäure, $C_{18}H_4Br_{14}O_6(O_2C_2H_3O)_3$, bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist, abgesehen vom Wasser, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Analyse ergab die zum Triacetylderivat der Xanthogallolsäure passende Formel.

	Ber. für $C_{18}H_4Br_{14}O_6(O_2C_2H_3O)_3$	Gefunden
C	20.98	21.22 pCt.
H	0.95	1.00 "
Br	64.09	64.03 "

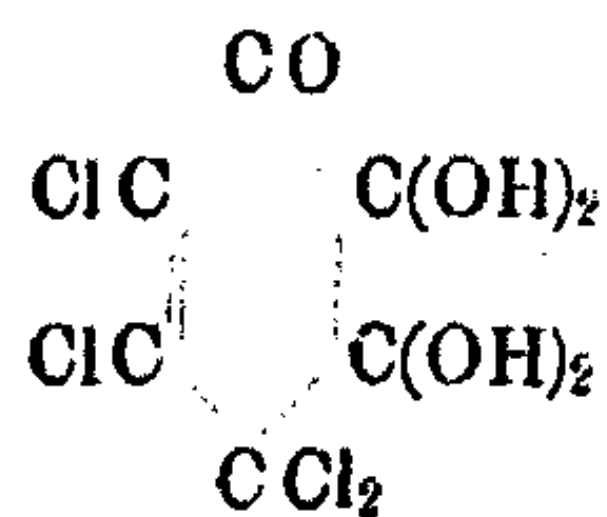
Sowohl Xanthogallol als auch die Xanthogallolsäure gaben die Reaction auf Ketonsauerstoff mit essigsauerm Phenylhydrazin in sehr ausgeprägter Weise.

Versuche, durch directe Chlorirung die Bromderivate in Chlor-
derivate und umgekehrt die Chlorderivate in Bromderivate durch
Bromkalium überzuführen, blieben erfolglos.

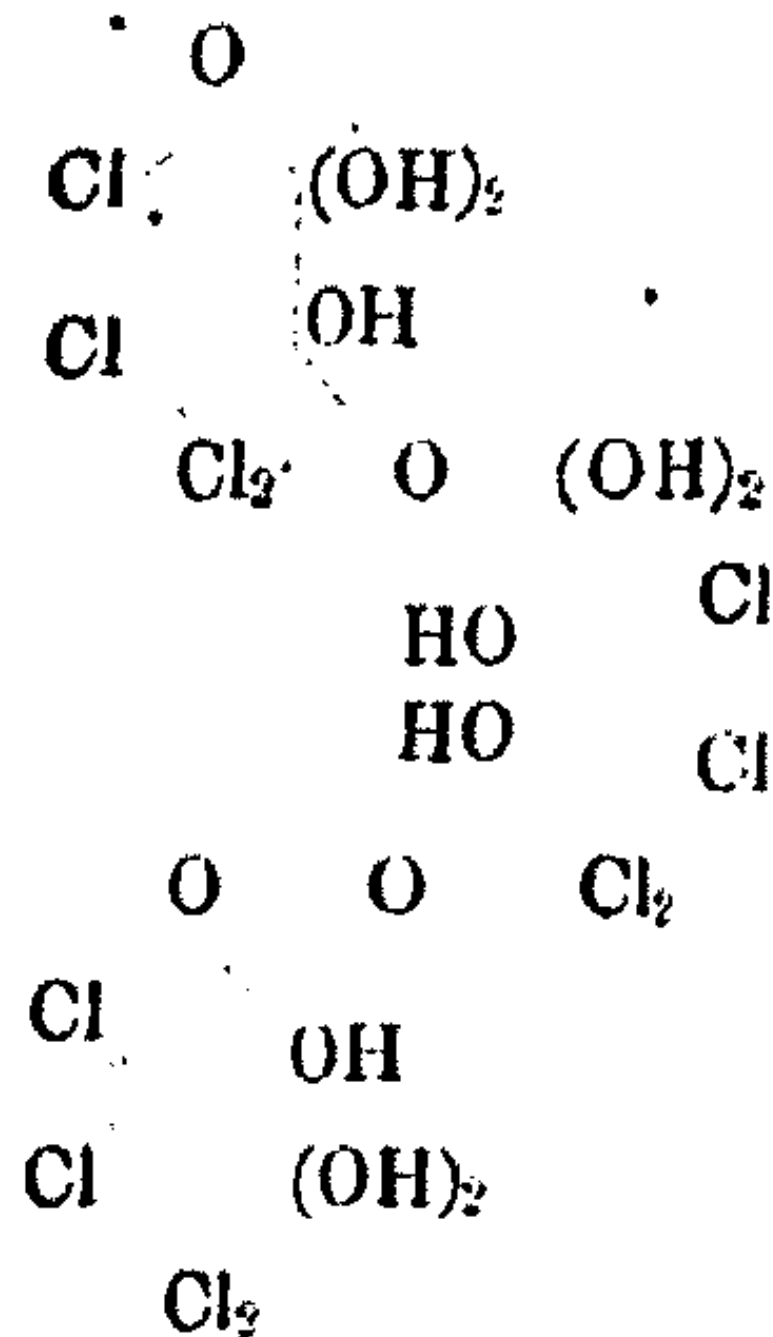
Vorliegende Arbeit war bis zum gegenwärtigen Stande gelangt,
als uns durch die oben berichtete Notiz des Hrn. Zincke bekannt wurde,
dass in seinem Laboratorium die Untersuchung derselben Körper eben-
falls im Gange sei. Wenn wir in Folge dessen auch auf die Weiter-
führung verzichten, so sollten doch die bisherigen, obschon unvollständigen
Resultate mitgetheilt werden; es ergibt sich aus ihnen wenigstens
folgendes: die beiden Chlorderivate Mairo- und Leukogallol leiten sich
wegen ihrer Reducirbarkeit zu Trichlorpyrogallol von einer und der-
selben Grundsubstanz ab; dagegen hat sich die anfangs verlockende
Aussicht, dass hier nicht Körper mit 18 sondern nur mit 6 Kohlen-
stoffatomen vorliegen würden, nicht bestätigt. Diese Substanzen sind
aber nicht Abkömmlinge eines Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{18}$, sondern
enthalten vielmehr 3 durch Sauerstoff verbundene Benzolringe, so
dass z. B. das Leukogallol aus dem hypothetischen Körper $C_6H_4Cl_4O_3$
durch Anhydridbildung entstanden gedacht werden kann:



Auch über die Natur dieser Muttersubstanz sind einige Aufschlüsse
erhalten worden. Da Leukogallol sowohl, als auch Mairo- und
Xanthogallol Carbonylgruppen, nicht aber Phenolhydroxyle enthalten,
so wird man dem einfachsten Körper mit 6 Kohlenstoffatomen wohl
folgende Constitution zuschreiben müssen:

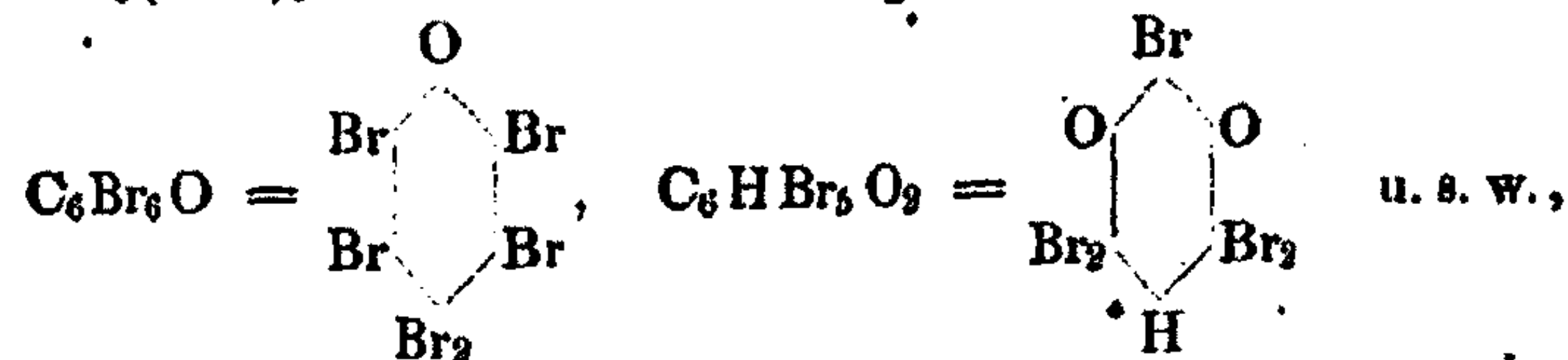


Das Leukogallol wäre dann im Sinne folgender Formel zu-
zusammengesetzt:



Mairogallol, Xanthogallol und Xanthogallolsäure sind jedenfalls in ähnlicher Weise constituirte; indessen hat man bei ihnen noch die Auswahl zwischen mehreren Formeln zu treffen.

In allen diesen Körpern sind also die doppelten Bindungen des Benzols theilweise gelöst, insbesondere enthalten sie wohl sämmtlich die Gruppe $O \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} Cl_2(Br_2)$, sind also Chinoderivate, in denen ein Chinonsauerstoff durch zwei Halogenatome ersetzt ist, Körper, für welche wir die Namen »Chinonchloride« resp. »Chinonbromide« vorschlagen. Zu dieser gehören übrigens wohl auch einige längst bekannte Substanzen, welche in der Regel als Bromoxylderivate aufgefasst wurden, wie z. B. das sogenannte Hexabromphenol, C_6Br_6O , das sogenannte Pentabromresorcin, $C_6HBr_5O_2$, ähnliche Derivate des Orcins etc., welche statt ihrer bisherigen Formel C_6Br_6OBr , $C_6HBr_5(OBr)_2$ etc. wohl vielmehr folgende Constitution besitzen:



also den sogenannten Nitrosophenolen als Chinoximen verwandt sind.

Bei der Entstehung von Xanthogallol aus Pyrogallol sind jedenfalls Hydroxylgruppen durch Brom ersetzt worden, so auffallend dies auch bei Anwesenheit von Wasser erscheinen muss. Ganz ähnlich hatte Stenhouse auch durch Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure ein sehr bromreiches, sauerstoffarmes Product erhalten, welchem er die Formel $C_6HBr_{11}O$ zuertheilte. Wegen dieser Analogie in der Einwirkung des Broms wiederholten wir denselben Versuch, erhielten auch das besagte Product, konnten dasselbe aber durch Aussehen, Schmelzpunkt von 112° und Zersetzbarkeit mit dem bereits mehrfach bei vollständigen Bromirungen aus vielen fetten und einigen aromatischen Verbindungen erhaltenen Perbromaceton identificiren, wie denn auch die von Stenhouse ausgeführte Analyse mit Rücksicht auf den hohen Bromgehalt fast ebenso gut auf die Formel C_6Br_6O stimmt.

	Berechnet		Gefunden von Stenhouse
	für C_6Br_6O	für $C_6HBr_{11}O$	
C	6.76	7.43	7.42 pCt
Br	90.22	90.82	90.86 >
O	3.01	1.65	— >
H	—	0.10	0.13 >

Zürich, im Juni 1887.

433. W. v. Miller: Condensation von Chinaldin mit Aldehyden.

(Eingegangen am 29. Juni.)

In einer Arbeit, die ich vor Jahresfrist mit Herrn Spady ausführte, wurde zum ersten Male ein Aldehyd der Fettreihe mit Chinaldin condensirt. Damals war es indess ein chlorirter Aldehyd (Chloral) und ich versprach am Schlusse der Abhandlung, auch nicht chlorirte Aldehyde, insbesondere den Isobutylaldehyd (der nach den Untersuchungen Lipp's manche Aehnlichkeit mit Benzaldehyd zeigt) mit Chinaldin zu condensiren. Das ist inzwischen mit Erfolg geschehen. Aber auch Furfurol und gewöhnlicher Acetaldehyd liessen sich unschwer mit dem Methyl des Chinaldins unter Wasseraustritt in Reaction bringen. Dabei entstehen jedenfalls zunächst aldolartige Products, die sich aber nicht immer isoliren lassen, da sie sehr leicht durch wasserentziehende Mittel (Essigsäureanhydrid etc.) ja schon durch Temperaturerhöhung in die ungesättigten Verbindungen übergehen. Die Uebertragung der Reaction auf die Picoline, die ich ebenfalls damals angekündigt und auch schon begonnen hatte, habe ich in Folge der Versuche Ladenburg's aufgegeben, der im Einverständnisse mit mir Acetaldehyd auf α -Picolin einwirken liess und so zu der schönen Synthese des Coniins gelangte.

Nachfolgend seien in Kürze die bisher von einigen Schülern gewonnenen Resultate erwähnt.

434. Jos. C. A. Brunner: Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Chinaldin.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Isobutylaldehyd und Chinaldin wirken für sich bei einer Temperatur unter 100° nicht auf einander ein; wohl aber bei Gegenwart von Chlorzink und zwar im Sinne nachstehender Gleichung:



Gleiche Gewichtstheile Chinaldin (Sdp. $238-240^{\circ}$) und Chlorzink wurden mit der doppelten theoretischen Menge Isobutylaldehyd auf dem Wasserbade erhitzt. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden war fast der ganze Kolbeninhalt in eine feste gelbweisse Masse umgewandelt, die mit heissem Wasser erweicht, mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt

wurde. Der Aetherauszug hinterliess feine, büschelförmige Krystallnadelchen neben einer rothgelben, öligen Mutterlauge, von welcher abgesaugt wurde. Nach dem Abpressen und einmaligen Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Alkohol wurde die Substanz analysenrein als schneeweisse, flzig sich zusammenballende Masse mikroskopischer Nadelchen vom Schmelzpunkt 93° (uncorr.) erhalten. Die Base ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, weniger leicht in Petroläther, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus welchem letzterem umkrystallisirt sie den Schmelzpunkt 92.5° zeigt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Base ergab:

Ber. für $C_{14}H_{17}NO$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 78.14	77.94	—	—	
H 7.90	7.98	—	—	»
N 6.51	—	6.41	6.59	»

Es liegt also die wasserhaltige (adolartige) Basis $C_{14}H_{17}ON$ vor, analog den Erfahrungen von v. Miller und Spady.

Was die Salze der Base betrifft, so sind die mineralischen lange Zeit syrupös; das Chlorwasserstoffsalz krystallisirt nach längerem Stehen über Schwefelsäure, zerfliesst aber sofort wieder ausserhalb des Exsiccators; das salpetersaure Salz ist wohl beständiger, dagegen noch schwerer zum Krystallisiren zu bringen. Beide, sowie auch das Pikrat, das Platindoppelsalz u. s. w. sind leicht löslich in Alkohol.

Weinsäure liefert ein strahlig krystallisirendes Salz, das an der Luft unter Trübung verwittert. Mit Oxalsäure konnte nur ein gummiartig eintrocknender Syrup erhalten werden.

Das Pikrat, dargestellt durch Zusatz der berechneten Menge Pikrinsäure in Alkohol zur alkoholischen Lösung der Base und langsames Abdunstenlassen in mässiger Wärme, ergab nach Bestimmung von Hrn. Prof. Dr. K. Haushofer: »kleine, prismatische Krystalle des triklenen Systems mit etwas unvollkommener Flächenentwicklung. Es enthält kein Krystallwasser und schmilzt zwischen $143-145^{\circ}$ (bei 150° tritt intensive Zersetzung ein). Die Analyse ergab:

0.3070 g Pikrat erhalten 36.15 ccm Stickstoff bei $20^{\circ}t.$ und 729 mm Barometerstand = 0.0393288 g Stickstoff.

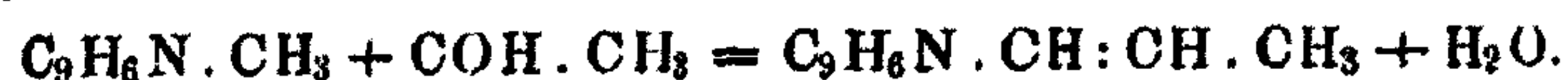
Ber. für $C_{20}H_{10}N_4O_8$	Gefunden
N 12.94	12.97 pCt.

Es wird eben versucht, aus der oben beschriebenen Base Wasser abzuspalten um so zur ungesättigten Verbindung $C_9H_6N(CH=CHCH(CH_3)_2)$ zu gelangen. Vielleicht dürfte schon das neben der festen Base auftretende ölige Product die gesuchte Verbindung repräsentiren.

435. Fr. Eisele: Einwirkung von Paraldehyd auf Chinaldin.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Wird Chinaldin mit Paraldehyd in äquivalenter Menge, ebenso wie es Ladenburg¹⁾ beim α -Picolin ausgeführt hat, in zugeschmolzenen Röhren 4—5 Stunden auf etwa 210° erhitzt, so entsteht α -Allylchinolin nach dem Schema



Das Reactionsproduct besteht aus einer dickflüssigen, braunen Masse mit aufschwimmender Wasserschicht. Wird dieselbe nach Entfernung des Wassers aus einer Retorte destillirt, so geht zuerst unverändertes Chinaldin, dann unter Wasserabspaltung bei 249—253° α -Allylchinolin über; die höher siedenden Antheile, die in beträchtlicher Menge auftreten, wurden bis jetzt nicht untersucht. Das bei der Destillation sich bildende Wasser lässt darauf schliessen, dass neben dem α -Allylchinolin auch noch die aldolartige Verbindung $C_9H_8N \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ vorhanden ist. Dieselbe wurde zwar nicht isolirt, konnte jedoch aus dem Destillate von 249—253° durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, wodurch es in α -Allylchinolin übergeht, entfernt werden.

Die Analyse der Base gab für die Formel $C_{12}H_{11}N$ stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	85.17	85.12 pCt.
H	6.52	7.28 »
N	8.31	8.89 »

Das salzsaure Salz fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in langen Nadeln aus; ebenso verhält sich das schwefelsaure Salz.

Platindoppelsalz. Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, gelben Täfelchen, die in Alkohol unlöslich sind.

	Ber. für $(C_{12}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden	
		I.	II.
Pt	26.05	26.40	26.08 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2578.

436. J. O. Srpek: Einwirkung von Furfurol auf Chinaldin.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Ein Molekül Chinaldin auf ein Molekül Furfurol unter Zugabe von etwas Chlorzink zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, ergibt ein Condensationsproduct, das nach Abdestilliren des unverändert gebliebenen Chinaldins durch Wasserdampf, als dickflüssige Masse hinterbleibt. Mit heisser verdünnter Salzsäure behandelt tritt Lösung, in der Kälte jedoch alsbald die Ausscheidung des salzsauren Salzes in gelben kleinen Nadeln ein.

Die hieraus freigemachte Basis ist fest und lässt sich am besten aus Petroläther umkrystallisiren, aus welchem sie anfangs in zu Büscheln vereinigten Nadeln, später in rhombischen Tafeln ausfällt.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{15}H_{11}NO$ stimmen.

	Ber. für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden
C	81.45	81.6 pCt.
H	4.87	5.2 >
N	6.33	6.6 >

Die Basis wurde demnach im Gegensatze zu den bisherigen Erfahrungen direct wasserfrei erhalten, auch dann, als man das Chlorzink bei der Reaction wegliess. Das aldolartige Product zu fassen ist bisher nicht gelungen. Die Basis schwärzt sich leicht am Lichte. Mit Säuren lassen sich bei grosser Vorsicht die verschiedensten Salze schön krystallisirt erhalten.

Das salzsaure Salz erhält man durch Auflösen der Base in verdünnter, heisser Salzsäure. In der Kälte fällt es in schönen, kleinen, gelben Nadeln.

Die gefundene Menge des Chlors stimmt mit der aus der Formel $C_{15}H_{11}NOHCl$ berechneten überein.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NOHCl$	Gefunden
Cl.	13.78	13.5 pCt.

Schwefelsaure Salz. Zur Bildung des neutralen Salzes wurden zwei Moleküle Basis in einem Molekül erwärmter Schwefelsäure gelöst, und zu einer Portion dieser Lösung mehr Schwefelsäure zugegeben. Aus dieser fällt sofort das saure schwefelsaure Salz in morgenrothen kleinen Nadeln, die sich in heissem Alkohol lösen, aus kaltem wieder auskrystallisiren.

Die Analyse ergab auf die Formel $C_{15}H_{11}NOH_2SO_4 + nq$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{15}H_{11}NOH_2SO_4 + aq$		
H_2SO_4	26.11	25.7 pCt.
H_2O	5.29	5.07 »

Das salpetersaure Salz wurde erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salpetersäure. Längere Zeit über Schwefelsäure abdunsten gelassen, krystallisirt es in prachtvoll das Licht brechenden, kleinen Nadeln. Lässt sich aus wenig Wasser umkrystallisiren.

Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{15}H_{11}NOHNO_3$

	Berechnet	Gefunden
für $C_{15}H_{11}NOHNO_3 OH$		
N	9.86	10.05 pCt.

Das pikrinsaure Salz bildet sich auf die gewöhnliche Weise durch Auflösen der Base in Salzsäure und Zusatz von Pikrinsäure. Dieses Salz bildet kleine gelbe Nadeln und lässt sich aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiren. Der durch die Analyse ermittelte Stickstoffgehalt stimmt mit dem aus der Formel $C_{15}H_{11}NOC_6H_7(NO_2)_3 OH$ berechneten überein.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{15}H_{11}NOC_6H_7(NO_2)_3$		
N	12.8	12.44 pCt.

Das Platindoppelsalz wurde hergestellt durch Zusatz von kaltem Platinchlorid zur stark verdünnten, nur schwach erwärmten Lösung der Base in Salzsäure als gelber krystallinischer Körper.

In Wasser und Alkohol schwer löslich.

Die Analyse ergab auf die Formel $(C_{15}H_{11}NOHCl)PtCl_4 + 2aq$ stimmende Zahlen.

Die Platin-Bestimmung des auf 100° getrockneten Salzes giebt:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{15}H_{11}NOHCl)PtCl_4$		
Pt	22.8	22.5 pCt.

Wasserbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{15}H_{11}NOHCl)PtCl_4 + 2aq$		
H_2O	4.12	4.1 pCt.

437. W. Bulach: Condensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Chinaldin.

(Eingegangen am 29. Juni.)

An vorstehende Abhandlungen mag sich die Beschreibung einer Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit Chinaldin anschliessen, die zwar nicht zur obigen Versuchsreihe gehört, aber doch einige im Zusammenhang stehende, der Erwähnung werthe Thatsachen ergeben hat.

Jacobsen und Reimer¹⁾ haben zuerst auf die Reactionsfähigkeit des Chinaldins mit den aromatischen Aldehyden aufmerksam gemacht, und das Benzylidenchinaldin näher beschrieben. Später stellten dann Wallach und Wüsten²⁾ in ganz analoger Weise die Verbindungen mit *m*-Nitrobenzaldehyd und mit *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd dar, ohne dieselben jedoch eingehender zu untersuchen.

Da in allen diesen Fällen direct die Benzylidenverbindung, in fast allen oben beschriebenen Beispielen aber zunächst aldolartige Producte entstanden, so wollte ich versuchen, ob sich nicht auch hier die Condensation in dieser Richtung vollziehe und ging hierzu vom Paranitrobenzaldehyd aus. Aus den durch Reduction zu erhaltenden Amidoderivaten sollten dann mit Hilfe der Skraup'schen Reaction Verbindungen gewonnen werden, die mit den Dichinolylinen von v. Miller und Kinkelin³⁾ und von Weydel⁴⁾ zu vergleichen waren.

Gleiche Moleküle Chinaldin und *p*-Nitrobenzaldehyd wurden im Schwefelsäurebad etwa 3 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte braune Masse wurde mit kaltem Alkohol verrieben, in welchen das unveränderte Chinaldin und der *p*-Nitrobenzaldehyd überging, der gelbe Rückstand aber unter Anwendung von Thierkohle aus viel Alkohol mehrmals umkrystallisirt, wodurch er in schönen weissen seideglänzenden Nadeln erhalten wurde, die den Schmelzpunkt 160° hatten.

Die bei 110° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2477 g Substanz gaben 0.6293 g Kohlensäure und 0.1134 g Wasser.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃	Gefunden
C	69.38	69.28 pCt.
H	4.76	5.08 „
N	9.52	9.90 „

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1082 und 2602.

²⁾ „ „ XVI, 2007.

³⁾ „ „ XVIII, 1900.

⁴⁾ Wiener Monatshefte.

Platindoppelsalz.

Wird eine verdünnte salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so fällt sehr bald das Doppelsalz als ziegelrother krystallinischer Niederschlag aus.

0.1350 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0.0267 g Platin.

Ber. für $(C_{17}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 19.73	19.77 pCt.

Das pikrinsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen aus.

0.2079 g Substanz gaben bei 17° und 709 mm Barometerstand 26.4 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{23}H_{17}N_5O_{10}$	Gefunden
N 13.40	13.78 pCt.

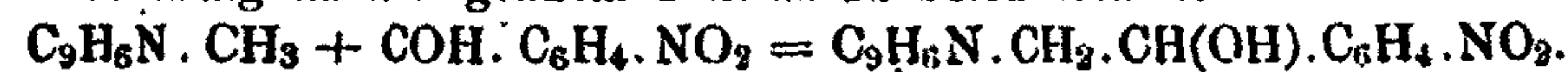
Salpetersaures Salz.

Setzt man zur alkoholischen Lösung der Base verdünnte Salpetersäure, so scheidet sich nach einiger Zeit das salpetersaure Salz in schönen weissen Nadeln aus.

0.2999 g Substanz gaben 0.6286 g Kohlensäure und 0.1127 g Wasser.

Ber. für $(C_{17}H_{14}N_2O_3)HNO_3$	Gefunden
C 57.14	57.16 pCt.
H 4.20	4.18 "

Die Analyse des vorliegenden Körpers und seiner Salze ergibt demnach, dass derselbe durch Vereinigung des Paranitrobenzaldehydes mit Chinaldin ohne Wasseraustritt entstanden, und als aldolartige Verbindung nach folgendem Schema zu betrachten ist:



Durch wasserentziehende Mittel wie z. B. Essigsäureanhydrid, spaltet indess der Körper sehr leicht Wasser ab und geht in das *p*-Nitrobenzylidenchinaldin



über. Zu dem Zwecke wurde er auf dem Sandbade 3 Stunden lang mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erhitzt und dann die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wo sich sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag ausschied. Durch Umkrystallisiren wurden warzenförmig vereinigte Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 164°—165° zeigten.

Die Base $C_{17}H_{12}N_2O_2$ ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform und Ligroin.

0.3125-g Substanz gaben 0.8446 g Kohlensäure und 0.1300 g Wasser.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C 73.91	73.71 pCt.
H 4.34	4.62 "

München, Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

498. Ad. Claus und K. Kroseberg: Ueber *p*-Tolylglyoxylsäure, *p*-Tolyloxyessigsäure und *p*-Tolylessigsäure.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

[Eingegangen am 30. Juni.]

Die *p*-Tolylameisensäure haben wir aus Chloroxalsäureäthylester und Toluol mittelst Aluminiumchlorid dargestellt: Als wir unsere Versuche vor etwa einem Jahr begannen, mussten die früheren Angaben von L. Roser¹⁾, der dieselbe Säure mittelst Chloroxalsäureamyläther dargestellt hatte, mindestens zweifelhaft erscheinen, da inzwischen eine Abhandlung von Anschütz und Schönfeld²⁾ erschienen war, in welcher nachgewiesen wurde, dass sich aus dem Oxalsäureamylester gar nicht der entsprechende Chloroxalester gewinnen lasse: Mittlerweile ist dieser Widerspruch wieder gelöst worden; beim Erhitzen auf höhere Temperatur erhält man aus dem primären Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureamylester doch den Chloroxalsäureamylester und so haben wir dann auch die früheren Angaben L. Roser's über die Tolylglyoxylsäure bei unsern Versuchen im wesentlichen bestätigt gefunden. — Wenn man für die Aluminiumchloridreaction unter Zugabe von Schwefelkohlenstoff in der gewöhnlichen Weise verfährt, dann sind die Ausbeuten im Ganzen recht befriedigende, besonders, wenn man nach vollendetem Zusatz des Chloroxalesters die Beendigung der Reaction im Sonnenlicht, ohne zu erwärmen, herbeiführen kann.

Die *p*-Tolylglyoxylsäure scheidet sich aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze beim Zersetzen derselben mit Säuren als Oel ab, welches erst beim vollkommenen Trocknen über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse erstarrt: die abgepressten Krystalle zeigen, soweit wir sie nach den verschiedenartigsten Reinigungen kennen gelernt haben, keinen scharfen Schmelzpunkt: Nach dem Trocknen im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur ganz geruchlos, entwickeln sie beim Erwärmen auf etwa 80° C. den charakteristischen Geruch nach *p*-Tolylaldehyd und fangen an, weich zu werden; bei 95° C. ist ein Theil flüssig und, wenn man nicht zu langsam erwärmt, so ist bei 100° C. Alles geschmolzen. Dass nach der Angabe von L. Roser³⁾ nach längerem Stehen Krystallflöckchen entstanden waren, deren Schmelzpunkt zu 140° C. gefunden wurde, weist auf die Bildung von *p*-Tolylsäure durch oxydirende Zersetzung hin. — Die Säure ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin etc. leicht löslich, auch von

¹⁾ Diese Berichte XIV, 940 und 1750.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1774.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1751.

heissem Wasser wird sie etwas gelöst, in kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Mit ungespanntem Wasserdampf ist sie nicht flüchtig, wird auch von demselben, wenn er luftfrei ist, nicht verändert; beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf tritt vollständige Zersetzung ein. — Die Analyse der über Kalk im Exsiccator getrockneten, aus Aether umkrystallisirten Säure ergab:

	Ber. für $C_9H_7O_3$	Gefunden
C	65.85	65.74 pCt.
H	4.87	5.04 r

Die Alkalisalze der *p*-Tolyl- α -ketoncarbonsäure sind in Wasser leicht löslich, ihre Lösungen müssen weit eingedampft werden, damit sich das Salz in kleinen Kryställchen abscheidet.

Das Kalisalz bildet kleine, glänzende Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Natronsalz bildet gleichfalls kleine, glänzende Blättchen, die $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser zu enthalten scheinen, das sie aber schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über Kalk oder Schwefelsäure zum Theil verlieren. Gefunden wurden bei 2 Bestimmungen 3.16 und 3.53 pCt. Wasser, während die Formel $C_9H_7O_3 \cdot Na + \frac{1}{2}H_2O - 4.61$ pCt. H_2O verlangt.

Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser schwerer löslich, als die der Alkalien:

Das Barytsalz scheidet sich aus der genügend, bis zur Bildung einer Krystallhaut, concentrirten Lösung in charakteristischen, aus schmalen durchsichtigen Blättchen gebildeten, warzenförmigen Krystallen sowohl beim Erkalten der heissgesättigten Lösung, wie auch beim langsamen Eindunsten der kaltgesättigten Lösung aus: diese Krystalle sind wasserfrei. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $(C_9H_7O_3)_2 \cdot Ba$	Gefunden
Ba	29.59	29.36 pCt.

Das Kalksalz bildet kleine, undeutliche Krystallschüppchen, welche 1 Molekül Krystallwasser zu enthalten scheinen:

	Ber. für $(C_9H_7O_3)_2 \cdot Ca + H_2O$	Gefunden
H_2O	4.68	4.64 pCt.

Das Kupfer-, das Blei- und das Silbersalz werden das erstere als grüner, die letzteren als weisse Niederschläge durch doppelte Umsetzung aus den wässrigen Lösungen der Alkalisalze erhalten.

Mit Phosphorpentachlorid setzt sich die freie Säure (gleiche Moleküle), ebenso wie deren Salze leicht um; schon in der Kälte beginnt die Reaction und beim Erwärmen auf $120^\circ C$ destilliren im Kohlen säurestrom beträchtliche Mengen von gebildetem Phosphoroxychlorid ab; allein das Chlorid der α -Ketoncarbonsäure im reinen Zustand

zu isoliren, ist uns auf keine Weise gelungen; Auch im luftverdünnten Raum tritt beim Versuch, das Chlorid zu destilliren, vollkommene Zersetzung ein. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Benzollösung des rohen Chlorids schieden sich grosse Mengen Chlorammonium ab und aus der Benzollösung konnten wir durch wiederholtes Umkrystallisiren und Reinigen mit Alkohol das Amid der α -Ketoncarbonsäure gewinnen. Dasselbe bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne, durchsichtige, gelbgefärbte prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt wir zu 160° C (uncorr.) fanden. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_9N_7O_2NH_2$	Gefunden
N 8.6	9.08 pCt.

Der Aethylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, wird aus der freien Säure leicht durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure erhalten; er bildet ein gelbgefärbtes, fruchtartig riechendes Oel, welches zwischen $260-270^{\circ}$ C (uncorr.) siedet. Er ist das direct entstehende Product der Chloraluminiumreaction von Chloroxal-ester mit Toluol, ist jedoch aus der Schwefelkohlenstofflösung des Rohproductes nicht leicht rein zu gewinnen, weil in dieser Lösung immer freie Ketoncarbonsäure enthalten ist, die bei der fractionirten Destillation Zersetzung unter Bildung von *p*-Toluylaldehyd erleidet aber auch nicht durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung entfernt werden kann, ohne dass ein grosser Theil des Esters zersetzt wird.

Durch Oxydation mit den berechneten Mengen Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung in der Wärme lässt sich die *p*-Tolylglyoxylsäure glatt in *p*-Toluylsäure, resp. in Terephthalsäure überführen.

p-Tolyloxyessigsäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot OH \cdot CO_2H$, entsteht aus der α -Ketoncarbonsäure leicht und in guter Ausbeute durch Reduction mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Ammoniak. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, grossen, tafelförmigen Krystallen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, nicht aber in Ligroin und nur wenig in kaltem Wasser löslich sind, und bei $145-146^{\circ}$ C (uncorr.) schmelzen.

Ber. für $C_9H_{10}O_3$	Gefunden
C 65.06	65.20 pCt.
H 6.02	6.08 »

Die Salze dieser *p*-Methylmandelsäure bieten im Ganzen nur wenig Charakteristisches: die der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich und bilden nur kleine, farblose meist undeutliche Krystalle, welche zum Theil kein (Calcium- und Natriumsalz), theils $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser (Baryum- und Kaliumsalz) enthalten; das Kupfersalz ist ein grüner, Silbersalz und Bleisalz sind weisse Niederschläge.

Der *p*-Tolyloxyessigsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, auf die gewöhnliche Weise mittelst Salzsäuregas dargestellt, krystallisiert aus Aether in farblosen, zu Büscheln vereinigten, Nadeln, die bei 77°C (uncorr.) schmelzen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C	68.04	68.27 pCt.
H	7.21	7.16 »

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid liefert die *p*-Methylmandelsäure phosphorhaltige Verbindungen, die nicht unzersetzt destilliert werden können: das Säurechlorid konnte nicht erhalten werden, ebenso wenig das Chlorid der *p*-Tolylchloroessigsäure.

p-Tolylessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wird aus der α -Ketoncarbonsäure durch Behandeln mit warmem Wasser, rothem Phosphor und Jod erhalten; sie bildet namentlich aus heissem Wasser schöne, farblose Krystalle, die bei 74°C . (uncorr.) auffallender Weise schmelzen: sie schmilzt also 2°C . niedriger, als die Phenyllessigsäure, während die *p*-Tolyloxyessigsäure und die *p*-Tolylglyoxylsäure etwa um 28°C . höher liegende Schmelzpunkte haben, als die entsprechenden Phenylderivate! — Die Säure ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. und in heissem Wasser leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
C	72.00	72.18 pCt.
H	6.66	6.88 »

Die Salze mit den Alkalien und den alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich und bilden kleine farblose Kryställchen.

Das Natriumsalz entspricht der Formel: $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9.47	9.32 pCt.

Das Baryumsalz entspricht der Zusammensetzung: $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.64 ¹⁾	7.68 pCt. ¹⁾
Ba	31.49 ¹⁾	31.40 »

Das Calciumsalz enthält gleichfalls 2 Moleküle Wasser.

	Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	9.62	9.08 pCt.

Der Aethylester ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 240°C . siedet.

¹⁾ Für das wasserfreie Salz.

In dem letzten Hefte dieser Berichte S. 1764 ist von den HHrn. Buchka und Irish angegeben, durch Oxydation des *p*-Tolylmethylketons mittelst Ferridcyankalium die *p*-Tolylglyoxylsäure erhalten zu haben. Hr. Steinicke hat auf meine Veranlassung diese Oxydationsreaction genau nach der von den genannten HHrn. gegebenen Vorschrift¹⁾ mit etwa 30 g *p*-Tolylmethylketon wiederholt: dabei wurde allerdings, wenn auch in geringer Menge, eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure erhalten, allein es ist Hr. Steinicke nicht gelungen, dieselbe stickstofffrei zu erhalten, und auch das aus ihr hergestellte Baryumsalz zeigt ein wesentlich anderes Verhalten, als das oben beschriebene charakteristische Baryumsalz der *p*-Tolylglyoxylsäure. — Die HHrn. Buchka und Irish fanden in ihrem Baryumsalz 8 Moleküle Wasser: ein Befund, der unseren Beobachtungen über die Zusammensetzung des *p*-toluylsauren Baryums gleichfalls nicht entspricht. — Dürften demnach noch gerechtfertigte Zweifel gehegt werden, ob die durch Einwirkung von Ferridcyankalium gebildete Säure wirklich *p*-Tolylglyoxylsäure ist, so scheint es mir, selbst dieses als richtig vorausgesetzt, doch noch ebenso zweifelhaft, ob diese Säure durch directe Oxydation aus dem Keton abzuleiten ist. — Mag aber immerhin diese Frage durch die fortgesetzten Untersuchungen — Hr. Fickert studirt eben in meinem Laboratorium die Einwirkung von Ferridcyankalium auf *p*-Xylyläthylketon — entschieden werden, wie sie will: jedenfalls entsteht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus dem *p*-Tolylmethylketon die *p*-Tolyl- α -ketoncarbonsäure nicht, und die Anwendbarkeit der Permanganatoxydation, um in gemischten aromatischen Ketonen nachzuweisen, ob am Benzolkern eine zur Ketonbindung in Orthostellung stehende Seitenkette vorhanden ist, ist nicht im geringsten in Frage gestellt! Buchka und Irish führen als gegen meine Regel sprechend (l. c. S. 1766) die von mir und Feist ausgeführte Oxydation des α -Naphthylmethylketons zu α -Naphthylglyoxylsäure an, allein die Irrigkeit dieser Behauptung wird keiner ausführlicheren Widerlegung bedürfen.

Freiburg, im Juni 1887.

¹⁾ Diese Berichte XX. 336.

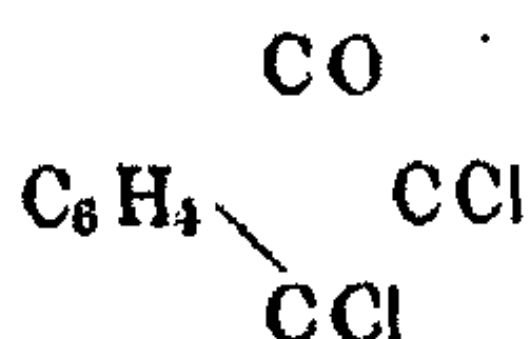
439. Th. Zincke: Untersuchungen über β -Naphthochinon. III.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 1. Juli.)

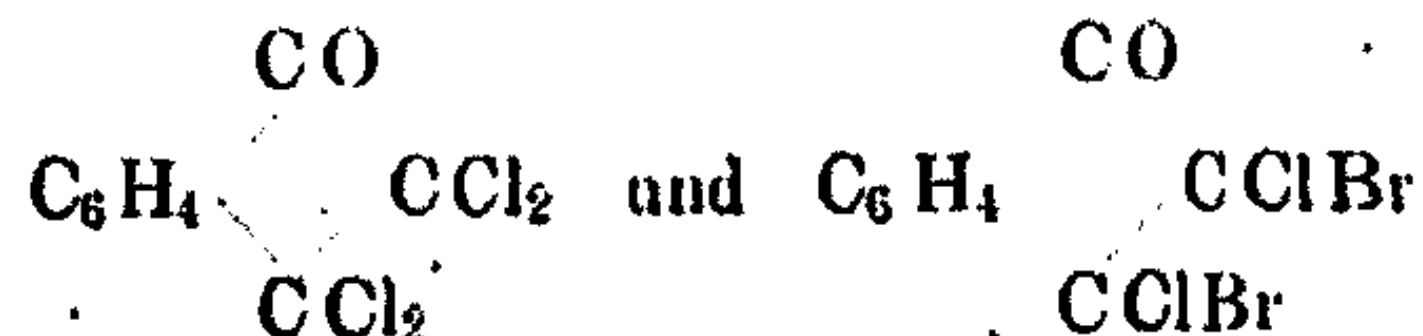
Chlor- und Bromderivate des Phenylendichloracetylenketons von Th. Zincke und C. Frölich.

Das in unserer letzten Mittheilung beschriebene Keton



(Phenylendichloracetylenketon oder Dichlorindonaphtenketon)

nimmt in essigsaurer Lösung sehr leicht 2 Atome Chlor oder 2 Atome Brom auf. Die entstehenden Verbindungen sind Additionsproducte und müssen, wie sich aus ihrem Verhalten erkennen lässt, durch die Formeln:



ausgedrückt werden, sie sind demnach Tetrahalogenderivate eines Hydrindonaphtenketons und werden wohl am besten als Phenyltetrachloräthylenketon und Phenylendibromdichloräthylenketon bezeichnet.

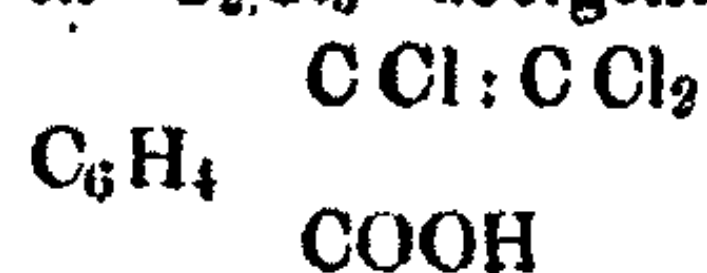
Von dem Ausgangsproduct unterscheiden sie sich dadurch, dass ihnen der Chinoncharakter fehlt; sie sind farblos und geben mit primären Aminen keine charakteristischen Derivate; mit salzsaurem Hydroxylamin liefern sie kein Oxim. Letzteres wirkt allerdings in höherer Temperatur ein, entzieht dann aber zunächst 2 Atome Halogen und lässt das schon früher beschriebene Oxim des Dichlorketons entstehen.

Das Tetrachlorderivat ist ziemlich beständig; es ist unzersetzt flüchtig und wird durch schweflige Säure nicht verändert, von Zinnchlorür dagegen in das Dichlorketon zurückverwandelt; aus Jodkalium macht es kein Jod frei.

Das Dibromdichlorderivat ist weniger beständig, zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Brom und wird schon durch schweflige Säure in das Dichlorketon zurückgeführt; aus Jodkalium macht es Jod frei.

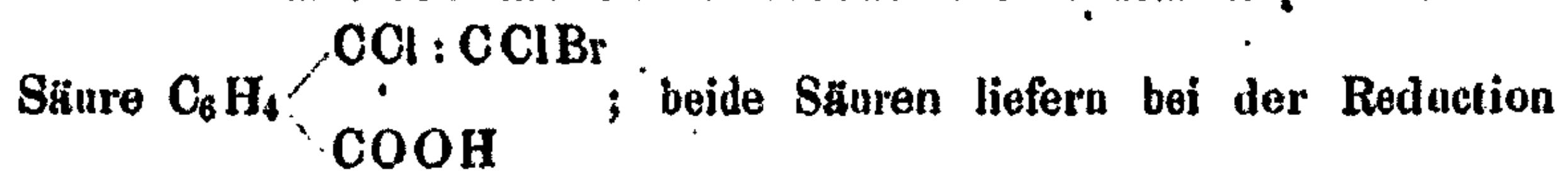
Von grossem Interesse ist das Verhalten dieser Additionsproducte gegen Alkali, sie werden von mässig verdünnter Natronlauge langsam gelöst, rascher bei Gegenwart von etwas Alkohol, wobei sie die

Elemente von Wasser aufnehmen. Diese Aufnahme erfolgt aber nicht, wie wir voraussetzten, unter Bildung einer Oxysäure und eines viergliedrigen Ringes, entsprechend dem Verhalten des Dichlor- β -naphthochinons, sondern unter vollständiger Spaltung des Ringes und Bildung eines Benzolderivates mit 2 Seitenketten. Die Carboxylgruppe geht unter Aufnahme von Hydroxyl in Carboxyl über, während (bei Anwendung des Tetrachlorids) der Atomcomplex C_2Cl_4 Wasserstoff addirt, dann aber sofort Chlorwasserstoff abspaltet und in C_2Cl_3 übergeht; es entsteht eine Trichlorvinylbenzoësäure



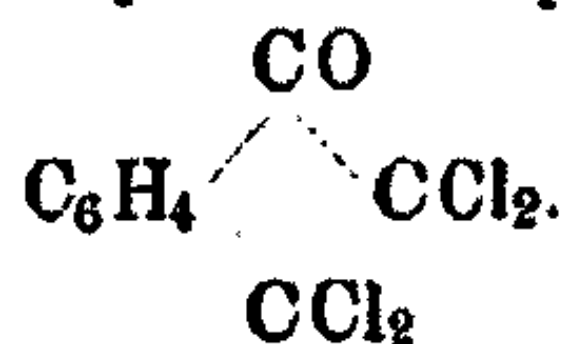
Das Zwischenproduct, die Tetrachloräthylbenzoësäure, haben wir nicht erhalten können, doch kann über den Verlauf der Reaction kein Zweifel bestehen, die abgespaltene Salzsäure lässt sich in der alkalischen Flüssigkeit mit Leichtigkeit bestimmen.

Aus dem Dibromdichlorderivat entsteht dementsprechend die



o-Aethylbenzoësäure, geben aber mit Chlor und Brom keine Additionsproducte.

Phenyltetrachloräthylenketon,
(Tetrachlorhydrindonaphthenketon)



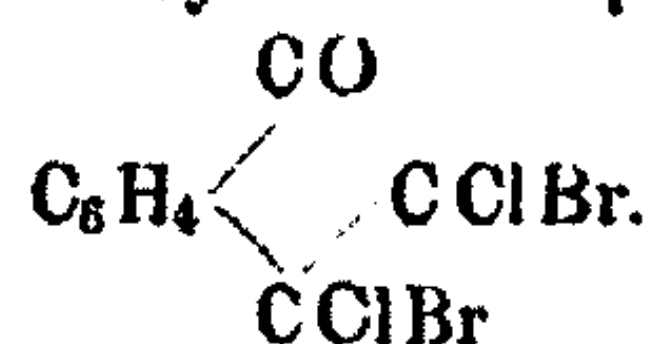
Zur Darstellung löst man das Dichlorketon in warmer Essigsäure auf, leitet Chlor ein und lässt die Lösung, welche nicht mehr die gelbe Farbe des ungesättigten Ketons zeigen darf, verschlossen einige Zeit stehen und dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Das Tetrachlorketon scheidet sich zuerst in grossen compacten Krystallen ab, während die kleinen Mengen von unverändertem Dichlorketon in Lösung bleiben. Zur Reinigung krystallisirt man aus Essigsäure oder Alkohol um.

Grosse farblose, durchsichtige, monokline Krystalle oder dicke, weisse, gestreifte Nadeln, welche bei $107-108^\circ$ schmelzen, aber schon bei niedrigerer Temperatur sublimiren; der Dampf riecht eigenthümlich, an Hexachloräthan erinnernd.

In alkoholischer Lösung wird die Verbindung durch schweflige Säure nicht verändert; Zinnchlorür entzieht 2 Atome Chlor und verwandelt wieder in das Dichlorid; eine alkoholische Lösung von Jod-

Kalium färbt sich nicht beim Erwärmen mit dem Tetrachlorid. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin bleibt die Verbindung unverändert, beim Erhitzen auf 120° bis 130° nimmt die Flüssigkeit eine schwach gelbliche Farbe an, welche bei 150—160° intensiver wird; sie enthält jetzt neben unverändertem Tetrachlorid das Oxim des Dichlorketons, welches wir in unserer letzten Mittheilung beschrieben haben; das Hydroxylamin hat also chlorentziehend gewirkt.

Phenylendibromdichloräthylenketon,
(Dibromdichlorhydrindonaphtenketon)

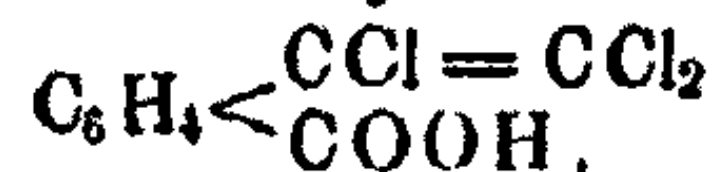


Wird in derselben Weise wie das Chlorderivat oder auch durch Zusammenreiben mit Brom dargestellt, die Aufnahme von Brom erfolgt aber bei weitem weniger leicht und kann die Verbindung nicht gut aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt werden, sie spaltet sich dann zum Theil wieder in Brom und Dichlorketon; man wendet am besten Essigsäure an und vermeidet langes Kochen.

In der Form der Krystalle gleicht die Chlorbromverbindung dem Chlorderivat, nimmt aber leicht einen Stich in's Gelbliche an; sie schmilzt bei raschem Erhitzen bei 125—126° zu einer gelben Flüssigkeit, zeigt aber schon vorher ein Gelbwerden; nach dem Erstarren liegt der Schmelzpunkt bei 113—114° und bei langsamem Erhitzen kann man auch bei dieser Temperatur das Schmelzen der Verbindung erreichen.

Es beruht dieses darauf, daß dieselbe leicht zersetzt und Dichlorketon zurückgebildet wird; sehr deutlich sieht man das Freiwerden von Brom beim Sublimiren zwischen Ubrschälchen. Schweflige Säure und Zinnchlorür nehmen leicht das Brom weg; Jodkalium scheidet Jod ab; salzsaures Hydroxylamin wirkt bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung ein, es entsteht durch Abspaltung von Brom das Oxim des Dichlorketons. Mit Anilin in alkoholischer Lösung erhitzt, tritt bald Rothfärbung, bedingt durch Bildung des Anilids des Dichlorketons, ein.

o-Trichlorvinylbenzoesäure,



Man erwärmt vorsichtig das oben beschriebene Tetrachlorid mit verdünnter Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol oder fügt auch die warme alkoholische Lösung des Chlorids zu der kalten Lauge. Die Flüssigkeit bleibt fast farblos und scheidet auf Zusatz von Säure

die substituirte Benzoësäure ab; durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie gereinigt.

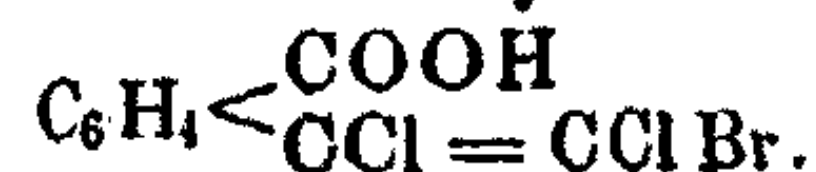
Farblose Nadeln oder gestreckte Blättchen, in Alkohol und Eisessig leicht löslich; bei 163° schmelzend und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirend.

Der Methyläther, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{C}_2\text{Cl}_3 \end{matrix}$, durch Einleiten von Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung dargestellt, krystallisirt in grossen, farblosen Tafeln oder Prismen, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. Der Schmelzpunkt liegt bei 68°.

Die Addition von Chlor und Brom an die Trichlorvinylbenzoësäure ist nicht gelungen, beim Zusammenreiben mit Brom tritt aber insofern eine Einwirkung ein, als in kleiner Quantität ein in kohlensaurem Natron unlösliches Product entsteht; dasselbe ist wahrscheinlich ein Lacton, indessen nicht näher untersucht worden.

Von Natriumamalgam wird der Säure bei Gegenwart von Wasser sehr leicht das Halogen entzogen, die entstehende Säure zeigt alle Eigenschaften der *o*-Aethylbenzoësäure.

o-Dichlorbromvinylbenzoësäure,



Die Darstellung und Reinigung dieser Säure geschieht wie bei dem entsprechenden Trichlorderivat. Farblos bei 173—174° schmelzende Krystallnadeln, in Alkohol leicht löslich.

Der Methyläther, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br} \end{matrix}$, krystallisirt in denselben Formen, wie die Aether des Chlorsubstitutionsproductes; er schmilzt bei 82°. Chlor- und Bromaddition ist auch bei dieser Säure nicht gelungen; Natriumamalgam reducirt leicht zu *o*-Aethylbenzoësäure.

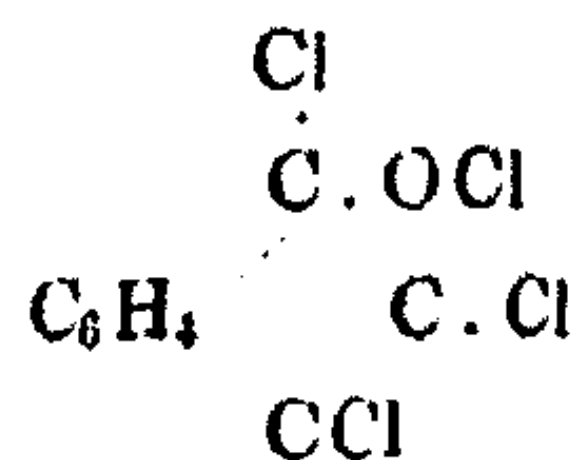
o-Aethylbenzoësäure,



Diese Säure entsteht durch andauerndes Behandeln der beiden substituirten Vinylbenzoësäuren mit Natriumamalgam und Wasser; eine Vinylbenzoësäure haben wir auf diesem Wege nicht erhalten können.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, bildet sie feine, flache, glänzende Nadeln, welche bei 68° schmelzen. Gabriel, welcher sie durch Reduction der Acetophenoncarbonsäure erhielt, giebt den Schmelzpunkt zu 62° an.

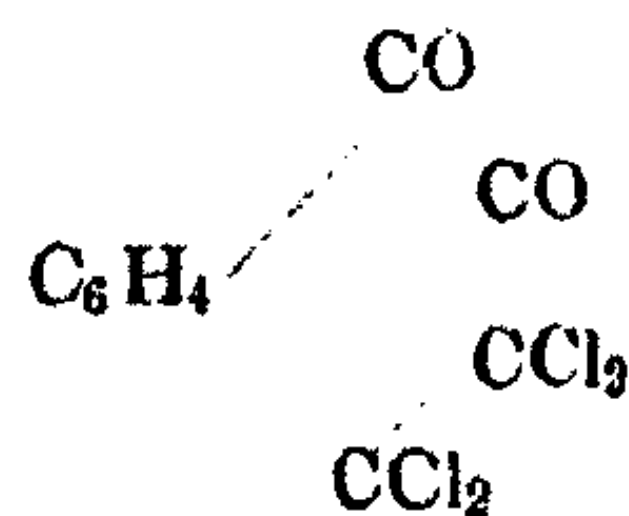
Das Verhalten der beiden Additionsproducte, unter gewissen Bedingungen 2 At. Halogen abzugeben und wieder die ursprüngliche Substanz zu regenerieren, sowie das Fehlen einer Oximverbindung kann die Ansicht aufkommen lassen, dass diesen Derivaten eine andere Constitution zukommt, dass sie vielleicht in die Klasse der Halogenoxylverbindungen zu rechnen sind. Dem Tetrachlorid würde dann die Formel:



zukommen.

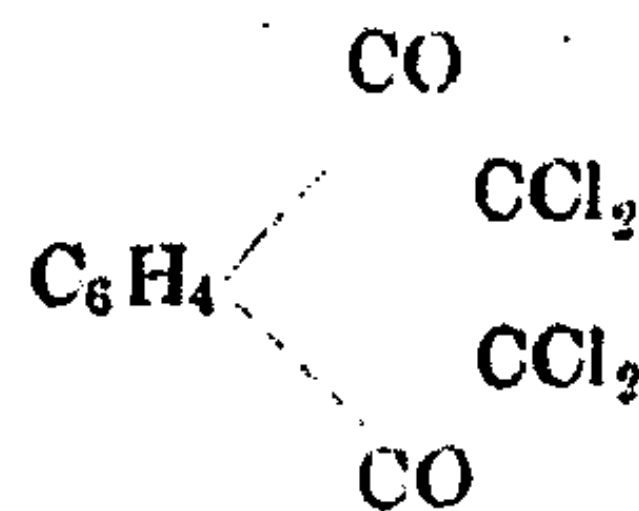
Unserer Meinung nach ist die Frage nach der Constitution durch die Bildung der substituirten Benzoesäure entschieden; eine Trichlorvinylbenzoesäure wird kaum aus einem Körper von obiger Formel entstehen können.

Das Ausbleiben der Hydroxylaminreaction kann nicht in's Gewicht fallen; auch bei einem Tetrachlorid aus *o*-Amidonaphtol, dem wir die Formel:



geben müssen, ist sie nicht eingetreten.

Wir glauben auch nicht, dass das von Claus vor einiger Zeit¹⁾ aus α -Dichlornaphtochinon dargestellte Additionsproduct eine Chloroxylverbindung ist; dieselbe wird der Formel:



entsprechen und ortsisomer mit der eben erwähnten sein.

¹⁾ Diese Berichte XIX. 1142.

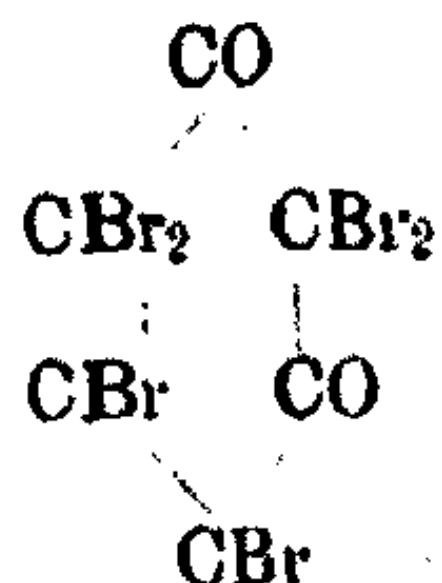
440. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole. Bildung gechlorter Ketone resp. Chinone.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

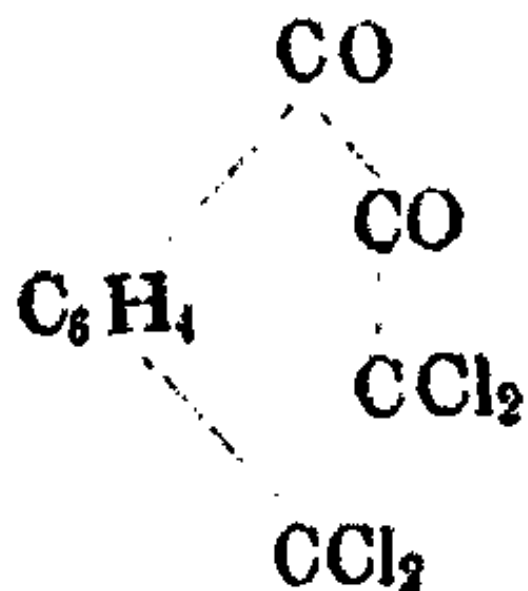
Bei der Untersuchung des Tetrachlor- und Tetrabrom-o-benzochinons, sowie beim Studium der Einwirkung von Chlor auf o-Amidonaphtol habe ich verschiedene Beobachtungen gemacht, welche mich veranlasst haben, die Einwirkung von Chlor auf einige Phenole bei Gegenwart von Essigsäure näher zu untersuchen.

Ich hoffe auf diese Weise unter gleichzeitiger Addition von Chlor das C.OH der Phenole in CO überzuführen und so gechlorte Ketone ringförmiger Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Gleichzeitig konnten sich aber auch neue Gesichtspunkte zur Beurtheilung der eigenthümlichen, neuerdings von Benedikt als Halogenoxylderivate bezeichneten Phenolderivate ergeben. Es darf bezüglich dieser letzteren gewiss die Frage aufgeworfen werden, ob nicht einige thatsächlich gechlorte Ketone sind; das sogenannte Hexabromresorcin könnte z. B.



sein.

Nabe gelegt wird eine derartige Vermuthung unter Anderem durch das Verhalten der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Additionsproducte des Ketons: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} = \text{CCl}$, welches in mehrfacher Hinsicht an das einiger Bromoxylderivate erinnert, obgleich mit Hydroxylamin keine Verbindung erhalten wurde, kann doch kein Zweifel darüber sein, dass hier Carboxylderivate vorliegen. Aehnlich ist es mit einem Tetrachlorid:



welches aus o-Amidonaphtol erhalten wurde und demnächst beschrieben werden soll.

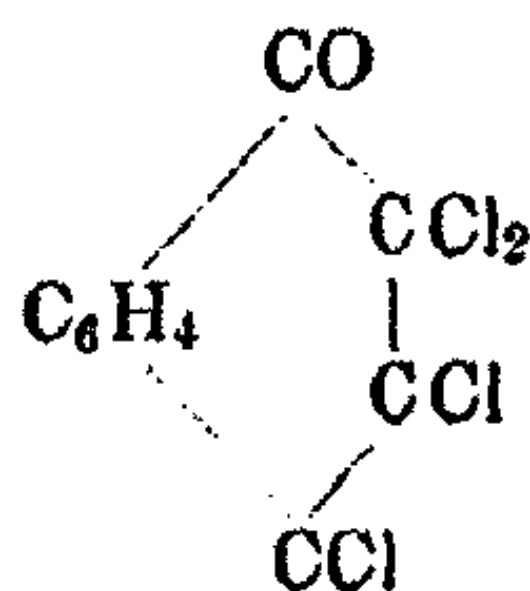
In der That gelingt es aus einigen Phenolen durch Einwirkung von Chlor in essigsaurer Lösung Derivate darzustellen, welche sicher

gechlorte Ketone sind, doch möchte ich daraus noch keinen weiteren Schluss auf die Constitution der von Liebermann und Dittler und von Benedikt untersuchten Verbindungen ziehen; die Untersuchung derselben in dieser Richtung soll jedoch in Angriff genommen werden.

Angestellt sind bis jetzt Versuche mit den beiden Naphtolen, mit Oxychinolin, Thymochinon, Brenzcatechin und Resorcin, doch haben bis jetzt nur die beiden ersteren bestimmte Resultate ergeben, wie denn überhaupt die Entscheidung der angeregten Frage bei den Benzolderivaten grössere experimentelle Schwierigkeiten haben wird, als bei den Naphtalinderivaten. Bei etwaigen Spaltungen entstehen im ersteren Falle wahrscheinlich Derivate der Fettreihe, im letzteren dagegen Benzolderivate, welche leichter zu fassen sind.

Aus dem α -Naphtol erhält man durch Einwirkung von Chlor in essigsaurer Lösung einen farblosen, aus heisser Essigsäure in grossen rechtwinkligen Tafeln krystallisirenden Körper, welcher bei $156-157^{\circ}$ schmilzt und sich beim Erhitzen nicht zersetzt; in Aether und Benzin ist er schwer löslich, in heissem Alkohol und in Benzol leichter löslich.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_4Cl_4O$ und wird die Constitution durch



ausgedrückt werden müssen, wonach die Verbindung als ein Chlorid des Dichlor- β -naphtochinons erscheint.

Das Verhalten derselben steht mit dieser Auffassung durchaus im Einklang; sie kann in Verbindungen übergeführt werden, welche bislang nur aus dem Dichlor- β -naphtochinon dargestellt worden sind; andererseits lassen sich aber auch daraus Derivate des α -Naphtochinons z. B. Chloroxy- α -naphtochinon erhalten, was bei den nahen Beziehungen beider Chinone nicht wunderbar ist.

Die Darstellung von β -Naphtochinonabkömmlingen aus dem Tetrachlorid angehend, hebe ich nur hervor, dass die in verdünntem Alkali unlösliche Verbindung sich in concentrirtem Alkali, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, langsam auflöst; die Lösung enthält die von Frölich und mir dargestellte Phenylendichloracetylen-glycolsäure $C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CCl = \dot{C}Cl$.



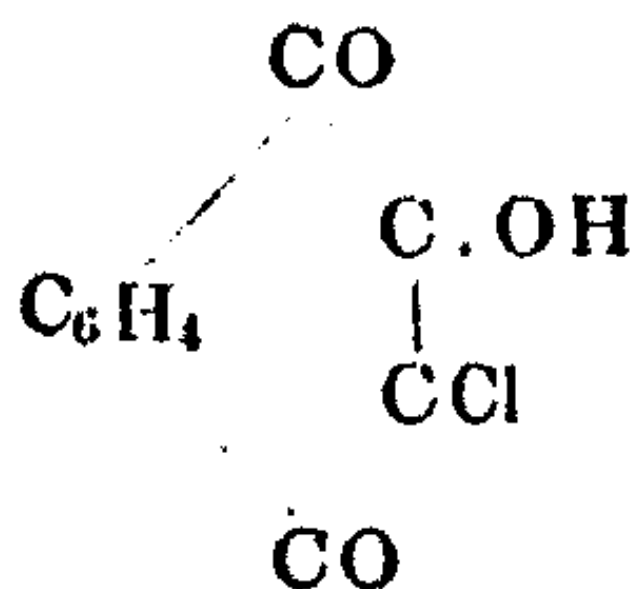
Durch Ausschütteln der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether wurde die Säure isolirt, und sowohl durch Darstellung ihres Methyl-

äthers und dessen Acetylverbindung, als auch durch Ueberführung in das charakteristische Phenylendichloracetylenketon $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} = \dot{\text{C}}\text{Cl}$ als solche mit Sicherheit identificirt.

Bei der Einwirkung von concentrirtem Alkali fungiren also die beiden in der β -Stellung befindlichen Chloratome wie ein Sauerstoffatom oder mit andern Worten, das Ketonchlorid verhält sich genau so wie das entsprechende Chinon, von dem es abgeleitet werden kann.

Zur Ueberführung in Chloroxy- α -naphtochinon wird das Ketonchlorid in heissem Alkohol gelöst, die Lösung mit etwas Wasser versetzt und dann so lange verdünnte Natronlauge zugefügt, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet; die Flüssigkeit ist gelbroth geworden, bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und scheidet auf Zusatz von Säure reichlich feine orangefarbene Nadeln ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 146° schmelzen.

Ueber die Natur dieser Verbindung bin ich nicht im Klaren, wahrscheinlich ist sie ein Oxyderivat des Ketonchlorids durch Ersatz von Chlor durch Hydroxyl entstanden; in der Kälte löst sie sich ohne Veränderung in verdünntem Alkali mit gelbrother Farbe, in der Wärme tritt dunkelrothe Färbung ein und Säuren fällen aus der Lösung Chloroxy- α -naphtochinon



welches leicht an seinem Schmelzpunkt (215°) und dem Verhalten gegen Anilin erkannt werden konnte.

Auch diese Reaction stellt das Ketonchlorid: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl} = \dot{\text{C}}\text{Cl}$ in Parallele mit dem Dichlor- β -naphtochinon $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} = \dot{\text{C}}\text{Cl}$; letzteres kann ebenfalls direkt in Chloroxy- α -naphtochinon übergeführt werden z. B. durch langes Behandeln mit kohlensaurem Natron, sowie beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr.

Weniger gut charakterisirt ist das durch Einwirkung von Chlor auf β -Naphтол erhaltene Ketonchlorid; es scheidet sich beim Verdünnen der mit Chlor gesättigten essigsauren Lösung in breiten glänzenden Blättern aus, welche bei 85° schmelzen; in Alkohol und in Eisessig ist es leicht löslich, verändert sich aber rasch in diesen Lösungen und verharzt. Aus Benzol und Benzin krystallisirt es in kleinen glänzenden Blättchen, welche bei 100° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die erst gegen 140° klar wird. Wahrscheinlich ist hier ein Hydrat des Ketonchlorids entstanden, welches nur langsam Wasser verliert, und

E
L
w
es
ei
ve
ei
of
L
In
fr
ko
V
Na
pra

ist es noch nicht sicher, ob ein mit dem α -Naphtholderivat isomeres Product entstanden ist.

Die Einwirkung von Alkali, auch von verdünntem, führt zu schwarzen, harzigen Producten und nur in wässrig alkoholischer Lösung lässt sich mit kohlensaurem Natron ein gut charakterisirter Körper erhalten. Derselbe scheidet sich in voluminösen Nadeln aus und kann aus Eisessig oder Benzol umkrystallisirt werden. Er bildet dicke, glänzende rothe Nadeln, welche bei 174° schmelzen und gleicht in vielen Beziehungen, so namentlich im Verhalten gegen Anilin dem Monochlor- β -naphthochinon, zeigt aber gegen Alkali nicht das Verhalten des letzteren; es entsteht zwar Chloroxy- α -naphthochinon, aber nur in geringer Menge.

Weitere Untersuchungen über diese Verbindungen behalte ich mir vor, auch soll das Verhalten von Phenolen gegen unterchlorige Säure untersucht werden.

441. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Vereinigung von Lactonen mit Estern.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Nachdem es gelungen war, Oxalester durch Natrium mit anderen Estern zu vereinigen¹⁾, erschien es von Interesse, das Verhalten der Lactone zu den Estern bei Gegenwart von Natrium zu studiren. Ich wählte zunächst eine ätherische Lösung gleicher Moleküle von Oxalester und Phtalid. Das metallische Natrium wirkt aber nicht darauf ein, wenn alle Materialien ganz alkoholfrei sind. Bei Gegenwart oder vorsichtigem Zusatz von Alkohol jedoch entsteht schon in der Kälte ein intensiv eigelb gefärbter Niederschlag. Diese Erscheinung beruht offenbar auf der vorübergehenden Bildung von Natriumäthylat, welches L. Claisen²⁾ kürzlich zu seinen interessanten Synthesen benutzt hat. In der That gelingt die Reaction auch bei Anwendung sowohl alkoholfreien Natriumäthylates, als auch einer Lösung von Natrium in Alkohol. Am vortheilhaftesten schien schliesslich folgendes Verfahren: Von Alkohol befreites Natriumäthylat (1 Molekül) wird mit Aether

¹⁾ Diese Berichte XX, 589. Ueber die Vereinigung von Estern durch Natrium werde ich später im Zusammenhang berichten.

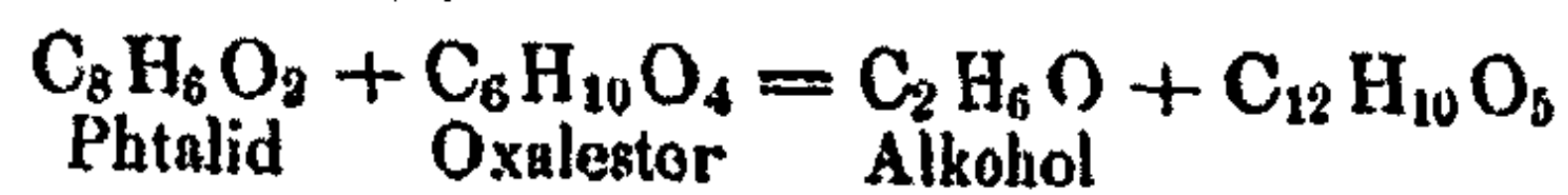
²⁾ Diese Berichte XX, 651 ff. Vergl. auch A. Michael, Journ. für prakt. Chem. 35, 510.

übergossen und die auf 1 Molekül berechnete Menge Oxalester hinzugefügt. Durch heftiges Schütteln der Mischung kann man das Alkoholat fast vollständig in Lösung bringen. Zu der trüben Flüssigkeit giebt man nun eine Aetherlösung von Phtalid (1 Mol.) und filtrirt nach mehreren Stunden von der gelben pulverigen Masse ab.

Das Reactionsproduct ist die Natriumverbindung einer neuen Substanz von sauren Eigenschaften. Man gewinnt dieselbe am besten durch Lösen des gelben Salzes in Wasser und Fällen mit Säuren. Dabei scheidet sie sich meist erst ölig ab, kann aber durch heftige Bewegung leicht in den krystallinischen Zustand übergeführt werden. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser und kann aus Aether, besser noch aus wenig 90 procentigem Alkohol umkrystallisirt werden. Im ersten Falle erhält man farblose feine Nadelchen, im zweiten glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 121–122°. Beide Präparate ergaben — analysirt — die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_5$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	61.5	61.6	61.5 pCt.
H	4.5	4.4	4.3 »

Es ist demnach wahrscheinlich, dass die geschilderte Reaction in folgendem Sinne verläuft:



Zur Sicherstellung dieser Formel und der Constitution wird es noch des Studiums der Umsetzungen des neuen Körpers bedürfen. Derselbe besitzt einige bemerkenswerthe Eigenschaften. In Alkalien löst er sich mit tiefgelber Farbe und diese Lösung reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark Fehling'sche Lösung. Diese Reaction deutet auf das Vorhandensein der Gruppe



welche bekanntlich in den Zuckerarten, im Benzoylcarbinol, im Benzoin etc., die energische Reduction veranlasst. Eine bestimmte Ansicht über die Constitution der Substanz wage ich aber noch nicht auszusprechen. Die erwähnte gelbe neutrale Lösung des Salzes liefert mit Calcium-, Baryum- und Bleisalzen gelbe Fällungen, Silbernitrat erzeugt einen im ersten Moment ebenfalls gelben, sich jedoch sofort vollständig zersetzenden Niederschlag. Die alkoholische Lösung des neuen Körpers wird durch Eisenchlorid dunkelviolettroth gefärbt.

Vorläufige Versuche stellen die Allgemeinheit der Reaction in Aussicht. So vereinigen sich Benzoesäureester und Phtalid zu einer gelben, Fehling'sche Lösung reducirenden Natriumverbindung. Schwieriger wirkt Valerolacton. Bei fortgesetztem gelindem Erwärmen mit Natriumäthylat und Oxalester kann man jedoch ebenfalls eine in diesem Falle farblose Natriumverbindung erhalten.

442. F. Stohmann: Ueber Verbrennungswärme organischer Körper. Entgegnung an Hrn. Julius Thomsen.

(Eingegangen am 22. Juni.)

In Nr. IX dieser Berichte, S. 1758, bringt Hr. Julius Thomsen eine Vergleichung der Verbrennungswärmen einiger organischer Verbindungen, nach Zahlen, von denen die Einen in neuerer Zeit von Berthelot und Vieille, die Anderen früher von mir gegeben sind. Wenn die Zahlen der HHrn. Berthelot und Vieille Hrn. Thomsen erst durch das Aprilheft der *Annales de Chimie et de Physique*, auf welches er sich beruft, bekannt geworden sind, so ist er in der Litteraturkenntniss seines Faches um ein Jahr zurückgeblieben, da dieselben Zahlen sich bereits in den Heften der *Comptes rendus* vom 31. Mai und 7. Juni 1886¹⁾ finden und aus diesen in die Referate dieser Berichte²⁾ und ganz ausführlich in das *Chemische Centralblatt*³⁾ übergegangen sind.

Hr. Thomsen folgert aus seiner Vergleichung, dass die von mir publicirten Zahlen um 1.6 bis 4.6 pCt. zu niedrig im Vergleich zu denen der HHrn. Berthelot und Vieille seien.

Merkwürdigerweise befindet Hr. Thomsen sich aber den HHrn. Berthelot und Vieille gegenüber genau in derselben Lage wie ich, mit dem einzigen Unterschiede, dass seine Zahlen um mindestens ebenso viel, nur nach der entgegengesetzten Richtung, von denen jener Forscher abweichen, wie die meinigen. Ein Vergleich der für das Phenol gefundenen Werthe wird dieses bestätigen.

Er verfährt dabei aber einseitig und nicht unparteiisch. Wäre es ihm nur darum zu thun gewesen, im Interesse der Wissenschaft einen Fehler aufzudecken, so wäre es seine Pflicht gewesen, seine eignen Beobachtungen, soweit sie den Gegenstand berühren, mit zum Vergleich heran zu ziehen. Hierzu wäre das Phenol geeignet gewesen, für dessen Verbrennungswärme folgende Bestimmungen vorliegen:

Berthelot und Vieille, festes Phenol . . .	737.1 Cal.
Stohmann, mit Kaliumchloratphenol . . .	722.0 »
Stohmann, mit freiem Sauerstoffphenol . . .	725.3 »
Julius Thomsen, Phenoldampf	768.8 »

Von letzterer Zahl sagen die Herren Berthelot und Vieille:

»Diese Bestimmung würde für festes Phenol annähernd 758 Cal. ergeben. Diese Zahl ist unzweifelhaft um ungefähr

¹⁾ *Compt. rend.* CII, 1211, 1284.

²⁾ Diese Berichte XIX. 423, 477.

³⁾ *Chem. Centralbl.* 1886. 562.

3 pCt. zu hoch. Dasselbe gilt für die Mehrzahl der Bestimmungen, welche Herr Thomsen mit seinem Universalbrenner ausgeführt hat; letzterer ist eine Quelle fremder Wärme für das Colorimeter, worauf von Stohmann bereits aufmerksam gemacht worden ist¹⁾.

Ob Herr Thomsen hiernach noch berechtigt ist, sich zum Richter aufzuwerfen, und nicht besser thäte, sich um seine eigenen Angelegenheiten zu kümmern, mag unerörtert bleiben.

Herr Thomsen citirt ausserdem falsch, indem er meine für festes Phenol gefundenen Zahlen mit den von Berthelot und Vieille für flüssiges Phenol angegebenen vergleicht, wodurch die Differenzen erheblich vergrössert werden.

Ich könnte Hrn. Thomsen die Bemerkung entgegenhalten, dass durch seine Zahlenreihe gar nichts bewiesen sei. Dadurch, dass alle Abweichungen in eine Richtung fallen, sind drei Fälle denkbar: entweder können die Messungen der HHrn. Berthelot und Vieille um etwas zu hoch, oder es können die meinigen zu niedrig sein, oder endlich, es kann die Wahrheit in der Mitte zwischen beiden liegen. Ich könnte, zur Stütze meiner Methode, mich auf die fast vollständige Uebereinstimmung berufen, welche sich bei der Untersuchung der sämtlichen Säuren der Fettsäurereihe ergeben hat, deren einzelne Glieder von Louguinine durch Verbrennen in freiem Sauerstoff, von mir durch Verbrennen ihrer Silbersalze mit Kaliumchlorat bestimmt wurden. Da es mir aber nicht auf Rechthaben, sondern auf die Förderung der Wissenschaft ankommt, so verzichte ich auf diesen Kunstgriff und versuche lieber, so weit es zur Zeit möglich ist, eine Erklärung der vorhandenen Abweichungen zu geben.

Die grösste Differenz zwischen den Bestimmungen von Berthelot und Vieille und den meinigen findet sich beim Naphtalin und beim Anthracen. Bezeichne ich meine Zahlen mit 100, so sind die von Berthelot und Vieille 104.72 resp. 103.74. Die Ursache dieser Abweichung habe ich längst erkannt und habe darauf bei der Bestimmung des Wärmewerthes des Thymols²⁾ schon hingewiesen. Sie ist in der hohen Flüchtigkeit des Naphtalins begründet.

Bei der Verbrennung mit Kaliumchlorat verdampft offenbar ein Theil des Naphtalins in kürzerer Zeit, als zu seiner vollständigen Verbrennung erforderlich ist. Hierauf aufmerksam geworden, habe ich die Bestimmung des Wärmewerthes dieser Substanz durch Verbrennen in freiem Sauerstoff wiederholt und finde dafür 1231.5 Cal.,

¹⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 258; 33, 568; 34, 56; 35, 126.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 34, 319.

also eine Zahl, die sich der von Berthelot und Vieille sehr nähert; die Verhältnisszahlen sind 100:101.1. Für das Anthracen ist mir leider eine Controle der nach der Kaliumchloratmethode bestimmten Zahl noch nicht möglich geworden, da sein Schmelzpunkt zu hoch liegt, als dass es sich nach dem gewöhnlichen Verfahren in freiem Sauerstoff verbrennen liesse. Durch die Erfahrung bei flüchtigen Körpern belehrt, verwende ich die Kaliumchloratmethode, schon seit langem, nur noch bei solchen Körpern, die sich vermöge ihrer Unschmelzbarkeit nicht in freiem Sauerstoff verbrennen lassen.

Eine ähnlich weite Abweichung, wie bei den beiden Vorigen, findet sich nur noch bei dem wasserhaltigen Milchzucker, aus welchem Hr. Thomsen Lactose macht, obgleich aus der Fassung des Originals deutlich hervorgeht, welche von beiden Substanzen gemeint ist. Die Verhältnisszahl beträgt hier 103.12. Die Differenz ist hier wahrscheinlich durch eine partielle Anhydridbildung bedingt. Die HH. Berthelot und Vieille trockneten ihr Präparat bei 65°, während meine Zahlen mit bei 50° getrocknetem Material gewonnen wurden. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Milchzucker Wasser abgiebt, ist es nicht unmöglich, dass diese Temperaturdifferenz wenigstens einen Theil der Abweichung erklärt.

Nenne ich, wie bisher, meine Zahlen 100, so sind die Verhältnisszahlen bei den übrigen noch in Betracht kommenden Körpern:

Phenol	101.85
Rohrzucker	102.48
Cellulose	101.51
Stärkemehl	102.54
Inulin	102.87
Mannit	101.62
Dulcit	102.54

Die Differenzen sind daher in der Mehrzahl der Fälle nicht so erheblich, wie Herr Thomsen sie macht. Fernerhin sind sie aber bedeutend genug, um von mir auf das ernsteste gewürdigt zu werden. Zum Beweise dessen habe ich mich nach Paris begeben, um die neue Methode der Verbrennung in comprimirtem Sauerstoff genau zu studiren und ergreife mit Freuden diese Gelegenheit, den HHrn. Berthelot, Louguinine und Recoura meinen wärmsten Dank für ihr mir gewährtes freundliches Entgegenkommen zu sagen. Im Princip ist die neue Methode von Berthelot unzweifelhaft die vollkommenste von allen bislang bekannten. Als einzige Schattenseite derselben ist die grosse, an der Erwärmung theilnehmende Masse der Bombe, deren Gewicht 4 kg beträgt, zu bezeichnen, wodurch der Wasserwerth des Apparates sehr hoch und verhältnissmässig schwer genau bestimmbar wird. Vielleicht werden die jetzt noch vorhandenen Differenzen durch neue Bestimmungen des Wasserwerthes der Bombe abgeschwächt werden.

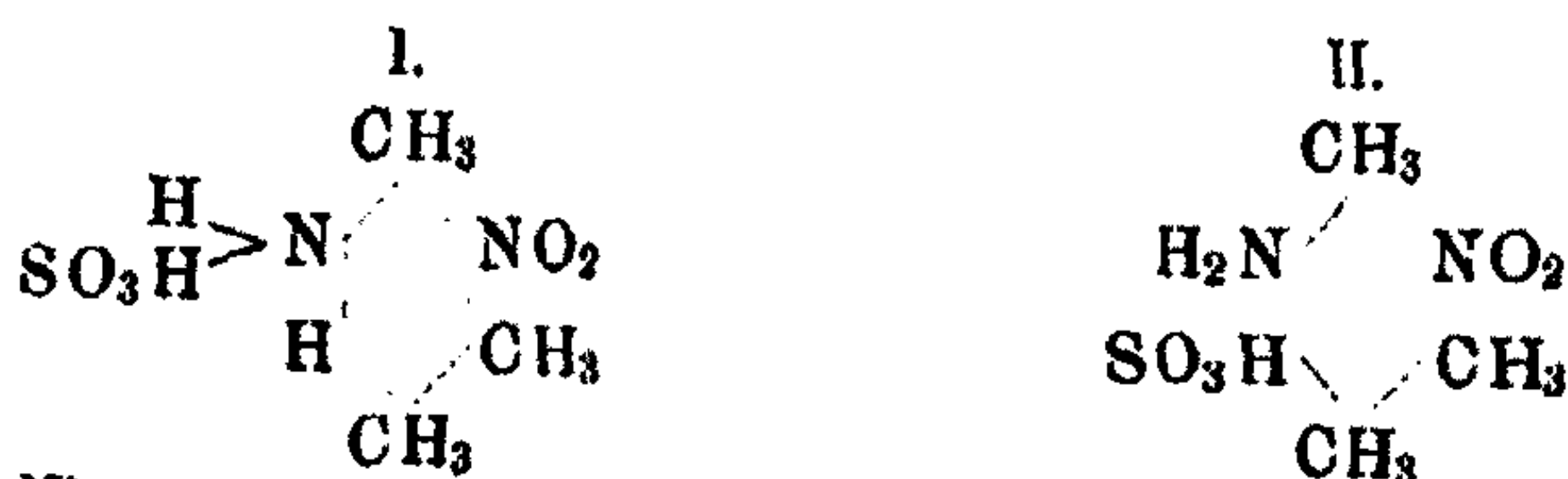
Ich werde in nächster Zeit in Besitz der Berthelot'schen Apparate kommen und werde dann die Untersuchungen von Neuem aufnehmen. Mögen diese ausfallen, wie sie wollen, so glaube ich doch, durch die Verbesserung der Kaliumchloratmethode, zur Zeit, wo es keine andere zur Bestimmung der Wärmemethode von festen, erst bei hoher Temperatur schmelzenden oder unschmelzbaren Körpern gab, mir einiges Verdienst erworben zu haben, selbst dann, wenn die gefundenen Zahlen sich nur als Näherungswerthe erweisen sollten.

Leipzig, den 20. Juni 1886.

443. Friedrich Mayer: Ueber Nitro- ψ -cumidinsulfonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Liebermann.)

Die Frage, welche ich in meiner letzten Abhandlung¹⁾ noch offen lassen musste, ob die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine siedende alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Trinitro- ψ -Cumol entstehende Sulfonsäure eine



Nitro- ψ -cumolsulfaminsäure oder Nitro- ψ -Cumidinsulfonsäure

sei, habe ich jetzt zu Gunsten der dort auch als wahrscheinlicher bezeichneten zweiten Formel entschieden. Es gelang mir nämlich, diese Substanz zu diazotiren, ohne dass hierbei die Sulfurylgruppe abgespalten wurde, wie dies bei einer Sulfaminsäure hätte geschehen müssen.



Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde das Natriumsalz der Nitro- ψ -cumidinsulfonsäure in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt und die Mischung unter Eiskühlung in verdünnte Salzsäure eingetragen. Hierbei schied sich die Diazo-

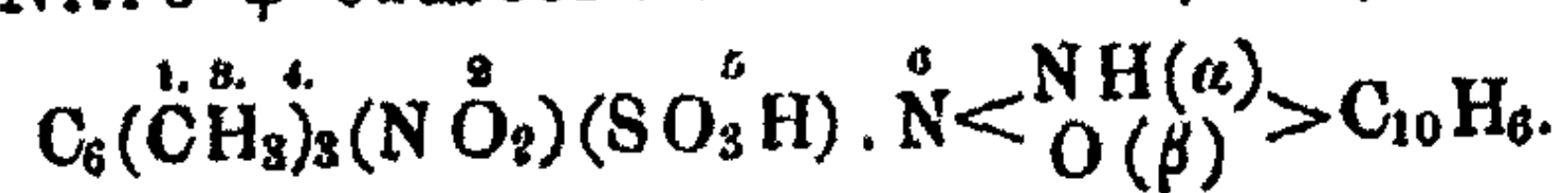
¹⁾ Diese Berichte XX, 966.

verbindung in Form eines voluminösen, fast farblosen Niederschlages ab. Diese Verbindung, die in getrocknetem Zustande ein schwach röthlichweisses Pulver darstellt, ist ziemlich beständig; beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie kaum, beim Kochen mit Alkohol unter 250 mm Ueberdruck entwickelt sie keinen, bei heftigem Kochen mit Wasser nur äusserst langsam Stickstoff. Eine regelmässige langsame Gasentwicklung findet dagegen beim Erhitzen mit Eisessig statt, wobei die für die Diazonitro- ψ -cumolsulfonsäure sich berechnende Menge Stickstoff nahezu richtig gefunden wurde:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9SO_5N \cdot N_2$
N_2	10.85	10.33 pCt.

Trotzdem war die Substanz, wie die weiteren Analysen ergaben, noch nicht völlig rein und auch nicht in ganz reinem Zustande zu erhalten. Um deshalb die Verbindung näher als Sulfonsäure einer Diazoverbindung zu kennzeichnen, wurde versucht, dieselbe in eine Azoverbindung überzuführen, wozu die Paarung mit β -Naphthol diente.

Nitro- ψ -cumolsulfonsäureazo- β -naphthol,

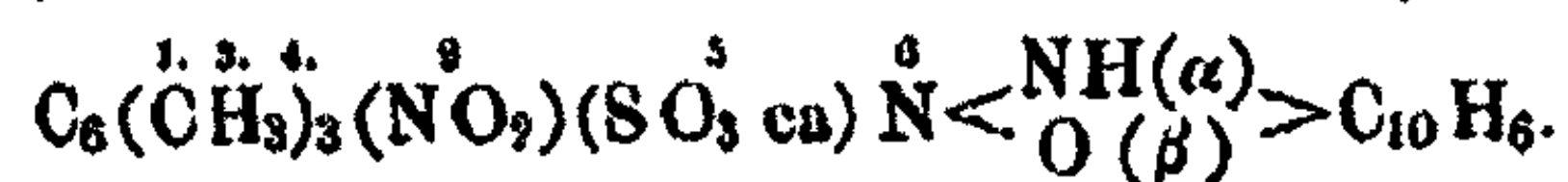


Zu diesem Behufe wurde die mit Wasser verriebene Diazonitro- ψ -cumolsulfonsäure in die Lösung der berechneten Menge β -Naphthol in verdünnter Kalilauge allmählich eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich zum Zeichen der Bildung eines Azofarbstoffs sofort tiefroth. Durch Aussalzen wurde das Kaliumsalz des Farbstoffes als dunkelrother Niederschlag erhalten. Aus seiner wässerigen Lösung fällte Salzsäure das Nitro- ψ -cumolsulfonsäureazo- β -naphthol in gelbrothen Flocken.

Der Farbstoff wurde wiederholt aus verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt, wobei er in prachtvollen orangefarbenen, metallglänzenden Krystallblättchen gewonnen wurde, die sich als aschenfrei erwiesen. Die Verbindung ist schwerlöslich in Wasser und bildet mit Alkalien mässig lösliche, dunkelrothe Salze.

Die im Vacuumexsiccator getrocknete freie Säure gab beim Erhitzen auf 130° 2 Moleküle Krystallwasser ab; ihre Farbe ging dabei von gelbroth in chokoladenbraun über. Die Analyse der exsiccator-trockenen Substanz ergab die zu obiger Formel stimmenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3SO_6 + 2aq$
N	8.94	9.31 pCt.
S	6.72	7.09 "
aq	8.23	7.98 "

Nitro- ψ -cumolsulfonsaures Calciumazo- β -naphthol,

Beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium scheidet sich das Calciumsalz des Farbstoffs als rother, flockiger, auch in heissem Wasser schwerlöslicher Niederschlag ab. Aus seiner heissen Lösung in verdünnter Essigsäure krystallisirt es in hübschen rothen, sehr schön metallisch glänzenden Blättchen aus, die etwas dunkler als die freie Säure gefärbt sind. Das exsiccatorrockene Salz erleidet beim Erhitzen auf 140° keine Farbenänderung und ist, wie die Gewichtsconstanz zeigte, wasserfrei.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SO}_6]_2\text{Ca}$
Ca	4.31	4.61 pCt.

Organ. Laborator. der Technischen Hochschule zu Berlin.

444. W. Birukoff: Ueber Methylerythrooxyanthrachinon.

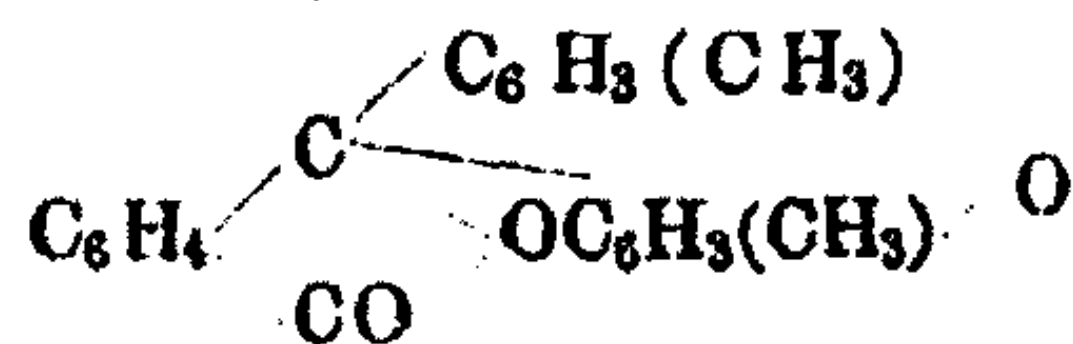
(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Liebermann.)

Behufs Vermehrung des spektroskopischen Versuchsmaterials an homologen Oxyanthrachinonen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Liebermann das Methylerythrooxyanthrachinon dargestellt und etwas näher untersucht, welches zuerst von Baeyer und Drewsen¹⁾ aus Phtalsäureanhydrid und *p*-Kresol aber mit so geringer Ausbeute erhalten worden ist, dass sie dasselbe nicht zur Analyse bringen konnten.

Erhitzt man 3 Theile Phtalsäureanhydrid und 2 Theile *p*-Kresol mit 7.5 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 130—140° eine Stunde lang, so färbt sich die Masse anfangs braun und wird dann immer dunkler. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein Niederschlag aus, der beim Auskochen mit verdünntem Alkali an dieses nur sehr wenig des mit rother Farbe in Lösung gehenden Methylerythrooxyanthrachinons abgibt. Als Hauptproduct bleibt hierbei ein weisses, in Alkali unlösliches Krystallpulver zurück, welches bei 246° schmilzt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 345.

und, zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, wie schon Baeyer und Drewsen angeben, *p*-Kresolphtalein-anhydrid:



ist.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$
C	79.93	80.48 pCt.
H	4.87	4.88 „

Methylerythrooxyanthrachinon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})$

Durch Einhalten einer günstigeren Temperatur und geeigneterer Mischungsverhältnisse gelingt es, die Bildung des *p*-Kresolphtalein-anhydrids zurückzudrängen und die des Anthrachinonderivats zu vermehren. Beim Erhitzen von 5 Theilen Phtalsäureanhydrid und 2 Theilen *p*-Kresol mit 15 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 160° während zehn Minuten wurden 5 pCt. Ausbeute an Anthrachinonderivat vom Gewicht des *p*-Kresols erhalten. Die Reaktionsmasse wird in Wasser gegossen, wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann mit verdünntem Alkali ausgekocht. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure fällt das Methylerythrooxyanthrachinon in gelben Flocken aus. Aus Alkohol krystallisirt das Methylerythrooxyanthrachinon in schönen gelbrothen, aus Eisessig in dunkelbraunen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt $169-170^\circ$. In Alkalien löst es sich mit rother Farbe auf; Ammoniak und Soda lösen es in der Kälte nicht, nur wenig beim Kochen, mit Baryt und Kalk erhält man unlösliche ziegelrothe Lacke. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe. Es sublimirt ziemlich leicht. In allen diesen Eigenschaften gleicht es dem Erythrooxyanthrachinon sehr.

Beim Verschmelzen mit Kali geht es nur sehr schwer in ein färbendes Oxyanthrachinon (Methylalizarin?) über.

Die Analyse des Methylerythrooxyanthrachinons ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$
C	74.98	75.63 pCt.
H	4.18	4.20 „

Das Spectrum des Methylerythrooxyanthrachinons in concentrirter Schwefelsäure fällt mit dem des Erythrooxyanthrachinons fast vollständig zusammen.

Acetylmethylerythrooxyanthrachinon,

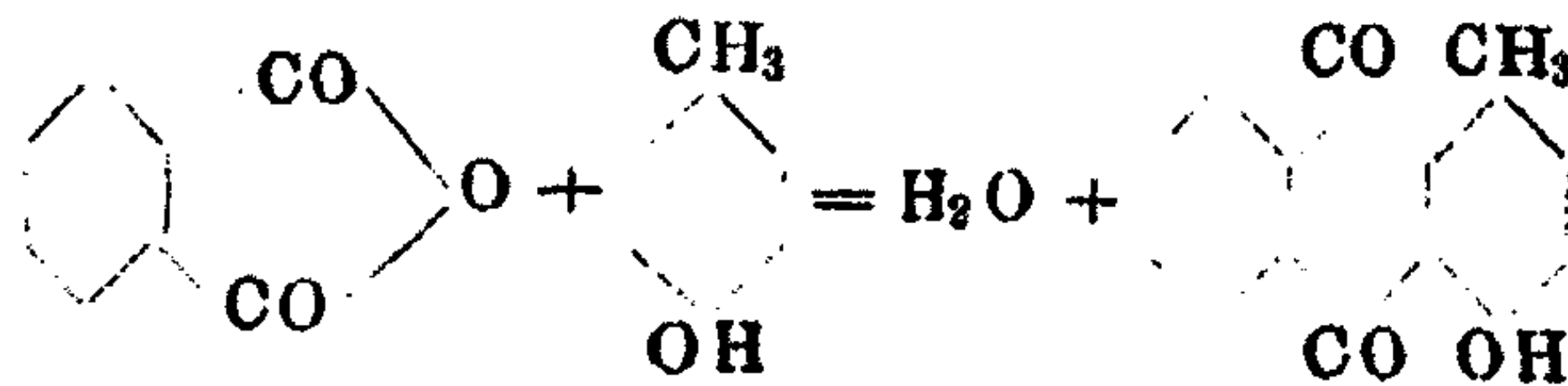


Mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium aufgeköcht verwandelt sich die Verbindung in ihr Acetylderivat. Nach zweimaligem

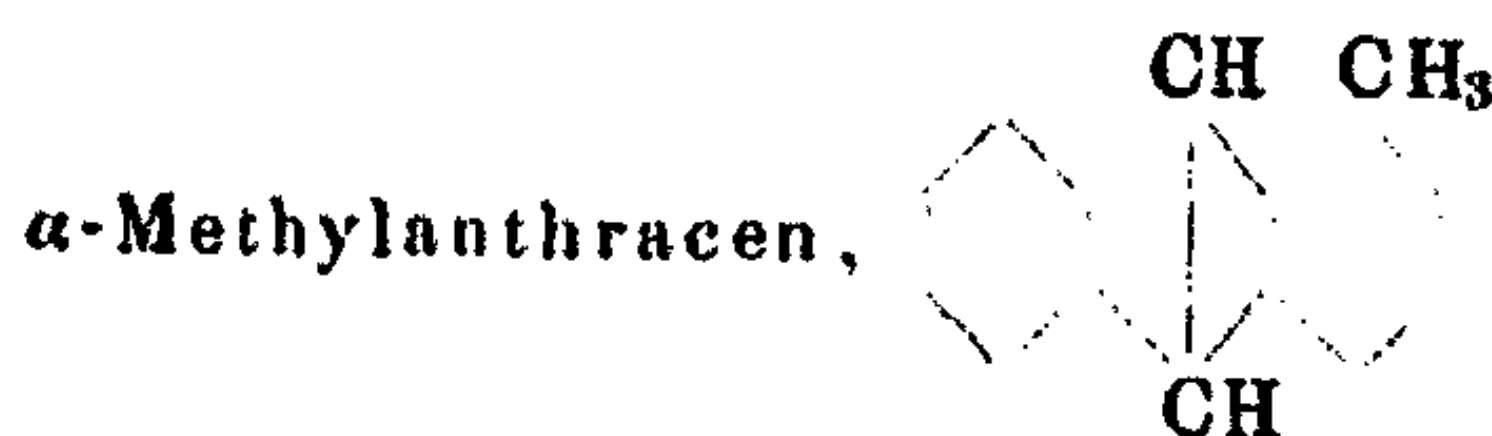
Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man dasselbe in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 179—180°.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ O ₄
C	72.50	72.86 pCt.
H	4.48	4.28 »

Das vorliegende Methylderivat ist nicht allein deshalb von Interesse weil das Erythrooxyanthrachinon zu den unbekannteren Oxyanthrachinonen zählt, sondern auch seiner specielleren Constitution wegen. Da es sich nämlich nach dem Schema

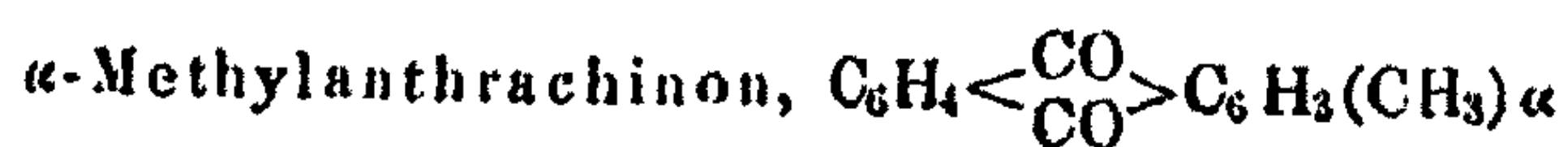


bildet, so leitet es sich von einem Methylanthrachinon ab, dessen Methylstellung genau bestimmt ist, und welches daher zur Fixirung der Constitution des Methylanthracens und Methylanthrachinons von Wichtigkeit ist.



Der Kohlenwasserstoff wurde in bekannter Weise durch Destillation des Methylerythrooxyanthrachinons über Zinkstaub in sehr guter Ausbeute (8 g Methylerythrooxyanthrachinon lieferten 4 g Methylanthracen = zwei Drittel der theoretischen Menge) erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol änderte es den Schmelzpunkt, welcher bei 199—200° lag, nicht mehr. Die Substanz bildet weisse Blätter, deren Lösung in Alkohol schwach blau fluorescirt. Mit Pikrinsäure bildet es rothe Nadeln. Bei der Oxydation mit Chromsäure giebt es Methylanthrachinon.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₂
C	93.79	93.75 pCt.
H	5.95	6.25 »



Bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure wurde fast nur das Chinon und nur wenn die Heftigkeit der Oxydation sehr gesteigert wurde etwas Anthrachinoncarbonsäure erhalten. Das α -Methylanthrachinon ist äusserst leicht löslich schon in kaltem Benzol und Alkohol, so dass es aus den beiden letzteren Mitteln erst nach starker Verdünnung mit Wasser auskrystallisirt. Etwas schwer wird es von

Eisessig gelöst. Aus verdünntem Eisessig krystallisirt es in weissen Nadelchen, die am Licht bald schwach röthlich werden. Diese Lichtempfindlichkeit ist auch wohl der Grund, weshalb der Schmelzpunkt sehr schwer ganz scharf zu erhalten ist. Derselbe lag nach wiederholten Krystallisationen aus verdünntem Eisessig bei 166—167°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$
C	80.84	81.08 pCt.
H	4.73	4.50 »

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

445. Heinrich Goldschmidt und Elias Kisser: Untersuchungen über das Carvol.

[Zweite Mittheilung]

(Eingegangen am 29. Juni.)

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ haben wir das Hydrochlorcarvol und seine Derivate beschrieben. Es schien uns von Interesse, auch das Hydrobromcarvol, $C_{10}H_{15}BrO$, und seine Abkömmlinge kennen zu lernen. Wir hatten nämlich versucht, aus dem Hydrochlorcarvoxim $C_{10}H_{15}Cl:NOH$, die Elemente des Chlorwasserstoffs abzuspalten, wobei möglicherweise ein Isomeres des Carvoxims entstehen konnte. Die Versuche führten aber nicht zu dem gewünschten Resultat, da eine solche Abspaltung selbst unter dem Einfluss von alkoholischem Kali nicht gelang. Das Anlagerungsproduct von Bromwasserstoff an Carvoxim konnte vielleicht minder beständig sein. Darum wurde die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Carvol und seine Abkömmlinge untersucht.

Hydrobromcarvol.

In Carvol wurde Bromwasserstoffgas so lange eingeleitet, als es noch absorbirt wurde. Die Flüssigkeit, die dunkel und dicklich geworden war, wurde in Wasser gegossen und damit mehrmals gewaschen. Dann wurde sie mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung so lange gewaschen, als sie noch Bromwasserstoff abgab und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunstung des Aethers im Vacuum hinterblieb ein dunkles, schweres Oel von eigenthümlichem,

¹⁾ Diese Berichte XX, 486.

von Carvol verschiedenem Geruch. Es war, wie die Analyse ergab, Hydrobromcarvol, $C_{10}H_{15}BrO$.

0.1912 g gaben 0.1414 g Bromsilber und 0.0071 g Silber.

	Gefunden	Berechnet
Br	34.21	34.63 pCt.

Demnach hat sich analog wie beim Hydrochlorcarvol 1 Molekül Halogenwasserstoff an 1 Molekül Carvol addirt.

Hydrobromcarvol ist nicht unzersetzt flüchtig, schon bei ca. 50° beginnt es heftig Bromwasserstoff zu entwickeln. Im feuchten Zustand zersetzt es sich in kurzer Zeit unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Verharzung. Es unterscheidet sich hierdurch von dem weit beständigeren Hydrochlorcarvol.

Hydrobromcarvoxim wurde von uns zuerst durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine methylalkoholische Lösung von Carvoxim erhalten. Beim Eingiessen der mit Bromwasserstoff gesättigten Lösung in Wasser fiel ein weisser, voluminöser Niederschlag aus. Aus heissem Ligroin krystallisirte die neue Verbindung in farblosen, glänzenden Prismen, aus heissem Alkohol in schönen Nadelbüscheln. Der Schmelzpunkt lag bei 116° . Der Körper war Hydrobromcarvoxim, $C_{10}H_{15}Br:NOH$.

0.1358 g gaben 0.0891 g Bromsilber und 0.008 g Silber.

0.1264 g gaben 0.0833 g Bromsilber und 0.0069 g Silber.

0.1733 g gaben bei 18° und 712 mm Druck 9.2 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet
Br	32.34	32.05	32.52 pCt.
N	5.72	—	5.69 »

Auch aus Hydrobromcarvol lässt sich das Hydrobromcarvoxim erhalten und zwar durch Einwirkung der berechneten Menge freien Hydroxylamins. Wird aber ein Ueberschuss an Hydroxylamin angewendet, so verläuft die Reaction anders, wie wir weiter unten mittheilen werden.

Das Hydrobromcarvoxim löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Es ist nicht sehr beständig. Bei längerem Stehen färbt es sich dunkel und zerfliesst endlich zu einer klebrigen Masse.

Die Phenylhydrazinverbindung des Hydrobromcarvols entsteht sehr leicht bei Vereinigung der alkoholischen Lösungen von Hydrobromcarvol und Phenylhydrazin. Hierbei ist es, wie es sich ergeben hat, gleichgültig, ob das Phenylhydrazin im Ueberschuss vorhanden ist. Stets schied sich nach kurzer Zeit aus der Lösung ein krystallinischer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol

wurden gelbliche feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 119° erhalten. Der Körper besass die Formel $C_{10}H_{15}Br : N_2H \cdot C_6H_5$.

0.1505 g gaben 12.7 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 719 mm Druck.
0.098 g gaben 8.1 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 716 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
N	9.13	8.89	8.72 pCt.

Die Verbindung ist sehr zersetzlich.

Isocarvoxim, $C_{10}H_{14} : NOH$.

Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem freiem Hydroxylamin auf Hydrobromcarvol nicht Hydrobromcarvoxim, sondern eine andere Verbindung. Als 4 g Hydrobromcarvol in alkoholischer Lösung mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.8 g Aetznatron versetzt wurden, schieden nach mehrstündigem Stehen aus der Flüssigkeit lange, dünne, weisse Nadeln aus, die in ihrem Aussehen vom Hydrobromcarvoxim durchaus verschieden waren. Diese wurden abfiltrirt und aus Ligroin umkrystallisirt. So wurden Nadeln vom Schmelzpunkt $142-143^{\circ}$ erhalten. Die neue Verbindung, die in kaltem Alkohol sehr wenig löslich ist, erwies sich bei der Analyse als bromfrei. Sie besass dieselbe empirische Zusammensetzung wie Carvoxim und wurde daher als Isocarvoxim bezeichnet.

0.1585 g gaben 0.4217 g Kohlensäure und 0.1314 g Wasser.
0.1655 g gaben bei 19° und 722 mm Druck 12.8 ccm feuchten Stickstoff.
0.1079 g gaben bei 20° und 717 mm Druck 8.5 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{15}NO$
C	72.56	—	72.73 pCt.
H	9.21	—	9.09 »
N	8.44	8.49	8.48 »

Das Isocarvoxim ist wie Carvoxim in Säuren und in Alkalien löslich. Der basische Character ist indessen stärker ausgeprägt, indem es schon von sehr verdünnten Säuren gelöst wird.

Die Entstehung des Körpers aus Hydrobromcarvol ist so zu erklären, dass sich zuerst Hydrobromcarvoxim bildet, das durch den Ueberschuss an Hydroxylamin Bromwasserstoff abspaltet. Dies geht aus folgendem Versuch hervor. Hydrobromcarvoxim, aus Carvoxim mittelst Bromwasserstoff bereitet, wurde in alkoholischer Lösung in der Kälte der Einwirkung von überschüssigem freiem Hydroxylamin überlassen. Nach einigen Stunden hatten sich die charakteristischen Krystalle von Isocarvoxim ausgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren am Schmelzpunkt 142° besaßen. Die Analyse bewies, dass wirklich der Körper $C_{10}H_{15}NO$ vorlag.

0.1841 g gaben 13.8 ccm feuchten Stickstoff bei 721 mm Druck und 20° .

	Gefunden	Berechnet
N	8.12	8.48 pCt.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus Hydrobromcarvoxim erfolgt nicht nur mittelst Hydroxylamin, sondern auch durch alkoholisches Kali. Die Lösung von Hydrobromcarvoxim in Alkohol wurde mit alkoholischem Kali versetzt einige Zeit stehen gelassen. Dann wurde sie in Wasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure neutralisirt. Der sich ausscheidende krystallinische Niederschlag erwies sich bromfrei und zeigte die Eigenschaften des Isocarvoxims.

Neben Isocarvoxim entsteht bei diesen Processen auch noch eine kleine Menge Carvoxim. Wir konnten dasselbe aus den Mutterlaugen isoliren und durch den Schmelzpunkt und die charakteristischen Krystallform agnosciren.

Wir versuchten vom Isocarvoxim verschiedene Derivate darzustellen. Ein weisses Natriumsalz fällt aus der mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten alkoholischen Lösung auf Zusatz von viel Aether.

Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff vermögen sich nicht an Isocarvoxim anzulagern, wie dies beim Carvoxim der Fall ist.

Das Benzoylisocarvoxim, $C_{10}H_{14} : NO . C_7H_5O$ bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die ätherische Lösung von Isocarvoxim. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die zurückbleibende Masse mit verdünnter Natronlauge gewaschen und erst aus Aether, dann zweimal aus Benzol umkrystallisirt. So wurden sternförmig gruppirte, weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 112° erhalten, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind.

0.1612 g gaben 7.8 ccm feuchten Stickstoff bei 720 mm Druck und 20° .

	Gefunden	Berechnet
N	5.23	5.20 pCt.

Da das Hydrobromcarvoxim so leicht Bromwasserstoff abspaltet, und in Isocarvoxim übergeht, so schien es auch möglich, auf ähnliche Weise aus dem Phenylhydrazinderivat des Hydrobromcarvols zu einer Verbindung $C_{10}H_{14} : N_2H . C_6H_5$ zu gelangen, die mit der Phenylhydrazinverbindung des Carvols isomer wäre. Indess gaben diese Versuche nicht das gewünschte Resultat. Weder freies Hydroxylamin, noch überschüssiges Phenylhydrazin, noch auch alkoholisches Kali bewirkten Bromwasserstoffabspaltung.

Versuche zur Bildung von Isocarvol aus Hydrobromcarvol.

Da, wie schon oben mitgetheilt, das Hydrobromcarvol sich leicht unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt, so lag der Gedanke nahe, dass sich aus dieser Verbindung durch Entziehung von Bromwasserstoff das dem Isocarvoxim zu Grunde liegende Keton, das »Isocarvol«, werde erhalten lassen. Wir haben daher eine Reihe von

Versuchen in dieser Richtung angestellt, doch ohne das gewünschte Resultat zu erreichen. Stets waren die Endproducte Carvol und das ihm isomere Carvacrol.

Zunächst destillirten wir Hydrobromcarvol. Es entwich reichlich Bromwasserstoff. Nach dreimaliger Destillation entwickelte die Flüssigkeit kein Bromwasserstoffgas mehr. Sie zeigte sich zum Theil in Kalilauge löslich. Der unlösliche Theil zeigte alle Eigenschaften des Carvols, der lösliche, durch Säuren wieder abgeschieden, erwies sich als Carvacrol.

Weiter wandten wir zur Abspaltung von Bromwasserstoff jene Methode an, die Wallach¹⁾ zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Pinenhydrochlorid empfiehlt. Hydrobromcarvol (1 Theil) wurde mit entwässertem Natriumacetat (1 Theil) und Eisessig (2 Theile) einige Stunden erhitzt. Dann wurde mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat bestand wiederum aus einem in Alkali löslichen Theil, Carvacrol, und einem unlöslichen Theil, Carvol. Letzteres wurde durch Ueberführung in das Oxim und die Phenylhydrazinverbindung als solches festgestellt.

Endlich versuchten wir noch die Einwirkung von alkoholischem Kali in der Kälte. Dieses reagirt momentan unter Ausscheidung von Bromkalium. Wird die Mischung von alkoholischem Kali und Hydrobromcarvol in Wasser gegossen, so scheidet sich ein Oel ab, das durch den Geruch und alle Reactionen als Carvol erkannt wurde. Aus der wässrigen Flüssigkeit schieden sich auf Zusatz einer Säure reichliche Mengen von Carvacrol ab. Dieses besass den Siedepunkt 232—233° (uncorr.).

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Isocarvoxim.

Nachdem alle Versuche, aus Hydrobromcarvol Isocarvol zu isoliren fehlgeschlagen waren, blieb noch der Weg übrig, Isocarvoxim durch Kochen mit verdünnten Säuren in Hydroxylamin und ein Keton zu spalten. Carvoxim giebt, wie Zürrer²⁾ gezeigt hat, bei solcher Behandlung glatt Hydroxylamin und Carvol. Wir übergossen Isocarvoxim in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure und destillirten die Mischung mit Wasserdampf. Mit den Wasserdämpfen ging ein Oel über. Dieses erwies sich in Alkalien löslich, zeigte den Siedepunkt 232° und war demnach Carvacrol. Seine Menge entsprach aber durchaus nicht der Menge des angewandten Isocarvoxims. Die im Kolben zurückgebliebene saure, klare Flüssigkeit erwies sich als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 6.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1713.

hydroxylaminhaltig, da sie Fehling'sche Lösung sofort reducirte. Um das Hydroxylamin ganz sicher nachzuweisen, wurde alkalisch gemacht, wobei sich ein weisser, flockiger Niederschlag ausschied, der durch Extraction mit Aether entfernt wurde. Dann wurde zu der Flüssigkeit etwas Oenanthol zugefügt und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen. Sodann wurde nicht gelöstes Oenanthol mittelst Aether entfernt, die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und neuerdings mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten glänzende Blättchen vom Aussehen und den Eigenschaften des Oenanthoxims, $C_7H_{14}:NOH$. Damit war die Entstehung von Hydroxylamin sicher nachgewiesen. Das Isocarvoxim zerfällt demnach zum Theil in Hydroxylamin und Carvacrol. An Stelle des erwarteten Ketons erhält man das isomere Phenol.

Der oben erwähnte weisse Körper, der sich beim Versetzen des Rückstandes der Destillation mit Alkali abschied, wurde nach dem Verdunsten des Aethers, mit dem er der Flüssigkeit entzogen worden war, in grossen glänzenden Blättchen erhalten, die aber noch mit etwas eines rothvioletten Farbstoffs verunreinigt waren. Dieser kann durch Waschen mit einer Mischung von Ligroin und wenig Benzol entfernt werden. Die Verbindung hinterbleibt in farblosen, dünnen, grossen Blättchen von Glasglanz. Sie schmilzt glatt bei 94° und besitzt einen an Indol erinnernden Geruch. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in heissem löst sie sich etwas und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden durchsichtigen Prismen. Der Körper zeigt ausgesprochen basischen Charakter.

Die Analyse ergab das merkwürdige Resultat, dass auch diese Verbindung ein Isomeres des Carvoxims ist.

0.2017 g gaben 0.5403 g Kohlensäure und 0.1734 g Wasser.

0.1121 g gaben 8.3 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 726 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{15}NO$
C	73.03	72.73 pCt.
H	9.51	9.09 "
N	8.82	8.48 "

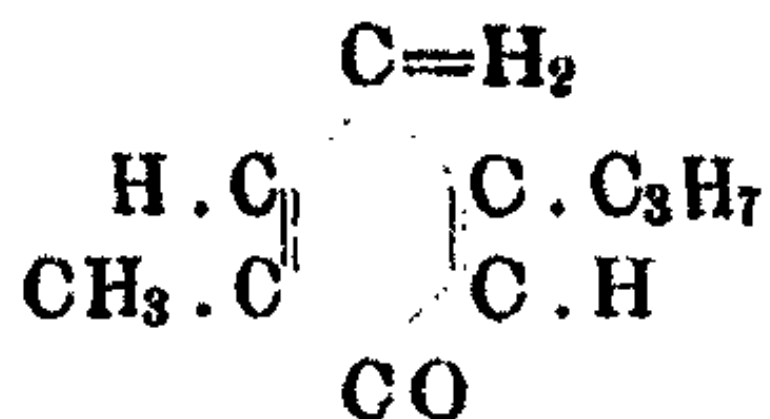
Die Base giebt beim Eindunsten der salzsauren Lösung ein krystallisirtes salzsaures Salz. Aus diesem lässt sich ein leicht zersetzliches Platindoppelsalz darstellen. Die Verbindung zeigt die Carylaminreaction nicht, scheint auch mit salpetriger Säure nicht zu reagiren. Eine genauere Untersuchung derselben ist im Gang.

Constitution des Isocarvoxims.

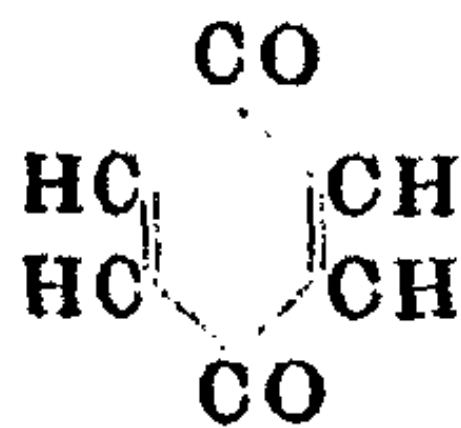
Das Isocarvoxim entsteht aus Hydrobromcarvoxim durch Abspaltung von Bromwasserstoff, und zwar muss diese Abspaltung in einer anderer Weise erfolgen, als die Anlagerung von Bromwasserstoff an Carvoxim erfolgt, da ja sonst Carvoxim selbst, nicht ein Iso-

fähig wäre, Isocarvoxim kann sich aber mit Halogenwasserstoffen nicht vereinigen. Daher bleibt für diese Verbindung nur die Formel A übrig.

Das Isocarvol, von dem sich das Isocarvoxim ableitet, besitzt dann die Formel:



Es scheint als solches nicht existenzfähig zu sein, da sich, wie oben gezeigt ist, immer, wo seine Entstehung zu erwarten wäre, das isomere Carvacrol bildet. Hervorzuheben wäre noch, dass in ihm dieselbe Vertheilung der doppelten Bindungen enthalten ist, wie im Chinon



und seinen Derivaten (Chinonoxime, Chinonchlorimide). Durch unsere Ueberführung von Carvoxim in Isocarvoxim ist gezeigt, wie die Aenderung der doppelten Bindungen (Desmotropie¹⁾) beim Uebergang von Benzolderivaten in Chinonderivate vor sich gehen könnte.

Was endlich das basische Isomere des Carvoxims vom Schmelzpunkt 94° anbelangt, so erinnert seine Bildung an die von Beckmann²⁾ beobachtete Ueberführung von Acetoximen in isomere Körper, wie z. B. von Benzophenoxim in Benzanilid. Versucht man die Entstehung der Base aus Isocarvoxim in ähnlicher Weise zu erklären, wie dies Beckmann thut, so kommt man zu einer Formel, in der ein sieben-gliedriger Ring, aus sechs Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom bestehend, enthalten ist. Ob dies richtig, soll die nähere Untersuchung der Base ergeben.

Noch sei hier mitgetheilt, dass Carvoxim mittelst concentrirter Schwefelsäure ein basisches Product, das aber sehr zersetzlich ist, liefert.

Zürich, chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XX, 1732.

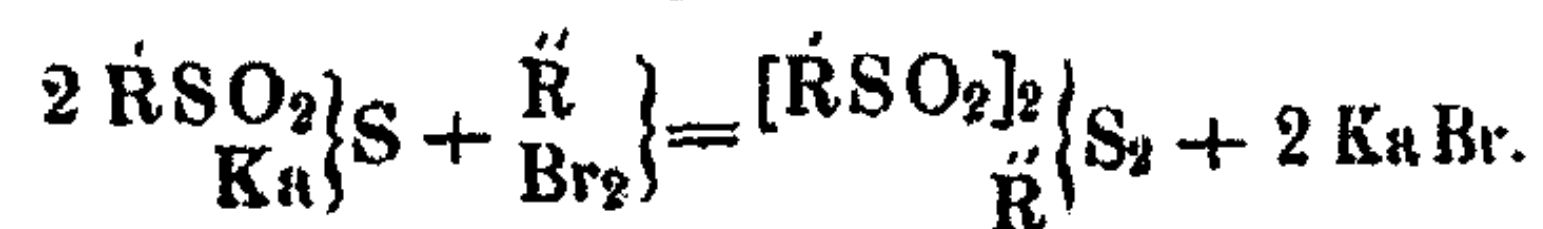
²⁾ Diese Berichte XIX, 988; XX, 1507.

446. Robert Otto und Adelbert Rössing:
Zur Kenntniss der Ester von aromatischen Thiosulfonsäuren
mit zweiwerthigen Alkylen.

(Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)
(Eingegangen am 30. Juni.)

Die nachstehende Abhandlung enthält die Resultate einer Reihe von Versuchen, die zu dem Zwecke unternommen wurden, die hauptsächlichsten chemischen Reactionen von Thiosulfonsäureestern mit zweiwerthigen Alkoholradicalen, Verbindungen, die bislang so gut wie unbekannt geblieben sind, festzustellen. Die Arbeit schliesst sich eng an die Untersuchungen an, welche den Einen von uns theils selbstständig, theils im Verein mit Hrn. Dr. Pauly schliesslich zu der Erledigung der Frage nach der Constitution der sogen. Alkyldisulfoxyde auf synthetischem Wege geführt haben. Als Paradigma solcher Ester mit zweiwerthigen Alkylen diene der Aethylenester einer aromatischen Thiosulfonsäure, der Thiobenzolsulfonsäure, namentlich deshalb, weil sich bekanntlich die Benzolsulfonsäure unschwer aus dem leicht zu beschaffenden Benzolsulfonchlorid mittelst Zinkstaub nach der Otto'schen Methode darstellen und demnächst in die entsprechende Thiosäure verwandeln lässt ¹⁾.

Wie sich die Ester der Thiosulfonsäuren mit einwerthigen Alkylen leicht aus den Halogenverbindungen dieser und den Alkalisalzen der genannten Säuren erzeugen lassen ²⁾, so geben die letzteren Salze bei Wechselwirkung mit den Halogenverbindungen der Alkylene Thiosulfonsäureester mit zweiwerthigen Alkoholradicalen:



A. Aethylenäther der Thiobenzolsulfonsäure.

Zur Darstellung dieses Esters erhitzt man eine Lösung von Thiobenzolsulfonsäurem Kalium oder Natrium ³⁾ (1 Mol.) in Alkohol

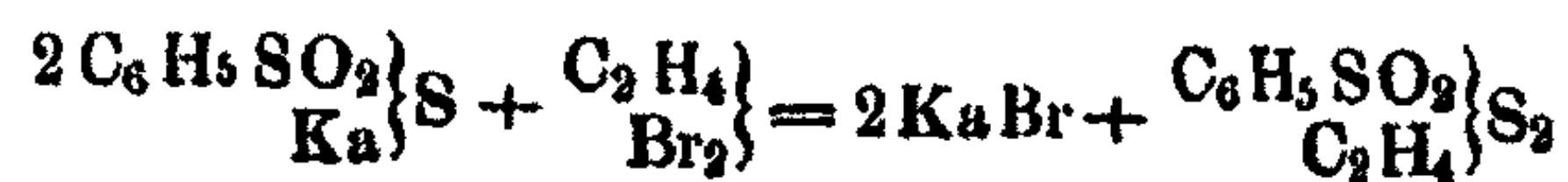
¹⁾ Die Untersuchung wurde auf meine Veranlassung von einem früheren Praktikanten meines Laboratoriums, Herrn Raphael Casanova aus Cuba, vor Jahren in Angriff genommen, aber durch Erkrankung desselben bald unterbrochen. Nachdem der Tod beklagenswerther Weise allen Bestrebungen des jungen Mannes ein frühzeitiges Ende bereitet hat, habe ich unter Verwendung der Casanova'schen Aufzeichnungen im Vereine mit Hrn. Rössing die Arbeit wieder aufgenommen und theilweise mit Benutzung der Casanova'schen Präparate zu dem beabsichtigten Abschluss gebracht.

²⁾ Otto: Synthese der sogen. Alkyldisulfoxyde; diese Berichte XV, 121.

³⁾ Die Salze der Thiobenzolsulfonsäure wurden aus den entsprechenden Salzen der Sulfonsäure durch Erwärmen ihrer wässrigen Lösung mit präcipitirtem Schwefel dargestellt.

Ueber die krystallographischen Eigenschaften des Thiobenzolsulfon-

am Rückflusskühler im Wasserbade mit Aethylenbromid (2 Mol.). Nach einigen Stunden ist der Geruch nach diesem verschwunden und dann unter Abscheidung von Bromkalium (bez. Bromnatrium) die Reaction gemäss der Gleichung:



vollendet. Nun destillirt man den grössten Theil des Alkohols ab, versetzt mit Wasser bis zur völligen Ausscheidung des Esters, sammelt diesen in einem Filter und reinigt ihn nach dem Auswaschen mit Wasser durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wein-geist ev. unter Zusatz von Thierkohle.

Der Thiobenzolsulfonsäureäthylenäther bildet kleine, dünne, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose durchsichtige, wasserhelle Nadeln, die sich reichlich in heissem, weit weniger in kaltem Alkohol, noch reichlicher in Benzol lösen, in Wasser unlöslich sind, bei 84—85° schmelzen und sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen. Die Krystalle zeigen im polarisirten Lichte schiefe Auslöschung (bis zu 30° wurde gemessen), sind Prismen mit gerader Abstumpfung, durch zwei schräg aufgesetzte Endflächen begrenzt. (Kloos.)

sauren Kaliums, welches nach den Aufzeichnungen von Casanova zwei Moleküle Wasser enthalten soll, hat mir Hr. Prof. Groth auf Grund eigener Untersuchungen Folgendes mitgetheilt:

Die sehr grossen Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an. Sie sind sämtlich nach der Symmetrieaxe langprismatisch und nach einer Querfläche tafelförmig. Die Krystalle besitzen eine Spaltbarkeit von höchster Vollkommenheit nach der Querfläche; auf dieser ist schon im gewöhnlichen, noch besser im monochromatischen Licht, Axenaustritt erkennbar, mit einer Abweichung der Mittellinie von ca. 15—20° des scheinbaren Winkels (3—4 Theilstrieche des Instruments) von der Normalen der Platte. Axenebene die Symmetrieebene. Doppelbrechung sehr stark; geneigte Disposition gut erkennbar.

Das Salz ist farblos, durchsichtig, besitzt perlmuttartigen Glasglanz und löst sich sehr leicht in Wasser, reichlich in siedendem, weit weniger in kaltem absolutem Alkohol.

Das Natriumsalz der Thiobenzolsulfonsäure, ein ebenfalls in Wasser und auch in Alkohol leicht lösliches und in kleinen weissen undeutlichen, blumenkohlartig gruppirten Krystallen aus seiner wässrigen Lösung krystallisirendes Salz, enthält, nach den mir vorliegenden Aufzeichnungen von Casanova, $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, welche es bei 100—105° verliert.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	14.0	13.8 pCt.
Na	10.1	10.4 »

Interessanter Weise nimmt nach den Wahrnehmungen von Casanova das Baryumsalz der Benzolsulfinsäure in wässriger Lösung selbst bei fortgesetztem Erwärmen nur etwa halb so viel Schwefel auf, als zur Ueber-

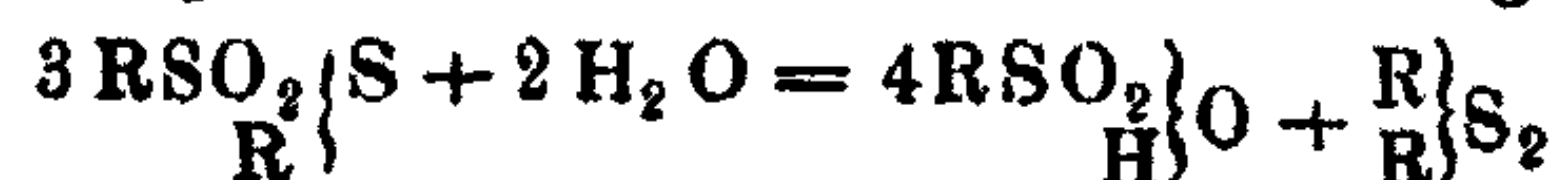
0.2120 g der Verbindung gaben 0.348 g Kohlensäure und 0.0764 g Wasser entsprechend 44.8 pCt. Kohlenstoff und 4.0 pCt. Wasserstoff.

0.253 g der Verbindung lieferten 0.635 g Baryumsulfat, entsprechend 34.4 pCt. Schwefel.

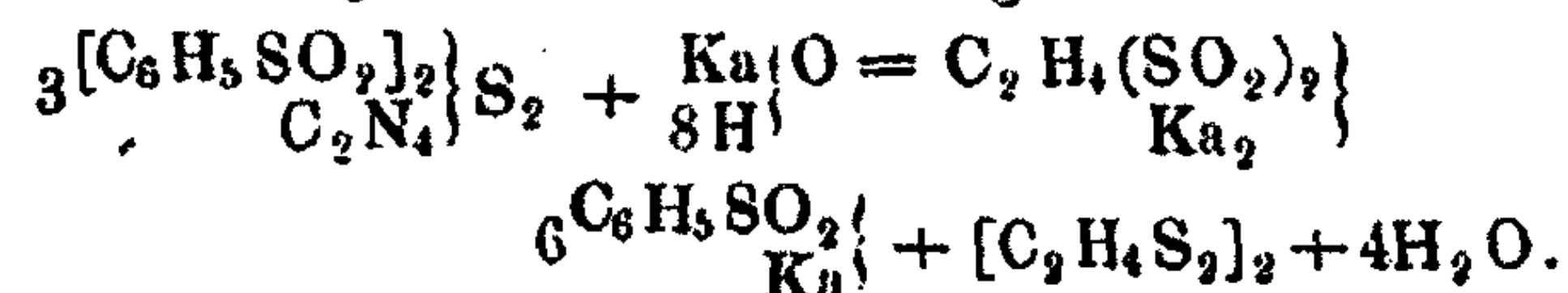
Die Formel $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{S} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{S} \end{matrix} > \text{C}_2\text{H}_4$ verlangt 44.9 pCt. Kohlenstoff, 3.7 pCt. Wasserstoff.

I. Verhalten bei der Verseifung mit Kalilauge.

Wie die Ester der Thiosulfonsäuren mit einwerthigen Alkylen bei der Verseifung im wesentlichen nach der Gleichung:



in sulfinsaures Salz und Disulfid zerlegt werden¹⁾, so giebt der Aethylenäther der Thiobenzolsulfonsäure bei dem gleichen Prozesse neben benzolsulfinsaurem und äthylendisulfinsaurem Salze Diäthylentetrasulfid, entsprechend der Gleichung:



führung in Thiosulfonsäuresalz erforderlich wäre, und lässt beim Eindunsten der Lösung, auch wenn dieses bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, allen aufgenommenen Schwefel wieder fallen, so dass unverändertes Sulfinsauresalz auskrystallisirt.

Es mögen hier auch noch einige Angaben über die Eigenschaften des Kalium- und Natriumsalzes der Benzolsulfonsäure Platz finden.

Beide Salze sind leicht löslich in Wasser, weit weniger in siedendem, kaum löslich in kaltem absolutem Alkohol und krystallisiren in grossen Blättern oder in Blättchen.

Das Natriumsalz ist nach gütigen Messungen des Hrn. Dr. Grünling monosymmetrisch; es bildet farblose, durchsichtige, dünne, sehr weiche biegsame Blätter, parallel der Symmetrieebene, nach welcher eine höchst vollkommene Spaltbarkeit geht, begrenzt von schmalen Flächen prismatischer Formon, welche jedoch keinerlei Messung gestatten. Doppelbrechung sehr stark; Symmetrieaxe zweite Mittellinie. Das Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche es bei 100° verliert.

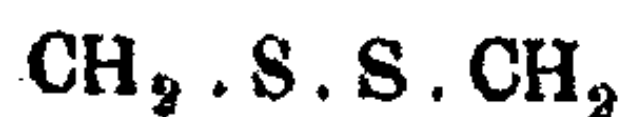
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	18.0	17.7 pCt.

Auch das Kaliumsalz ist nach Casanova der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ka} + 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechend zusammengesetzt und verliert sein Krystallwasser schon bei 100°.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	16.7	16.6 pCt.
Ka	18.0	18.1 "

¹⁾ Otto und Rössing: Die Producte der Verseifung der Thiosulfosäureester; diese Berichte XIX, 1235.

10 g des Thioäthers wurden in verdünnter alkoholischer Lösung unter jeweiligem Zufügen von Kali bis zur bleibenden alkalischen Reaction im Wasserbade erwärmt. In der Flüssigkeit, die nunmehr durch Wasser keine Fällung oder Trübung erfuhr, war ein schmutzig gelblicher Körper enthalten, welcher alle Eigenschaften des kürzlich von Heinrich Fassbender¹⁾ u. a. aus dem Aethylenmercaptan mittelst Brom dargestellten Diäthylentetrasulfids:



besass, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich war und bei 150° unter geringer Bräunung schmolz. Fassbender giebt den Schmelzpunkt des Tetrasulfids bei 152—154° an. Nach obiger Gleichung hätten aus 10 g des Thioäthers 1.7 g dieser Verbindung entstehen müssen; erhalten wurden 1.5 g.

Dieses Zersetzungsproduct wurde durch anhaltende Behandlung mit rauchender Salpetersäure bei gelinder Wärme in Aethylendisulfonsäure verwandelt.

I. 0.3069 g des daraus dargestellten und bei 150° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.185 g Kohlensäure und 0.048 g Wasser.

II. 0.295 g des gleichen Salzes gaben 0.2119 g Baryumsulfat.

III. 0.1579 g desselben Salzes gaben 0.2279 g Baryumsulfat (nach der Umwandlung in Natriumsalz und dem Glühen mit Soda und Salpeter).

Berechnet nach Formel		Gefunden		
$\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{O}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{O}_3 \end{matrix} > \text{Ba}$		I.	II.	III.
C	7.4	7.1	—	— pCt.
H	1.2	1.7	—	— „
S	19.7	—	—	19.9 „
Ba	42.2	—	42.2	— „

Die von dem Tetrasulfide getrennte alkalische Flüssigkeit verhielt sich wie eine Lösung von benzolsulfinsäurem und äthylendisulfinsäurem Salze. Ein Theil derselben wurde durch Behandlung mit Zink und Salzsäure, wobei sich harzige Massen abschieden, die wahrscheinlich aus Producten der Umwandlung von Aethylenmercaptan bestanden (s. unten), der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt Aethylenmercaptan und Thiophenol. Beim Stehenlassen mit Ammoniak an der Luft schied dasselbe reichliche Mengen eines mercaptanartig riechenden weissen Körpers aus, dessen in heissem Alkohol leicht löslicher Theil aus bei 60° schmelzendem Phenyldisulfid — dem Oxydationsproducte des Thiophenols — bestand, während das, was sich

¹⁾ Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit zweiwerthigen Mercaptanen und über Polysulfide; diese Berichte XX, 460.

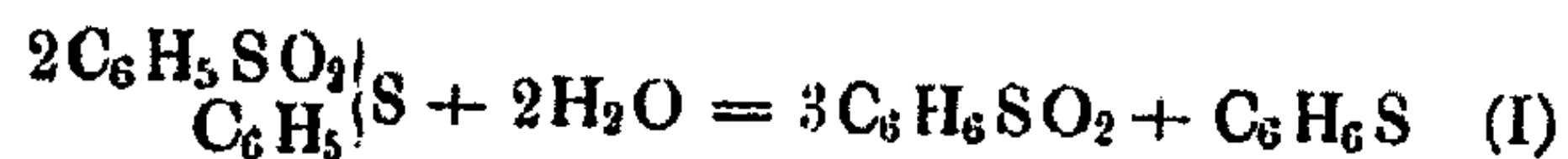
selbst in viel siedendem Alkohol kaum etwas löste und bei 148° bis 152° schmolz, im wesentlichen das Oxydationsproduct des Aethylenmercaptans, das oben erwähnte Tetrasulfid darstellte.

Eine zweite Probe der alkalischen Flüssigkeit wurde nach Behandlung mit Natriumamalgam und demnächstigem Uebersättigen mit Salzsäure, wie das Destillat der Flüssigkeit nach der Behandlung mit Zink und Salzsäure, mit Ammoniak stehen gelassen. Was sich dabei abschied, bestand wiederum aus Phenyldisulfid und aus einem unangenehm riechenden, aber schon zwischen 102° und 140° schmelzendem Producte der Oxydation des Aethylensulfhydrats ¹⁾.

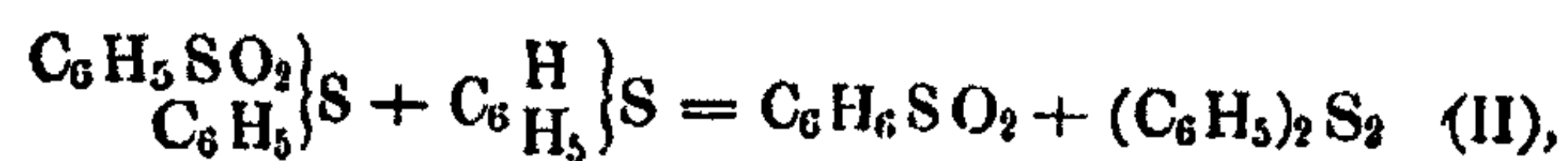
Der Rest der alkalischen Flüssigkeit wurde nach Ueberführung des freien Alkalis in Carbonat eingedampft; der Rückstand, in absolutem Alkohol aufgenommen, gab ein Salz, in welchem nach dem Trocknen bei 150° 23.7 pCt. Kalium nachgewiesen wurden.

Ein Gemenge von 6 Mol. benzolsulfinsäurem Kalium mit 1 Mol. Aethylendisulfinsäure-Salzes, welches nach obiger Gleichung bei der Verseifung des Thioäthers entstehen musste, würde 23.4 pCt. Kalium enthalten.

Wie man nun ²⁾ annehmen kann, dass bei der Verseifung der Thioäther mit einwerthigen Alkylen aus einem Theile dieser Verbindungen zunächst Sulfinsäuren und Sulfhydrate entstehen und dass letztere dann mit den Resten der Thioäther unter Bildung einer weiteren Menge von Sulfinsäuren Alkyldisulfide geben, z. B.:



und

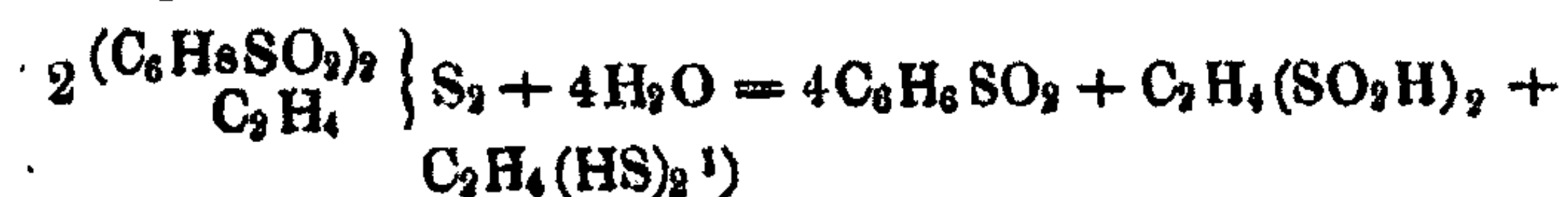


so durfte man auch annehmen, dass die Verseifung des Thioäthylen-

¹⁾ Aethylenmercaptan wird durch Stehenlassen an der Luft mit Ammoniak in unangenehm riechende, häufig festweiche Producte verwandelt, die in der Regel kaum etwas Alkohollösliches enthalten und, nach dem Schmelzpunkte, der zwischen 86 und 90° liegt, zu schliessen, häufig einer einheitlichen Natur entbehren. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen, welche nach den bislang gesammelten Erfahrungen sauerstoffhaltige Körper zu sein scheinen, sind wir beschäftigt. Dass bei dem einen der oben erwähnten Versuche das Aethylenmercaptan durch Ammoniak in fast reines Tetrasulfid verwandelt wurde, muss uns gegenüber den sonstigen beregten Wahrnehmungen sehr auffallend erscheinen.

²⁾ Vergl. die oben erwähnte Abhandlung über die Verseifung der sogen. Disulfoxyde.

esters in zwei Phasen sich vollziehe, dass zunächst entsprechend der Gleichung:



Benzolsulfinsäure, Aethyldisulfinsäure und Aethylenmercaptan entstehen, und dass dann, ähnlich wie Benzoldisulfoxyd und Phenylsulfhydrat sich umsetzen zu Phenyldisulfid und Benzolsulfinsäure, das Aethylenmercaptan mit einem intacten Antheile von Thioäther in Wechselwirkung trete und dass nun erst der Gleichung:



entsprechend, neben einer neuen Menge Benzolsulfinsäure, Diäthylentetrasulfid resultire.

Den experimentellen Beweis für diese Annahme zu erbringen, war nicht schwer.

Als wir zu einer gelinde erwärmten alkoholischen Lösung von Thiobenzolsulfonsäureäthylenäther eine beliebige Menge von Aethylenmercaptan hinzufügten, schied sich sogleich ein weisser, amorpher, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag ab, dessen Menge sich auf Zusatz von etwas Aetzkali noch vermehrte. Dieser Körper, welcher bei 148—151°, ohne anscheinend die geringste Zersetzung zu erfahren, schmolz, war Diäthylentetrasulfid²⁾. Das Filtrat von dieser Verbindung enthielt Benzolsulfinsäure. Sie konnte aus der Lösung nach Entfernung des darin noch enthaltenen Aethylenmercaptans durch Stehenlassen an der Luft mit Ammoniak (siehe oben) und, nachdem der Alkohol durch Verdunsten entfernt und dann mit Salzsäure übersättigt war, mittelst Aether aufgenommen werden. Das aus der Sulfinsäure dargestellte Baryumsalz enthielt 32.4 pCt. Baryum. [(C₆H₅SO₂)₂Ba erfordert 32.5 pCt. Baryum³⁾.]

¹⁾ Vergl. Otto u. Rössing: Synthese von gemischten Alkyldisulfiden; diese Berichte XIX, 3133.

²⁾ Fassbender hat angegeben, dass die Verbindung bei 152—154° unter Verkohlung schmelze. Hiernach scheint derselbe keinen ganz reinen Körper unter Händen gehabt zu haben.

³⁾ Da (vergl. Otto u. Rössing: Synthese von Alkyldisulfiden mit verschiedenen Radikalen; diese Berichte XIX, 3132) bei Einwirkung von 4 Molekülen von Mercaptanon auf 1 Molekül Thioäther, im Falle die Verbindungen ungleiche Alkyle enthalten, sich dieselben zu 2 einfachen und einem gemischten Disulfide umsetzen, Aethylsulfhydrat z. B. und Benzoldisulfoxyd zu Aethylsulfid, Phenylsulfid und Aethylphenylsulfid, so werden unter geeigneten Bedingungen Aethylenmercaptan und Aethylthiobenzolsulfonsäureester liefern: Phenylsulfid, Diäthylentetrasulfid und Aethylen-

Auch durch Barythydrat liess sich der Thioäther leicht verseifen. Es entstand das Baryumsalz der Benzolsulfinsäure (gefunden Baryum 32.6 pCt., gegenüber 32.7 pCt., d. i. die theoretische Menge) und ein unangenehm, mercaptanartig riechender Körper, das Umwandlungsproduct des neben der Sulfinsäure primär entstehenden Aethylenmercaptans. Dieselben Produkte lieferte auch die Verseifung des Esters mit wässrigem Ammoniak in geschlossener Röhre bei 110°.

II. Verhalten bei der Verseifung mit Schwefelkalium.

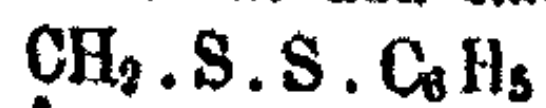
Wie wir kürzlich nachgewiesen haben, werden die Ester der Thio-sulfonsäuren mit einwerthigen Alkylen durch Kaliumsulfid leicht zu Kaliumsalzen von Thiosulfonsäuren und Kaliummercaptiden verseift¹⁾. Analog verhält sich gegen Kaliumsulfid der Aethylenester.

5 g des Aethers wurden in absolutem Alkohol gelöst und unter Erwärmen so lange mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelkalium versetzt, bis in der Flüssigkeit durch Wasser keine Trübung mehr eintrat. Bei dem jedesmaligen Zusatz des Kaliumsulfids schied

diphonyltetrasulfid. In der Reaction wäre dann ein Mittel zur Erzeugung gemischter Alkyltetrasulfide gegeben.

Da sich ferner (vergl. die oben citirte Abhandlung u. Synthese von gemischten Alkyldisulfiden) Sulfinsäuren und Mercaptane mit ungleichen Alkylen zu einfachen und gemischten Disulfiden umsetzen (z. B. Benzolsulfinsäure und Aethylmercaptan zu Aethyldisulfid und Aethylphenyldisulfid), so ist anzunehmen, dass sich gemischte Alkyltetrasulfide aus Sulfinsäuren und zweiwerthigen Mercaptanen darstellen lassen werden. Ein in dieser Richtung von uns angestellter Versuch hat die Richtigkeit dieser Voraussetzung bestätigt. 5 g Aethylenmercaptan (1 Molekül) wurden mit 6 g Benzolsulfinsäure (2 Moleküle) in alkoholischer Lösung gelinde erwärmt, bis die Menge des sich bald abscheidenden gelblichen Oels nicht mehr zuzunehmen schien. Die Flüssigkeit wurde nun mit Wasser und Soda bis zur schwach alkalischen Reaction (zur Fortnahme der kleinen Menge noch vorhandener freier Sulfinsäure) und dann mit Aether versetzt, worin sich das Oel bis auf unangenehm mercaptanähnlich riechende, unlösliche weisse amorphe Massen löste, welche denen gleichen, die bei Oxydation des Aethylenmercaptans mit Ammoniak entstehen (s. oben).

Das Aetherlösliche des Reactionsproducts erstarrte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels partiell unter Abscheidung von Phenylsulfid (Schmelzpunkt 60°); das was ölig blieb gab bei der Destillation mit Zink und Salzsäure (nach vorhergegangener Behandlung mit Zinkstaub) reichlich Aethylen-sulfhydrat und Thiophenol, verhielt sich hiernach wie ein gemischtes Polysulfuret mit den Radicalen dieser Mercaptane, wie Aethylendiphonyltetrasulfid:



¹⁾ Otto und Rössing: Verhalten der Alkyldisulfide und Alkyldisulfoxyde gegen Kaliumsulfid; diese Berichte XIX, 3129.

sich ein weisser, krümeliger Körper aus, der, nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol, zwischen 158° und 162° schmolz und unzweifelhaft unreines Diäthylentetrasulfid war. Das Filtrat hiervon gab beim Erkalten eine geringe Menge in Wasser leicht löslicher Krystalle, die nach ihrem Verhalten gegen wässrige Salzsäure, wodurch sie sich unter Abscheidung von Schwefel und Benzolsulfinsäure zersetzten, zu schliessen, nur thiobenzolsulfonsaures Kalium sein konnten. Das Filtrat von diesem Salze wurde mit Kohlensäure gesättigt und nach Zusatz von Wasser mit Aether geschüttelt. Der Aetherauszug hielt einen weissen, zwischen 129° und 132° schmelzenden Körper suspendirt: Umwandlungsproducte des Aethylenmercaptans (s. oben). Die davon befreite ätherische Lösung liess beim Verdunsten einen nach Aethylenmercaptan riechenden Körper, der an der Luft bei Gegenwart von wässrigem Ammoniak in ein unangenehm riechendes, zwischen 76° und 91° schmelzendes Product verwandelt wurde, dem Anscheine nach wiederum identisch mit den mehrfach erwähnten Producten, in welche sich das Aethylenmercaptan bei Gegenwart von Ammoniak an der Luft verwandelt. Dem Rückstande der mit Aether behandelten Flüssigkeit entzog heisser Alkohol reichliche Mengen von Thiobenzolsulfonsäuresalz. (Erkannt an seinem Verhalten gegen Salzsäure — s. oben.)

Hiernach wirkt das Kaliumsulfid im wesentlichen gemäss der Gleichung:



auf den Aethylenester ein.

III. Verhalten gegen nascenten Wasserstoff.

Durch nascenten Wasserstoff wird in saurer Lösung der Aethylenäther leicht zu Aethylenmercaptan und zunächst Benzolsulfinsäure, welche dann weiter in Thiophenol übergeht, reducirt, verhält sich also auch in dieser Beziehung analog den Thiosulfonsäureestern mit einwerthigen Alkylen.

Einige Gramm des Esters wurden in Alkohol unter gelindem Erwärmen mit Zink und Salzsäure behandelt. Nach etwa 12 Stunden hatte sich eine reichliche Menge von Diäthylentetrasulfid abgeschieden, welches bei 148—153° ohne Bräunung schmolz. Das Filtrat gab bei der Destillation eine Flüssigkeit, in welcher Aethylenmercaptan und Phenylsulphydrat enthalten waren (nachgewiesen durch Ueberführung in die entsprechenden Oxydationsproducte mittelst Ammoniak — s. oben).

Auch in alkalischer Lösung wirkt nascenter Wasserstoff (Natriumamalgam) reducirend auf den Aethylenäther ein.

IV. Verhalten gegen Zinkstaub.

Zinkstaub spaltet bekanntlich Thiosulfonsäureester mit einwertigen Alkylen leicht in Zinkmercaptide und die Zinksalze von Sulfinsäuren, z. B.:



Unter gewöhnlichem Drucke scheint das Agens auf eine alkoholische Lösung des Thioesters nur träge einzuwirken. Als aber einige Gramm der Verbindung in Alkohol mit Zinkstaub in geschlossenem Rohre etwa 2 Stunden auf 110° erhitzt waren, enthielt die Röhre, welche beim Öffnen starken Druck zeigte (Wasserstoff?), reichliche Mengen gelbweisser Salzmassen, denen sich durch viel siedendes Wasser benzolsulfinsaures Zink entziehen liess.

	Gefunden	Berechnet nach $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2]_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$
Zn	16.6	17.0 pCt.
H ₂ O	9.5	9.5 »

Das Wasserunlösliche des Rohrinhaltes gab bei der Destillation mit Zink und Salzsäure, nachdem es zur Entfernung von etwa noch vorhandenem unzersetztem Aethylenäther mit Alkohol erschöpft war, ein Destillat, in welchem, nach seinem Verhalten beim Stehen mit Ammoniak zu schliessen, wobei es in die mehrfach erwähnten, bei 84–88° schmelzenden amorphen, unangenehm riechenden Producte übergeführt wurde, Aethylenmercaptan enthalten sein musste.¹⁾ Somit verhält sich auch gegen Zinkstaub der Aethylenester der Thiosulfonsäure wie gegen dasselbe Agens die Ester dieser Säuren mit einwertigen Alkylen.

B. Thioparatoluolsulfonsäureäthylenäther.

Die Verbindung lässt sich ebenso leicht wie die entsprechende Benzolverbindung, durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Aethylenbromid und thioparatoluolsulfonsaurem Kalium²⁾ in alkoholischer Lö-

¹⁾ Auch ein zwischen 114–141° schmelzender Körper wurde einmal unter diesen Producten gefunden.

²⁾ Wie schon Blomstrand angegeben hat, bildet das Kaliumsalz der Thioparatoluolsulfonsäure, welches durch seine hohe Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist, grosse, farblose, glänzende, schief-rhombische Tafeln, welche halb durchsichtig bis durchscheinend sind. Sie zeigen nach Kloss Perlmutterglanz mit stark schiefer Auslöschung, gegen beide die Tafeln begrenzenden, unter 75° zusammentossenden Kanten und sind daher monoklin oder triklin. Nach Casanova enthalten dieselben 1 Molekül Krystallwasser, welches sich schon wenig oberhalb 100° leicht abspaltet.

sung darstellen. Das Rohproduct wird zu seiner Reinigung 1—2 Mal aus siedendem Alkohol, event. unter Hinzufügen von Thierkohle umkrystallisirt. Kleine farblose, glasglänzende, spitz-pyramidale, durchsichtige, bei 76—77° schmelzende Nadeln, die sich nicht in Wasser, reichlich in siedendem, weit weniger in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, weniger in Aether lösen und keinen Geruch und Geschmack besitzen.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	7.4	7.6 pCt.
Ka	16.6	16.7 »

Nach unseren Beobachtungen ist das aus absolutem Alkohol erhaltene Salz krystallwasserfrei.

Das *p*-toluolsulfinsaure Kalium soll aus Wasser in leicht löslichen Blättern krystallisiren, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, die sich wenig oberhalb 100° abspalten.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	15.7	15.8 pCt.
Ka	16.7	16.7 »

0.3797 g der Verbindung gaben 0.667 g Kohlensäure und 0.1590 g Wasser, entsprechend 47.9 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $\begin{matrix} C_7H_7SO_2 \cdot S \\ C_7H_7SO_2 \cdot S \end{matrix} > C_7H_4$ verlangt 47.7 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff.

Wir haben Abstand genommen von einer ausführlicheren Untersuchung dieser Verbindung, da wir annehmen durften, dass dieselbe sich der entsprechenden Benzolverbindung analog verhalten würde. Jedoch haben wir wenigstens nachgewiesen, dass bei ihrer Verseifung mittelst Kalilauge *p*-toluolsulfinsaures Salz und Diäthylentetrasulfid entstehen.

Das aus der so erhaltenen Thiotoluolsulfosäure resultirende Kaliumsalz der Toluolsulfinsäure war nach Formel $C_7H_7SO_2Ka + 2H_2O$ zusammengesetzt.

Gefunden Kalium im lufttrockenen Salze 16.7. Berechnet 16.7 pCt.

n
u
P
d
w
b
S
ni
B
ar
O
D
w
m
di
zu
kr
su
st
su
S
ze
V
be

447. Robert Otto: Synthese aromatischer Alkylpolysulfurete.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

Während der Reihe der Fettkörper angehörende Alkylsulfide mit mehr als 2 Atomen Schwefel in einer ganzen Anzahl dargestellt und beschrieben wurden, z. B. von Claesson das Tri-, Tetra- und Pentaäthylsulfid¹⁾, sind meines Wissens derartige Verbindungen aus der Reihe der aromatischen Körper bislang unbekannt geblieben, oder wenigstens in der Literatur nicht verzeichnet worden. Sie entstehen bei der Reduction aromatischer Sulfinsäuren mittelst Schwefelwasserstoffs. Leitet man z. B. dieses Gas durch eine nicht zu verdünnte und gelinde erwärmte alkoholische Lösung von Benzolsulfinsäure, so scheidet sich aus derselben bald ein höchst unangenehm, aber nicht gerade penetrant riechendes dickliches gelbes Oel aus, welches im wesentlichen aus Phenyltetrasulfid besteht. Die Verbindung wird leicht zu Disulfid reducirt, z. B. schon dann, wenn man sie in der Kälte mit einer Lösung von farblosem Ammoniumsulfid behandelt. Aehnlich der Benzolverbindung verhält sich die *p*-Toluolsulfinsäure gegen Schwefelwasserstoff; sie wird dadurch zu einer aus Alkohol in kleinen bei 75° schmelzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung reducirt, welche das dem Benzoltetrasulfide entsprechende, aber weit beständigere Toluoltetrasulfid darstellt. Dieses lässt sich z. B. durch Ammoniumsulfid nicht zu Disulfid reduciren.

Wie Benzolsulfinsäure, so wird auch Benzolsulfonchlorid durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Polysulfureten des Phenyls zersetzt.

Hr. A. Milch aus Breslau ist auf meine Veranlassung mit der Verwerthung der Reaction und dem Studium der sich hierbei ergebenden Polysulfurete beschäftigt.

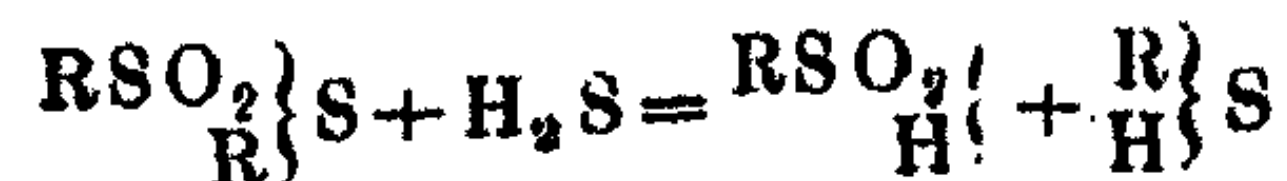
¹⁾ Journal f. praktische Chemie (N. F.) XV, 214.

448. Robert Otto und Adelbert Rössing:
Reduction der Ester von Thiosulfonsäuren mit einwerthigen
und zweiwerthigen Alkylen durch Schwefelwasserstoff.

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

[Eingegangen am 30. Juni.]

Durch Schwefelwasserstoff werden die Ester der Thiosulfonsäuren (sog. Disulfoxyde) zunächst gemäss der Gleichung:



in Sulfonsäuren und Thioalkohole zerlegt, wovon dann die ersteren eine Reduction zu Alkylpolysulfureten erleiden (vergl. die vorstehende Mittheilung). Einer solchen Zersetzung unterliegen sowohl die Thiosulfonsäureester mit einwerthigen, wie die mit zweiwertigen Alkoholradikalen, soweit unsere Erfahrungen reichen.

I. Phenylester der Thiobenzolsulfonsäure
(Benzoldisulfoxyd).

In eine verdünnte alkoholische Lösung von Benzoldisulfoxyd wurde bei gelinder Wärme Schwefelwasserstoffgas eingeleitet; nach einigen Stunden hatten sich reichliche Mengen langer, weisser Krystalle abgeschieden, die aus der monoklinen Modification des Schwefels bestanden und ausserhalb der Flüssigkeit sich mehr oder weniger schnell in die Krystalle der gewöhnlichen, gelben und beständigen Modification verwandelten. Das Filtrat vom Schwefel, welches nach Thiophenol roch, stark sauer reagierte, Lakmuspapier anfangs röthete, dann aber bleichte, wurde mit Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction, dann noch mit Wasser bis zur Ausscheidung alles Wasserunlöslichen versetzt, letzteres von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei ging eine namhafte Menge von Thiophenol über, das durch Stehenlassen mit wässerigem Ammoniak an der Luft leicht in bei 60° schmelzendes Phenylsulfid übergeführt werden konnte. Was mit den Wasserdämpfen sich nicht verflüchtigen liess, war ein dickliches, unangenehm riechendes Oel, dem bei der Reduction der Benzolsulfonsäure mittelst Schwefelwasserstoffs entstehenden Product (siehe vorige Mittheilung) durchaus gleichend. Dass dasselbe wirklich ein Polysulfuret des Phenyls, wahrscheinlich im wesentlichen ein Tetrasulfid war, ergab sich daraus, dass es bei kurzer Behandlung mit farblosem Ammoniumsulfid, unter Bildung von gelbem Ammoniumpolysulfuret, zu Phenylsulfid (Schmelzpunkt 60—61°) reducirt wurde.

Die von dem Thiophenol und Benzoltetrasulfid abgegossene alkalische Flüssigkeit enthielt benzolsulfinsaures Natrium; sie gab

L
w
c
ei
et
ki
pi
p-
lu
A
be
T
gl
vo
be
ga
p-
Re
sic

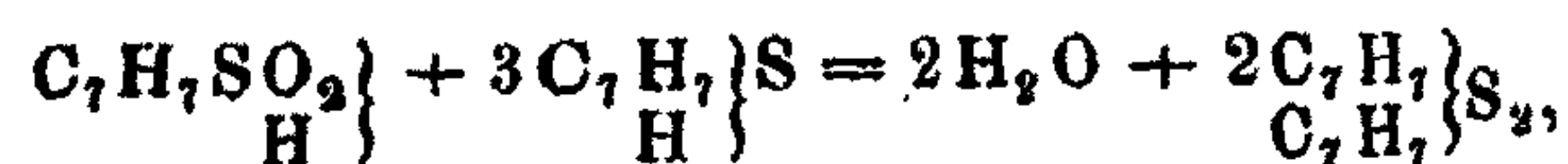
so
füh
Sch
Dal
Re
war
tetr

dem
Das
f

nach dem Einengen beim Uebersättigen mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Benzolsulfinsäure. Das aus dieser dargestellte Baryumsalz war, übereinstimmend mit dem benzolsulfinsauren Baryum, wasserfrei und enthielt 32.5 pCt. Baryum, gegenüber 32.5 pCt., d. i. die theoretische Menge.

II. Tolyester der *p*-Thiotoluolsulfonsäure (*p*-Toluoldisulfoxyd).

Unter gelindem Erwärmen wurde eine verdünnte alkoholische Lösung des Thioäthers mit einem mässigen Strome von Schwefelwasserstoff etwa 20 Stunden behandelt, dann mit Wasser und Natriumcarbonat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess ein partiell erstarrendes Oel, welches sich durch Aufnehmen in Alkohol etc. in Schwefel, einen bei 75° schmelzenden und in kleinen Blättchen krystallisirenden und einen leichter löslichen Körper, vom Schmelzpunkt 41–42° zerlegen liess. Dieser besass alle Eigenschaften des *p*-Toluoldisulfids (Schmelzp. 48°); er gab z. B. bei der Behandlung mit Zinkstaub und dann mit Salzsäure bei 43° schmelzendes, aus Aether in grossen Blättern krystallisirendes *p*-Toluolsulfhydrat. Der bei 75° schmelzende, weit schwerer lösliche Körper bestand aus Toluoltetrasulfid; er war identisch mit der Verbindung von gleichem Schmelzpunkte, welche Hr. Milch kürzlich bei Behandlung von *p*-Toluolsulfinsäure mit Schwefelwasserstoff erhielt und demnächst beschreiben wird. Das alkalische Filtrat von diesen beiden Producten gab nach dem Einengen auf Zusatz von Salzsäure bei 85° schmelzende *p*-Toluolsulfinsäure. Toluolsulfhydrat konnte unter den Reactionsproducten nicht gefunden werden; da aber diese Verbindung sich ausnehmend leicht mit Toluolsulfinsäure zu Disulfid umsetzt:



so darf man wohl das Fehlen derselben auf diese Reaction zurückführen und somit annehmen, dass das Toluoldisulfoxyd sich gegen Schwefelwasserstoff durchaus analog dem Benzoldisulfoxyd verhält. Dafür spricht auch die Thatsache, dass in dem in Wasser unlöslichen Reactionsproducte reichlichere Mengen von Toluoldisulfid enthalten waren, als etwa allein aus der Toluolsulfinsäure neben dem Toluoltetrasulfide hätten entstehen können.

III. Aethylester der Thiobenzolsulfonsäure (Aethylphenyldisulfoxyd).

Die alkoholische Lösung dieses Esters wurde in der Kälte mit dem Gase anhaltend behandelt. Reichliche Abscheidung von Schwefel. Das alkoholische Destillat der Flüssigkeit enthält Aethylmercaptan

(nachgewiesen durch Ueberführung desselben in bei 76° schmelzendes Mercaptid mittelst Quecksilberoxyds). Der Destillationsrückstand weist ausser freier Benzolsulfinsäure (ihr Baryumsalz enthält 32.6 pCt. Baryum) durch Schwefelammonium zu Phenyldisulfid reducirebare höhere Sulfide auf. Verlauf der Reaction also analog der sub I besprochenen.

IV. Aethylenester der Thiobenzolsulfonsäure.

Etwa 5 g dieser Verbindung wurden bei gelinder Wärme in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es schied sich nach einiger Zeit Schwefel und ein harziger festweicher Körper: x aus. Als die Menge desselben nicht mehr zunahm, wurde die Operation unterbrochen und die alkoholische von x getrennte Lösung zur Nachweisung des etwa darin enthaltenen Aethylensulfhydrats destillirt. Das Destillat roch entschieden nach dieser Verbindung und gab beim Stehen an der Luft die in der vorstehenden Abhandlung über Ester der Thiosulfonsäuren mit zweiwerthigen Alkylen, auf Seite 2083 erwähnten, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Producte, in welche das Aethylenmercaptan unter denselben Umständen verwandelt wird. Der Destillationsrückstand lieferte, mit Wasser versetzt, eine reichliche Menge eines öligen Productes, das sich durch Schwefelammon leicht in bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid überführen liess: Benzoltetrasulfid. Der oben erwähnte unlösliche Körper x gab an siedenden Alkohol nur Spuren, anscheinend Aethylensulfhydrat ab. Was in heissem Alkohol sich nicht löste, schmolz zwischen 110 und 115° und bestand wahrscheinlich im wesentlichen aus Producten der gegenseitigen Einwirkung von Benzolsulfinsäure und Aethylenmercaptan (s. die Abhandlung über Thiosulfonsäureester mit zweiwerthigen Alkylen S. 2084). Concentrirte Salpetersäure wirkte schon in der Kälte darauf lebhaft unter Bildung von Aethylendisulfonsäure ein, die beim Verdunsten der salpetersauren Lösung in Gestalt einer strahlig krystallinischen Masse zurückblieb.

0.2565 g des daraus dargestellten, bei 120° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.1835 g Baryumsulfat = 0.1079 Baryum = 42.1 pCt. Die Formel $C_2H_4(SO_2)_2 Ba$ verlangt 42.15 pCt. Baryum.

Hernach verhält sich der Aethylenester der Thiobenzolsulfonsäure gegen Schwefelwasserstoff analog den oben erwähnten Estern von Thiosulfonsäuren mit einwerthigen Alkoholradikalen.

Berichtigungen:

- Jahrg. XIX, No. 13, S. 2312, Z. 1 v. u. lies: »Ann. Chem. Pharm. 151, 262«
statt »151, 157«.
- » XX, » 6, S. 966, Z. 1 v. u. lies: »Ann. Chem. Pharm. 151, 262«
statt »151, 157«.
- » » » » 967, » 4 v. o. lies: »20.91« statt »20.80«.
- » » » » 971, » 4 v. u. lies: »Anschütz und Hensler« statt
»Anschütz«.
- » » » » 972, » 7 v. o. lies: »74.58« statt »74.43«.
- » » » » 972, » 8 v. o. lies: »8.47« statt »8.52«.
- » » » » 1837, » 4 v. u. lies: » $N \cdot \log K = N \cdot T \cdot \log b$, also
 $K = b^T$ « statt » $N \cdot \log K$
 $= N \cdot T \log b^T$ «.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Juli 1887, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

